(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 1 월 4 일 (04.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/005553 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/009069

(22) 국제출원일: 2023 년 6 월 28 일 (28.06.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0080870 2022 년 6 월 30 일 (30.06.2022) KR

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

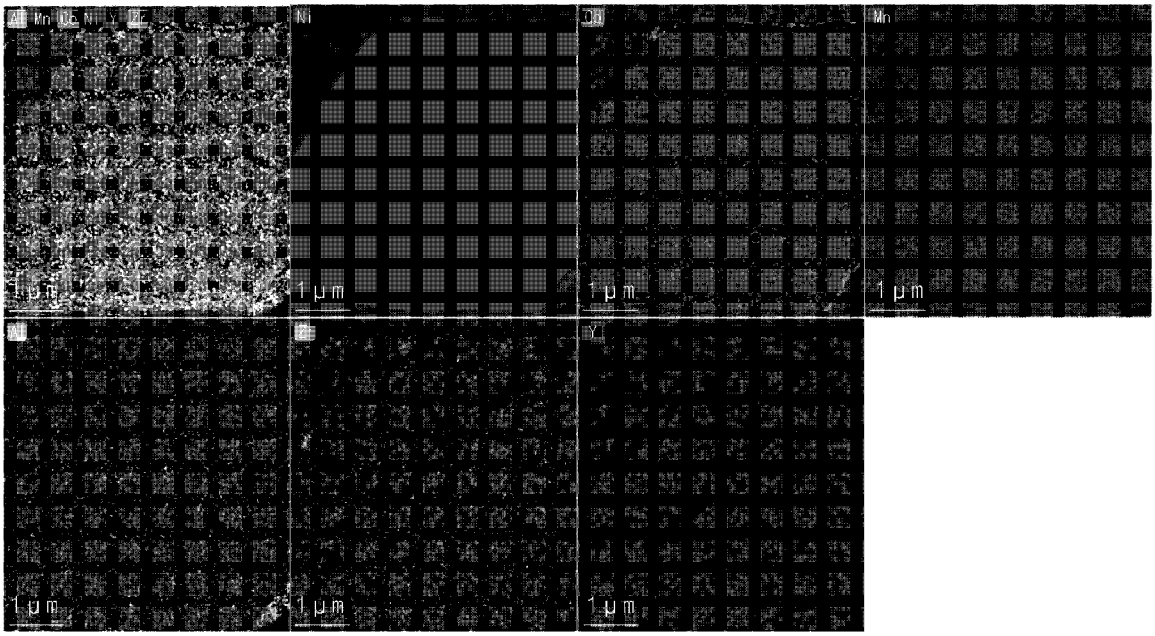
(72) 발명자: 정진후 (**JEONG, Jin Hoo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정명기 (**JEONG, Myung Gi**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 주진욱 (**JU, Jin Wook**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 우상원 (**WOO, Sang Won**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황주경 (**HWANG, Joo Kyoung**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정진희 (**JUNG, Jin Hee**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 구예현 (**GU, Ye Hyeon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 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,

(54) **Title:** CATHODE ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND CATHODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY, WHICH COMPRISE SAME

(54) **발명의 명칭:** 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to a cathode active material in a discrete particle form, and to: a cathode active material comprising a lithium composite transition metal oxide in a discrete particle form, the lithium composite transition metal oxide comprising Al, Y and Zr; a preparation method therefor; and a cathode and a lithium secondary battery, which comprise same.

(57) **요약서:** 본 발명은 단입자 형태의 양극 활물질에 관한 발명으로, 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Al, Y 및 Zr 를 포함하는 것인 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

WO 2024/005553 A1

[다음 쪽 계속]

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))

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2022년 06월 30일자 한국특허출원 제10-2022-0080870호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원이 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 최근 2차 입자 형태 양극재 자체의 구조 및 열 안정성 문제를 해결하기 위하여, 단입자 형태의 양극재 개발이 가속화되고 있다. 구체적으로, 2차 입자 형태의 양극재는 이를 리튬 이차전지에 적용했을 때 기체가 많이 발생되어, 전지의 부피가 팽창하는 문제가 있고, 고용량을 위해 양극재 내 니켈의 함량을 증가시키는 경우 화재 위험성도 높아지는 문제가 있으며, 이에 따라, 단입자 형태의 양극재 개발에 대한 수요가 높아지고 있다. 그러나, 단입자 형태의 양극재는 비표면적이 낮아 저항 특성이 좋지 않은 문제가 있다.

[7] 따라서, 안정성이 우수하면서도 전지에 적용 시 전지의 초기 효율, 저항 특성 등을 개선할 수 있는 단입자 형태의 양극재에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위한 발명으로, 구조 안정성이 우수하면서도 전지에 적용 시 전지의 초기 효율, 저항 특성 등을 개선할 수 있는 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 제조하기 위한 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하여, 초기 효율, 저항 특성 등이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질, 양극 활물질 제조방법, 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[14]

[15] (1) 본 발명은 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Al, Y 및 Zr를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[16] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛인 것인 양극 활물질을 제공한다.

[17] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 Al은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 3,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[18] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 Y는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 100ppm 내지 2,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[19] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 Zr은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 5,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[20] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 금속의 총 몰수에 대하여 니켈을 60몰% 이상 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[21] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[22] [화학식 1]

[23] $Li_x[Ni_aCo_bMn_cAl_dY_eZr_fM1_g]O_{2-y}A_y$

[24] 상기 화학식 1에 있어서,

[25] M1은 B, Ti, W, Nb, Sr, Mo, Mg, P, V, Ta, Ga 및 Ca 중에서 선택되는 1종 이상이고,

[26] A는 F, Cl, Br, I 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이며,

[27] $0.9\leq x\leq 1.2$, $0.6\leq a<1$, $0\leq b\leq 0.4$, $0\leq c\leq 0.4$, $0<d\leq 0.01$, $0<e\leq 0.0006$, $0<f\leq 0.005$, $0\leq g\leq 0.2$, $a+b+c+d+e+f+g=1$, $0\leq y\leq 0.2$이다.

[28] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 형성된 Co를 포함하는 코팅부를 더 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[29] (9) 본 발명은 상기 (8)에 있어서, 상기 코팅부는 Al, Zr 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[30] (10) 본 발명은 (A) 복합 전이금속 수산화물, 복합 전이금속 옥시수산화물 또는 이들의 조합인 양극 활물질 전구체, 제1 리튬 함유 원료 물질, 알루미늄 함유 원료 물질, 이트륨 함유 원료 물질 및 지르코늄 함유 원료 물질을 혼합하여 혼합물

을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성하여 1차 소성품을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 1차 소성품에 선택적으로 제2 리튬 함유 원료 물질을 혼합한 후, 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하여 2차 소성품을 제조하는 단계;를 포함하는 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[31] (11) 본 발명은 상기 (10)에 있어서, 상기 (C) 단계 이전에, (B') 상기 1차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[32] (12) 본 발명은 상기 (10) 또는 (11)에 있어서, (C') 상기 2차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[33] (13) 본 발명은 상기 (10) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, (D) 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합한 후, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[34] (14) 본 발명은 상기 (13)에 있어서, 상기 (D) 단계에서 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합할 때, 알루미늄 함유 코팅 재료, 지르코늄 함유 코팅 재료 또는 이들의 조합을 더 혼합하는 것인 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[35] (15) 본 발명은 상기 (13) 또는 (14)에 있어서, 상기 코발트 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.01 내지 0.03이 되도록 하는 양으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[36] (16) 본 발명은 상기 (14)에 있어서, 상기 알루미늄 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품 100중량부에 대하여 0.03중량부 내지 0.10중량부의 양으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[37] (17) 본 발명은 상기 (13) 내지 (16) 중 어느 하나에 있어서, 상기 열처리는 산소 분위기 하에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[38] (18) 본 발명은 상기 (13) 내지 (17) 중 어느 하나에 있어서, 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 하에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[39] (19) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[40] (20) 본 발명은 상기 (19)에 따른 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[41]

발명의 효과

[42] 본 발명의 양극 활물질은 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Al, Y 및 Zr를 포함하여, 리튬 이차전지의 초기 효율, 저항 특성, 용량 특성, 수명 특성 등을 개선할 수 있다.

[43] 또한, 본 발명의 양극 활물질 제조방법에 따르면 상술한 양극 활물질을 효과적으로 제조할 수 있다.

[44]

도면의 간단한 설명

[45] 도 1은 실시예 1의 양극 활물질의 TEM EDX-Mapping 데이터이다.

[46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[48] 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.

[49]

[50] 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.

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

[52] 본 명세서에서, '단입자 형태의 양극 활물질'은 종래의 방법으로 제조된 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 구형의 2차 입자 형태의 양극 활물질과 대비되는 개념으로, 10개 이하의 1차 입자로 이루어진 양극 활물질을 의미한다. 구체적으로는 본 발명에서 단입자 형태의 양극 활물질은 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다.

[53] '1차 입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질을 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 구조체를 의미한다.

[54] 본 명세서에서, 용어 '평균 입경(D_{50})'은 입경에 따른 체적 누적 분포의 50 % 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 평균 입경은 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac社의 S3500)에 도입하여 입자들이 레이저 빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출하고, 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 체적 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D_{50}을 측정할 수 있다.

[55]

[56] <u>양극 활물질</u>

[57] 본 발명은 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Al, Y 및 Zr를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 층상 구조를 가지는 것일 수 있다.

[58] 본 발명자들은 양극 활물질이 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물이 도펀트로 Al, Y 및 Zr를 포함하는 경우, 양극 활물질의 구조 안정성이 증가하고, 양이온 혼합(cation mixing)이 감소하며, 그레인(grain) 사이즈가 500nm 내지 4㎛ 정도로 커서, 리튬 이차전지의 초기 효율, 저항 특성, 용량 특성, 수명 특성 등을 개선할 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 평균 입경이 작은 단입자 형태의 양극 활물질의 구조적 안정성을 위해 도펀트로 Zr, Al을 포함시켰으며, Al이 도펀트로 포함되는 경우 그레인 사이즈가 커지지 못하는 문제가 있는데, 이를 해결하기 위해 Y를 동시에 포함시켜 본 발명을 완성하였다.

[59] 본 발명에 따르면, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물은 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛, 구체적으로 2.5㎛, 3.0㎛ 이상, 4.5㎛, 5.5㎛ 이하일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위 내인 경우, 전기 화학적 성능이 최적화될 수 있다. 한편, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 미만인 경우에는 전지의 수명 특성이 저하되고, 가스 발생량이 증가되는 문제가 있으며, 5.5㎛ 초과인 경우에는 전지의 용량 특성 및 저항 특성이 저하되는 문제가 있다.

[60]

[61] 본 발명에 따르면, 상기 Al은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 3,000ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, 양극 활물질 내부 결정 구조가 안정화되어, 전지의 용량 특성 및 저항 특성이 개선될 수 있다.

[62]

[63] 본 발명에 따르면, 상기 Y는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 100ppm 내지 2,000ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, 입자 하나에 포함되는 그레인 사이즈가 500nm 내지 4㎛ 정도를 만족하여, 전지의 용량 특성 및 수명 특성이 개선될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명에 따르면, 상기 Zr은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 5,000ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, Zr이 리튬층에 안정적으로 도핑되어, 리튬의 삽입 및 탈리 시 구조 안정성이 개선되므로, 전지의 수명 특성 및 저항 특성이 개선될 수 있다.

[66]

[67] 본 발명에 따르면, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 금속의 총 몰수에 대하여 니켈을 60몰% 이상, 구체적으로, 80몰% 이상, 더욱 구체적으로 85몰% 이상 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하이-니

켈(High Ni)계 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다. 이 경우, 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[68] 본 발명에 따르면, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 층상 구조를 가진다.

[69] [화학식 1]

[70] $Li_x[Ni_aCo_bMn_cAl_dY_eZr_fM1_g]O_{2-y}A_y$

[71] 상기 화학식 1에 있어서,

[72] M1은 B, Ti, W, Nb, Sr, Mo, Mg, P, V, Ta, Ga 및 Ca 중에서 선택되는 1종 이상이고,

[73] A는 F, Cl, Br, I 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이며,

[74] $0.9\leq x\leq 1.2$, $0.6\leq a<1$, $0\leq b\leq 0.4$, $0\leq c\leq 0.4$, $0<d\leq 0.01$, $0<e\leq 0.0006$, $0<f\leq 0.005$, $0\leq g\leq 0.2$, $a+b+c+d+e+f+g=1$, $0\leq y\leq 0.2$이다.

[75] 상기 a는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 니켈의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0.6\leq a<1$, $0.8\leq a\leq 0.98$, 또는 $0.85\leq a\leq 0.95$일 수 있다.

[76] 상기 b는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 코발트의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0\leq b\leq 0.4$, $0.01\leq b\leq 0.2$ 또는 $0.01\leq b\leq 0.15$일 수 있다.

[77] 상기 c는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 망간의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0\leq c\leq 0.4$, $0.01\leq c\leq 0.2$ 또는 $0.01\leq c\leq 0.15$일 수 있다.

[78] 상기 d는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 알루미늄의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0<d\leq 0.01$, $0.002\leq d\leq 0.008$ 또는 $0.003\leq d\leq 0.006$일 수 있다.

[79] 상기 e는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 이트륨의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0<e\leq 0.0006$, $0.0001\leq e\leq 0.0005$ 또는 $0.0002\leq e\leq 0.0003$일 수 있다.

[80] 상기 f는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 지르코늄의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0<f\leq 0.005$, $0.001\leq f\leq 0.003$ 또는 $0.001\leq f\leq 0.002$일 수 있다.

[81] 상기 g는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 내 금속 원소 중 M1 원소의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0\leq g\leq 0.2$, $0\leq g\leq 0.1$ 또는 $0\leq g\leq 0.05$일 수 있다.

[82]

[83] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 형성된 Co를 포함하는 코팅부를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 코팅부는 Al, Zr 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질이 상기 코팅부를 더 포함하는 경우, 잔류 리튬 부산물의 양이 줄어들 수 있고, 구조 안정성이 증가하여 전지의 수명 특성, 저항 특성이 개선될 수 있으며, 가스 발생량도 감소할 수 있다. 이 때, 상기 코팅부는 얇은 막 형태를 가질 수 있고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 상의 전체에 형성될 수도 있고, 국부적으로 형성될 수도 있다.

[84]

[85] 상기 코팅부에 존재하는 Co는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수에 대하여 0.5mol% 내지 3mol%의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, 잔류 리튬 부산물이 더 저감될 수 있으며, 수명 및 저항 특성이 보다 더 개선될 수 있다.

[86] 상기 코팅부에 존재하는 Al은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 총 중량에 대하여 300ppm 내지 10,000ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, 구조 안정성이 보다 높아져서, 수명 특성, 저항 특성 등이 보다 더 개선될 수 있다.

[87]

[88] **양극 활물질 제조방법**

[89] 본 발명은 상술한 양극 활물질의 제조방법을 제공한다. 즉, 본 발명에 따른 양극 활물질은 아래의 양극 활물질의 제조방법에 의해 제조된다.

[90] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 (A) 복합 전이금속 수산화물, 복합 전이금속 옥시수산화물 또는 이들의 조합인 양극 활물질 전구체, 제1 리튬 함유 원료 물질, 알루미늄 함유 원료 물질, 이트륨 함유 원료 물질 및 지르코늄 함유 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성하여 1차 소성품을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 1차 소성품에 선택적으로 제2 리튬 함유 원료 물질을 혼합한 후, 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하여 2차 소성품을 제조하는 단계;를 포함한다.

[91]

[92] 상기 알루미늄 함유 원료 물질은 $Al(OH)_3$, Al_2O_3, $AlCl_3$, $Al(NO)_3$, $AlSO_4$ 및 Al_2S_3 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 $Al(OH)_3$, Al_2O_3 및 $Al(NO)_3$ 중에서 선택되는 1종 이상, 더욱 구체적으로는 $Al(OH)_3$일 수 있다. 상기 알루미늄 함유 원료 물질은 상기 양극 활물질 전구체 총 중량에 대하여 500ppm 내지 3,000ppm의 함량으로 첨가될 수 있다.

[93] 상기 이트륨 함유 원료 물질은 YCl_3, Y_2O_3, $Y(NO_3)_3$, $Y(OH)_3$, YSZ, $Y_2(SO4)_3$ 및 Y_2S_3 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 Y_2O_3 및 $Y(OH)_3$ 중에서 선택되는 1종 이상, 더욱 구체적으로는 Y_2O_3일 수 있다. 상기 이트륨 함유 원료 물질은 상기 양극 활물질 전구체 총 중량에 대하여 100ppm 내지 2000ppm의 함량으로 첨가될 수 있다.

[94] 상기 지르코늄 함유 원료 물질은 $Zr(OH)_4$, ZrO_2, $Zr(NO_3)_4$, $ZrCl_4$, ZrS_2, $Zr(SO_4)_2$ 및 $C_8H_{12}O_8Zr$ 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 $Zr(OH)_4$ 및 ZrO_2 중에서 선택되는 1종 이상, 더욱 구체적으로는 ZrO_2일 수 있다. 상기 지르코늄 함유 원료 물질은 상기 양극 활물질 전구체 총 중량에 대하여 500ppm 내지 5000ppm의 함량으로 첨가될 수 있다.

[95]

[96] 상기 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성하면, 상기 양극 활물질 전구체의 1차 입자들이 응집되면서 단입자 형태의 1차 소성품이 제조된다.

[97] 1차 소성 온도가 상기 범위 내인 경우, 상기 양극 활물질 전구체의 1차 입자들이 응집되면서 구조적으로 안정한 단입자 형태의 1차 소성품이 형성되며, 1차 소성 온도가 820℃ 미만인 경우, 1차 입자들이 충분히 응집되지 않는 문제가, 950℃ 초과인 경우, 구조적으로 불안정하고, 결정화도가 낮은 소성품이 제조되는 문제가 있다.

[98] 본 발명에 따르면, 상기 1차 소성은 리튬 전이금속 산화물이 암염(rock salt) 구조로 퇴화되는 것을 방지하기 위한 측면에서, 산소 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있다.

[99] 본 발명에 따르면, 상기 1차 소성은 1차 입자들을 응집시키고, 1차 소성품의 결정성을 향상시키기 위한 측면에서, 3시간 내지 12시간, 구체적으로 6시간 내지 12시간, 더욱 구체적으로 9시간 내지 12시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[100]

[101] 상기 1차 소성품을 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하면, 1차 소성품에 리튬이 삽입되면서 2차 소성품이 제조된다. 이 때, 상기 2차 소성품은 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물이다.

[102] 2차 소성 온도가 상기 범위 내인 경우, 1차 소성 시 높은 온도로 인해 1차 소성품의 표면에 형성될 수 있는 암염 구조에 리튬이 삽입되면서 층상형 구조로 회복되고, 리튬 부산물이 줄어드는 이점이 있다. 한편, 2차 소성 온도가 700℃ 미만인 경우에는 온도가 낮아 리튬 삽입 속도가 느린 문제가, 850℃ 초과인 경우에는 온도가 높아 1차 소성품 표면이 암염 구조로 퇴화되고, 리튬 부산물이 잔존하는 문제가 있다.

[103] 본 발명에 따르면, 상기 2차 소성은 리튬 전이금속 산화물이 암염(rock salt) 구조로 퇴화되는 것을 방지하기 위한 측면에서, 산소 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있다.

[104] 본 발명에 따르면, 상기 2차 소성은 양극 활물질 내부 결정 구조의 결정화도를 높이기 위한 측면에서, 3시간 내지 12시간, 구체적으로 6시간 내지 12시간, 더욱 구체적으로 9시간 내지 12시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[105]

[106] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 상기 (C) 단계 이전에, (B') 상기 1차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 (B') 단계는 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛가 되도록 분쇄하는 것일 수 있다.

[107] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 (C') 상기 2차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 (C') 단계는 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛가 되도록 분쇄하는 것일 수 있다.

[108] 상기 (B') 단계와 (C') 단계의 분쇄는 핀밀(Pinmill), ACM, 제트밀(Jetmill) 등을 이용하여 수행할 수 있다. 한편, 핀밀은 18,000rpm 조건에서, ACM은 Hosokawa 社의 기기를 이용하여 분급 6,000rpm, 본쇄 12,000rpm 조건에서, 제트밀은 ZM

solution社의 기기를 이용하여 분쇄압 6bar, 분급 3,500rpm 조건에서 수행할 수 있다.

[109]

[110] 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 함유 원료 물질을 두 번에 나누어 투입하는 공정에 의해 제조되거나, 한번에 투입하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 즉, 리튬 함유 원료 물질이 1차 소성 전에 모두 투입될 수도 있고, 1차 소성 전과 2차 소성 전에 각각 나누어 투입될 수도 있다.

[111] 상기 리튬 함유 원료 물질을 두 번에 나누어 투입하는 경우, 본 발명에 따른 양극 활물질은 예를 들어, 상기 (A) 단계에서 제조한 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛가 되도록 분쇄한 후, 분쇄된 1차 소성품에 제2 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛가 되도록 분쇄하여 제조할 수 있다. 이 때, 상기 (A) 단계에서 제1 리튬 함유 원료 물질은 양극 활물질 전구체에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(M)와 제1 리튬 함유 원료 물질에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비(M:Li)가 1:0.95 내지 1:1.02가 되도록 혼합될 수 있으며, 상기 (C) 단계에서 제2 리튬 함유 원료 물질은 상기 (A) 단계의 양극 활물질 전구체에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(M)와 제2 리튬 함유 원료 물질에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비(M:Li)가 1:0.01 내지 1:1.10이 되도록 혼합될 수 있다.

[112] 상기 리튬 함유 원료 물질을 한번에 투입하는 경우, 본 발명에 따른 양극 활물질은 예를 들어, 상기 (A) 단계에서 제조한 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성한 후, 바로 700℃ 내지 850℃까지 하온하고(상온까지 하온하지 않음), 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛가 되도록 분쇄하여 제조할 수 있다. 이 때, 상기 (A) 단계에서 제1 리튬 함유 원료 물질은 양극 활물질 전구체에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(M)와 제1 리튬 함유 원료 물질에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비(M:Li)가 1:1.00 내지 1:1.10이 되도록 혼합될 수 있다. 그리고, 상기 1차 소성 온도는 상기 2차 소성 온도보다 높을 수 있다.

[113]

[114] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 (D) 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합한 후, 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 2차 소성품(단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물) 상에 Co를 포함하는 코팅부가 형성된다.

[115] 본 발명에 따르면, 상기 (D) 단계에서 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합할 때, 알루미늄 함유 코팅 재료, 지르코늄 함유 코팅 재료 또는 이들의 조합을 더 혼합할 수 있다. 이 경우, 상기 코팅부는 Co 이외에, Al, Zr 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[116] 본 발명에 따르면, 상기 코발트 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.01 내지 0.03이 되도록 하는 양으로 혼합되는 것일 수 있다. 이 경우, 수세 공정을 포함하지 않는 양극 활물질 제조 공정에서 리튬 부산물을 제어할 수 있다는 이점이 있다.

[117] 상기 코발트 함유 코팅 재료는 $Co(OH)_2$, Co_3O_4, CoO, $(CH_3CO_2)_2Co$, $CoCl_2$ 및 $CoSO4{\cdot}xH_2O$ 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 $Co(OH)_2$일 수 있다.

[118] 본 발명에 따르면, 상기 알루미늄 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품 100중량부에 대하여 0.03중량부 내지 0.10중량부의 양으로 혼합되는 것일 수 있다. 이 경우, 구조 안정성 확보를 통해 수명, 저항 및 가스 발생량을 개선시킬 수 있다.

[119] 상기 알루미늄 함유 코팅 재료는 $Al(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3{\cdot}xH_2O$, Al_2O_3, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, $AlCl_3$ 및 $C_2H_5O_4Al$ 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 $Al(OH)_3$일 수 있다.

[120] 상기 지르코늄 함유 코팅 재료는 $Zr(OH)_4$, ZrO_2, $Zr(NO_3)_4$, $ZrCl_4$, ZrS_2, $Zr(SO_4)_2$ 및 $C_8H_{12}O_8Zr$ 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[121]

[122] 본 발명에 따르면, 상기 열처리는 리튬 전이금속 산화물이 암염(rock salt) 구조로 퇴화하는 것을 방지하기 위하여, 산소 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있다.

[123]

[124] 본 발명에 따르면, 상기 열처리는 코팅부가 적절한 두께로 형성되도록 하기 위해, 600℃ 내지 800℃, 구체적으로 650℃ 내지 780℃, 더욱 구체적으로 680℃ 내지 720℃의 온도 하에서 수행하는 것일 수 있다.

[125]

[126] 본 발명에 따르면, 상기 열처리는 코팅부의 결정화도를 높이기 위하여, 1시간 내지 10시간, 구체적으로 2시간 내지 8시간, 더욱 구체적으로 3시간 내지 6시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[127]

[128] 양극

[129] 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[130] 상기 양극은 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있고, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

[131] 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 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티

탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 ㎛ 내지 500 ㎛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.

[132] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전재, 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 중량% 내지 99 중량%, 보다 구체적으로는 85 중량% 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[133] 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, 퍼네이스 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 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[134] 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), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 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 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[135] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극은, 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 제조하거나, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수 있다.

[136] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸셀폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, 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.

[137]

[138] <u>리튬 이차전지</u>

[139] 본 발명은 상기 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질; 을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[140]

[141] 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[142]

[143] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

[144] 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 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[145] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 것일 수 있다.

[146] 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. 또한, 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 carbonfiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[147] 상기 음극 활물질층의 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[148] 상기 음극 활물질층의 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 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 카본 블랙; 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.

[149] 상기 음극은 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.

[150] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 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. 또한 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또한, 내열성 또는 기

계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[151] 상기 전해질로는 리튬 이차 전지 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. 구체적인 예로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[152] 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), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate, 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 설포란(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.

[153] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 2.0 M 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.

[154] 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, 트리에틸 포스파이트, 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 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[155]

[156] 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 초기 효율, 저항 특성, 용량 특성, 수명 특성이 우수하기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 전기자동차(electric vehicle, EV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

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

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

[159] 이에 따라, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[160] 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.

[161]

발명의 실시를 위한 형태

[162] 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.

[163]

[164] <u>실시예 및 비교예</u>

[165] **실시예 1**

[166] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함

되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1400ppm, Y_2O_3 (Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1000ppm, ZrO_2 (R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[167] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[168] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.87836}Co_{0.03493}Mn_{0.07985}Al_{0.00499}Y_{0.00027}Zr_{0.0016}O_2$)을 얻었다.

[169] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85761}Co_{0.05489}Mn_{0.07978}Al_{0.00586}Y_{0.00027}Zr_{0.00159}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[170]

[171] **실시예 2**

[172] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1400ppm, Y_2O_3 (Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 2000ppm, ZrO_2 (R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[173] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[174] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차

소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.87813}Co_{0.03492}Mn_{0.07983}Al_{0.00499}Y_{0.00054}Zr_{0.00159}O_2$)을 얻었다.

[175] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85738}Co_{0.05487}Mn_{0.07976}Al_{0.00586}Y_{0.00054}Zr_{0.00159}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[176]

[177] **실시예 3**

[178] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 2800ppm, Y_2O_3(Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1000ppm, ZrO_2(R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[179] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[180] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.87338}Co_{0.03493}Mn_{0.07985}Al_{0.00998}Y_{0.00027}Zr_{0.00159}O_2$)을 얻었다.

[181] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85262}Co_{0.05489}Mn_{0.07978}Al_{0.01085}Y_{0.00027}Zr_{0.00159}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도

록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[182]

[183] **실시예 4**

[184] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1400ppm, Y_2O_3 (Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1000ppm, ZrO_2 (R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 3500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[185] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[186] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.87651}Co_{0.03486}Mn_{0.07968}Al_{0.00498}Y_{0.00027}Zr_{0.0037}O_2$)을 얻었다.

[187] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85576}Co_{0.05481}Mn_{0.07961}Al_{0.00585}Y_{0.00027}Zr_{0.0037}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[188]

[189] **비교예 1**

[190] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1400ppm, ZrO_2

(R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[191] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[192] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.8786}Co_{0.03494}Mn_{0.07987}Al_{0.00499}Zr_{0.0016}O_2$)을 얻었다.

[193] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85784}Co_{0.0549}Mn_{0.0798}Al_{0.00586}Zr_{0.0016}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[194]

[195] **비교예 2**

[196] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 Y_2O_3(Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1000ppm, ZrO_2(R&F社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1500ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[197] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[198] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.88336}Co_{0.03493}Mn_{0.07985}Y_{0.00027}Zr_{0.00159}O_2$)을 얻었다.

[199] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.86259}Co_{0.05489}Mn_{0.07978}Al_{0.00088}Y_{0.00027}Zr_{0.00159}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[200]

[201] **비교예 3**

[202] 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태의 복합 전이금속 수산화물(조성: $Ni_{0.885}Co_{0.035}Mn_{0.08}(OH)_2$, 평균 입경($D_{50}$): 4.19㎛)과 LiOH를 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.98이 되도록 혼합하고, 여기에 $Al(OH)_3$(KC대주社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1400ppm, Y_2O_3(Neo performance社)를 상기 복합 전이금속 수산화물 총 중량 대비 1000ppm 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[203] 상기 혼합물을 830℃에서 6시간 동안 1차 소성하여 1차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 1차 소성품을 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛가 되도록 분쇄하였다.

[204] 분쇄된 1차 소성품과 LiOH를 상기 복합 전이금속 수산화물에 포함되는 전이금속의 총 몰 수(Ni+Co+Mn)와 LiOH에 포함되는 리튬의 몰 수(Li)의 비((Ni+Co+Mn):Li)가 1:0.04가 되도록 혼합하고, 760℃에서 9시간 동안 2차 소성하여 2차 소성품을 얻고, 상온에서 상기 2차 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 3.8㎛인 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물(조성: $LiNi_{0.87976}Co_{0.03499}Mn_{0.07998}Al_{0.005}Y_{0.00027}O_2$)을 얻었다.

[205] 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물과 $Co(OH)_2$(Huayou社) 및 $Al(OH)_3$(KC대주社)을 균일하게 혼합한 후, 산소 분위기, 700℃의 온도 하에서 5시간 동안 열처리하여, 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질(조성: $LiNi_{0.85901}Co_{0.05494}Mn_{0.07991}Al_{0.00587}Y_{0.00027}O_2$)을 제조하였다. 이 때, 상기 $Co(OH)_2$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.02가 되도록 하는 양으로 혼합되었으며, 상기 $Al(OH)_3$는 상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.05중량부의 양으로 혼합되었다.

[206]

[207] **실험예**

[208] **실험예 1: 양극 활물질 분석**

[209] 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 도펀트인 Al, Y 및 Zr가 어떻게 존재하는지와, Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 어떻게 형성되었는지를 확인하기 위해, TEM(Transmission Electron Microscope)(Titan Buved G2 600-300) EDX-Mapping을 이용하여 분석하였고, TEM EDX-Mapping 데이터를 도 1에 나타내었다.

[210]

[211] 도 1을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 양극 활물질의 경우, 도펀트인 Al, Y 및 Zr가 입자 내에서 농도 구배를 가지지 않으며, 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있고, Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 얇은 막 형태로 입자 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다.

[212]

[213] **실험예 2: 2차 소성품에 존재하는 잔류 리튬량 확인**

[214] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 각각의 2차 소성품에 존재하는 잔류 리튬량, 즉, Li_2CO_3 및 LiOH의 함량을 아래와 같은 방법으로 확인하였다.

[215] 구체적으로, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 각각의 2차 소성품 5g을 증류수 100g에 넣고 5분 동안 혼합한 후, 필터링을 진행하였다. 필터링 후, pH 미터를 이용하여 적정법(0.1N HCl 이용)으로 증류수에 녹아있는 Li_2CO_3 및 LiOH의 양을 측정하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

[216] [표1]

	Li_2CO_3 (중량%)	LiOH (중량%)	Total (중량%)
실시예 1	0.237	0.459	0.696
실시예 2	0.180	0.458	0.638
실시예 3	0.185	0.465	0.650
실시예 4	0.357	0.441	0.798
비교예 1	0.318	0.452	0.770
비교예 2	0.332	0.412	0.744
비교예 3	0.237	0.442	0.679

[217]

[218] **실험예 3: 전지 특성 평가**

[219] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 각각의 양극 활물질, 카본 블랙 도전재, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 150℃에서 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[220] 음극으로는 리튬 금속 전극을 사용하였고, 상기 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 반쪽 전지(half-cell)를 제조하였다. 이 때, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC):디에틸카보네이트(DEC)를 3:4:3의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.0M의 $LiPF_6$를 용해시켜 제조하였다.

[221] 이와 같이 제조한 각 반쪽 전지에 대해, 25℃에서 CC-CV 모드로 0.1C로 4.3V가 될 때까지 충전하고, 0.1C의 정전류로 3.0V까지 방전하면서, 초기 충전 용량, 초기 방전 용량을 측정하고, 초기 효율 및 직류내부저항(DCIR)을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다. 참고로, 초기 효율 값은 초기 충전 용량에 대한 초기 방전 용량의 백분율 값이며, DCIR 값은 0.1C의 정전류로 방전하면서 60초가 될 때의 전압과 초기 전압의 차이를, 인가한 전류로 나누어 계산한 값이다.

[222] 그리고, 45℃, 3.0~4.25V 범위에서 0.33C 정전류로 충방전 사이클을 50회 반복 실시하여 리튬 이차전지의 용량을 측정하였고, 1번째 사이클 방전 용량에 대한 50번째 사이클 방전 용량의 백분율을 용량 유지율로하여 이를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 1번째 방전 사이클에서 60초 동안의 전압 강하(△V)를 전류로 나누어 구한 DCIR에 대한 50번째 방전 사이클에서 60초 동안 전압 강하(△V)를 전류로 나누어 구한 DICR의 백분율을 저항 증가율로 하여 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[223] [표2]

	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 방전 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	DCIR (Ω)	용량 유지율 (%)	저항 증가율 (%)
실시예 1	229.5	203.4	88.6	16.3	92.9	32.3
실시예 2	230.7	204.8	88.7	16.2	92.3	40.1
실시예 3	229.8	204.5	89.0	15.9	92.2	38.9
실시예 4	227.1	201.7	88.8	14.7	93.1	31.6
비교예 1	227.5	200.2	88.0	16.2	91.9	38.9
비교예 2	228.6	201.9	88.3	15.7	91.1	34.7

비교예 3	229.7	204.4	89.0	16.6	92.2	40.4

[224]

[225] 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 4의 양극 활물질을 포함하는 전지의 경우, 초기 효율과 용량 유지율이 높고, 초기 저항과 저항 증가율이 낮은 것을 확인할 수 있다.

[226] 이에 비해, 비교예 1의 양극 활물질은 Y를 포함하지 않아 그레인의 성장에 문제가 있으므로, 이를 포함하는 전지의 초기 효율 및 용량 유지율 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 비교예 2의 양극 활물질은 Al을 포함하지 않아 결합(defect)이 높아서 양이온 혼합이 증가된 형태이기 때문에, 이를 포함하는 전지의 초기 효율 및 용량 유지율 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 3의 양극 활물질은 구조 안정성을 유지시켜주는 Zr을 포함하지 않아, 초기 저항과 저항 증가율이 높은 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하고,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Al, Y 및 Zr를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 평균 입경(D_{50})이 2.5㎛ 내지 5.5㎛인 것인 양극 활물질.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 Al은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 3,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 Y는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 100ppm 내지 2,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 Zr은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500ppm 내지 5,000ppm의 함량으로 포함되는 것인 양극 활물질.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 금속의 총 몰수에 대하여 니켈을 60몰% 이상 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극 활물질:
[화학식 1]
$Li_x[Ni_aCo_bMn_cAl_dY_eZr_fM1_g]O_{2-y}A_y$
상기 화학식 1에 있어서,
M1은 B, Ti, W, Nb, Sr, Mo, Mg, P, V, Ta, Ga 및 Ca 중에서 선택되는 1종 이상이고,
A는 F, Cl, Br, I 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이며,
$0.9\leq x\leq 1.2$, $0.6\leq a<1$, $0\leq b\leq 0.4$, $0\leq c\leq 0.4$, $0<d\leq 0.01$, $0<e\leq 0.0006$, $0<f\leq 0.005$, $0\leq g\leq 0.2$, $a+b+c+d+e+f+g=1$, $0\leq y\leq 0.2$이다.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 단입자 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물 상에 형성된 Co를 포함하는 코팅부를 더 포함하는 양극 활물질.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 코팅부는 Al, Zr 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 10] (A) 복합 전이금속 수산화물, 복합 전이금속 옥시수산화물 또는 이들의 조합인 양극 활물질 전구체, 제1 리튬 함유 원료 물질, 알루미늄 함유 원료

물질, 이트륨 함유 원료 물질 및 지르코늄 함유 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

(B) 상기 혼합물을 820℃ 내지 950℃의 온도 하에서 1차 소성하여 1차 소성품을 제조하는 단계; 및

(C) 상기 1차 소성품에 선택적으로 제2 리튬 함유 원료 물질을 혼합한 후, 700℃ 내지 850℃의 온도 하에서 2차 소성하여 2차 소성품을 제조하는 단계;를 포함하는 청구항 1에 따른 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,

상기 (C) 단계 이전에, (B') 상기 1차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 10에 있어서,

(C') 상기 2차 소성품을 분쇄하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 13] 청구항 10에 있어서,

(D) 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합한 후, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,

상기 (D) 단계에서 상기 2차 소성품과 코발트 함유 코팅 재료를 혼합할 때, 알루미늄 함유 코팅 재료, 지르코늄 함유 코팅 재료 또는 이들의 조합을 더 혼합하는 것인 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서,

상기 코발트 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품에 포함되는 리튬을 제외한 금속의 총 몰수(A)에 대한 상기 코발트 함유 코팅 재료에 포함되는 코발트의 몰수(B) 비(B/A)가 0.01 내지 0.03이 되도록 하는 양으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 16] 청구항 14에 있어서,

상기 알루미늄 함유 코팅 재료는 상기 2차 소성품 100중량부에 대하여 0.03중량부 내지 0.10중량부의 양으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 17] 청구항 13에 있어서,

상기 열처리는 산소 분위기 하에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 18] 청구항 13에 있어서,

상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 하에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 19] 청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

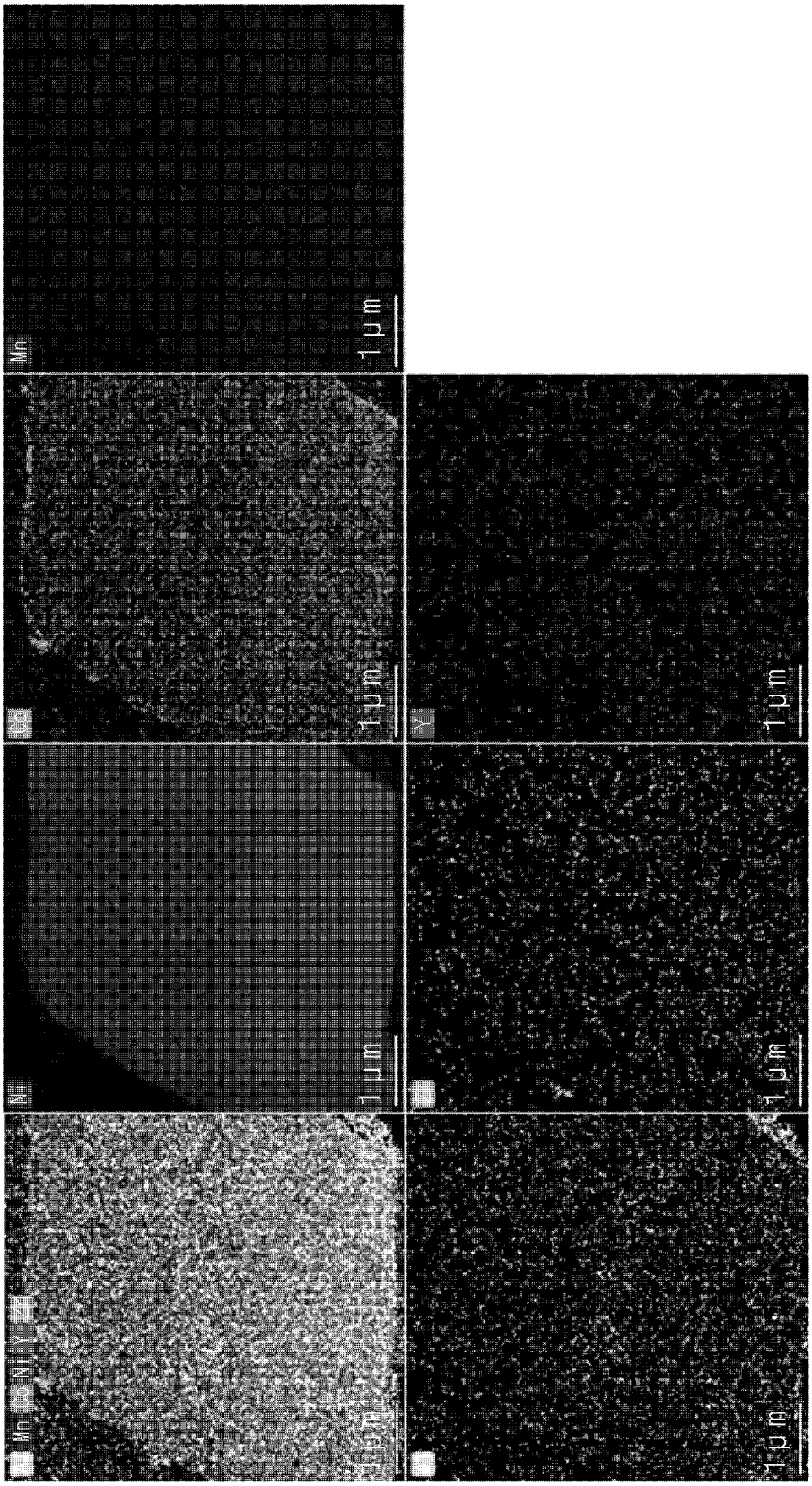
[청구항 20] 청구항 19에 따른 양극;

음극;

상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및

전해질;을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/009069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(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 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/36(2006.01); 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: 양극활물질(cathode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 단입자(single particle), 전이금속 산화물(transition metal oxide), 도펀트(dopant)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHOU, G. et al. Al2O3-Coated, Single Crystal Zr/Y co-Doped High-Ni NCM Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. Particle & Particle Systems Characterization. 2022 (electronic publication 07 June 2022), vol. 39, thesis no. 2200061, pp. 1-8. See abstract; page 1, left column; page 2, left column and page 5, right column; and supporting information, page 2, paragraphs 1-2.	1-20
Y	KR 10-2019-0059241 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) See paragraphs [0090], [0101], [0103]-[0104] and [0142]; and claims 2 and 4.	1-20
A	CN 111682170 B (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 17 May 2022 (2022-05-17) See entire document.	1-20
A	KR 10-2022-0089183 A (POSCO et al.) 28 June 2022 (2022-06-28) See entire document.	1-20

☑ 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	Date of mailing of the international search report
04 October 2023	**04 October 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/009069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0031324 A (LG CHEM, LTD.) 19 March 2021 (2021-03-19) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/009069

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0059241 A	30 May 2019	CN 111164806 A	15 May 2020
		CN 111164806 B	21 April 2023
		CN 116154148 A	23 May 2023
		EP 3680968 A1	15 July 2020
		EP 3680968 A4	18 November 2020
		JP 2020-520539 A	09 July 2020
		JP 6929588 B2	01 September 2021
		US 11594727 B2	28 February 2023
		US 2020-0295367 A1	17 September 2020
		US 2023-0163295 A1	25 May 2023
		WO 2019-103458 A1	31 May 2019
CN 111682170 B	17 May 2022	CN 111682170 A	18 September 2020
KR 10-2022-0089183 A	28 June 2022	WO 2022-139290 A1	30 June 2022
KR 10-2021-0031324 A	19 March 2021	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/009069

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/36(2006.01); 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: 양극활물질(cathode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 단입자(single particle), 전이금속 산화물(transition metal oxide), 도펀트(dopant)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	ZHOU, G. 등, "Al2O3-Coated, Single Crystal Zr/Y co-Doped High-Ni NCM Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries", Particle & Particle Systems Characterization, 2022(전자 공개 2022.06.07), 39권, 논문번호 2200061, 페이지 1-8 초록; 페이지 1, 왼쪽 컬럼; 페이지 2, 왼쪽 컬럼; 페이지 5, 오른쪽 컬럼; supporting information, 페이지 2, 단락 1-2	1-20
Y	KR 10-2019-0059241 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.30 단락 [0090], [0101], [0103]-[0104], [0142]; 청구항 2, 4	1-20
A	CN 111682170 B (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,LTD. 등) 2022.05.17 전체 문헌	1-20
A	KR 10-2022-0089183 A (주식회사 포스코 등) 2022.06.28 전체 문헌	1-20
A	KR 10-2021-0031324 A (주식회사 엘지화학) 2021.03.19 전체 문헌	1-20

☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년10월04일(04.10.2023)	**2023년10월04일(04.10.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/009069

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0059241 A	2019/05/30	CN 111164806 A	2020/05/15
		CN 111164806 B	2023/04/21
		CN 116154148 A	2023/05/23
		EP 3680968 A1	2020/07/15
		EP 3680968 A4	2020/11/18
		JP 2020-520539 A	2020/07/09
		JP 6929588 B2	2021/09/01
		US 11594727 B2	2023/02/28
		US 2020-0295367 A1	2020/09/17
		US 2023-0163295 A1	2023/05/25
		WO 2019-103458 A1	2019/05/31
CN 111682170 B	2022/05/17	CN 111682170 A	2020/09/18
KR 10-2022-0089183 A	2022/06/28	WO 2022-139290 A1	2022/06/30
KR 10-2021-0031324 A	2021/03/19	없음	