(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 3 월 5 일 (05.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/045802 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *C01D 15/04* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007216

(22) 국제출원일: 2019 년 6 월 14 일 (14.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0100643 2018 년 8 월 27 일 (27.08.2018) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김수현 (**KIM, Soohyeon**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김종민 (**KIM, Jongmin**); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).

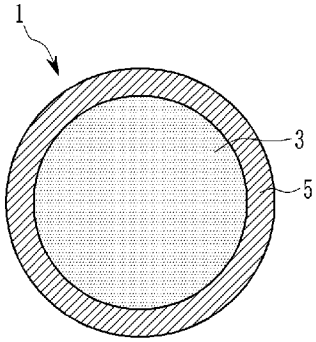
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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))

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

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



(57) **Abstract:** Provided is a cathode active material for a rechargeable lithium battery, the cathode active material comprising: a nickel-based complex oxide containing nickel at the content of 60 mol% or more relative to the total metal amount except for lithium; and a coating layer disposed on the surface of the nickel-based complex oxide, wherein the coating layer comprises lithium fluoride (LiF) and a metal fluoride which is produced by firing a metal oxide and a fluorine-based organic material.

(57) **요약서:** 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물 및 니켈계 복합 산화물의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 리튬 플루오라이드(LiF) 및 금속 산화물과 불소계 유기물을 소성하여 생성되는 금속 플루오라이드를 포함하는 리튬 이차 전지(recharageable lithium battery)용 양극 활물질이 제공된다.

WO 2020/045802 A1

명세서

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

기술분야

[1] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 휴대용 전자기기, 통신기기 등이 발전함에 따라 고에너지 밀도의 리튬 이차전지에 대한 개발의 필요성이 높다.

[3] 이러한 종류의 리튬 이차 전지는 전극 집전체 상에 전극 활물질을 포함하는 전극 활물질층이 형성된 양극과 음극을 포함한다. 양극 활물질로는 리튬이온의 층간 삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 리튬 코발트 산화물(Li_xCoO_2), 리튬 니켈 산화물(Li_xNiO_2), 리튬 니켈 코발트 산화물($Li_x(NiCo)O_2$), 리튬 니켈 코발트 망간 산화물($Li_x(NiCoMn)O_2$), 스피넬형 리튬 망간 산화물($Li_xMn_2O_4$), 이산화망간(MnO_2) 등과 같은 산화물 또는 리튬 철 인산염(Li_xFePO_4), 리튬 망간 인산염(Li_xMnPO_4) 등과 같은 올리빈(olivine)형이나 NASICON형 인산염(phosphates), 규산염(silicates) 또는 고분자 재료 등을 사용할 수 있다.

[4] 음극 활물질로는 리튬 금속이나 그 합금 또는 리튬이온이 층간 삽입(intercalation)될 수 있는 화합물이 사용될 수 있는데, 고분자 재료나 탄소 재료가 사용될 수 있으며, 인조 또는 천연흑연(graphite) 등의 흑연계, 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbon), 또는 이흑연화성 탄소(graphitizable carbon), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF), 탄소나노월(carbon nanowall, CNW) 등과 같은 탄소계 물질이 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 일 구현예는 충방전시 리튬의 탈/삽입을 용이하게 할 수 있고, 수명 특성이 우수하며, 표면에 존재하는 잔류 리튬의 양이 낮은 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[6] 다른 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[7] 또 다른 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

[8] 일 구현예에 따르면, 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물 및 니켈계 복합 산화물의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,

[9] 상기 코팅층은 리튬 플루오라이드(LiF); 및 금속 산화물과 불소계 유기물을

소성하여 생성되는 금속 플루오라이드;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[10] 상기 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 복합 산화물일 수 있다.

[11] [화학식 1]

[12] $Li_a(Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z)O_2$

[13] 상기 화학식 1에서, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 및 알루미늄(Al)에서 선택되는 원소이고,

[14] $0.95 \le a \le 1.3$, $x \le (1-x-y-z)$, $y \le (1-x-y-z)$, $0 < x < 1$, $0 \le y < 1$, $0 \le z < 1$이다.

[15] 상기 리튬 플루오라이드 및 금속 플루오라이드는 나노사이즈의 미립자 형태로 존재할 수 있다.

[16] 상기 코팅층은 10 중량% 내지 90 중량%의 리튬 플루오라이드 및 10 중량% 내지 90 중량%의 금속 플루오라이드를 포함할 수 있다.

[17] 상기 금속 산화물은 니켈을 제외한 전이금속, 불소와 반응할 수 있는 13족 원소 및 불소와 반응할 수 있는 14족 원소에서 선택되는 원소를 포함하는 산화물일 수 있다.

[18] 상기 금속 산화물은 산화 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 지르코늄 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[19] 상기 불소계 유기물은 150 ℃ 내지 400 ℃의 녹는점을 가질 수 있다.

[20] 상기 불소계 유기물은 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 헥사플로오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르, 퍼플루오로에틸비닐에테르, 퍼플루오로메틸비닐에테르, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란에서 선택되는 적어도 하나의 단량체를 중합하여 제조되는 고분자 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[21] 상기 니켈계 복합 산화물은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가질 수 있다.

[22] 상기 1차 입자의 50% 이상이 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향될 수 있다.

[23] 상기 1차 입자의 두께 방향의 길이(c축 방향의 길이)는 100 nm 내지 200 nm의 범위에 있을 수 있다.

[24] 상기 2차 입자는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가질 수 있다.

[25] 상기 2차 입자의 10 nm 이하의 미세 기공의 기공 부피 분율이 전체 기공 부피의 10% 이상일 수 있다.

[26] 다른 구현예에 따르면, 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물의 존재 하에서 금속 산화물과 불소계 유기물을 혼합한 혼합물을 산화 분위기에서 상기 불소계 유기물의 녹는점 이상의 온도로 열처리하는 공정을 포함하는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[27] 상기 금속 플루오라이드는 금속 산화물과 불소계 유기물을 30:70 내지 70:30의 중량비로 혼합한 후 소성하여 제조될 수 있다.

[28] 또 다른 구현예에 따르면 전술한 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

[29] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 충방전시 리튬의 탈/삽입을 용이하게 할 수 있고 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬을 효과적으로 제거하여 충방전 효율과 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이다.

[31] 도 2는 일 구현예에 따른 니켈계 복합 산화물을 구성하는 배향된 1차 입자들을 개략적으로 보인 도면이다.

[32] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 분해사시도이다.

[33] 도 4는 산화 알루미늄과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 650 ℃에서 소성하여 얻은 생성물의 X-선 회절 분석 결과를 보인 도면이다.

[34] 도 5는 실시예 7, 실시예 8, 비교예 3 및 비교예 4에 따라 제조된 코인 셀의 수명 특성을 평가한 결과를 보인 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 이하, 구현예들에 대하여 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 구현예는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[36] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다.

[37] 니켈의 함량이 높은 복합 산화물은 표면에 잔류하는 리튬의 부반응으로 가스가 발생하여 전지의 안전성이 저하되는 문제가 있다. 이러한 잔류 리튬과 반응할 수 있는 화합물을 공급하여 잔류 리튬을 제거할 수 있다. 이러한 화합물의 일종으로 불소를 공급하는 경우 불소와 잔류 리튬의 반응으로 리튬 플로라이드가 생성될 수 있다. 그러나 상기 반응으로 생성된 리튬 플루오라이드의 경우 리튬의 탈/삽입을 방해하며, 또한 전해액과의 부반응을 효과적으로 억제할 수 없어 수명 특성의 개선효과를 기대할 수 없다. 또한 금속 산화물로 니켈계 복합 산화물을

코팅하는 경우 전해액과의 부반응을 어느 정도 막아줄 수 있지만 전해액 내의 HF와 반응하여 금속 플루오라이드를 형성할 수 있다. 금속 플루오라이드로 니켈계 복합 산화물을 코팅하는 경우, 전해액과의 반응성이 없어 가장 안정하나, 전도성이 크게 저하되어 리튬의 탈/삽입을 방해하며 나노사이즈 입자로 제조되기 어려워 균일한 코팅층을 얻기 어렵다. 따라서 본 발명의 일 구현예에서는 잔류 리튬과 불소계 유기물의 불소가 반응하여 생성된 리튬 플루오라이드와 불소계 유기물과 금속 산화물을 소성하여 생성되는 금속 플루오라이드를 포함하는 코팅층을 형성함으로써 표면에 존재하는 잔류 리튬을 줄이면서도 리튬의 탈/삽입을 방해하지 않으며 수명 특성이 개선된 양극 활물질을 제공한다.

[38] 이하에서 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 도면을 참조하여 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이다.

[39] 일 구현예에 따르면, 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물(3) 및 니켈계 복합 산화물(3)의 표면에 위치하는 코팅층(5)을 포함하고,

[40] 상기 코팅층(5)은 리튬 플루오라이드(LiF) 및 금속 산화물과 불소계 유기물을 소성하여 생성되는 금속 플루오라이드를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질(1)이 제공된다.

[41] 상기 니켈계 복합 산화물(3)은 하기 화학식 1로 표현되는 금속 복합 산화물일 수 있다.

[42] [화학식 1]

[43] $Li_a(Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z)O_2$

[44] 상기 화학식 1에서, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 및 알루미늄(Al)에서 선택되는 원소이고,

[45] $0.95\leq a\leq 1.3$, $x\leq(1-x-y-z)$, $y\leq(1-x-y-z)$, $0 < x < 1$, $0\leq y<1$, $0\leq z<1$이다.

[46] 화학식 1에서 a는 $0.95\leq a\leq 1.3$, 예를 들어 $1.0\leq a\leq 1.1$의 범위에 있을 수 있고, x는 $0<x\leq 0.33$, 예를 들어 $0.1\leq a\leq 0.33$의 범위에 있을 수 있고, y는 $0\leq y\leq 0.5$, 예를 들어 $0.05\leq y\leq 0.3$의 범위에 있을 수 있고, z는 $0\leq z\leq 0.05$, $0.33\leq(1-x-y-z)\leq 0.95$의 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서 $0.33\leq(1-x-y-z)\leq 0.95$이다.

[47] 또한 상기 화학식 1에서, $0\leq z\leq 0.05$이고, $0<x\leq 0.33$이고, $0\leq y\leq 0.33$일 수 있다. 상기 화학식 1에서 z은 0일 수 있다. 상기 화학식 1에서, $0<z\leq 0.05$인 경우 M은 알루미늄일 수 있다.

[48] 예를 들어 상기 니켈계 복합 산화물은 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, 또는 $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$일 수 있다.

[49] 상기 코팅층(5)에서 상기 리튬 플루오라이드 및 금속 플루오라이드는 나노사이즈의 미립자 형태로 존재할 수 있다. 이러한 미립자의 크기는 5 nm

이상, 예를 들어 6 nm 이상 또는 7 nm 이상 및 50 nm 이하, 예를 들어 45 nm 이하 또는 40 nm 이하의 범위에 있을 수 있다. 상기 코팅층과 미립자의 크기가 상기 범위에 있는 경우 충방전시 리튬의 탈/삽입을 용이하게 하면서 전해액의 부반응으로부터 활물질의 표면을 보호할 수 있으며 균일한 코팅이 가능하다.

[50] 상기 코팅층(5)에서 금속 플루오라이드의 금속은 니켈계 복합 산화물(3)의 전이금속 (Ni+Co+Mn) 100 몰에 대하여 0.001 몰 이상, 0.01 몰 이상, 0.1 몰 이상 및 1 몰 이하, 예를 들어 0.5 몰 이하의 양으로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 양극활물질의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[51] 상기 코팅층(5)에서 리튬 플루오라이드 및 금속 플루오라이드에 포함된 불소는 니켈계 복합 산화물(3)의 전이금속 (Ni+Co+Mn) 100 몰에 대하여 0.001 몰 이상, 0.01 몰 이상, 0.1 몰 이상 및 1 몰 이하, 예를 들어 0.5 몰 이하의 양으로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 양극 활물질의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[52] 상기 코팅층(5)에서 리튬 플루오라이드는 10 중량% 이상, 예를 들어 15 중량% 이상 또는 20 중량% 이상 및 90 중량% 이하, 예를 들어 85 중량% 이하, 80 중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다. 상기 코팅층(5)에서 금속 플루오라이드는 10 중량% 이상, 예를 들어 15 중량% 이상 또는 20 중량% 이상 및 90 중량% 이하, 예를 들어 85 중량% 이하, 80 중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 양극 활물질의 수명을 개선시킬 수 있고 안정성을 증가시킬 수 있다.

[53] 상기 금속 플루오라이드는 불소계 유기물의 녹는점 이상의 온도에서 금속 산화물과 불소계 유기물을 열처리하여 얻을 수 있으며, 예를 들어 불소계 고분자의 경우 350 ℃ 이상, 예를 들어 400 ℃ 이상 및 650 ℃ 이하, 예를 들어 550 ℃ 이하의 온도에서 열처리하여 얻을 수 있다. 이런 관점에서 150 ℃ 내지 400 ℃의 녹는점을 가지는 불소계 유기물이 사용될 수 있다.

[54] 상기 금속 산화물과 불소계 유기물을 소성하면 불소계 유기물이 소성되어 생성되는 불소가 금속 산화물의 일부 또는 전부와 결합하여 금속 플루오라이드가 생성될 수 있다. 상기 불소가 금속 산화물과 일부 결합하여 금속 플루오라이드를 생성되는 경우 니켈계 복합 산화물의 표면에 금속 산화물이 존재하고 금속 산화물의 표면 및/또는 니켈계 복합 산화물과 금속 산화물의 계면에 금속 플루오라이드가 존재할 수 있다. 코팅층에 금속 산화물이 추가로 존재하는 경우 코팅층(5)의 전도성을 향상시킬 수 있다.

[55] 상기 금속 플루오라이드는 금속 산화물과 불소계 유기물을 30:70 내지 70:30의 중량비로 혼합한 후 소성하여 제조될 수 있다.

[56] 상기 금속 산화물은 니켈을 제외한 전이금속, 불소와 반응할 수 있는 13족 원소 및 불소와 반응할 수 있는 14족 원소에서 선택되는 원소를 포함하는 산화물일 수 있다. 예를 들어 상기 금속 산화물은 산화 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 지르코늄 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[57] 상기 불소계 유기물은 불소를 공급할 수 있는 고분자이면 제한 없이 사용가능하며, 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌,

헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 헥사플로오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르, 퍼플루오로에틸비닐에테르, 퍼플루오로메틸비닐에테르, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란에서 선택되는 적어도 하나의 단량체를 중합하여 제조되는 고분자 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[58] 일 구현예에서, 상기 니켈계 복합 산화물(3)은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가질 수 있다.

[59] 이하에서, 상기 구성을 가지는 니켈계 복합 산화물을 도 2를 참조하여 설명한다.

[60] 도 2는 일 구현예에 따른 니켈계 복합 산화물을 구성하는 배향된 1차 입자들을 개략적으로 보인 도면이다.

[61] 도 2에는 2개의 1차 입자들로 구성된 2차 입자만 도시되어 있으나 3개 이상의 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성할 수 있음은 물론이다. 도 2를 참조하면, 1차 입자(10)의 (003)면의 장축(a축)이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P1, P2)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향되어 일정 배열 구조를 이룬다. 도 2에서는 장축(a축)이 2차 입자의 표면(파선으로 표시)과 만나는 점(P1, P2)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배열되는 것을 도시하였지만 단축(b축)이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P1, P2)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향될 수도 있다.

[62] 여기에서 표면은 인접하는 1차 입자의 장축(a축) 또는 단축(b축)이 1차 입자의 에지(edge)와 만나는 점을 연결한 원 또는 타원의 표면을 의미한다. 또한 수직방향이라 함은 (003)면의 장축(a축) 또는 단축(b축)과 2차 입자의 표면과 만나는 점(P1, P2)에서의 접선이 서로 90°± 10°, 예를 들어 90°± 5°의 각을 이루면서 교차하는 것을 의미한다.

[63] 상기 1차 입자의 50% 이상, 예를 들어 60% 또는 70% 이상이 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향될 수 있다.

[64] 상기 1차 입자(10)는 플레이트 형상을 가질 수 있으며, 1차 입자의 두께 방향의 길이(c축가 방향의 길이)가 1차 입자의 면방향(장축(a축) 또는 단축(b축))보다 작은 것을 의미할 수 있다. 상기 1차 입자(10)의 (003)면은 장축(a축) 또는 단축(b축)이 서로 상이한 직사각형, 타원형, 육각형 판상형 또는 무정형이 될 수도 있고 a축과 b축이 서로 동일한 원형 또는 정사각형 형태를 가질 수도 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[65] 상기 면방향(장축(a축) 또는 단축(b축))의 평균길이는 150 nm 내지 500 nm이고, 예를 들어 200 nm 내지 380 nm, 구체적으로 290 nm 내지 360 nm일 수 있다. 상기

면방향의 평균 길이는 장축 길이와 단축 길이의 평균 길이를 의미한다.

[66] 상기 1차 입자(10)의 두께 방향의 길이(c축 방향의 길이)는 100 nm 내지 200 nm이고, 예를 들어 120 nm 내지 180 nm, 구체적으로 130 nm 내지 150nm의 범위에 있을 수 있다. 이와 같이 1차 입자(10)의 두께가 작기 때문에 수축 팽창시 발생될 수 있는 크랙이 감소되어 수명 특성이 향상되고 저항증가가 줄어든다.

[67] 상기 1차 입자(10)의 (003)면에 대하여 수직인 면의 장변과 단변의 비는 1:2 내지 1:10, 예를 들어 1:2.1 내지 1:5, 구체적으로 1:2.3 내지 1:2.9의 범위에 있을 수 있다.

[68] 상기와 같이 배향된 1차 입자(10)는 서로 응집하여 2차 입자(20)를 형성한다. 예를 들어 복수의 1차 입자(10)들은 서로 응집하여 방사형 배열구조를 가지는 2차 입자를 제공할 수 있다.

[69] 상기 2차 입자(20)의 입자 크기는 2 ㎛ 내지 18 ㎛, 예를 들어 8 ㎛ 내지 15 ㎛, 구체적으로 9 ㎛ 내지 12 ㎛일 수 있다. 여기에서 입자 크기란 2차 입자(20)가 구형인 경우 평균직경을 말한다. 만약 2차 입자(20)가 타원형, 막대형, 무정형 등인 경우에는 장축 길이를 나타낸다.

[70] 상기 1차 입자(10)의 (003)면이 2차 입자(20)의 표면과 만나는 점((P1, P2)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향되는 경우, 2차 입자(20)의 표면부 쪽에 상대적으로 많은 입계 사이의 리튬 확산 통로를 제공할 수 있고 리튬 전달이 가능한 결정면이 많이 노출되어 리튬 확산도가 향상되어 높은 초기효율 및 용량의 확보가 가능하다. 또한 충방전시 2차 입자(20)의 부피 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있다.

[71] 본 명세서에서 "표면부"는 2차 입자(20)의 중심으로부터 최표면까지의 총거리 중, 최표면으로부터 30 내지 50 길이%, 예를 들어 40 길이%의 영역 또는 2차 입자(20)의 최표면에서 2㎛ 이내의 영역을 말한다. 또한 "중심부"는 2차 입자(20)의 중심으로부터 최표면까지의 총거리 중, 중심으로부터 50 내지 70 길이%, 예를 들어 60 길이%의 영역 또는 2차 입자(20)의 최표면에서 2㎛ 이내의 영역을 제외한 나머지 영역을 말한다.

[72] 또한 1차 입자(10)들이 도 2에 도시된 바와 같이 서로 면(面)접촉하여 배열되는 경우 1차 입자(10) 사이의 형성된 기공도 2차 입자(20)의 표면부에 존재하게 되어 표면으로부터의 리튬 확산을 촉진시킨다.

[73] 상기 복수의 1차 입자(10)는 1차 입자(10)의 c축(두께) 방향을 따라 면(面)접촉을 이루도록 일 중심을 향하여 배열되어 방사형 배열 구조를 가지는 2차 입자(20)를 제공할 수 있다.

[74] 다른 구현예에서 상기 2차 입자(20)는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가질 수 있다.

[75] 상기와 같이 2차 입자(20)가 일중심 또는 다중심 방사형 배열 구조를 가지는 경우 2차 입자(20)의 중심부까지 리튬의 탈/삽입이 용이해진다.

[76] 일 구현예에서 상기 2차 입자(20)에서 10 nm 이하의 미세 기공의 기공 부피

분율이 전체 기공 부피의 10% 이상일 수 있다. 이러한 10 nm 이하의 미세 기공은 2차 입자(20)의 표면부에 위치할 수 있다. 면접촉하여 배열된 1차 입자(10)들에 의해 리튬 삽입/탈리시 균일한 수축, 팽창이 가능하고, 리튬 탈리시 1차 입자(10)가 팽창하는 방향인 2차 입자(20)의 표면부 쪽에 미세 기공이 존재하여 완충작용을 해준다.

[77] 또한 상기 2차 입자(20)의 중심부에는 표면부에 비하여 큰 기공 사이즈를 갖는 기공이 형성될 수 있다. 이 경우 중심부까지의 리튬 이온의 확산거리가 짧아지는 효과가 있다. 상기 2차 입자(20)의 중심부의 기공 사이즈는 150 nm 내지 1㎛, 예를 들어 150 nm 내지 550 nm의 범위에 있을 수 있다. 여기에서 "기공 사이즈"는 기공이 구형 또는 원형인 경우 기공 사이즈는 기공의 평균직경을 나타낸다. 기공이 타원형 등인 경우, 기공 사이즈는 장축 길이를 나타낸다. 상기 2차 입자(20)는 표면부에서 1차 입자 사이에 수 nm 크기의 미세기공을 다수 포함하며, 이러한 미세기공을 통하여 전해액에서 양극 활물질로의 리튬 이동이 극대화된다.

[78] 상기 양극 활물질의 전체적인 기공도(porosity)는 1% 내지 8%, 예를 들어 1.5% 내지 7.3%이다. 양극 활물질에서 표면부의 기공도는 중심부의 기공도에 비하여 작다. 중심부의 기공도는 2% 내지 20%, 예를 들어 3.3% 내지 16.5%이고, 표면부의 기공도는 0.3% 내지 0.7%일 수 있다. 본 명세서에서 기공도는 기공 부피 분율과 동일한 의미로 사용되며, 전체 총면적 대비 기공이 차지하는 면적을 비율로 나타낸 것이다.

[79] 일 구현예에 따른 니켈계 복합 산화물은 복수의 2차 입자(20)를 포함하며, 복수의 2차 입자(20)중 50% 이상, 예를 들어 60% 이상 또는 70% 이상이 일정 배열 구조, 예를 들어 방사형 배열 구조를 가질 수 있다. 상기와 같이 일정 배열 구조를 가지는 2차 입자를 포함하는 경우, 리튬의 확산이 용이하여 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[80] 상기 니켈계 복합 산화물은 리튬 전구체 및 금속 하이드록사이드 전구체를 일정 몰비로 혼합하여 얻어진 혼합물을 산화 분위기하에서 열처리하여 제조할 수 있다.

[81] 상기 리튬 전구체는 예를 들어 리튬 하이드록사이드, 리튬 플루오라이드, 리튬 카보네이트 또는 그 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 금속 하이드록사이드 전구체로는 $Me(OH)_2$(Me는 화학식 1의 니켈, 코발트, 망간 및 선택적으로 M을 함유함)를 사용할 수 있다.

[82] 일 구현예에서 상기 금속 하이드록사이드 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[83] [화학식 2]

[84] $(Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z)(OH)_2$

[85] 상기 화학식 2 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄 (Zr) 및

알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

[86] $x \leq (1-x-y-z)$, $y \leq (1-x-y-z)$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$이다.

[87] 화학식 2에서, $0 < x \leq 0.33$이고, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0.33 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$이다.

[88] 화학식 2에서 $0.5 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$이다.

[89] 상기 화학식 2의 금속 하이드록사이드 전구체는 예를 들어 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$, $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$, $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$ 또는 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$이 있다.

[90] 리튬 전구체와 금속 하이드록사이드 전구체의 혼합비는 상기 화학식 1의 니켈계 복합 산화물을 제조할 수 있도록 화학양론적으로 조절된다.

[91] 상기 혼합은 건식 혼합일 수 있고, 믹서 등을 이용하여 실시할 수 있다.

[92] 건식 혼합은 밀링을 이용하여 실시할 수 있다. 이 때 밀링 조건을 살펴 보면, 출발물질로 사용한 금속 하이드록사이드 전구체의 미분화 등과 같은 변형이 거의 없도록 실시한다. 이를 위해서는 금속 하이드록사이드 전구체와 혼합되는 리튬 전구체의 사이즈를 미리 제어하는 과정이 필요하다. 리튬 전구체의 사이즈(평균입경)은 5㎛ 내지 20㎛, 예를 들어 약 10㎛ 범위이다. 상기 리튬 전구체와 금속 하이드록사이드 전구체의 혼합은 300 내지 3,000rpm으로 혼합물을 밀링함으로써 실시할 수 있다.

[93] 상술한 밀링 과정에서 믹서 내부 온도가 30℃ 이상으로 올라가는 경우에는 믹서 내부 온도를 상온(20℃ 내지 25℃) 범위로 유지할 수 있도록 냉각 과정을 거칠 수 있다.

[94] 상기 니켈계 복합 산화물을 제조하기 위한 열처리는 산화 분위기하에서 실시된다. 상기 산화 분위기는 산소 또는 공기와 같은 산화성 가스를 이용할 수 있다. 일 구현예에서 상기 산화성 가스는 산소 10 내지 30 부피%와 불활성 가스 70 내지 90 부피%, 예를 들어 산소 또는 공기 10 내지 20 부피%와 불활성 가스 80 내지 90 부피%로 이루어질 수 있다.

[95] 상기 열처리 공정은 예를 들어 600 ℃ 내지 800 ℃, 예를 들어 650 ℃ 내지 800 ℃에서 실시될 수 있다. 열처리시 승온 속도는 1 ℃/분 내지 5 ℃/분, 예를 들어 3 ℃/분일 수 있다. 열처리 시간은 고온 열처리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 3 시간 내지 10시간 동안 실시한다.

[96] 다른 구현예에 따르면, 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물의 존재 하에서 금속 산화물과 불소계 유기물을 혼합한 혼합물을 산화 분위기에서 상기 불소계 유기물의 녹는점 이상의 온도로 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[97] 상기 니켈계 복합 산화물, 금속 산화물 및 불소계 유기물은 위에서 설명한 바와 같다.

[98] 상기 열처리 공정은 불소계 유기물의 녹는점 이상의 온도에서 실시될 수 있으며, 예를 들어 350 ℃ 이상, 예를 들어 400 ℃ 이상 및 650 ℃ 이하, 예를 들어 550 ℃ 이하의 온도에서 실시할 수 있다. 상기 범위에서 금속 산화물과 불소계

유기물로부터 금속 플루오라이드가 효과적으로 생성될 수 있으며 잔류 리튬을 효과적으로 제거할 수 있다. 또한 열처리 공정을 550 ℃ 이하에서 실시하면 코팅층에 금속 산화물이 존재하여 코팅층의 전도성을 향상시킬 수 있다.

[99] 상기 산화 분위기는 산소 또는 공기 분위기일 수 있으며, 상기 공기 분위기는 탈탄산 공기 분위기일 수 있다.

[100] 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극 활물질을 포함한 양극, 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 포함한다.

[101] 양극 및 음극은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.

[102] 상기 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 상기 양극 활물질로서 상술한 바와 같다.

[103] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부로 첨가될 수 있다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결착력이 양호하다.

[104] 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[105] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티타늄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[106] 상기 도전제는 양극 활물질 100 중량부에 대하여 2 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.

[107] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.

[108] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[109] 상기 양극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히

제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태가 가능하다.

[110] 이와 별도로 음극 활물질, 바인더, 도전제, 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다.

[111] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질일 수 있다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로서, 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일구현예에 따르면 실리콘 옥사이드를 사용한다.

[112] 상기 바인더는 음극 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부로 첨가될수 있다. 이러한 바인더의 비제한적인 예는 양극과 동일한 종류를 사용할 수 있다.

[113] 도전제는 음극 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.

[114] 상기 용매의 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 음극 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[115] 상기 도전제 및 용매는 양극 제조시와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.

[116] 상기 음극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[117] 상기 과정에 따라 제작된 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재한다.

[118] 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ㎛ 내지 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 내지 300 ㎛인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머; 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.

[119] 상기 전해질로는 비수성 용매와 리튬염을 포함하는 비수계 전해질, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

[120] 상기 비수성 용매는 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트,

감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르복실산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[121] 상기 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴 등이 사용될 수 있다.

[122] 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등이 사용될 수 있다.

[123] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 분해사시도이다.

[124] 도 3을 참조하면, 리튬 이차 전지(31)는 일 구현예에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극(33), 음극(32) 및 세퍼레이터(34)를 포함한다. 상술한 양극(33), 음극(32) 및 세퍼레이터(34)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(35)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(35)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(36)로 밀봉되어 리튬 이차 전지(31)가 완성된다. 상기 전지 케이스(35)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차 전지(30)는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다. 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다. 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지 팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트 폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[125] 또한, 상기 리튬 이차 전지는 고온에서 저장 안정성, 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기 차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[126] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

[127] **제조예 1: 금속 하이드록사이드 전구체의 제조**

[128] 양극 활물질 원료 물질로서 황산니켈($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 황산코발트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 황산망간($MnSO_4 \cdot H_2O$)을 6:2:2 몰비가 되도록 용매인 증류수에 녹여 혼합 용액을 준비하였다. 착화합물 형성을 위해 암모니아수(NH_4OH) 희석액과, 침전제로서 수산화나트륨(NaOH)을 준비하였다.

[129] 이후 암모니아수 희석액이 담겨져 있는 회분식(batch) 반응기에 금속 원료 혼합용액, 암모니아수, 수산화나트륨을 반응기의 상단의 위치에서 각각 반응기 내부에 연속적으로 투입하였다. 반응기 내부의 pH를 유지하기 위해 수산화나트륨은 pH 조절기에 의해 투입되었다. 다음으로 교반을 하면서 약 20시간 동안 반응을 실시한 후에 원료용액의 투입을 중지하였다.

[130] 반응기 내의 슬러리 용액을 여과 및 고순도의 증류수로 세척 후 열풍 오븐에서 24 시간 건조하여 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$)분말을 얻었다.

[131] **제조예 2: 금속 하이드록사이드 전구체의 제조**

[132] 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$)를 얻을 수 있도록 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간의 함량을 변화시키고 25시간 반응시키는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$)를 얻었다.

[133] **제조예 3: 금속 하이드록사이드 전구체의 제조**

[134] 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$)를 얻을 수 있도록 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간의 함량을 변화시키고, 25시간 반응시키는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$)를 얻었다.

[135] **제조예 4: 금속 하이드록사이드 전구체의 제조**

[136] 황산니켈($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 황산코발트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 질산알루미늄($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)를 85:10:5 몰비로 혼합한 후 18시간 반응시키는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}(OH)_2$)를 얻었다.

[137] **제조예 5: 금속 하이드록사이드 전구체의 제조**

[138] 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$)를 얻을 수 있도록 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간의 함량을 변화시키고, 28시간 반응시키는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$)를 얻었다.

[139] **실시예 1: 양극 활물질의 제조**

[140] 제조예 1에 따라 얻은 금속 하이드록사이드 전구체($Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$) 및 평균입경이 약 15 ㎛인 수산화리튬($LiOH·H_2O$)을 하이 스피드 믹서(high speed mixer)를 이용하여 건식으로 2,000 rpm에서 1:1 몰비로 혼합하여 얻어진 혼합물을 산소 분위기의 소성로에서 약 850 ℃에서 8시간 유지하면서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$을 합성하였다.

[141] 이후 얻어진 니켈계 복합 산화물, 산화 알루미늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에서 산화 알루미늄과 PVDF는 알루미늄 원소 및 불소 원소가 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 350 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 알루미늄 및 알루미늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[142] **실시예 2: 양극 활물질의 제조**

[143] 실시예 1의 니켈계 복합 산화물, 산화 티타늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에서 산화 티타늄과 PVDF는 티타늄 원소 및 불소 원소가 각각 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 350 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 티타늄 및 티타늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[144] **실시예 3: 양극 활물질의 제조**

[145] 실시예 1의 니켈계 복합 산화물, 산화 알루미늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에서 산화 알루미늄과 PVDF는 알루미늄 원소 및 불소 원소가 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 450 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 알루미늄 및 알루미늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[146] **실시예 4: 양극 활물질의 제조**

[147] 실시예 1의 니켈계 복합 산화물, 산화 티타늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에서 산화 티타늄과 PVDF는 티타늄 원소 및 불소 원소가 각각 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 450 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 티타늄 및 티타늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[148] **실시예 5: 양극 활물질의 제조**

[149] 실시예 1의 니켈계 복합 산화물, 산화 알루미늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을

제조하였다. 여기에서 산화 알루미늄과 PVDF는 알루미늄 원소 및 불소 원소가 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 650 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 알루미늄 및 알루미늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[150] **실시예 6: 양극 활물질의 제조**

[151] 실시예 1의 니켈계 복합 산화물, 산화 티타늄 및 PVDF를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에서 산화 티타늄과 PVDF는 티타늄 원소 및 불소 원소가 각각 니켈계 복합 산화물의 전이금속 원소(Ni+Co+Nn) 100 mol에 대하여 0.2 mol 및 0.5 mol이 되도록 혼합하였다. 상기 혼합물을 650 ℃에서 6시간 산소 분위기에서 열처리를 실시하여 니켈계 복합 산화물의 표면에 리튬 플루오라이드, 산화 티타늄 및 티타늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[152] **비교예 1: 양극 활물질의 제조**

[153] 산화 알루미늄을 사용하지 않고 불소 원소가 전이금속 원소 (Ni+Co+Nn) 100몰에 대하여 0.5 mol이 되도록 PVDF만을 니켈계 복합 산화물과 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 플루오라이드가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[154] **비교예 2: 양극 활물질의 제조**

[155] 산화 알루미늄과 PVDF를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[156] **잔류 리튬 평가**

[157] 실시예 1 및 2와 비교예 2에 따른 양극 활물질들에 대하여 HCl을 사용한 적정법을 통하여, Li_2O_3 잔류량, LiOH 잔류량 및 잔류 Li의 농도를 측정하여, 이를 표 1에 나타내었다.

[158] [Table 1]

	Li_2O_3 잔류량 (중량%)	LiOH 잔류량 (중량%)	잔류 Li 농도 (ppm)
실시예 1	0.131	0.276	1048
실시예 2	0.118	0.280	1032
비교예 2	0.234	0.362	1489

[159] 표 1을 참고하면, 실시예 1과 2의 양극 활물질의 잔류 리튬이 비교예 2에 비하여 효과적으로 감소됨을 알 수 있다.

[160] **코팅층 분석**

[161] 실시예에 사용된 금속 산화물과 불소계 유기물의 반응성을 확인하기 위해서,

산화 알루미늄과 PVDF를 Al:F의 1:3의 원소비로 건식 혼합한 후 650 ℃ 산소 분위기에서 6시간동안 열처리를 실시하였다. 이후 얻어진 생성물에 대하여, X-선 회절 분석(XRD)을 실시하여 도 4에 나타내었다. 도 4는 산화 알루미늄과 PVDF를 650 ℃에서 소성하여 얻은 생성물의 X-선 회절 분석 결과를 보인 도면이다. 회절분석은 X'PERT의 설비를 사용하여 10도에서 90도까지 분당 1도의 속도로 측정하였다.

[162] 도 4의 회절분석 결과로부터 산화 알루미늄과 금속 플루오라이드(예를 들어 AlF_3)가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[163] **실시예 7: 코인셀의 제조**

[164] 실시예 1에 따라 제조된 양극 활물질 96g, 폴리비닐리덴플로라이드 2g, 용매로 N-메틸피롤리돈 137g 및 도전제로 카본블랙 2g의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하여 균일하게 분산된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[165] 상기 과정에 따라 제조된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 닥터 블래이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135 ℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[166] 상기 양극과 상대극으로서 리튬 금속 대극을 사용하여 코인셀(coin half-cell)을 제조하였다. 상기 양극과 리튬 금속 대극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터(두께: 약 16 ㎛)를 개재하고, 전해액을 주입하여 코인셀을 제작하였다. 이 때, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:5의 부피비로 혼합한 용매에 용해된 1.1M $LiPF_6$가 포함된 용액을 사용하였다.

[167] **실시예 8 내지 10 및 비교예 3 및 4: 코인셀의 제조**

[168] 실시예 1에 따라 제조된 양극 활물질 대신 실시예 2 내지 6, 비교예 1 및 2 에 따른 양극 활물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

[169] **<u>전지 특성 평가</u>**

[170] 실시예 7, 실시예 8, 비교예 3 및 비교예 4에 따라 제조된 코인 셀에 대하여 0.1C (18 mAh/g)에서 1회 충방전을 하여 화성(formation)을 진행하고 이후 0.2C 충방전 1회 초기 충방전을 실시하였다. 초기 충방전시 용량(방전 용량), 충방전 효율 및 0.2C 방전용량을 평가하였다. 이중 실시예 7, 실시예 8 및 비교예 3의 결과를 표 2에 기재한다.

[171] [Table 2]

	0.1C 초기용량 (mAh/g)	충방전 효율(%)	0.2C 용량(mAh/g)
실시예 7	185.1	94.4	183.1
실시예 8	184.9	94.3	183.0
비교예 3	183.2	93.5	182.4

[172] 표 2를 참고하면, 실시예 1 및 2에 따른 양극 활물질을 포함하는 전지(실시예 7 및 실시예 8)의 충방전 효율 및 용량이 비교예 1에 따른 양극 활물질을 포함하는 전지(비교예 3)에 비하여 우수한 것으로 나타났다. 실시예 7, 실시예 8, 비교예 3 및 비교예 4에 따라 제조된 코인 셀의 수명 특성을 다음과 같이 평가하였다. 0.1C(18 mAh/g)에서 1회 충방전하여 화성(formation)을 진행하고 45 ℃, 1C (180 mAh/g)에서 50회 충방전을 반복하면서 사이클 특성을 살펴보았다. 충전시에는 CC (constant current) 모드로 시작하여 이후 CV (constant voltage)로 바꾸어서 4.3V, 0.05C 에서 컷오프되도록 셋팅을 하였으며 방전시에는 CC (constant current) 모드에서 3.0V에서 컷오프로 셋팅하였다. 그 결과를 도 5에 도시한다. 도 5는 실시예 7, 실시예 8, 비교예 3 및 비교예 4에 따라 제조된 코인 셀의 수명 특성을 평가한 결과를 보인 그래프이다.

[173] 도 5를 참고하면, 리튬 플루오라이드, 산화 알루미늄 및 알루미늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층을 포함하는 코팅된 실시예 1 및 리튬 플루오라이드 및 알루미늄 플루오라이드를 포함하는 코팅층을 포함하는 실시예 2의 양극 활물질을 포함하는 전지(실시예 7 및 실시예 8)는 금속 산화물 및/또는 금속 플루오라이드가 니켈계 복합 산화물의 표면과 전해액과의 반응에서 발생하는 부반응을 줄여주어 불소계 유기물만을 투입한 비교예 1의 양극 활물질을 포함하는 전지(비교예 3) 및 코팅이 되지 않은 비교예 2 의 양극 활물질을 포함하는 전지(비교예 4)와 비교시 장기 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1 및 실시예 2의 양극 활물질의 경우 코팅층이 니켈계 복합 산화물의 표면을 효과적으로 보호해주기 때문인 것으로 생각된다.

[174] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[175] 1: 양극 활물질 3: 니켈계 복합 산화물

[176] 5: 코팅층 10: 1차 입자

[177] 20: 2차 입자 31: 리튬 이차 전지

[178] 32: 음극 33: 양극

[179] 34: 세퍼레이터 35: 전지 케이스

[180] 36: 캡 어셈블리

청구범위

[청구항 1] 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물 및 니켈계 복합 산화물의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,
상기 코팅층은
리튬 플루오라이드(LiF); 및
금속 산화물과 불소계 유기물을 소성하여 생성되는 금속 플루오라이드;
를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 금속 복합 산화물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:
[화학식 1]
$Li_a(Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z)O_2$
상기 화학식 1에서, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 및 알루미늄(Al)에서 선택되는 원소이고, $0.95 \le a \le 1.3$, $x \le (1-x-y-z)$, $y \le (1-x-y-z)$, $0 < x < 1$, $0 \le y < 1$, $0 \le z < 1$이다.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는 20 nm 내지 70 nm의 범위에 있는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 플루오라이드 및 금속 플루오라이드는 나노사이즈의 미립자 형태로 존재하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 10 중량% 내지 90 중량%의 리튬 플루오라이드 및 10 중량% 내지 90 중량%의 금속 플루오라이드를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 니켈을 제외한 전이금속, 불소와 반응할 수 있는 13족 원소 및 불소와 반응할 수 있는 14족 원소에서 선택되는 원소를 포함하는 산화물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 산화 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 지르코늄 및 이들의 조합에서 선택되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 불소계 유기물은 150 ℃ 내지 400 ℃의 녹는점을 가지는

고분자인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 불소계 유기물은 비닐리덴 플루오라이드,
테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌,
클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드,
트리플루오로에틸렌, 헥사플로오로이소부틸렌,
퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필비닐에테르,
퍼플루오로에틸비닐에테르, 퍼플루오로메틸비닐에테르,
퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 및
퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란에서 선택되는 적어도 하나의 단량체를 중합하여 제조되는 고분자 또는 이들의 혼합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 금속 산화물을 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 니켈계 복합 산화물은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 1차 입자의 50% 이상이 (003)면이 2차 입자의 표면과 만나는 점(P)에서의 접선에 대하여 수직방향이 되도록 배향된, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 1차 입자의 c축 방향의 평균 길이는 100 nm 내지 200 nm에 있는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 2차 입자는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

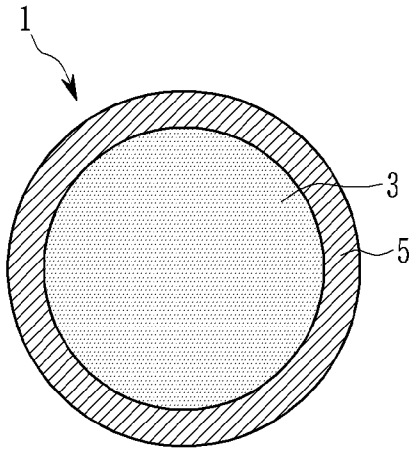
[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 2차 입자의 10 nm 이하의 미세 기공의 기공 부피 분율이 전체 기공 부피의 10% 이상인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 16] 니켈의 함량이 리튬을 제외한 금속 총량 대비 60 몰% 이상인 니켈계 복합 산화물의 존재 하에서 금속 산화물과 불소계 유기물을 혼합한 혼합물을 산화 분위기에서 상기 불소계 유기물의

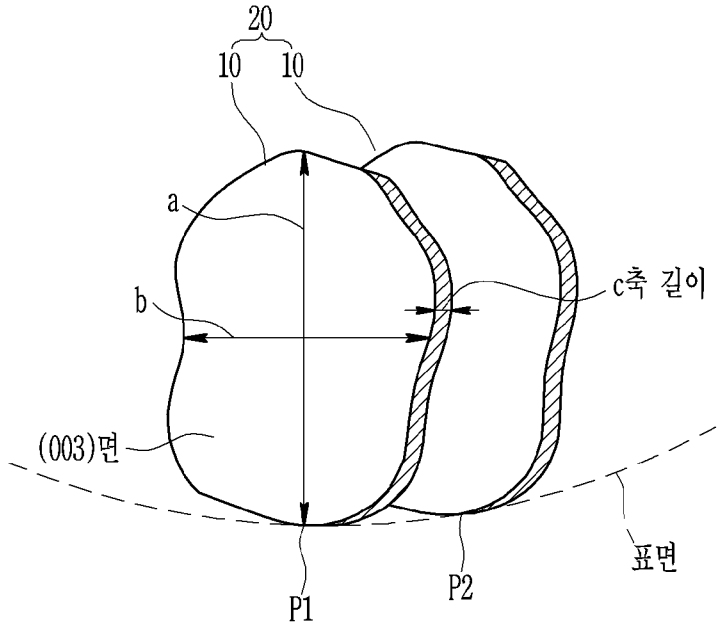
녹는점 이상의 온도로 열처리하는 공정
을 포함하는 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 금속 산화물과 불소계 유기물은 30:70 내지 70:30의 중량비로 혼합한 후 소성되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

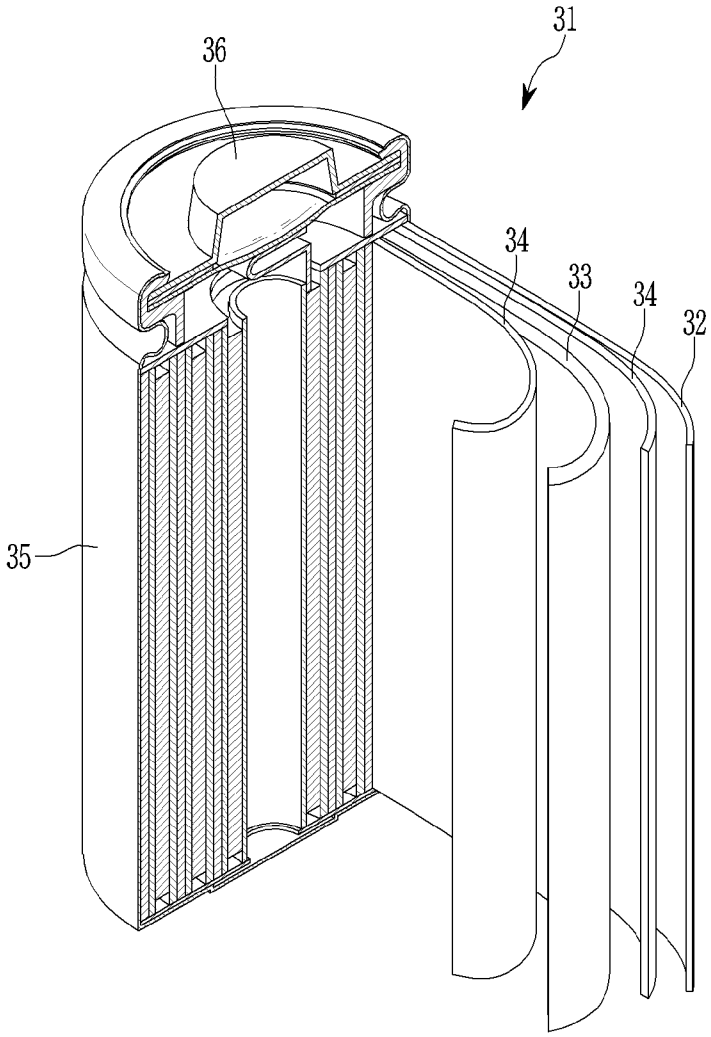
[Fig. 1]



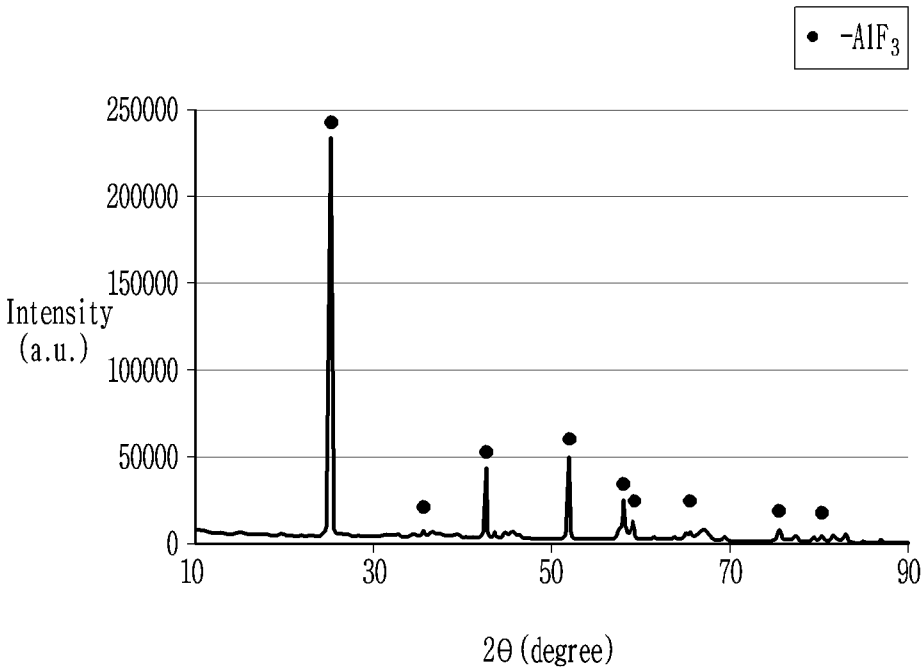
[Fig. 2]



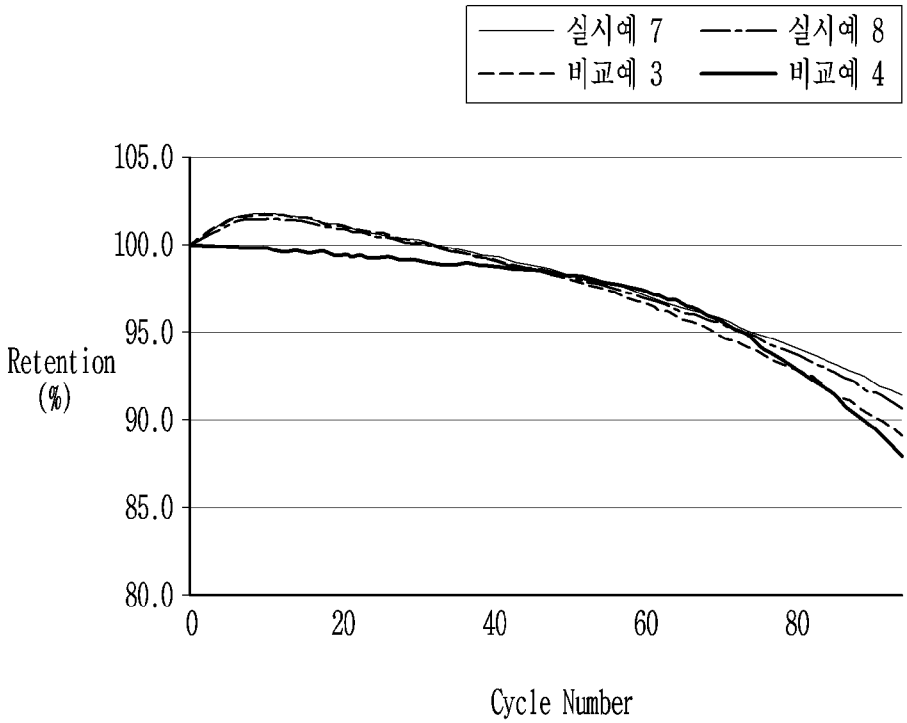
[Fig. 3]


31
36
34
33
34
32
35

[Fig. 4]


-AlF3
250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity
(a.u.)
10
30
50
70
90
2θ (degree)

[Fig. 5]


실시예 7
실시예 8
비교예 3
비교예 4
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
80.0
Retention (%)
0
20
40
60
80
Cycle Number

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/007216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C01D 15/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36; H01M 10/0525; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/62; C01G 53/00; C01D 15/04

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: lithium fluoride, aluminum fluoride, cathode, residual, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0008164 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 23 January 2017 See claims 1, 11, 13.	1-17
Y	WO 2012-176901 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED et al.) 27 December 2012 See paragraphs [0046], [0048] and claims 1-4, 8.	1-17
Y	KR 10-2018-0010123 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 January 2018 See paragraphs [0015]-[0055] and figures 1B, 1C.	11-15
A	KR 10-2015-0057990 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2015 See the entire document.	1-17
A	KR 10-2016-0026402 A (LG CHEM, LTD.) 09 March 2016 See the entire document.	1-17

☐ 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

"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
19 SEPTEMBER 2019 (19.09.2019)	**20 SEPTEMBER 2019 (20.09.2019)**

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, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/007216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0008164 A	23/01/2017	CN 106356507 A	25/01/2017
		EP 3118916 A1	18/01/2017
		US 2017-0018767 A1	19/01/2017
WO 2012-176901 A1	27/12/2012	CN 103620834 A	05/03/2014
		US 2014-0110641 A1	24/04/2014
KR 10-2018-0010123 A	30/01/2018	CN 107644982 A	30/01/2018
		EP 3272711 A1	24/01/2018
		JP 2018-014325 A	25/01/2018
		US 2018-0026267 A1	25/01/2018
KR 10-2015-0057990 A	28/05/2015	CN 105684199 A	15/06/2016
		CN 105684199 B	12/02/2019
		EP 3043407 A1	13/07/2016
		JP 2016-535426 A	10/11/2016
		KR 10-1629489 B1	10/06/2016
		TW 201533958 A	01/09/2015
		TW I563711 B	21/12/2016
		US 2016-0260979 A1	08/09/2016
		WO 2015-072702 A1	21/05/2015
KR 10-2016-0026402 A	09/03/2016	KR 10-1772737 B1	12/09/2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/007216

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C01D 15/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; H01M 10/0525; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/62; C01G 53/00; C01D 15/04

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: 리튬 플루오라이드(lithium fluoride), 알루미늄 플루오라이드(aluminum fluoride), 양극(cathode), 잔류(residual), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0008164 A (삼성전자주식회사 등) 2017.01.23 청구항 1, 11, 13 참조.	1-17
Y	WO 2012-176901 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED 등) 2012.12.27 단락 [0046], [0048] 및 청구항 1-4, 8 참조.	1-17
Y	KR 10-2018-0010123 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.01.30 단락 [0015]-[0055] 및 도면 1B, 1C 참조.	11-15
A	KR 10-2015-0057990 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.28 전체 문헌 참조.	1-17
A	KR 10-2016-0026402 A (주식회사 엘지화학) 2016.03.09 전체 문헌 참조.	1-17

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2019년 09월 19일 (19.09.2019)	2019년 09월 20일 (20.09.2019)

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/007216

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0008164 A	2017/01/23	CN 106356507 A	2017/01/25
		EP 3118916 A1	2017/01/18
		US 2017-0018767 A1	2017/01/19
WO 2012-176901 A1	2012/12/27	CN 103620834 A	2014/03/05
		US 2014-0110641 A1	2014/04/24
KR 10-2018-0010123 A	2018/01/30	CN 107644982 A	2018/01/30
		EP 3272711 A1	2018/01/24
		JP 2018-014325 A	2018/01/25
		US 2018-0026267 A1	2018/01/25
KR 10-2015-0057990 A	2015/05/28	CN 105684199 A	2016/06/15
		CN 105684199 B	2019/02/12
		EP 3043407 A1	2016/07/13
		JP 2016-535426 A	2016/11/10
		KR 10-1629489 B1	2016/06/10
		TW 201533958 A	2015/09/01
		TW I563711 B	2016/12/21
		US 2016-0260979 A1	2016/09/08
		WO 2015-072702 A1	2015/05/21
KR 10-2016-0026402 A	2016/03/09	KR 10-1772737 B1	2017/09/12