

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 6월 27일 (27.06.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/136231 A1

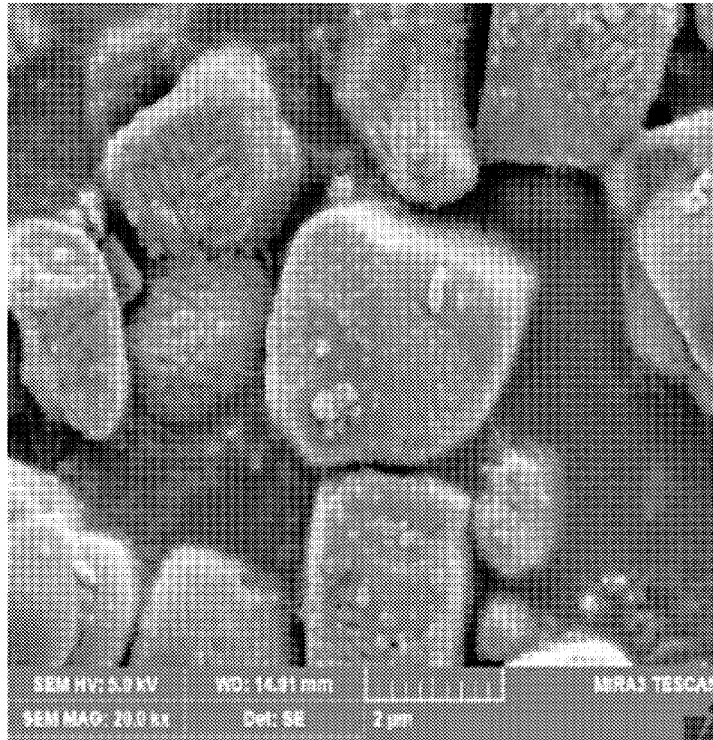
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/020022
- (22) 국제출원일: 2023년 12월 6일 (06.12.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0183303 2022년 12월 23일 (23.12.2022) KR
- (71) 출원인: (주)포스코퓨처엠 (POSCO FUTURE M CO., LTD.) [KR/KR]; 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최권영 (CHOI, Kwonyoung); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR).
김성인 (KIM, Seong In); 37918 경상북도 포항시 남구

신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 임석재 (LIM, Seokjae); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 박정현 (PARK, Jeonghyeon); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 이의태 (LEE, Ui Tae); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 이수진 (LEE, Su Jin); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 한슬기 (HAN, Seul Ki); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 정일록 (JEONG, Il Rok); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 김정환 (KIM, Jeong Han); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR). 장준하 (CHANG, Joon Ha); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 조민경 등 (JO, Min Kyung et al.); 06627 서울특별시 서초구 강남대로 329 15층 (뮤추얼특허법률사무소), Seoul (KR).

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME

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



(57) Abstract: The present embodiments relate to a cathode active material for a rechargeable lithium battery, and a rechargeable lithium battery comprising same. The cathode active material for a rechargeable lithium battery, according to one embodiment, comprises: a metal oxide, which has a discrete particle form and has a layered structure; and a coating layer, which is positioned on the surface of the metal oxide and has a layered structure, wherein the average interplanar spacing of the layered structure included in the coating layer can be smaller than the average interplanar spacing of the layered structure included in the metal oxide.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/136231 A1

(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, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 실시예들은, 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 단일자 형태이며 층상 구조를 포함하는 금속 산화물; 그리고 상기 금속 산화물 표면에 위치하며 층상 구조를 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 상기 금속 산화물에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값 보다 작은 것일 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 실시예들은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전기자동차의 폭발적인 수요 및 주행거리 증대 요구에 힘입어, 이에 부합하기 위한 고용량, 고에너지 밀도를 갖는 이차전지 개발이 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.
- [3] 이러한 요구를 만족하기 위한 방안으로, Ni함량이 높은 하이니켈계 NCM(니켈코발트망간) 양극재를 사용하는 기술이 제안되었다. 아울러, 셀 구성요소인 전극의 극판 밀도를 향상시키기 위하여, 대입자 및 소입자가 일정 분율로 블렌딩된 바이모달 형태로 구성되어야 한다.
- [4] 그러나 수십nm에서 수 μ m 크기의 1차 입자가 응집된 2차 입자형태로 구성된 양극재 형태로는 분말의 비표면적이 커서 전해액과 접촉하는 면적이 넓고, 이로 인해 가스 발생 가능성이 높고, 수명 특성이 열화되는 문제점이 있다.
- [5] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 소결제(sintering agent) 또는 플럭스(flux) 등을 이용하여 1차 입자의 크기를 증가시키는 방안이 제시되었다. 그러나, 이 경우 입자 표면부에 암염(Rocksalt) 구조가 생성되어 양극 활물질의 전기화학적 성능이 저하되는 문제점이 있다.
- [6] 따라서, 1차 입자의 크기를 증가시키면서도 전기화학적 성능이 우수한 양극 활물질의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 실시예에서는 단입자 형태를 가지면서도 전기화학적 성능이 우수한 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 단입자 형태이며 층상 구조를 포함하는 금속 산화물; 그리고 상기 금속 산화물 표면에 위치하며 층상 구조를 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 상기 금속 산화물에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값 보다 작은 것일 수 있다.
- [9] 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, 상기 양극; 음극; 및 전해질;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [10] 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 금속 산화물의 표면에 위치하는 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리가 상기 금속 산화물에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 보다 짧게 형성되도록 표면 구조를 개질함으로써 전기화학적 성능이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다.
- [12] 도 2는 실시예 4에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다.
- [13] 도 3은 비교예 3에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다.
- [14] 도 4(a)는 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 FIB(Focused Ion Beam, SEIKO 3050SE)로 밀링 처리 후의 단면 이미지를 나타낸 것이다.
- [15] 도 4(b), 도 4(c), 도 4(d)는 도 4(a)의 양극 활물질에 대하여 내부에 존재하는 원소를 확인하기 위하여, EDS(Energy dispersed spectroscopy, Oxford X_max 100TLE) 분석 장비를 이용하여 분석한 후 결과를 나타낸 것이다.
- [16] 도 5(a)는 실시예 2에 따라 제조한 양극 활물질에 대하여 HRTEM(High resolution transmission electron microscope) 장비를 이용하여 측정한 이미지이다.
- [17] 도 5(b)는 도 5(a)의 점선으로 표시한 사각형 영역을 확대한 HRTEM 이미지이다.
- [18] 도 6(a)는 5(b)의 Area A(코팅층)의 층상구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이다.
- [19] 도 6(b)는 5(b)의 Area B(단입자 모재)의 층상 구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이다.
- [20] 도 7(a)는 비교예 3에 따라 제조한 양극 활물질에 대하여 HRTEM(High resolution transmission electron microscope) 장비를 이용하여 측정한 이미지이다.
- [21] 도 7(b)는 도 7(a)의 점선으로 표시한 사각형 영역을 확대한 HRTEM 이미지이다.
- [22] 도 8(a)는 7(b)의 Area A(코팅층)의 층상구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이다.
- [23] 도 8(b)는 7(b)의 Area B(단입자 모재)의 층상 구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이다.
- [24] 도 9는 실시예 9에 따라 제조된 양극 활물질을 5천배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.
- [26] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [27] 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.
- [28] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [29]
- [30] **리튬 이차 전지용 양극 활물질**
- [31] 전술한 바와 같이 1차 입자의 크기를 증가시키는 경우 표면에 암염(Rocksalt) 구조가 생성되어 양극 활물질의 전기화학적 성능이 저하된다. 그러나, 본 실시예에서는 금속 산화물 표면에 위치하는 코팅층의 층상 구조의 면간 거리 평균 값이 상기 금속 산화물의 층상 구조의 면간 거리 평균 값 보다 작게 되도록 표면 구조가 개질된 양극 활물질을 구현함으로써 이러한 문제점을 해결하였다.
- [32] 즉, 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 단입자 형태이며 층상 구조를 포함하는 금속 산화물, 상기 금속 산화물 표면에 위치하며 층상 구조를 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 상기 금속 산화물에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값 보다 작은 것일 수 있다.
- [33] 이때, 상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 0.48nm 이하, 보다 구체적으로 0.45nm 내지 0.48nm 범위일 수 있다.

- [34] 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값이 상기 범위를 만족하는 경우 본 실시예에 따른 양극 활물질이 적용된 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있다.
- [35] 상기 양극 활물질은 Li/Ni cation mixing 비율이 1.5% 이하, 보다 구체적으로 1.1 내지 1.4%일 수 있다. Li/Ni cation mixing 비율이 너무 크면 Li 층이 쉽게 붕괴될 수 있고, 이로 인해 전지의 수명 특성이 크게 감소할 수 있다. 또한, Li/Ni cation mixing 비율이 너무 작으면 양극 활물질 벌크(bulk)부의 비가역 사이트가 커져 리튬 이온 이동도가 저하될 수 있어 저항 특성 및 출력 특성이 저하될 수 있다. 따라서, Li/Ni cation mixing 비율이 상기 범위를 만족하는 경우, 저항이 낮고, 수명이 향상된 양극 활물질을 구현할 수 있으므로 유리한 효과를 갖는다.
- [36] 본 명세서에서 Li/Ni cation mixing 비율은 Li site에 Ni이 치환된 양을 의미한다.
- [37] 본 실시예에서 상기 코팅층은 Co, Al, W, V, Ti, Nb, Ce, B 및 P 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 코팅층이 상기와 같은 원소 중 적어도 하나를 포함하기 때문에 본 실시예의 양극 활물질의 표면 구조를 개질할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 코팅층은 Co를 포함하고, 상기 코팅층에 포함되는 Co의 함량은 상기 금속 산화물에 포함되는 Co의 함량 보다 높은 것일 수 있다. 이와 같이 코팅층이 Co를 포함하고 그 함량이 금속 산화물 보다 높은 경우, 수명 및 저항 특성이 우수한 양극 활물질을 구현할 수 있다.
- [39] 본 실시예에서 상기 코팅층의 평균 두께는 30nm 내지 60nm 범위일 수 있다. 코팅층 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 상온 저항 및 고온 수명 특성이 우수하면서도 고온 저항 증가율이 현저하게 감소된 양극 활물질을 제공할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 코팅층 내 포함되는 Co의 함량은, 상기 코팅층 전체를 기준으로, 0.5 몰% 내지 3.5몰% 범위일 수 있다. 코팅층이 Co를 상기 범위로 포함하기 때문에 본 실시예의 양극 활물질의 표면 구조를 개질할 수 있다.
- [41] 상기 금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고, 상기 금속 산화물 전체에서 상기 니켈의 함량은 상기 코발트 및 망간 함량의 합 보다 큰 것일 수 있다.
- [42] 보다 구체적으로, 상기 금속 산화물 입자에서 니켈의 함량은, 상기 니켈, 코발트 및 망간 1몰을 기준으로, 0.8몰 이상일 수 있다. 보다 구체적으로 니켈의 함량은, 0.8 내지 0.99, 0.85 내지 0.99, 0.88 내지 0.99 범위일 수 있다.
- [43] 본 실시예와 같이 리튬 금속 산화물 내 금속 중 니켈의 함량이 0.8몰 이상인 경우 고출력 특성을 갖는 양극 활물질을 구현할 수 있다. 이러한 조성을 갖는 본 실시예의 양극 활물질은 부피당 에너지 밀도가 높아지므로 이를 적용하는 전지의 용량을 향상시킬 수 있으며, 전기 자동차 용으로 사용하기에도 매우 적합하다.
- [44] 상기 금속 산화물은 도핑 원소를 더 포함할 수 있고, 상기 도핑 원소는 Al, Zr, Nb, Mo, W, Ti, Ce, Mg, B, P, V, Sr 및 B 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [45] 상기 도핑 원소의 함량은, 상기 니켈, 코발트, 망간 및 도핑 원소의 총합을 1몰 기준으로 할 때, 0.0005몰 내지 0.04몰 또는 0.001몰 내지 0.03몰 범위일 수 있다.

이때, 상기 도핑 원소는 최종 수득되는 양극 활물질에 포함되는 도핑 원소의 도핑량을 의미한다.

- [46] 양극 활물질에 있어서, 수명 및 다양한 전기 화학적 성능을 확보하기 위해서는 도핑 원소의 선정이 중요하다. 본 실시예에서는 상기와 같이 다양한 도핑 원소를 적용하여 양극 활물질의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [47] 본 실시예에서, 상기 도핑 원소는 Zr 및 Al을 포함할 수 있다.
- [48] Zr은 Zr 이온이 Li site를 차지하기 때문에 일종의 필러(pillar) 역할을 수행하게 되고 충,방전 과정 중 리튬 이온 경로(lithium ion path)의 수축을 완화시켜 층상구조의 안정화를 가져오게 된다. 이러한 현상은 즉, 양이온 혼합(cation mixing)을 감소시키며 리튬 확산 계수(lithium diffusion coefficient)를 증가시켜 사이클 수명을 증가시킬 수 있다.
- [49] 또한, Al 이온은 tetragonal lattice site로 이동하여 층상구조가 상대적으로 리튬 이온의 이동이 원활하지 않은 스피넬 구조로 열화되는 것을 억제한다.
- [50] 상기 Zr의 함량은, 상기 니켈, 코발트, 망간 및 도핑 원소의 총합 1몰을 기준으로, 0.001몰 내지 0.01몰, 보다 구체적으로, 0.001몰 내지 0.006몰 범위, 0.001몰 내지 0.005몰 또는 0.0015몰 내지 0.005몰 범위일 수 있다. Zr 도핑량이 상기 범위를 만족하는 경우, 고온 저항 증가율을 감소시킴과 동시에 우수한 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [51] 상기 Al의 함량은, 상기 니켈, 코발트, 망간 및 도핑 원소의 총합 1몰을 기준으로, 0.001몰 내지 0.03몰, 보다 구체적으로, 0.004몰 내지 0.025몰 범위, 0.0045몰 내지 0.025몰 또는 0.005몰 내지 0.025몰 범위일 수 있다. Al 도핑량이 상기 범위를 만족하는 경우 고온 수명 및 열 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [52] 다음, 상기 금속 산화물의 평균 결정립 크기는 200nm 이상, 보다 구체적으로 200nm 내지 350nm 또는 220nm 내지 300nm 범위일 수 있다.
- [53] 이러한 평균 결정립 크기를 갖는 경우 단입자로 정의할 수 있다. 또한, 평균 결정립 크기가 상기 범위를 만족하는 경우 결정화가 잘 진행된 것으로 양극 활물질 표면의 잔류 리튬을 저감시킬 수 있고, 리튬 이차 전지의 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [54] 본 명세서에서 평균 결정립 크기는 아래 방법으로 측정된 것을 정의한다.
- [55] 1. Rigaku smart lab 장비 이용하여 샘플 구조 분석
- [56] 2. X-ray 발생시키기 위해 Cu anode에 45kV, 200mA(9kW) 인가
- [57] 3. 장비 optic은 Incident slit 1/2 deg, Receiving slit 8.0 mm 설정
- [58] 4. Scan 10~80°, Step 0.02°, 10°/min으로 XRD 측정함
- [59] 5. SmartLab Studio II v4.2.82.0 S/W 사용하여 결정크기 계산
- [60] 6. 계산은 S/W에서 WPPF(Whole powder pattern fitting)이용
- [61] 7. WPPF 진행시 구조는 Layered structure 사용하고, Profile fitting은 FP method로 설정
- [62] 8. Receiving optic은 Graphite(002) 설정하고 Soller slit 3.8로 설정함

[63] 9. Shape은 Spherical, strain은 0 Fix하여 Refine해서 결정크기 계산

[64]

[65] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 $2.5\mu\text{m}$ 이상, 보다 구체적으로 $3.0\mu\text{m}$ 내지 $5.0\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 본 실시예에서는 상기와 같은 평균 입경을 갖는 단입자 형태의 양극 활물질 제조를 위하여, 별도로 고가의 해쇄 장비 또는 여러 번의 해쇄 공정 없이, 즉, 일반적인 해쇄 장치를 이용하여도 미분 및 거분이 매우 적은, 균일한 입도 분포를 갖는 단입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다. 따라서, 본 실시예의 양극 활물질의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[66] 한편, 본 실시예의 양극 활물질은, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 더 포함할 수 있다.

[67] 즉, 상기 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질, 그리고 상기 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 평균 입경(D50) 보다 큰 평균 입경(D50)을 갖는 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 포함할 수 있다. 이와 같이 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질 및 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 상기와 같이 바이모달 형태로 혼합하여 사용하는 경우, 전극의 합제 밀도를 높일 수 있어 유리하다.

[68] 이와 같이 바이모달 형태의 양극 활물질에서 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질 및 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 혼합비는, 중량비(단입자:2차입자)로, 30:70 내지 10:90 또는 25:75 내지 15:85 범위일 수 있다. 단입자 및 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 상기와 같은 중량비로 혼합하여 사용하는 경우, 전극 합제의 밀도를 높일 수 있다.

[69] 이때, 상기 단입자 및 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질은 동일한 조성을 가질 수도 있고, 서로 다른 조성을 가질 수도 있다. 구체적으로, 단입자 및 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질 모두 니켈, 코발트, 망간 및 도핑 원소를 포함할 수 있다.

[70] 예를 들어, 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질은, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고, 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물 전체에서 상기 니켈의 함량은 상기 코발트 및 망간 함량의 합 보다 큰 것일 수 있다.

[71] 보다 구체적으로, 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물 입자에서 니켈의 함량은, 상기 니켈, 코발트 및 망간 1몰을 기준으로, 0.8몰 이상일 수 있다. 보다 구체적으로 니켈의 함량은, 0.8 내지 0.99, 0.85 내지 0.99, 0.88 내지 0.99 범위일 수 있다.

[72] 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물은 도핑 원소를 더 포함하고, 상기 도핑 원소는 Al, Zr, Nb, Mo, W, Ti, Ce, Mg, B, P, V, Sr 및 B 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[73] 상기 도핑 원소에 대한 구체적인 설명 및 함량은 전술한 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질과 동일한 바 여기서는 생략하기로 한다.

- [74] 또한, 본 실시예에서 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 평균 입경(D50)은, 10 μm 내지 20 μm , 또는 12 μm 내지 17 μm 범위일 수 있다. 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 바이모달 형태의 양극 활물질에서 적절한 분포로 대립 및 소립 입자들이 위치할 수 있으며, 이에 따라 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [75]
- [76] 리튬 이차 전지
- [77] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극, 그리고 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [78] 구체적으로, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층을 구성하는 양극 활물질의 특징은 전술한 것과 동일하다. 따라서, 양극 활물질에 관한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [79] 상기 집전체는, 예를 들면, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것을 사용할 수 있다.
- [80] 한편, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다.
- [81] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다.
- [82] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다.
- [83] 상기 양극은 활물질, 도전제 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [84] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [85] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [86] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다.

- [87] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [88] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Y 합금 (상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y (상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다.
- [89] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [90] 상기 음극 활물질층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [91] 상기 바인더로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스/스티렌-부타디엔 러버, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 총량에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.
- [92] 상기 도전재로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이 라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.
- [93] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체 (foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [94] 상기 음극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [95]
- [96] 또한, 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고

분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

- [97] 구체적으로, 상기 유기계 액체 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [98] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [99] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [100] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [101] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [102] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [103]
- [104] 실시예 1 - 단입자 형태의 양극 활물질, 600 °C, 6hr 열처리
- [105] (1) 전구체의 제조
- [106] 일반적인 공침법에 전구체를 제조하였다.
- [107] 구체적으로, 니켈 원료 물질로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 코발트 원료 물질로는 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 망간 원료 물질로는 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 이용하였다. 이들 원료를 증류수에 용해시켜 금속염 수용액을 제조하였다.
- [108] 공침 반응기를 준비한 후, 공침 반응 시 금속 이온의 산화를 방지하기 위해 N_2 를 퍼징(purging)하였으며, 반응기 온도는 50°C를 유지하였다.
- [109] 상기 공침 반응기에 킬레이팅제로 $\text{NH}_4(\text{OH})$ 를 투입하였고, pH조절을 위해 NaOH 를 사용하였다. 공침 공정에 따라 수득된 침전물을 여과하고, 증류수로 세척한 후, 100°C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[110] 제조된 전구체의 조성은 $(\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})(\text{OH})_2$ 이고, 평균 입경(D50)은 약 $4\mu\text{m}$ 였다.

[111] (2) 양극 활물질의 제조

[112] 상기 (1)에서 제조한 전구체 684g에 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 315g, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2.94g, ZrO_2 1.47g을 각각 칭량한 후, 이를 균일하게 혼합하여, 산소가 1,000mL/min 유입되는 box 형태의 소성로에서 $830\sim 890^\circ\text{C}$ 에서 24시간 소성하여 금속 산화물 형태의 양극재를 합성하였다. 이후 jet-Mill을 사용하여 해쇄하여 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.

[113] 상기 단입자 형태의 금속 산화물 100당 약 1.927g의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 혼합하여 산소 분위기에서 600°C 에서 6시간 동안 열처리하여 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[114]

[115] 실시예 2 내지 실시예 8

[116] 코팅층 형성시 열처리 조건을 하기 표 1과 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[117] [표1]

구분	코팅층 형성 공정	
	열처리 온도 ($^\circ\text{C}$)	열처리 시간 (hr)
실시예1	600	6
실시예2	620	6
실시예3	640	6
실시예4	660	6
실시예5	680	6
실시예6	700	6
실시예7	720	6

[118] 실시예 8(1) 전구체의 제조

[119] 조성이 $(\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04})(\text{OH})_2$ 이고, 평균 입경(D50)이 약 $14.5\mu\text{m}$ 가 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전구체를 제조하였다.

[120] (2) 대입경 양극 활물질의 제조

[121] 상기 (1)에서 제조한 전구체 684g에 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 325g, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 11.4g, $\text{ZrO}_{2.3.2}\text{g}$ 을 각각 칭량한 후, 이를 균일하게 혼합하여, 산소가 1,000mL/min 유입되는 box 형태의 소성로에서 $830\sim 890^\circ\text{C}$ 에서 24시간 소성하여 금속 산화물 형태의 양극재를 합성하였다.

[122] 이후 ACM(Air classifying mill)을 사용하여 해쇄한 후, 표면 잔류리튬을 제거하기 위해 수세(washing) 처리를 실시한후 12시간 건조하였다.

[123] 후처리하는 양극재 100당 약 0.35g의 Boric acid($H_3B_3O_3$)를 혼합하여 Air 분위기하의 250~300°C에서 5시간 열처리였다.

[124] **(3) 바이모달 양극 활물질의 제조**

[125] 상기 (2)에서 제조한 양극 활물질 및 실시예 4에 따라 제조된 양극 활물질을 8:2의 중량비로 혼합하여 바이모달 양극 활물질을 제조하였다.

[126]

[127] **비교예 1**

[128] **(1) 전구체의 제조**

[129] 실시예 1과 동일한 방법으로 전구체를 제조하였다.

[130] **(2) 양극 활물질의 제조**

[131] 상기 (1)에서 제조한 전구체 684g에 $LiOH \cdot H_2O$ 315g, $Al(OH)_3$ 2.94g, ZrO_2 1.47g을 각각 칭량한 후, 이를 균일하게 혼합하여, 산소가 1,000mL/min 유입되는 box 형태의 소성로에서 830~890°C에서 24시간 소성하여 금속 산화물 형태의 양극재를 합성하였다. 이후 jet-Mill을 사용하여 해쇄하여 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.

[132]

[133] **비교예 2**

[134] 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 660°C에서 6시간 동안 추가 열처리를 하여 비교예 2에 따른 양극 활물질을 제조하였다.

[135]

[136] **비교예 3 - Co 코팅층을 습식으로 형성하는 경우**

[137] 비교예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[138] 다음, $LiNO_3$ 0.03그램(g) 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 11.74g이 60°C로 가열된 H_2O 100g에 용해되고, 비교예1 양극재 100g 첨가하여 얻어진 슬러리를 30분간 교반 후 상기 슬러리를 스프레이 건조시켜 분말체를 얻었다. 상기 분말체를 알루미늄 도가니에 넣고 분당 약 5°C씩 약 450°C까지 가열하고, 약 450°C에서 약 1시간 동안 유지 후 상기 온도는 분당 약 2°C씩 약 700°C까지 승온 후 약 2시간 동안 유지했다. 이어서, 상기 시료는 실온까지 냉각하여 비교예 3에 따른 양극 활물질을 제조하였다.

[139]

[140] **실험 준비 - 코인형 반쪽 전지의 제조**

[141] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 물성 및 전기화학 평가를 위하여, 하기와 같이 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[142] 구체적으로, 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더(상품명: KF1120) 및 카본블랙 도전재를 96.5:1.5:2의 중량비로 혼합하고, 이 혼합물을 고형분이 약 30 중량%가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone) 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

- [143] 상기 슬러리를 닥터 블레이드(Doctor blade)를 이용하여 양극 집전체인 알루미늄 포일(Al foil, 두께: 15 μm) 상에 코팅하고, 건조한 후 압연하여 양극을 제조하였다. 상기 양극의 로딩량은 약 15mg/cm²이었고, 전극 두께는 약 65 μm , 압연 밀도는 약 3.4g/cm³ 이상이었다.
- [144] 상기 양극, 리튬 금속 음극(두께 300 μm , MTI), 전해액과 폴리프로필렌 세퍼레이터를 사용하여 통상의 방법으로 2032 코인형 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해액은 1M LiPF₆를 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합 용매(혼합비 EC:DMC:EMC=3:4:3 부피%)에 용해시켜 혼합 용액을 사용하였다.
- [145]
- [146] (실험예 1) 전기화학 성능 평가
- [147] (1) 잔류 리튬 및 입자 크기 측정
- [148] 잔류 리튬은 METTLER TOLEDO사의 T50 모델을 사용하여 측정하였고, 입자 크기는 microtrac사 S3500모델을 사용하여 측정하였다.
- [149] (2) 용량 평가
- [150] 실험 준비에 따라 제조된 코인형 반쪽 전지를 상온(25°C)에서 10시간 동안 에이징(aging)한 후, 충방전 테스트를 진행하였다.
- [151] 용량평가는 200mAh/g을 기준용량으로 하였고, 충방전 조건은 CC/CV 2.5~4.25V, 1/20C cut-off를 적용하였다. 초기 용량은 0.2C충전/0.2C방전하여 측정하였다.
- [152] (3) 수명 특성 측정
- [153] 수명 특성은 고온(45°C)에서 0.5C 충전/1.0C 방전 조건에서 50회를 측정하였다.
- [154] (4) 저항 특성 측정
- [155] 상온 초기 저항(직류 내부 저항: DC-IR(Direct current internal resistance))은 전지를 25°C에서 정전류-정전압 2.5V 내지 4.25V, 1/20C 컷-오프 조건으로, 0.2C 충전 및 0.2방전 방전을 1회 실시하고, 4.25V 충전 100%에서 방전 전류 인가 후 60초후의 전압 값을 측정한 후, 이를 계산하였다.
- [156] 저항증가율은 고온(45°C)에서 초기에 측정한 저항(상온 초기 저항) 대비 사이클 수명 30회후의 초기저항 측정 방법과 동일하게 실시하여 저항을 측정하고, 그 상승율을 백분율(%)로 환산하였다.
- [157]
- [158] (실험예 2) X-선 회절 평가
- [159] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 CuK α 선을 타겟선으로 하여, X'Pert powder(PANalytical사) XRD 장비를 사용하여 결정립 크기(Crystalline size)를 측정하였다.
- [160] 측정 조건은 $2\theta = 10^\circ$ 내지 130° , 스캔 스피드($^\circ/\text{S}$)=0.328, 스텝 사이즈는 0.026 $^\circ$ /스텝 조건으로 X-선 회절 측정 시험을 실시하였다.

[161]

[162] (실험예 3) Cation Minxing 비율 측정방법

[163] 1. Rigaku smart lab 장비 이용하여 샘플 구조 분석

[164] 2. X-ray 발생시키기 위해 Cu anode에 45kV, 200mA(9kW) 인가

[165] 3. 장비 optic은 Incident slit 1/2 deg, Receiving slit 8.0 mm 설정

[166] 4. Scan 10~80°, Step 0.02°, 10°/min으로 XRD 측정함

[167] 5. SmartLab Studio II v4.2.82.0 S/W 사용하여 결정크기 계산

[168] 6. 계산은 S/W에서 WPPF(Whole powder pattern fitting)이용

[169] 7. WPPF 진행시 구조는 Layered structure 사용하고, Profile fitting은 FP method로 설정

[170] 8. Receiving optic은 Graphite(002) 설정하고 Soller slit 3.8로 설정함

[171] 9. Shape은 Spherical, strain은 0 Fix하여 Refine해서 결정크기 계산

[172] 10. Crystal structure 탭에서 Ni1의 Occupancy를 Cation mixing 값으로 사용

[173]

[174] [표2]

	Residual Lithium [wt%]			입 자 크 기 [D5 0, um]	Cryst alline size [nm]	Catio n mix ing (%)	0.2C 충전 용량 [mAh/ g]	0.2C 방전 용량 [mA h/g]	효 율 [%]	상온 저항 [Ω]	고온 수명 [%]	고온 저항 증가 율 [%]
	LiO H	Li ₂ C O ₃	Total									
비교 예 1	0.81	0.32	1.13	3.4	253	1.4	249.7	212.4	85.0	46.5	90.5	45.2
비교 예 2	0.18	0.60	0.78	3.7	254	1.3	248.5	214.0	86.1	45.8	91.0	40.1
비교 예 3	0.10	0.14	0.24	3.8	239	1.7	246.3	214.6	87.1	28	91.8	72.8
실시 예 1	0.13	0.50	0.63	3.8	264	1.1	248.6	214.8	86.4	45.3	91.7	38.4
실시 예 2	0.14	0.49	0.63	3.8	264	1.5	249.1	216.9	87.1	40.5	92.4	37.6
실시 예 3	0.14	0.43	0.57	3.8	257	1.4	247.4	216.6	87.6	38.2	92.4	35.6
실시 예 4	0.14	0.39	0.53	3.8	253	1.2	248.6	217.2	87.4	36.6	92.6	34.1

실시 예 5	0.12	0.42	0.53	3.8	253	1.4	247.8	216.3	87.3	36.6	92.2	34.0
실시 예 6	0.14	0.38	0.53	3.8	248	1.3	247.8	215.3	86.9	34.1	91.1	37.8
실시 예 7	0.12	0.44	0.56	3.9	247	1.4	248.7	215.9	86.8	35.1	90.4	38.8
실시 예 8	0.14	0.25	0.39	-	-	0.3	245.5	219.2	89.3	32.8	94.1	37.7

[175] 표 2를 참고하면, Co 코팅층이 형성된 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질이 적용된 실시예 1 내지 실시예 8의 경우, Co 코팅층이 형성되지 않은 비교예 1 및 2에 비해 방전 용량이 증가하고, 고온 수명 및 저항 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한, 코팅층이 습식법으로 형성된 비교예 3의 경우 고온 저항 증가율이 현저하게 증가하므로 저항 특성이 매우 떨어지는 것을 알 수 있다.

[176] 특히, 코팅층 형성 공정의 열처리 온도가 660°C인 조건에서 제조된 실시예 4에 따른 양극 활물질의 경우, 0.2C 방전용량, 수명, 고온저항증가율 특성이 가장 우수함을 알 수 있다.

[177]

[178] (실험예 4) 양극 활물질 구조 분석

[179] 실시예 2, 실시예 4, 비교예 3에 따라 제조한 양극 활물질에 대한 SEM 이미지 측정 결과들도 1 내지 도 3에 각각 나타내었다.

[180] 구체적으로, 도 1은 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이고, 도 2는 실시예 4에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이며, 도 3은 비교예 3에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 2만배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다.

[181] 도 1 내지 도 3을 참고하면, 건식법으로 코팅층을 형성한 실시예를 나타낸 도 1 및 도 2와 습식법으로 코팅층을 형성한 도 3의 양극 활물질의 표면 조도 (roughness)가 상이함을 확인할 수 있다.

[182]

[183] 다음, 도 4(a)는 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 FIB(Focused Ion Beam, SEIKO 3050SE)로 밀링 처리 후의 단면 이미지를 나타낸 것이다.

[184] 도 4(b), 도 4(c), 도 4(d)는 도 4(a)의 양극 활물질에 대하여 내부에 존재하는 원소를 확인하기 위하여, EDS(Energy dispersed spectroscopy, Oxford X_max 100TLE) 분석 장비를 이용하여 분석한 후 결과를 나타낸 것이다.

[185] 도 4(a) 내지 도 4(d)를 참고하면 코팅부의 Co 함량이 높게 나타남을 확인할 수 있다.

[186]

- [187] 도 5(a)는 실시예 2에 따라 제조한 양극 활물질에 대하여 HRTEM(High resolution transmission electron microscope) 장비를 이용하여 측정한 이미지이고, 도 5(b)는 도 5(a)의 점선으로 표시한 사각형 영역을 확대한 HRTEM 이미지이다.
- [188] 또한, 도 6(a)는 5(b)의 Area A(코팅층)의 층상구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이고, 도 6(b)는 5(b)의 Area B(단입자 모재)의 층상 구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이다. 면간 거리는 구체적으로, Gatan DigitalMicrograph 프로그램으로 HR-TEM 이미지를 line profile 분석하여 측정하였다.
- [189] 도 6(a) 및 도 6(b)를 참고하면, Area A의 전체 거리는 4.67nm, Area B의 전체 거리는 4.82nm이다. 따라서 Area A(코팅층)의 10개 layers 평균 면간 거리는 0.467nm이고 Area B의 10 layers 평균 면간 거리는 0.482nm이다.
- [190] 즉, 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질의 금속 산화물 및 상기 금속 산화물 표면에 위치한 코팅층은 모두 층상 구조를 갖지만 코팅층의 평균 면간 거리는 금속 산화물의 평균 면간 거리 보다 작다는 것을 확인할 수 있다.
- [191]
- [192] 도 7(a)는 비교예 3에 따라 제조한 양극 활물질에 대하여 HRTEM(High resolution transmission electron microscope) 장비를 이용하여 측정한 이미지이고, 도 7(b)는 도 7(a)의 점선으로 표시한 사각형 영역을 확대한 HRTEM 이미지이다.
- [193] 또한, 도 8(a)는 7(b)의 Area A(코팅층)의 층상구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과이고, 도 8(b)는 7(b)의 Area B(단입자 모재)의 층상 구조에서 10개 layers의 면간 거리를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 면간 거리는 구체적으로, Gatan DigitalMicrograph 프로그램으로 HR-TEM 이미지를 line profile 분석하여 측정하였다.
- [194] 도 8(a) 및 도 8(b)를 참고하면, Area A의 전체 거리는 4.82nm, Area B의 전체 거리는 4.81nm이다. 따라서 Area A(코팅층)의 10개 layers 평균 면간 거리는 0.482nm이고 Area B의 10 layers 평균 면간 거리는 0.481nm이다.
- [195] 즉, 비교예 3에 따라 제조된 양극 활물질의 금속 산화물 및 상기 금속 산화물 표면에 위치한 코팅층은 모두 층상 구조를 가지나, 코팅층 및 금속 산화물의 평균 면간 거리가 동일한 것을 확인할 수 있다.
- [196]
- [197] 다음, 도 9는 실시예 9에 따라 제조된 양극 활물질을 5천배 확대하여 측정한 SEM 이미지이다. 즉, 바이모달 형태로 제조한 양극 활물질에 대한 것이다.
- [198] 도 9를 참고하면, 다결정의 대입경과 단입자의 소입경이 균일하게 혼합되어 있음을 확인할 수 있다.
- [199]
- [200] 일 실시예에 따른 양극 활물질은 단입자 형태이며, 표면에 스트라이프 형상을 포함하는 코팅층이 위치하도록 표면 구조를 개질함으로써, 방전 용량, 상온 저

항, 고온 수명 및 고온 저항 특성이 모두 향상된 양극 활물질을 구현할 수 있다는 점에서 매우 유리한 효과를 갖는다.

[201]

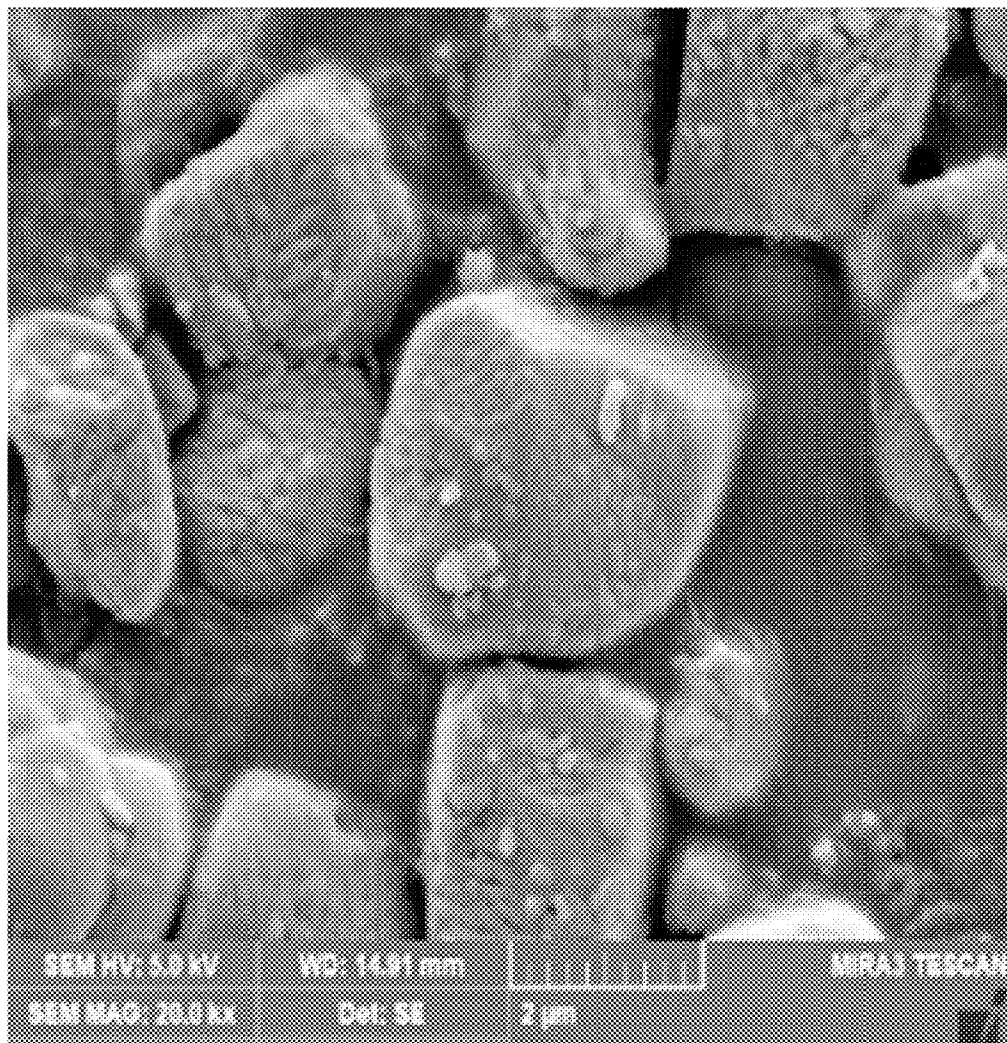
[202] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

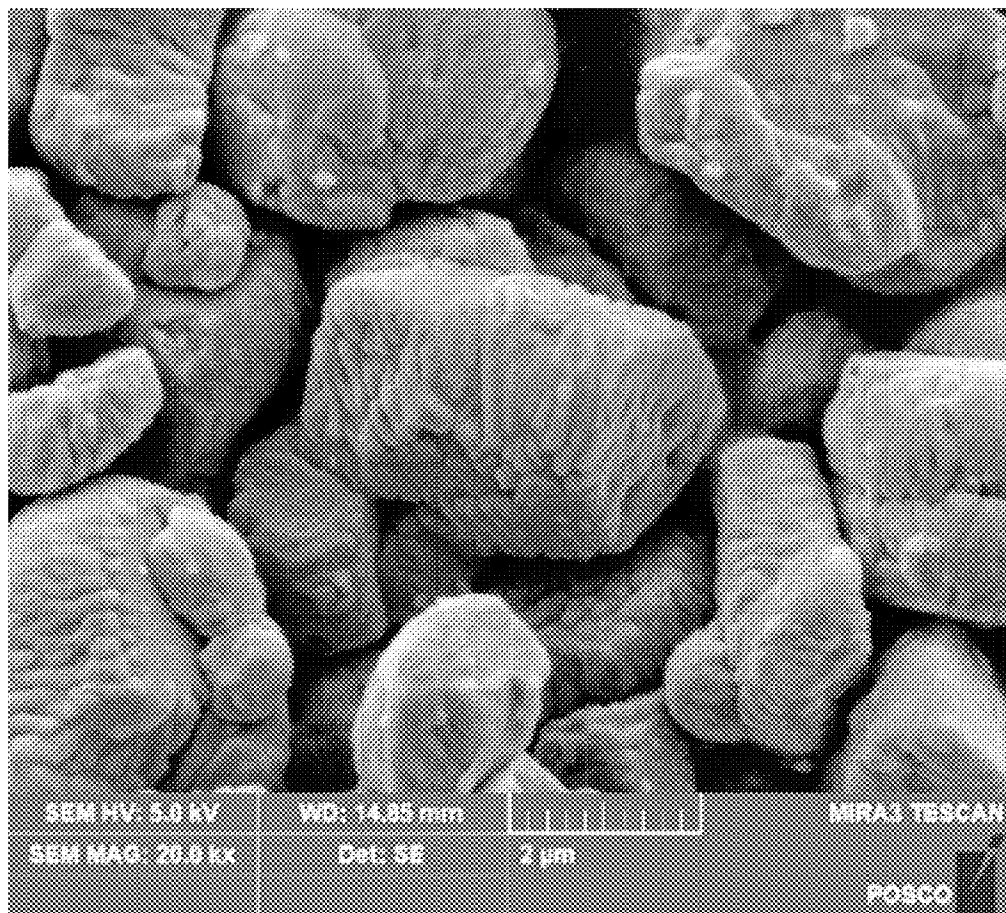
- [청구항 1] 단입자 형태이며 층상 구조를 포함하는 금속 산화물; 그리고
상기 금속 산화물 표면에 위치하며 층상 구조를 포함하는 코팅층;
을 포함하고,
상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 상기 금속 산화
물에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값 보다 작은, 리튬 이차 전지
용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 코팅층에 포함되는 층상 구조의 면간 거리 평균 값은 0.48nm 이하인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 Li/Ni cation mixing 비율이 1.5% 이하인, 리튬 이차 전
지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 Co, Al, W, V, Ti, Nb, Ce, B 및 P 중 적어도 하나를 포함하
는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 코팅층은 Co를 포함하고,
상기 코팅층에 포함되는 Co의 함량은 상기 금속 산화물에 포함되는 Co의
함량 보다 높은, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 코팅층 내 포함되는 Co의 함량은, 상기 코팅층 전체를 기준으로, 0.5
몰% 내지 3.5몰% 범위인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 코팅층의 평균 두께는 30nm 내지 60nm 범위인, 리튬 이차 전지용 양
극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고,
상기 금속 산화물 전체에서 상기 니켈의 함량은 상기 코발트 및 망간 함량
의 합 보다 큰, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 금속 산화물은 도핑 원소를 더 포함하고,
상기 도핑 원소는 Al, Zr, Nb, Mo, W, Ti, Ce, Mg, B, P, V, Sr 및 B 중 적어도
하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물의 결정립 크기는 200nm 이상인, 리튬 이차 전지용 양극
활물질.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 금속 산화물을 더 포함하는 양극 활물질을 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 상기 단입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 평균 입경(D50) 보다 큰, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 2차 입자 형태의 금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고,
상기 2차 입자 형태의 금속 산화물 전체에서 상기 니켈의 함량은 상기 코발트 및 망간 함량의 합 보다 큰, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 2차 입자 형태의 금속 산화물은 도핑 원소를 더 포함하고,
상기 도핑 원소는 Al, Zr, Nb, Mo, W, Ti, Ce, Mg, B, P, V, Sr 및 B 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 단입자 및 상기 2차 입자 형태의 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 조성은 동일하거나 상이한, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극; 및
전해질;
을 포함하는 리튬 이차 전지.

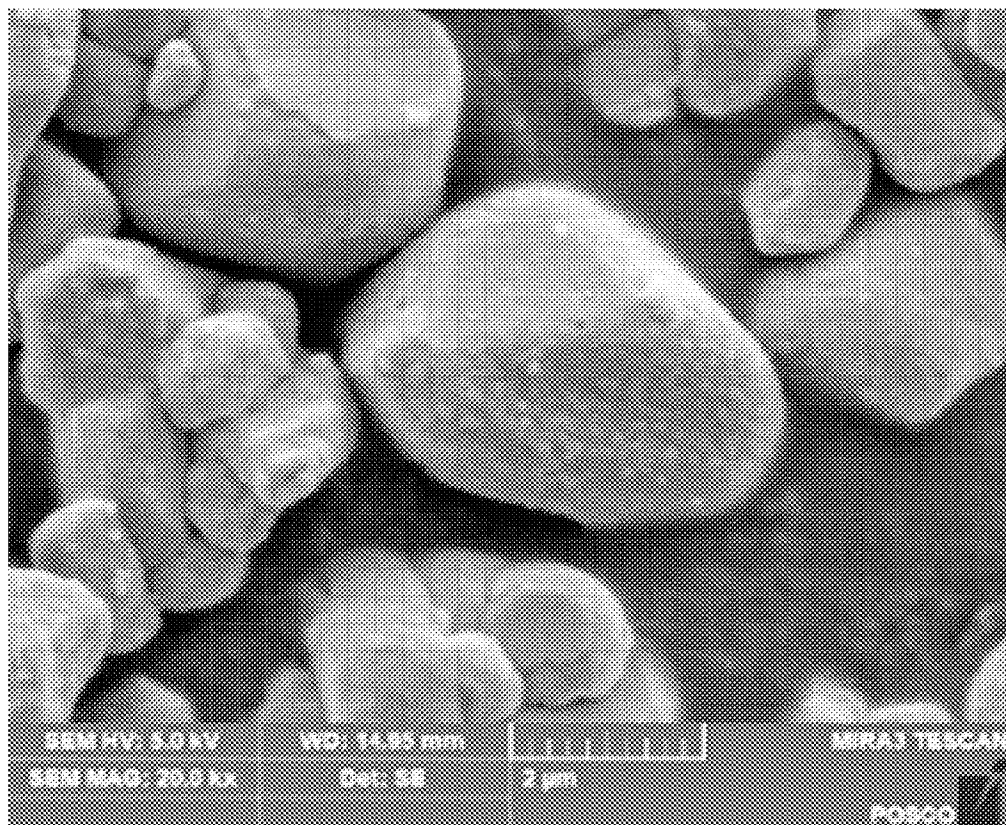
[도 1]



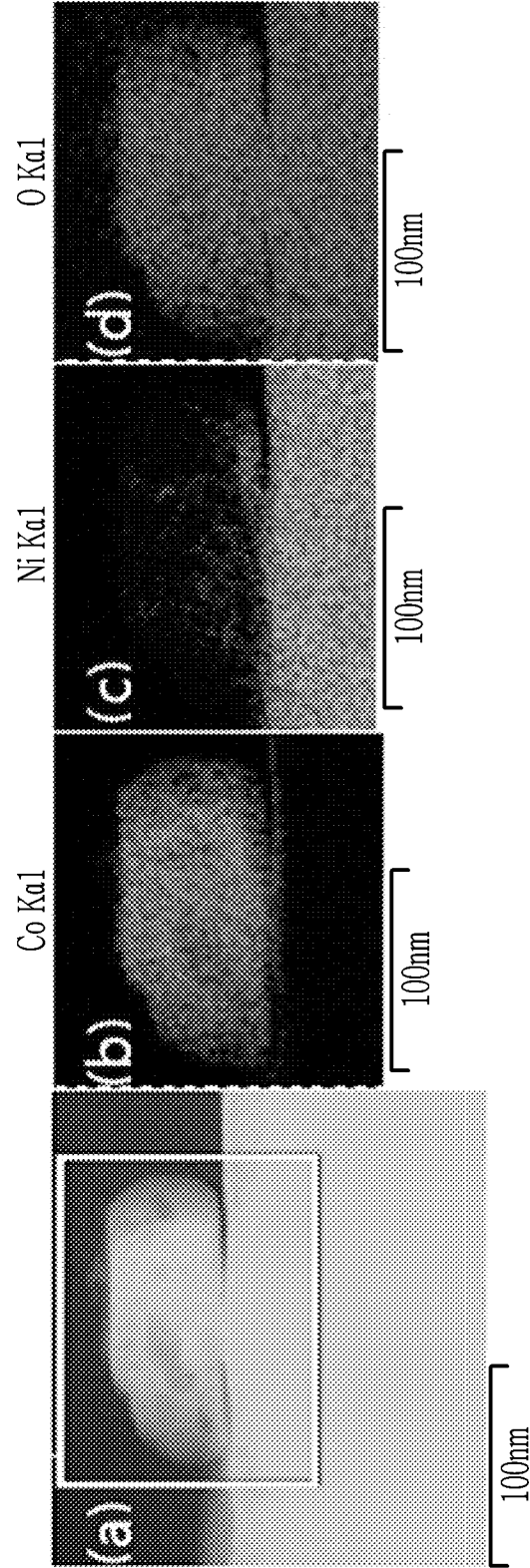
[도2]



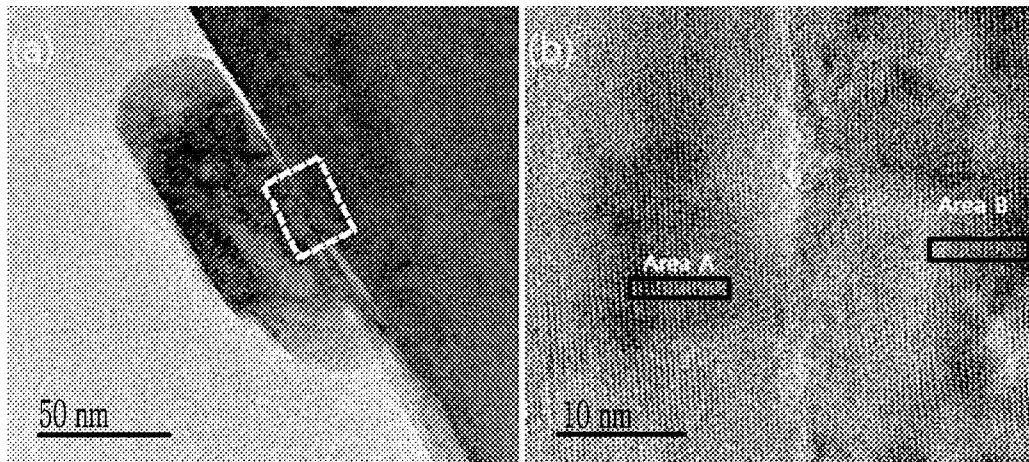
[도3]



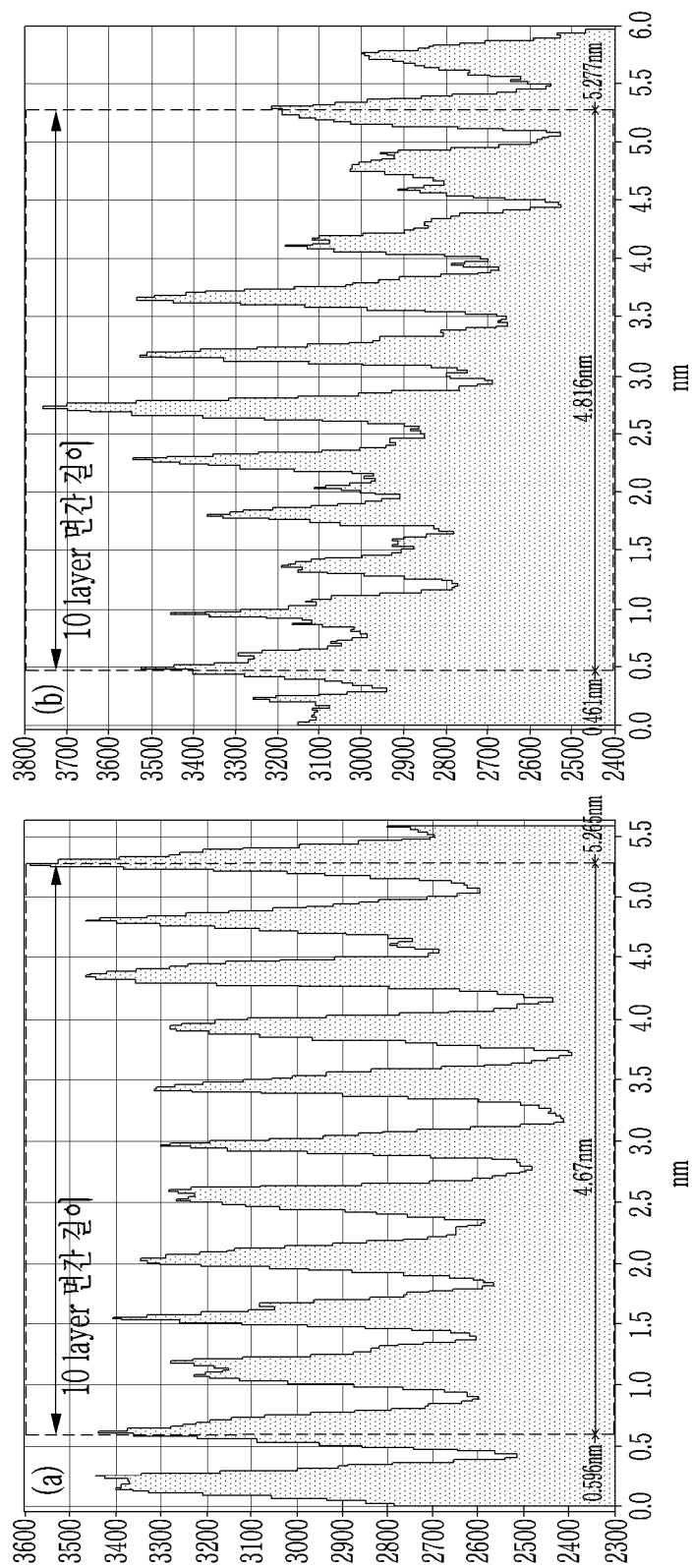
[도4]



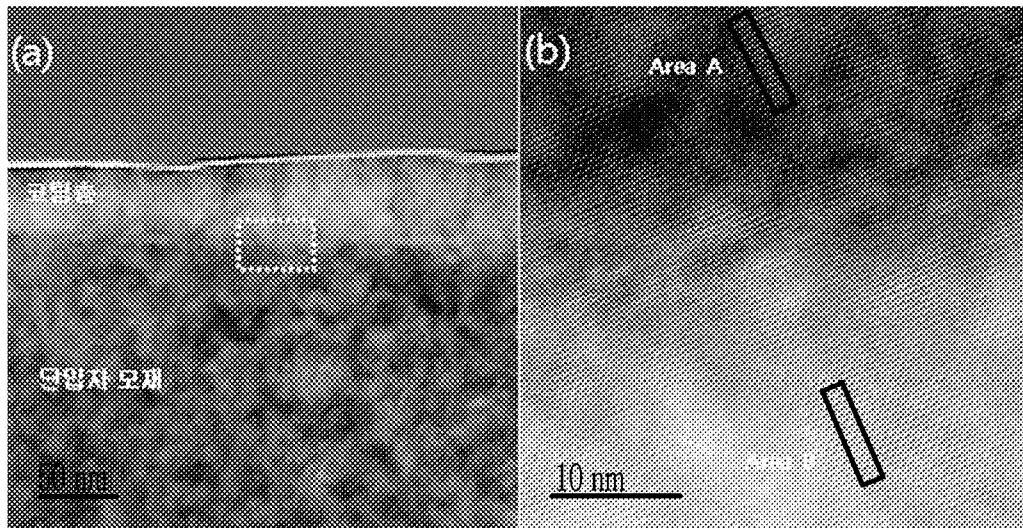
[도5]



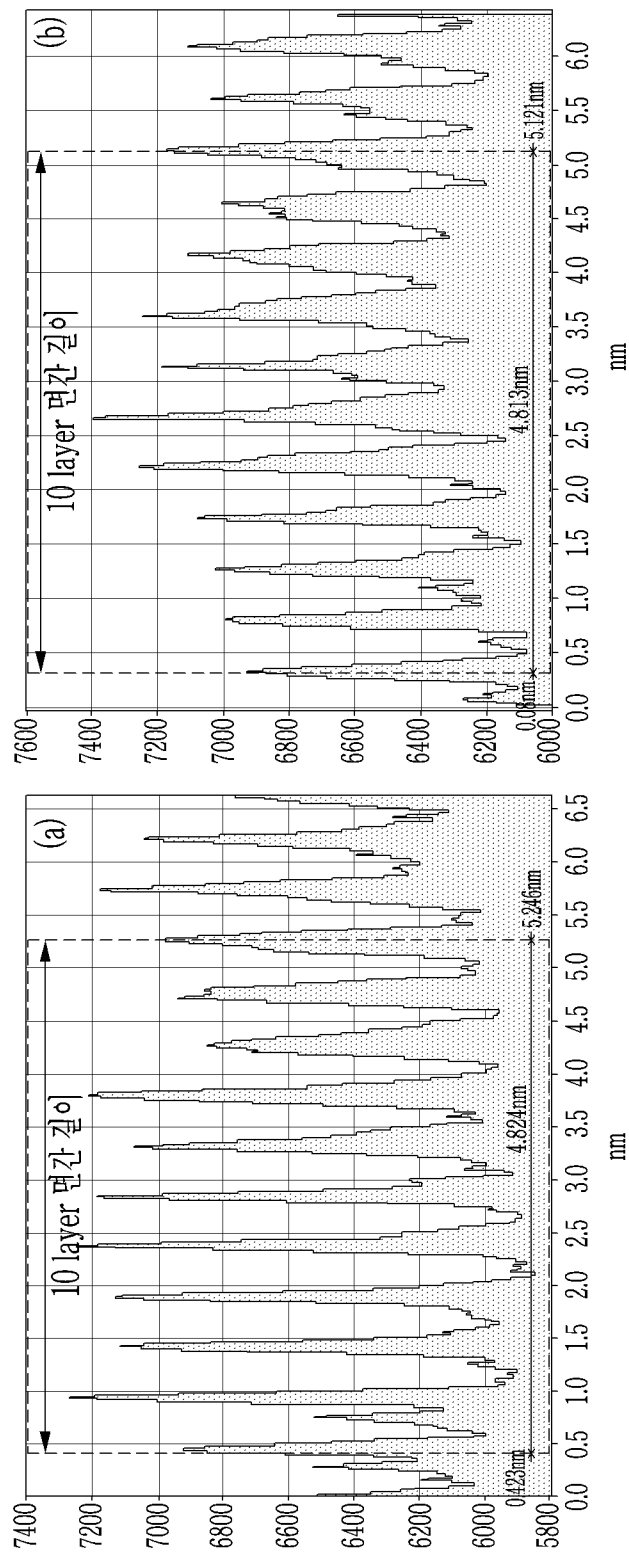
[도6]



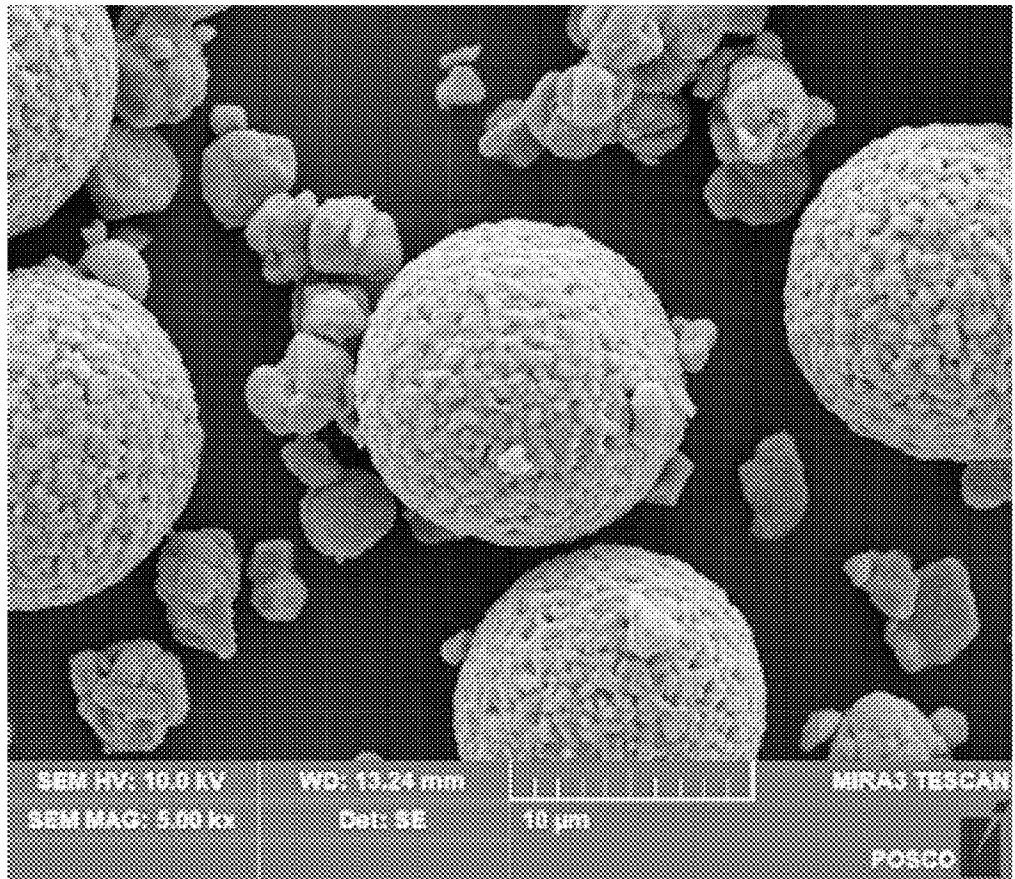
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/020022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(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 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/505(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: 리튬복합금속산화물(lithium metal complex oxide), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 코팅(coating), 층상구조(layered structure), 면간거리(d-spacing)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2021-0079126 A (POSCO et al.) 29 June 2021 (2021-06-29) See claims 1-3, 6 and 15, and paragraphs [0033]-[0036].	1-16
Y	KR 10-2022-0160919 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) See claims 1, 5 and 7 and paragraph [0051].	1-16
Y	KR 10-2021-0031325 A (LG CHEM, LTD.) 19 March 2021 (2021-03-19) See claims 1 and 7.	3
A	CHEN, S. et al. Ni-Rich LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ Oxide Coated by Dual-Conductive Layers as High Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. ACS Applied Materials and Interfaces. 2017, vol. 9, no. 35, pp. 29732-29743 (thesis publication date: 11 August 2017). See pages 29732-29743.	1-16
A	KR 10-2015-0070853 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25) See claims 1-22.	1-16



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

12 March 2024

Date of mailing of the international search report

13 March 2024

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/KR2023/020022

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0079126	A	29 June 2021	CN	114830375	A	29 July 2022
				EP	4080609	A1	26 October 2022
				JP	2023-507662	A	24 February 2023
				JP	7329696	B2	18 August 2023
				KR	10-2324691	B1	09 November 2021
				US	2023-0041710	A1	09 February 2023
				WO	2021-125870	A1	24 June 2021
KR	10-2022-0160919	A	06 December 2022	CN	111587500	A	25 August 2020
				CN	111587500	B	29 July 2022
				CN	114530581	A	24 May 2022
				CN	115411237	A	29 November 2022
				EP	3723172	A2	14 October 2020
				EP	3974390	A1	30 March 2022
				EP	4002510	A1	25 May 2022
				EP	4095949	A1	30 November 2022
				JP	2022-082508	A	02 June 2022
				JP	7405814	B2	26 December 2023
				KR	10-2019-0065963	A	12 June 2019
				KR	10-2022-0040933	A	31 March 2022
				KR	10-2022-0070728	A	31 May 2022
				KR	10-2185126	B1	01 December 2020
				KR	10-2424398	B1	21 July 2022
				US	10847781	B2	24 November 2020
				US	11522189	B2	06 December 2022
				US	11539037	B2	27 December 2022
				US	11539038	B2	27 December 2022
				US	11670754	B2	06 June 2023
				US	11682755	B2	20 June 2023
				US	11728473	B2	15 August 2023
				US	11777075	B2	03 October 2023
				US	2019-0173076	A1	06 June 2019
				US	2021-0043920	A1	11 February 2021
				US	2021-0074998	A1	11 March 2021
				US	2021-0083287	A1	18 March 2021
				US	2022-0077450	A1	10 March 2022
				US	2022-0093913	A1	24 March 2022
				US	2022-0384780	A1	01 December 2022
				US	2023-0317923	A1	05 October 2023
				WO	2019-112279	A2	13 June 2019
				WO	2019-112279	A3	08 August 2019
KR	10-2021-0031325	A	19 March 2021	CN	114391189	A	22 April 2022
				EP	4012804	A1	15 June 2022
				JP	2022-548846	A	22 November 2022
				JP	7357997	B2	10 October 2023
				US	2022-0336806	A1	20 October 2022
				WO	2021-049918	A1	18 March 2021
KR	10-2015-0070853	A	25 June 2015	KR	10-1785265	B1	16 October 2017
				US	2015-0171423	A1	18 June 2015
				US	9979014	B2	22 May 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(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 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/505(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: 리튬복합금속산화물(lithium metal complex oxide), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 코팅(coating), 층상구조(layered structure), 면간거리(d-spacing)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2021-0079126 A (주식회사 포스코 등) 2021.06.29 청구항 1-3, 6, 15, 단락 [0033]-[0036]	1-16
Y	KR 10-2022-0160919 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.12.06 청구항 1, 5, 7 단락 [0051]	1-16
Y	KR 10-2021-0031325 A (주식회사 엘지화학) 2021.03.19 청구항 1, 7	3
A	CHEN, S. 등, Ni-Rich LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 Oxide Coated by Dual-Conductive Layers as High Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, ACS Applied Materials and Interfaces, 2017년, 9권, 35호, 페이지 29732-29743(논문 공개일: 2017.08.11.) 페이지 29732-29743	1-16
A	KR 10-2015-0070853 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.25 청구항 1-22	1-16
☐ 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 2024년03월12일(12.03.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년03월13일(13.03.2024)
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 10-2021-0079126 A	2021/06/29	CN 114830375 A	2022/07/29
		EP 4080609 A1	2022/10/26
		JP 2023-507662 A	2023/02/24
		JP 7329696 B2	2023/08/18
		KR 10-2324691 B1	2021/11/09
		US 2023-0041710 A1	2023/02/09
		WO 2021-125870 A1	2021/06/24
KR 10-2022-0160919 A	2022/12/06	CN 111587500 A	2020/08/25
		CN 111587500 B	2022/07/29
		CN 114530581 A	2022/05/24
		CN 115411237 A	2022/11/29
		EP 3723172 A2	2020/10/14
		EP 3974390 A1	2022/03/30
		EP 4002510 A1	2022/05/25
		EP 4095949 A1	2022/11/30
		JP 2022-082508 A	2022/06/02
		JP 7405814 B2	2023/12/26
		KR 10-2019-0065963 A	2019/06/12
		KR 10-2022-0040933 A	2022/03/31
		KR 10-2022-0070728 A	2022/05/31
		KR 10-2185126 B1	2020/12/01
		KR 10-2424398 B1	2022/07/21
		US 10847781 B2	2020/11/24
		US 11522189 B2	2022/12/06
		US 11539037 B2	2022/12/27
		US 11539038 B2	2022/12/27
		US 11670754 B2	2023/06/06
		US 11682755 B2	2023/06/20
		US 11728473 B2	2023/08/15
		US 11777075 B2	2023/10/03
		US 2019-0173076 A1	2019/06/06
		US 2021-0043920 A1	2021/02/11
		US 2021-0074998 A1	2021/03/11
		US 2021-0083287 A1	2021/03/18
		US 2022-0077450 A1	2022/03/10
		US 2022-0093913 A1	2022/03/24
		US 2022-0384780 A1	2022/12/01
		US 2023-0317923 A1	2023/10/05
		WO 2019-112279 A2	2019/06/13
		WO 2019-112279 A3	2019/08/08
KR 10-2021-0031325 A	2021/03/19	CN 114391189 A	2022/04/22
		EP 4012804 A1	2022/06/15
		JP 2022-548846 A	2022/11/22
		JP 7357997 B2	2023/10/10
		US 2022-0336806 A1	2022/10/20
		WO 2021-049918 A1	2021/03/18
KR 10-2015-0070853 A	2015/06/25	KR 10-1785265 B1	2017/10/16
		US 2015-0171423 A1	2015/06/18
		US 9979014 B2	2018/05/22