

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 1월 27일 (27.01.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/019726 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

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.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/009609

(22) 국제출원일: 2021년 7월 26일 (26.07.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0092347 2020년 7월 24일 (24.07.2020) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김나리 (KIM, Na Ri); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박영수 (PARK, Young Su); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이우람 (LEE, Woo Ram); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최상순 (CHOI, Sang Soon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박현아 (PARK, Hyun Ah); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김현욱 (KIM, Hyun Uk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김우현 (KIM, Woo Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최환영 (CHOI, Hwan Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

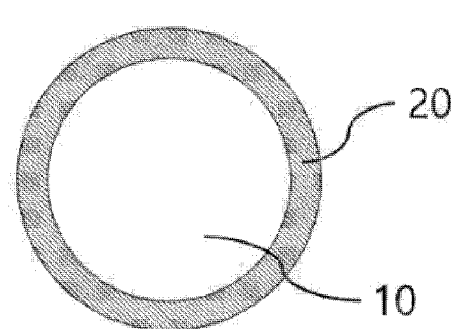
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL PRECURSOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 전구체 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material precursor and a manufacturing method therefor, the cathode active material precursor comprising: a first region formed in the center of the particle of the cathode active material precursor and having a composition represented by chemical formula 1 or chemical formula 2; and a second region formed above the first region and having a composition represented by chemical formula 3 or chemical formula 4.

(57) 요약서: 본 발명은, 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 형성되고, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 양극 활물질 전구체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2022/019726 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 전구체 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 07월 24일자 한국특허출원 제10-2020-0092347호에 기초한 우선권이 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원이 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 신규한 구조의 양극 활물질 전구체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 모바일 기기 및 전기 자동차에 대한 기술 개발 및 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이차 전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [7] 리튬 이차전지의 양극활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 등의 리튬 코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO_2 는 탈리튬에 따른 결정 구조의 불안정화 때문에 열적 특성이 매우 열악하다. 또한, 상기 LiCoO_2 는 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로서 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [8] 이에 LiCoO_2 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간계 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4 등) 또는 리튬 니켈계 산화물(LiNiO_2 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈계 산화물에 대한 연구 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, 상기 LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 비교하여 열안정성이 열위하고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 과열 및 발화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 따라 상기 LiNiO_2 의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈의 일부를 코발트, 망간 및/또는 알루미늄으로 치환한 리튬 복합전이금속 산화물이 개발되었다.
- [9] 한편, 최근 에너지 밀도가 높은 이차 전지의 수요가 증가함에 따라, 양극 활물질의 용량 증대를 위해 니켈 함유율이 높은 고-니켈 리튬 복합전이금속 산화물이 개발되고 있다. 고-니켈 리튬 복합전이금속 산화물의 경우, 용량이 크게 발현되는 장점이 있지만, 높은 니켈의 함량으로 인하여 동일 전압대에서 니켈의 산화량이 많아져 리튬 이온 이동량이 많아지고, 이로 인한 양극 활물질의

- [10] 구조 안정성이 떨어져 장기 수명 및 열적 안정성이 악화된다는 문제점이 있다.
따라서, 고용량 특성을 가지면서도 수명특성, 열적 안정성 등과 같은 물성이 우수한 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 우수한 용량 특성을 구현할 수 있는 신규 구조의 양극 활물질 전구체와, 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 형성되고, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 양극 활물질 전구체를 제공한다.

[15] [화학식 1]

[16] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c](\text{OH})_2$

[17] [화학식 2]

[18] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c]\text{O}\cdot\text{OH}$

- [19] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 M^1 은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 0.5$, $a+b+c=1$ 이며,

[20] [화학식 3]

[21] $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e](\text{OH})_2$

[22] [화학식 4]

[23] $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e]\text{O}\cdot\text{OH}$

- [24] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.5 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.5$, $d+e=1$ 이다.

[25]

- [26] 또한, 본 발명은 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 형성하는 제1단계; 및 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 포함하는 용액에 망간을 함유하는 제2금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해, 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을

형성하는 제2단계;를 포함하는 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법을 제공한다.

[27]

[28] 그리고, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질의 소성품인 양극 활물질을 제공한다.

[29]

발명의 효과

[30] 본 발명의 양극 활물질 전구체는 니켈, 코발트 및 망간이 양극 활물질 전구체에 균일하게 분포하지 않고, 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 형성되고, 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제2 영역을 포함하여, 고용량 특성을 갖는다.

[31] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 침전 반응의 조건이 유사한 니켈과 코발트를 먼저 혼합하여 침전하고, 침전 반응의 조건이 가장 상이한 망간은 분리하여 침전 반응을 진행함으로써 반응 효율을 개선할 수 있다.

[32] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면, 양극 활물질 전구체 입자의 중심부에 형성되는 제1 영역 및 상기 제1 영역의 상부에 형성되는 제2 영역의 전이금속 조성을 용이하게 조절할 수 있어 원하는 물성을 얻을 수 있도록 최적화된 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 일 구현예를 보여주는 도면이다.

[35] 도 2(a)는 실시예 1에서 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 입자의 주사전사현미경(SEM) 이미지이고, 도 2(b)는 실시예 1의 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체의 SEM 이미지이다.

[36]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[38] 본 명세서에서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[39] 본 명세서에서 D_{50} 은 각각 입자의 입도 분포 곡선(입도 분포도의 그래프 곡선)에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기

D₅₀은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입径의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[40] 본 명세서에서 "상에"라는 용어는 어떤 구성이 다른 구성의 바로 상면에 형성되는 경우뿐만 아니라 이들 구성들 사이에 제3의 구성이 개재되는 경우까지 포함하는 것을 의미한다.

[41] 본 명세서에서 양극 활물질 전구체 입자의 특정 결정면에서의 결정립 크기는 X선 회절 분석기(Rikaku社)를 이용하여 전구체의 XRD 패턴을 측정한 후, 측정된 XRD 패턴으로부터 특정 결정면에서의 피크의 반가폭을 수득하고, 상기 피크의 반가폭을 이용해 타원형 모델링(ellipsoid modelling)을 통하여 Scherrer 식을 이용하여 계산한 값이다.

[42]

[43] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[44]

[45] 양극 활물질 전구체

[46] 먼저, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체에 대해 설명한다.

[47]

[48] 본 발명은 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 형성되고, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 양극 활물질 전구체를 제공한다.

[49] [화학식 1]

[50] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c](\text{OH})_2$

[51] [화학식 2]

[52] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c]\text{O}\cdot\text{OH}$

[53] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 M¹은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 0<a<1, 0<b<1, 0≤c<0.5, a+b+c=1이며,

[54] [화학식 3]

[55] $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e](\text{OH})_2$

[56] [화학식 4]

[57] $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e]\text{O}\cdot\text{OH}$

[58] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서, 상기 M²는 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 0.5<d≤1, 0≤e<0.5, d+e=1이다.

[59]

[60] 즉, 본 발명은 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 니켈코발트계

복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체를 제공한다.

[61]

[62] 도 1에는 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 일 구현예가 도시되어 있다. 이하, 도면을 참조하여, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체에 대해 설명한다.

[63] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체는 전구체 입자의 중심부에 형성되는 제1 영역(10), 상기 제1 영역의 상부에 형성되는 제2 영역(20)을 포함하며, 상기 제1 영역은 니켈과 코발트를, 상기 제2 영역은 망간을 주 성분으로 포함한다.

[64] 본 발명의 양극 활물질 전구체는 입자의 상부에 형성된 망간을 주 성분으로 하는 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물 영역을 포함하여, 고온 수명 특성이 더욱 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이는 망간이 열적 안정성이 우수한 특성을 가지기 때문이다.

[65]

[66] 본 발명에 따르면, 상기 a, b, c는 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자(화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 입자) 내에서 Ni, Co, M¹ 각각의 몰 비율을 의미하는 것이고, 상기 a, b, c는 구체적으로는 $0.6 \leq a < 1$, $0 < b < 0.4$, $0 \leq c < 0.4$ 일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 $0.75 \leq a < 1$, $0 < b < 0.25$, $0 \leq c < 0.25$ 일 수 있다.

[67]

[68] 본 발명에 따르면, 상기 d, e는 망간계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자(화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 조성을 갖는 입자) 내에서 Mn, M² 각각의 몰 비율을 의미하는 것이고, 상기 d, e는 구체적으로는 $0.8 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.2$ 일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 $0.9 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.1$ 일 수 있다.

[69]

[70] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 전체 전이금속 중 Ni를 60몰% 내지 98몰%, Co를 1몰% 내지 20몰%, Mn을 1몰% 내지 20몰%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질 전구체는 전체 전이금속 중 Ni를 60몰% 내지 90몰%, Co를 3몰% 내지 20몰%, Mn을 3몰% 내지 20몰%로 포함할 수 있다. 이 경우 충전 용량이 높고, 코발트 보다 저렴한 니켈이 반 이상을 차지하고 있기 때문에 생산 단가도 낮으면서 환경 친화적이라는 장점이 있다.

[71]

[72] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D₅₀)은 구체적으로 3 μ m 내지 15 μ m, 더욱 구체적으로, 4 μ m 내지 12 μ m일 수 있다. 양극 활물질 전구체의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우, 분산성이 저하되지 않으면서, 양극 활물질의 기계적 강도 및 비표면적을 일정 수준으로 유지하여 출력 특성을 개선시킬 수

있다.

[73]

[74] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 BET 비표면적이 $2\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체의 BET 비표면적은 구체적으로 $2\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $15\text{m}^2/\text{g}$, 더욱 구체적으로 $2\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $10\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 BET 비표면적은 BEL Japan社 BELSORP-mino II 장치를 이용하여 측정할 수 있으며, 양극 활물질 전구체의 BET 비표면적이 상기 범위 내인 경우, 상기 양극 활물질 전구체로부터 제조된 양극 활물질을 이용한 전지의 용량 및 수명이 우수할 수 있다.

[75]

[76] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 탭밀도가 1.0g/cc 내지 3.0g/cc 일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체의 탭밀도는 구체적으로 1.5g/cc 내지 2.5g/cc , 더욱 구체적으로 1.5g/cc 내지 2.0g/cc 일 수 있다. 양극 활물질 전구체의 탭밀도가 상기 범위 내인 경우, 에너지 밀도가 우수한 양극을 제조할 수 있다.

[77]

상기 탭밀도란 입자들로 이루어진 파우더의 부피당 질량으로, 일정하게 두드리거나 진동을 주어 입자간 공극을 채운 밀도를 말한다. 상기 탭밀도에 영향을 미치는 요소들로는 입자 크기 분포도, 수분 함량, 입자 형상, 응집성 등이 있다. 상기 탭밀도를 통해 물질의 유동성 및 압축률을 예측할 수 있다. 상기 탭밀도는 ASTM D4781에 기초하여 측정할 수 있으며, $TD=W/V$ (TD: 탭밀도, W: 시료중량(g), V: 탭핑후 시료 부피)의 식을 이용하여 산출할 수 있다.

[78]

[79] 본 발명에 따르면, 상기 제2 영역은 두께가 30nm 내지 500nm 일 수 있다. 상기 제2 영역의 두께는 구체적으로 30nm 내지 400nm , 더욱 구체적으로, 상기 제2 영역의 두께는 50nm 내지 350nm 일 수 있다. 제2 영역의 두께는 전체 금속 중 Mn과 M^2 의 비율에 의해 결정되는 것이며, 제2 영역의 두께가 상기 범위 내인 경우, 우수한 용량 및 수명을 구현할 수 있다.

[80]

[81] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[82] [식 1]

$$[83] \quad 3.0 \leq C_{(100)}/C_{(001)} \leq 5.0$$

[84] 상기 식 1에서, $C_{(100)}$ 은 (100)면에서의 결정립 크기이고, $C_{(001)}$ 은 (001)면에서의 결정립 크기이다.

[85]

상기 양극 활물질 전구체는 구체적으로 $3.0 \leq C_{(100)}/C_{(001)} \leq 4.5$ 를 만족하는 것일 수 있고, 더욱 구체적으로 $3.0 \leq C_{(100)}/C_{(001)} \leq 4.0$ 를 만족하는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질 전구체는 (001) 결정의 크기가 최소화 되고 리튬 통로로 작용할 수 있는 (100) 결정의 크기가 우세하여, 추후에 리튬 원료물질과 혼합한 후 수행하는 소성 온도를 낮출 수 있고, 추가적으로, 더 높은 에너지 밀도와

우수한 사이클 특성을 가지는 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[86]

[87] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 (100)면에서의 결정립 크기가 35nm 이상 100nm 이하일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체의 (100)면에서의 결정립 크기는 구체적으로 35nm 이상 50nm 이하일 수 있다. 이 경우, 리튬 통로로 작용할 수 있는 (100) 결정의 크기가 우세하여 우수한 사이클 특성을 가지는 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[88]

[89] 양극 활물질 전구체의 제조 방법

[90] 다음으로, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 대해 설명한다.

[91]

[92] 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법은 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 형성하는 제1단계; 및 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 포함하는 용액에 망간을 함유하는 제2금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해, 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 형성하는 제2단계;를 포함한다.

[93]

본 발명에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법은 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제1 영역; 및 상기 제1 영역의 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 포함하는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체를 제조하는 방법이다.

[94]

[95] 이하, 본 발명의 각 단계에 대해 구체적으로 설명한다.

[96]

[97] **(1) 제1단계**

[98]

[99] 상기 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액은 물과 같은 용매에 니켈 함유 원료 물질 및 코발트 함유 원료 물질을 용해시켜 제조할 수 있다.

[100]

이때, 상기 니켈 함유 원료 물질은, 니켈의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있으며, 상기 코발트 함유 원료 물질은, 코발트 금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있다.

[101]

상기 니켈 함유 원료 물질은, 예를 들면, NiO , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 니켈 할로젠화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [102] 상기 코발트 함유 원료물질은, 예를 들면, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [103] 본 발명에 따르면, 상기 제1금속 용액은 M^1 금속을 더 함유할 수 있다. 이때, 상기 M^1 금속은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로는 Al일 수 있다.
- [104] M^1 금속을 더 포함하는 금속 용액은, 용매에 M^1 금속 함유 원료 물질을 니켈 함유 원료물질 및 코발트 함유 원료 물질과 함께 용해시켜 제조할 수 있다.
- [105] 이때, 상기 M^1 금속 함유 원료물질은 M^1 금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있으며, 상기 M^1 금속은 제1금속 용액 내의 전체 금속 중 10몰% 이하, 예를 들면, 0.01몰% 내지 10몰%, 0.05몰% 내지 10몰% 또는 1몰% 내지 5몰%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [106]
- [107] 제1금속 용액이 준비되면, 상기 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 형성한다.
- [108] 이때, 상기 암모늄 양이온 착물 형성제는, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있으며, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 용액 형태로 반응기 내로 투입될 수 있다. 이때, 상기 용매로는, 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [109] 상기 염기성 화합물은, NaOH , KOH , 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있으며, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 용액 형태로 반응기 내로 투입될 수 있다. 이때, 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [110] 상기 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물은 반응 용액의 pH가 원하는 범위가 되도록 하는 양으로 투입된다.
- [111]
- [112] 본 발명에 따르면, 상기 제1단계는 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여, pH 11.5 내지 pH 12.5 하에서, 구체적으로는 pH 11.8 내지 pH 12.3 하에서 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 핵을 형성한 후, pH 11.0 내지 pH 12.0 하에서, 구체적으로는 pH 11.2 내지 pH 11.6 하에서 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 형성하는 것일 수 있다. 한편, 상기 입자 핵을 형성하는 공정보다 입자를 형성하는 공정의 pH 조건이 더 낮을 수 있다. 핵 형성 및 입자 형성 시, 각각 상기 pH 범위 하에서 침전 반응을 수행하는 경우 핵 형성 및 전구체 성장(입자 형성)에 유리한 효과가 있다. 구체적으로, pH 범위를 상술한 범위 내로 조절하는 경우,

오스왈트 라이프닝(Ostwald Ripening)에 의한 입자 성장보다 자체 부착(Oriented Attachment)에 의한 입자 성장이 주된 메커니즘으로 작용하여 바람직한 결정 방향((100) 또는 (101) 방향)으로 성장한 전구체를 얻을 수 있다. 한편, (001) 결정의 크기가 최소화 되고 리튬 통로로 작용할 수 있는 (100) 및 (101) 결정의 크기가 우세한 경우, 추후에 수행하는 소성 온도를 낮출 수 있고, 추가적으로, 더 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성을 가지는 양극 활물질을 제공할 수 있다.

- [113] 즉, 본 발명의 방법에 따라 제조된 양극 활물질 전구체의 경우, (001) 결정의 성장이 억제됨에 따라, 상대적으로 (100) 결정의 크기가 우세하게 형성되고, 이에 따라 상술한 식 1을 만족할 수 있다.

[114]

[115] **(2) 제2단계**

- [116] 상기 제1단계를 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자가 충분히 형성되면, 상기 제1금속 용액의 공급을 중단하고, 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 포함하는 용액에 망간을 함유하는 제2금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 투입하며 혼합하여 침전 반응을 통해, 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물 조성을 갖는 제2 영역을 형성한다.

- [117] 상기 망간을 함유하는 제2금속 용액은 물과 같은 용매에 망간 함유 원료 물질을 용해시켜 제조할 수 있다.

- [118] 이때, 상기 망간 함유 원료 물질은, 망간의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있다.

- [119] 상기 망간 함유 원료물질은, 예를 들면, Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 아세트산 망간, 망간 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [120] 본 발명에 따르면, 상기 제2금속 용액은 M^2 금속을 더 함유할 수 있다. 이때, 상기 M^2 금속은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로는 Al일 수 있다.

- [121] M^2 금속을 더 포함하는 금속 용액은, 용매에 M^2 금속 함유 원료 물질을 니켈 함유 원료물질 및 코발트 함유 원료 물질과 함께 용해시켜 제조할 수 있다.

- [122] 이때, 상기 M^2 금속 함유 원료물질은 M^2 금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있으며, 상기 M^2 금속은 제2금속 용액 내의 전체 금속 중 10몰% 이하, 예를 들면, 0.01몰% 내지 10몰%, 0.05몰% 내지 10몰% 또는 1몰% 내지 5몰%의 함량으로 포함될 수 있다.

- [123] 상기 암모늄 양이온 착물 형성제와 상기 염기성 화합물은 상술한 물질들과 동일한 물질이 사용될 수 있으며, 상기 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성

화합물은 반응 용액의 pH가 원하는 범위가 되도록 하는 양으로 투입된다.

[124]

[125] 본 발명에 따르면, 상기 제2단계는 pH 10.5 내지 pH 11.5 하에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2단계는 pH 10.7 내지 pH 11.2 하에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 pH 범위 내로 조절하는 경우, 제2단계의 침전 반응 제어 및 미분 제어 측면에서 유리한 효과가 있다.

[126] 상기와 같은 방법을 통해, 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자; 및 상기 입자의 상부에 형성되고, 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 구조를 갖는 신규한 구조를 가지는 본 발명의 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[127]

[128] 양극 활물질

[129] 다음으로, 본 발명에 따른 양극 활물질에 대해 설명한다.

[130]

[131] 본 발명에 따른 양극 활물질은 본 발명의 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질의 소성품이다.

[132] 상기 양극 활물질은 본 발명의 양극 활물질 전구체를 리튬 원료 물질과 혼합한 후 소성하여 제조할 수 있다.

[133] 상기 리튬 원료물질로는, 예를 들면, 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 수화물(예를 들어 수산화리튬 수화물($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 등), 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬(LiNO_3) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬(LiCl) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[134] 한편, 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료물질의 혼합은 고상 혼합으로 이루어질 수 있으며, 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료물질의 혼합비는 최종적으로 제조되는 양극 활물질에서의 각 성분의 원자 분율을 만족하는 범위로 결정될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질은 전이금속:Li의 몰비가 1:0.9 내지 1:1.2, 구체적으로는 1:0.98 내지 1:1.1이 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있다. 상기 전구체 및 리튬 원료 물질이 상기 범위로 혼합될 경우, 우수한 용량 특성을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[135] 상기 소성은 600°C 내지 1000°C, 구체적으로는 700°C 내지 900°C에서 수행될 수 있으며, 소성 시간은 5 내지 30 시간, 구체적으로는 8 내지 15시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[136]

[137] 양극

[138] 다음으로, 상술한 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 양극에 대해 설명한다.

[139]

[140] 상기 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을

포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함한다.

[141] 양극 활물질에 대해서는 상술 하였으므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[142]

[143] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착하되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 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.

[144]

[145] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전재, 및 바인더를 포함할 수 있다.

[146] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 중량% 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85중량% 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[147] 상기 도전재는 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, 케첸 블랙, 채널 블랙, 펄네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 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 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[148] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌

부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 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 중량%로 포함될 수 있다.

[149]

[150] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전재, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[151] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 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, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[152]

[153] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[154]

[155] 전기 화학 소자

[156] 다음으로, 상술한 양극을 포함하는 전기 화학 소자에 대해 설명한다.

[157]

[158] 상기 전기 화학 소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차 전지일 수 있다.

[159] 상기 리튬 이차 전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[160] 또한, 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지 용기, 및 상기 전지 용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[161]

[162] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

- [163] 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 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [164]
- [165] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [166] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 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 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 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, 키시 흑연 (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.
- [167] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [168] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1중량% 내지 10중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [169] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극

활물질층의 전체 중량을 기준으로 10중량% 이하, 구체적으로는 5중량% 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 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[170]

[171] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[172]

[173] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[174]

[175] 한편, 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 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.

[176]

[177] 또한, 상기 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.

- [178] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [179] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 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. 이 중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [180]
- [181] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCl, LiI, 또는 LiB(C₂O₄)₂ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 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.
- [182]
- [183] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지

용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[184]

[185] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 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.

[186] 이에 따라, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공될 수 있다.

[187] 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.

[188] 상기 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[189] 상기 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[190] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[191]

발명의 실시를 위한 형태

[192] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[193]

[194] 실시예 및 비교예

[195] 실시예 1

[196] NiSO₄와 CoSO₄를 니켈:코발트의 몰비가 95:5의 몰비가 되도록하는 양으로 증류수에 투입하여 2.4M 농도의 제1금속 용액을 준비하였다. MnSO₄를 증류수에 투입하여 2.4M 농도의 제2금속 용액을 따로 준비하였다. 또한, 8.0M 농도의 NaOH 수용액과 5.1M 농도의 NH₄OH 수용액을 준비하였다.

- [197] 50°C로 설정된 필터 및 펌프가 구비된 배치식 반응기에 탈이온수 13L, 상기 NaOH 수용액 0.013L, 상기 NH₄OH 수용액 0.64L를 투입한 후 질소 가스를 반응기에 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.
- [198] 상기 제1금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH₄OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 900rpm 속도로 교반하여 pH 11.9 하에서 10분 동안 침전 반응시켜 니켈코발트계 복합금속 수산화물의 입자 핵을 형성하였다. 이후, 교반 속도를 순차적으로 낮추고, pH 센서 연동방식으로 NaOH를 투입하여 반응 용액의 pH를 pH 11.2 내지 pH 11.6으로 조절한 다음, 상기 제1금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH₄OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 48시간 동안 침전 반응시켜 Ni_{0.95}Co_{0.05}(OH)₂ 조성을 갖는 입자를 제조하였다.
- [199] 이후, 제1금속 용액의 투입을 중단하고, pH 센서 연동방식으로 NaOH를 투입하여 반응 용액의 pH를 pH 10.7 내지 pH 11.2로 조절한 다음, 상기 제2금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH₄OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 150rpm 속도로 교반하여 4시간 동안 침전 반응시켜, 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고 상기 Ni_{0.95}Co_{0.05}(OH)₂ 조성을 갖는 제1 영역 상부에, Mn(OH)₂ 조성을 갖는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체를 제조하였다.
- [200] 이 때, 전체 전이금속 중 Ni는 88몰%, Co는 5몰%, Mn은 7몰%이었고, 상기 제2 영역의 두께는 120nm이었으며, 상기 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D₅₀)은 10 μ m, BET 비표면적은 9.48m²/g, 탭밀도는 1.89g/cc이었다.
- [201]
- [202] 실시예 2
- [203] NiSO₄와 CoSO₄를 니켈:코발트의 몰비가 75:25의 몰비가 되도록하는 양으로 증류수에 투입하여 2.4M 농도의 제1금속 용액을 준비하여 사용한 것과 상기 제2금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH₄OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 150rpm 속도로 교반하여 10시간 동안 침전 반응시켜, 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고 Ni_{0.75}Co_{0.25}(OH)₂ 조성을 갖는 제1 영역 상부에, Mn(OH)₂ 조성을 갖는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전구체를 제조하였다. 이때, 전체 전이금속 중 Ni는 60몰%, Co는 20몰%, Mn은 20몰%이었고, 상기 제2 영역의 두께는 350nm이었으며, 상기 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D₅₀)은 10 μ m이었다.

[204]

[205] 실시예 3

[206] NiSO₄와 CoSO₄를 니켈:코발트의 몰비가 94:6의 몰비가 되도록하는 양으로 증류수에 투입하여 2.4M 농도의 제1금속 용액을 준비하였다. MnSO₄를 증류수에

투입하여 2.4M 농도의 제2금속 용액을 따로 준비하였다. 또한, 8.0M 농도의 NaOH 수용액과 5.1M 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하였다.

[207] 50°C로 설정된 필터 및 펌프가 구비된 배치식 반응기에 탈이온수 13L, 상기 NaOH 수용액 0.066L, 상기 NH_4OH 수용액 0.51L를 투입한 후 질소 가스를 반응기에 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.

[208] 상기 제1금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH_4OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 900rpm 속도로 교반하여 pH 12.2 하에서 10분 동안 침전 반응시켜 니켈코발트계 복합금속 수산화물의 입자 핵을 형성하였다. 이후, 교반 속도를 순차적으로 낮추고, pH 센서 연동방식으로 NaOH를 투입하여 반응 용액의 pH를 pH 11.4 내지 pH 11.8로 조절한 다음, 상기 제1금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH_4OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 21시간 동안 침전 반응시켜 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.06}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 입자를 제조하였다.

[209] 이후, 제1금속 용액의 투입을 중단하고, pH 센서 연동방식으로 NaOH를 투입하여 반응 용액의 pH를 pH 10.7 내지 pH 11.2로 조절한 다음, 상기 제2금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH_4OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 150rpm 속도로 교반하여 3시간 동안 침전 반응시켜, 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고 상기 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.06}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 제1 영역 상부에, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[210] 이 때, 전체 전이금속 중 Ni는 83몰%, Co는 5몰%, Mn은 12몰%이었고, 상기 제2 영역의 두께는 100nm이었으며, 상기 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D_{50})은 $4.8\mu\text{m}$, BET 비표면적은 $2.50\text{m}^2/\text{g}$, 탭밀도는 1.64g/cc 이었다.

[211]

[212] **비교예 1**

[213] NiSO_4 , CoSO_4 및 MnSO_4 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 88:5:7이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2.4M 농도의 금속 용액을 준비하였다. 또한, 8.0M 농도의 NaOH 수용액과 5.1M 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하였다.

[214] 50°C로 설정된 필터 및 펌프가 구비된 배치식 반응기에 탈이온수 13L, 상기 NaOH 수용액 0.013L, 상기 NH_4OH 수용액 0.64L를 투입한 후 질소 가스를 반응기에 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.

[215] 상기 금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH_4OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 900rpm 속도로 교반하여 pH 11.9 하에서 10분 동안 침전 반응시켜 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자 핵을 형성하였다. 이후, 교반 속도를 순차적으로 낮추고, pH 센서 연동방식으로 NaOH를 투입하여 반응 용액의 pH를 pH 11.2 내지 pH 11.6으로 조절한 다음,

상기 금속 용액을 3.8L/hr의 속도로, 상기 NaOH 수용액을 2.3L/hr, NH_4OH 수용액을 0.54L/hr의 속도로 각각 투입하면서 48시간 동안 침전 반응시켜 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 조성(양극 활물질 전구체 전체적으로 균일한 조성)을 갖는 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[216] 이때, 전체 전이금속 중 Ni는 88몰%, Co는 5몰%, Mn은 7몰% 이었고, 상기 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D_{50})은 $10\mu\text{m}$, BET 비표면적은 $5.17\text{m}^2/\text{g}$, 탭밀도는 1.98g/cc 이었다.

[217]

[218] 실험예

[219] 실험예 1: 전구체 분석

[220] <SEM/EDS 분석>

[221] 실시예 1에서 상기 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 입자의 SEM 이미지를 측정하여 도 2(a)에 나타내었고, 상기 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 제2 영역이 형성된 양극 활물질 전구체의 SEM 이미지를 도 2(b)에 나타내었다.

[222] 그리고, 실시예 1 내지 3의 양극 활물질 전구체의 내부 및 표면의 금속 원소 분포를 확인하기 위해 SEM/EDS 분석을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[223] [표1]

atomic%	실시예 1		실시예 2		비교예 1	
	내부	표면	내부	표면	내부	표면
Ni	94.6	1.1	74.8	0.4	87.9	87.7
Co	5.4	0.3	25.2	0.1	5.1	5.2
Mn	0	98.6	0	99.5	7.0	7.1
Total	100	100	100	100	100	100

[224] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체는 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 입자(제1 영역) 상에 형성된 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[225] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체인 실시예 1 및 2의 전구체는 입자 표면에만 Mn이 분포하는 반면, 비교예 1의 전구체는 입자 내부에도 표면의 조성과 유사하게 Mn을 포함하는 것을 알 수 있다.

[226]

[227] <XRD 분석>

[228] 상기 실시예 1, 3 및 비교예 1에서 제조한 양극 활물질 전구체 입자의 결정립 크기를 하기 방법을 통해 측정하였다.

[229] 구체적으로, X선 회절 분석기(Rikaku社)를 이용하여 전구체의 XRD 패턴을 측정하였다. 측정된 XRD 패턴으로부터 각 결정면 별로 피크의 반가폭을 측정한

후, 타원형 모델링(ellipsoid modelling)을 통하여 전구체의 (100)면에서의 결정립 크기($C_{(100)}$) 및 (001)면에서의 결정립 크기($C_{(001)}$)를 Scherrer 식을 이용하여 계산하였고, $C_{(100)}$, $C_{(001)}$, $C_{(100)}/C_{(001)}$ 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[230] [표2]

	실시예 1	실시예 3	비교예1
$C_{(100)}$ (nm)	40.6	40.7	28.5
$C_{(001)}$ (nm)	11.7	12.6	11.5
$C_{(100)}/C_{(001)}$	3.48	3.23	2.48

[231] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 3에서 제조한 양극 활물질 전구체는, 비교예 1에서 제조한 양극 활물질 전구체에 비해 (100) 결정면의 성장이 많이 된 것을 확인할 수 있었다.

[232]

[233] **실험예 2: 전지 성능 평가**

[234] 실시예 1의 양극 활물질 전구체와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 Li:전이금속의 몰비가 1.05:1이 되도록 혼합하고, 산소 분위기 하에서 805°C로 13시간 동안 소성하여, 실시예 1의 양극 활물질 전구체로부터 양극 활물질을 제조하였다.

[235] 소성 온도가 765°C인 것을 제외하고는 상술한 방법과 동일한 방법으로, 비교예 1의 양극 활물질 전구체로부터 양극 활물질을 제조하였다.

[236] 상술한 바에 따라, 제조한 각각의 양극 활물질, 도전재(카본블랙) 및 바인더(PVdF)를 97.5:1:1.5의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 공극률(porosity)이 24%가 되도록 압연하여 각각의 양극을 제조하였다.

[237] 제조된 각각의 양극으로 2032 규격의 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하여 각각의 리튬 이차전지의 성능을 평가하였다. 이때, 음극으로는 리튬 메탈 디스크(Li metal disk)를 사용하였으며, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이 때, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트:에틸메틸카보네이트:디에틸카보네이트를 3:3:4의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M의 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 사용하였다.

[238] 제조한 리튬 이차전지 각각에 대하여 25°C에서 0.1C 정전류로 4.25V까지 CC/CV 모드 충전을 실시한 후(CV 0.05C), 3V가 될 때까지 CC 모드 방전을 실시하여, 최초 충전 용량 및 방전 용량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[239] [표3]

	충전 용량(mAh/g)	방전 용량(mAh/g)
실시예 1	234	214
비교예 1	230	211

[240] 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체로부터 제조된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 충전 용량 및 방전 용량이 모두 개선된 것을 확인할 수 있다.

[241]

[242] [부호의 설명]

[243] 10: 제1영역

[244] 20: 제2영역

청구범위

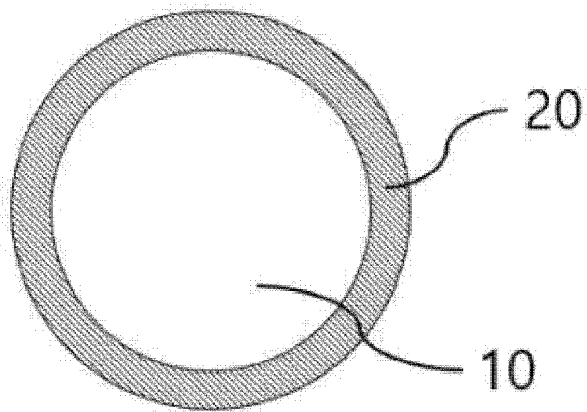
- [청구항 1] 양극 활물질 전구체의 입자의 중심부에 형성되고, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 제1 영역; 및
상기 제1 영역의 상부에 형성되고, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 조성을 갖는 제2 영역을 포함하는 양극 활물질 전구체:
[화학식 1]
 $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c](\text{OH})_2$
[화학식 2]
 $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c]\text{O}\cdot\text{OH}$
상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
상기 M^1 은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 0.5$, $a+b+c=1$ 이며,
[화학식 3]
 $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e](\text{OH})_2$
[화학식 4]
 $[\text{Mn}_d\text{M}^2_e]\text{O}\cdot\text{OH}$
상기 화학식 3 및 화학식 4에서,
상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.5 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.5$, $d+e=1$ 이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1 및 화학식 2에서, $0.6 \leq a < 1$, $0 < b < 0.4$, $0 \leq c < 0.4$ 이고,
상기 화학식 3 및 화학식 4에서, $0.8 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.2$ 인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1 및 화학식 2에서, $0.75 \leq a < 1$, $0 < b < 0.25$, $0 \leq c < 0.25$ 이고,
상기 화학식 3 및 화학식 4에서, $0.9 < d \leq 1$, $0 \leq e < 0.1$ 인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는 전체 전이금속 중 Ni를 60몰% 내지 98몰%, Co를 1몰% 내지 20몰%, Mn을 1몰% 내지 20몰%로 포함하는 양극 활물질 전구체.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 영역의 두께가 30nm 내지 500nm인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,

- 상기 양극 활물질 전구체는 BET 비표면적이 $2\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$ 인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는 탭밀도가 $1.0\text{g}/\text{cc}$ 내지 $3.0\text{g}/\text{cc}$ 인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는 하기 식 1을 만족하는 양극 활물질 전구체:
[식 1]
$$3.0 \leq C_{(100)}/C_{(001)} \leq 5.0$$

상기 식 1에서, $C_{(100)}$ 은 (100)면에서의 결정립 크기이고, $C_{(001)}$ 은 (001)면에서의 결정립 크기이다.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는 (100)면에서의 결정립 크기가 35nm 이상 100nm 이하인 양극 활물질 전구체.
- [청구항 11] 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 형성하는 제1단계; 및
상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 포함하는 용액에 망간을 함유하는 제2금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여 침전 반응을 통해, 상기 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 상부에 망간계 금속 수산화물 또는 옥시수산화물을 형성하는 제2단계;를 포함하는 제1항에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 제1단계는 니켈 및 코발트를 함유하는 제1금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합하여, pH 11.5 내지 pH 12.5 하에서 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자 핵을 형성한 후, pH 11.0 내지 pH 12.0 하에서 침전 반응을 통해 니켈코발트계 복합금속 수산화물 또는 옥시수산화물 입자를 성장시키는 것인 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 제2단계는 pH 10.5 내지 pH 11.5 하에서 수행되는 것인 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 14] 청구항 11에 있어서,
상기 제1금속 용액이 M^1 금속을 더 함유하고,
상기 M^1 금속은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 양극 활물질 전구체의 제조 방법.

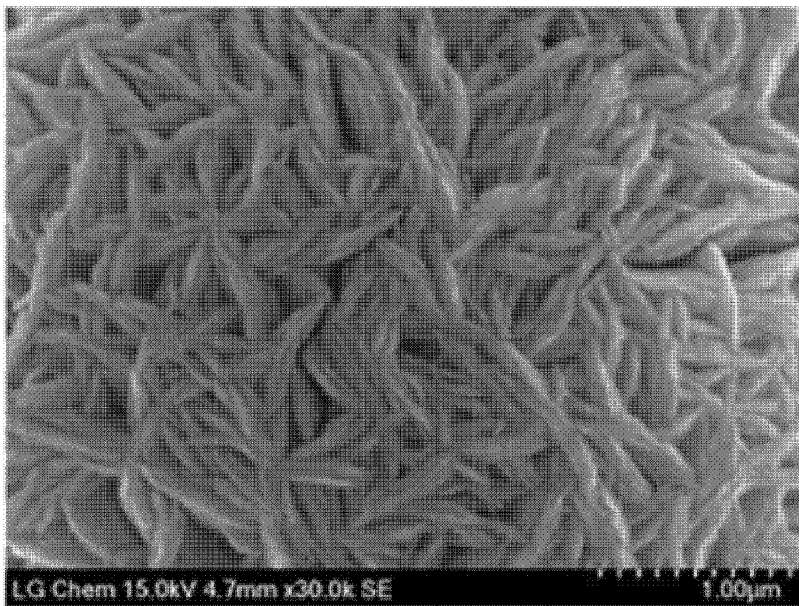
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서,
상기 제2금속 용액이 M^2 금속을 더 함유하고,
상기 M^2 금속은 B, Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 16] 청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질의 소성품인 양극 활물질.

[도1]

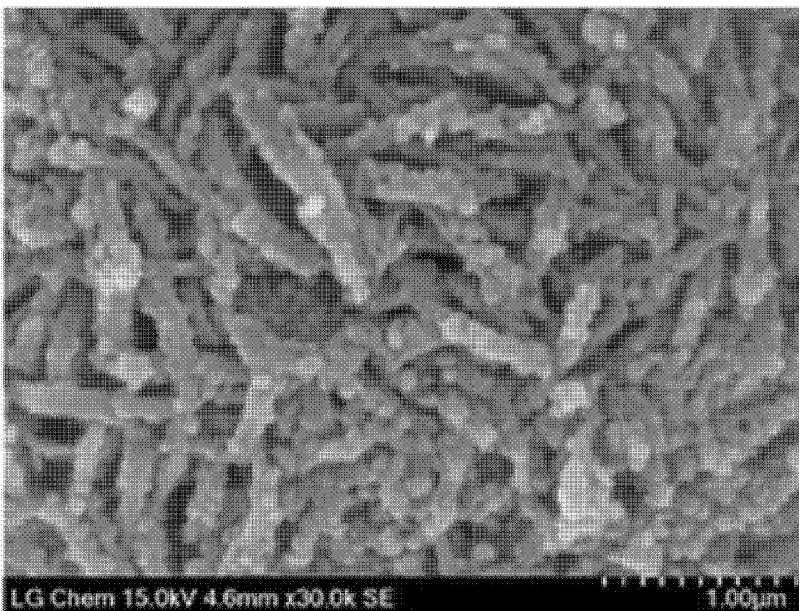


[도2]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 53/00(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 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01);
H01M 4/485(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: 양극 활물질(positive electrode active material), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 침전
반응(precipitation), 망간(manganese)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102456877 B (BYD CO., LTD.) 30 April 2014 (2014-04-30) See claims 1 and 2; and paragraphs [0030], [0038], [0042] and [0060]-[0068].	1-11,13,16
Y		12,14-15
Y	KR 10-2017-0103699 A (LG CHEM, LTD.) 13 September 2017 (2017-09-13) See claim 16; and paragraphs [0055]-[0058] and [0186]-[0197].	12,14-15
A	KR 10-2012-0009779 A (ECOPRO CO., LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02) See entire document.	1-16
A	KR 10-1905362 B1 (CHUNG ANG UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 05 October 2018 (2018-10-05) See entire document.	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

08 December 2021

Date of mailing of the international search report

08 December 2021

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

International application No.

PCT/KR2021/009609

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0052184 A (ILJIN MATERIALS CO., LTD.) 16 May 2019 (2019-05-16) See entire document.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009609

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102456877	B	30 April 2014	CN	102456877	A	16 May 2012
KR	10-2017-0103699	A	13 September 2017	CN	108028369	A	11 May 2018
				CN	108028369	B	17 November 2020
				EP	3425703	A1	09 January 2019
				EP	3425703	B1	11 September 2019
				JP	2018-531500	A	25 October 2018
				JP	6723545	B2	15 July 2020
				KR	10-1949249	B1	19 February 2019
				US	10535873	B2	14 January 2020
				US	2018-0212237	A1	26 July 2018
KR	10-2012-0009779	A	02 February 2012	KR	10-1313575	B1	02 October 2013
				WO	2012-011760	A2	26 January 2012
				WO	2012-011760	A3	31 May 2012
KR	10-1905362	B1	05 October 2018	WO	2019-203432	A1	24 October 2019
KR	10-2019-0052184	A	16 May 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(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: 양극 활물질(positive electrode active material), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 침전반응(precipitation), 망간(manganese)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 102456877 B (BYD CO., LTD.) 2014.04.30 청구항 1, 2; 단락 [0030], [0038], [0042], [0060]-[0068]	1-11,13,16
Y		12,14-15
Y	KR 10-2017-0103699 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.13 청구항 16; 단락 [0055]-[0058], [0186]-[0197]	12,14-15
A	KR 10-2012-0009779 A (주식회사 에코프로) 2012.02.02 전문	1-16
A	KR 10-1905362 B1 (중앙대학교 산학협력단) 2018.10.05 전문	1-16
A	KR 10-2019-0052184 A (일진머티리얼즈 주식회사) 2019.05.16 전문	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 2021년12월08일(08.12.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년12월08일(08.12.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 102456877 B	2014/04/30	CN 102456877 A	2012/05/16
KR 10-2017-0103699 A	2017/09/13	CN 108028369 A	2018/05/11
		CN 108028369 B	2020/11/17
		EP 3425703 A1	2019/01/09
		EP 3425703 B1	2019/09/11
		JP 2018-531500 A	2018/10/25
		JP 6723545 B2	2020/07/15
		KR 10-1949249 B1	2019/02/19
		US 10535873 B2	2020/01/14
		US 2018-0212237 A1	2018/07/26
KR 10-2012-0009779 A	2012/02/02	KR 10-1313575 B1	2013/10/02
		WO 2012-011760 A2	2012/01/26
		WO 2012-011760 A3	2012/05/31
KR 10-1905362 B1	2018/10/05	WO 2019-203432 A1	2019/10/24
KR 10-2019-0052184 A	2019/05/16	없음	