

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

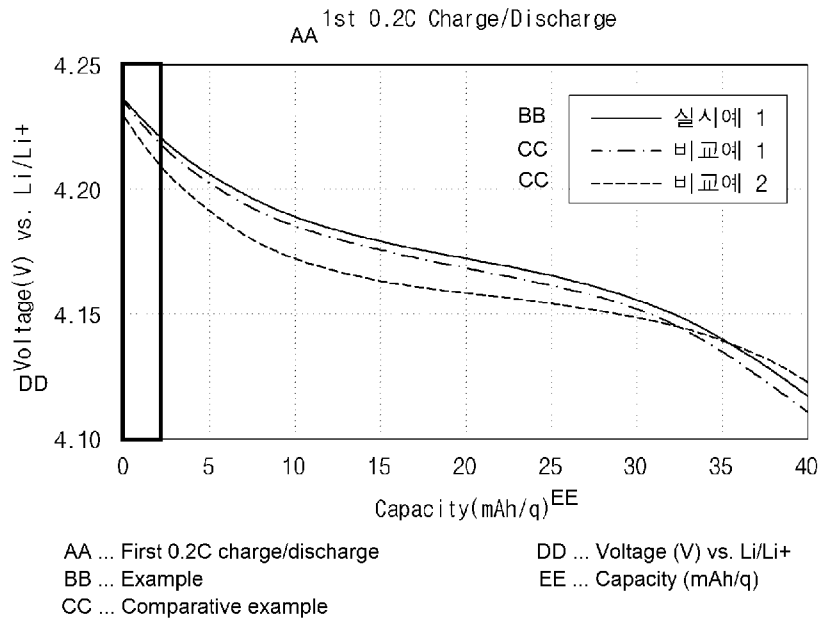
(43) 국제공개일
2020년 11월 19일 (19.11.2020) WIPO | PCT

WO 2020/231147 A1

- (51) 국제특허분류: *C01G 53/00* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/006223
- (22) 국제출원일: 2020년 5월 12일 (12.05.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0055799 2019년 5월 13일 (13.05.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 엄준호 (EOM, Jun Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임채진
- (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, (LIM, Chae Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정지훈 (JUNG, Ji Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안동준 (AHN, Dong Joon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 목덕균 (MOK, Duck Gyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material, for a secondary battery, comprising: lithium composite transition metal oxide particles containing 70 mole% or more of nickel (Ni) relative to the total metal content excluding lithium; and a coating part formed on the surface of the lithium composite transition metal oxide particles. The coating part comprises fluorine and a compound comprising one or more selected from the group consisting of Al, Ti, Mg, Zr, W and Sr, and the BET specific surface area is 0.1 to 0.9m²/g. The weight of lithium by-products remaining on the surface of the positive electrode active material relative to the total weight of the positive electrode active material is 0.65 weight% or less.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 코팅부는 플루오린과, Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하고, BET 비표면적이 0.1 내지 0.9m²/g이고, 양극 활물질 표면에 잔존하는 리튬 부산물이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.65중량% 이하인 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

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, 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, 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))

명세서

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

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2019년 5월 13일자 한국 특허 출원 제10-2019-0055799호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [7] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.
- [8] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 망간 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 등이 사용되었다. 또한, LiNiO₂의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)/알루미늄(Al)으로 치환한 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물' 또는 'NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다.
- [9] 최근에는 NCM계/NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물에서 Ni의 함량을 증가시켜 용량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 니켈 함량이 높은 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질의 경우, 구조적 안정성과 화학적 안정성이 떨어지고, 양극 활물질 내의 니켈 함량이 높아짐에 따라 양극 활물질 표면에 LiOH, Li₂CO₃ 형태로 존재하는 리튬 부산물의 잔류량이 높아져 이로 인한 가스 발생 및 스웰링(swelling) 현상이 발생하여 전지의 수명 및 안정성이 저하된다. 이에, 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질의 경우, 양극 활물질 표면에

잔류에 하는 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정이 필수적이다. 그러나, 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정을 거치면 양극 활물질 표면 결함으로 수명 특성이 급격히 저하되는 문제가 있다. 특히, 리튬 부산물의 제거 효율을 높이기 위해 수세액의 비율을 높이면 리튬 부산물의 제거는 효과적으로 이루어지나, 양극 활물질 표면 결함이 심해져 수명 특성 열화가 더욱 심해지게 된다.

[10] 수세 공정으로 인한 수명 특성 열화를 개선하기 위해, 수세 후 H_3BO_3 등을 사용하여 약 $260\sim 350^\circ C$ 의 상대적 저온에서 코팅을 진행하였다. 그러나, 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질에 있어서, H_3BO_3 등의 코팅을 하는 경우 초기 저항이 급격히 높아지는 문제점이 있다.

[11] 따라서, 고용량화에 부합하면서도 리튬 부산물의 잔류량이 적고, 안정성이 확보되며, 초기 저항 특성 및 수명 특성이 우수한 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 고용량 확보를 위해 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유한 고농도 니켈(Ni-rich)계 양극 활물질에 있어서, 수세 공정을 진행하여 리튬 부산물의 잔류량이 적으면서도 수세 공정으로 인한 양극 활물질의 표면 결함을 개선하여 안정성을 확보하고 우수한 수명 특성을 구현할 수 있으며, 나아가, 양극 활물질 표면 코팅에 따른 초기 저항 증가의 문제를 개선할 수 있는 양극 활물질의 제조방법 및 이를 통해 제조된 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 코팅부는 플루오린과, Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하고, BET 비표면적이 0.1 내지 $0.9m^2/g$ 이고, 양극 활물질 표면에 잔존하는 리튬 부산물이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.65중량% 이하인 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[16]

[17] 또한, 본 발명은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 수세하는 단계; 및 상기 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물과, 불소계 고분자 및 Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 코팅소스를 혼합하고, $600^\circ C$ 이상에서 열처리하여 코팅하는

단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[20]

발명의 효과

[21] 본 발명에 따르면, 고농도 니켈(High-Ni)계 양극 활물질에 있어서, 리튬 부산물의 잔류량을 감소시키면서도 수세 공정으로 인한 양극 활물질의 표면 결함을 개선하여 안정성을 확보하고 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 또한, 양극 활물질의 표면에 균일한 코팅을 형성할 수 있으며, 양극 활물질의 표면 코팅에 따른 초기 저항 증가 및 높은 저항 증가율의 문제를 개선할 수 있다.

[22]

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 0.2C 방전시 초기 저항을 측정한 그래프이다.

[24] 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 2.0C 방전시 초기 저항을 측정한 그래프이다.

[25] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 용량 유지율을 측정한 그래프이다.

[26] 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 저항 증가율을 측정한 그래프이다.

[27]

발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 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 해석되어야만 한다.

[29]

[30] <양극 활물질의 제조방법 및 양극 활물질>

[31] 본 발명은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 수세하는 단계; 및 상기 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물과, 불소계 고분자 및 Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 코팅소스를 혼합하고, 600°C 이상에서 열처리하여 코팅하는 단계;를 포함하여 이차전지용 양극 활물질을 제조한다. 이하, 본 발명의 각

단계에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[32]

[33] 먼저, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련한다.

[34]

본 발명에서 사용되는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 예를 들면, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있고, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다. 또한, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)의 4성분을 필수로 포함하는 4성분계 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다. 상기 4성분계 양극 활물질의 경우 안정성을 향상시킬 수 있으며, NCM/NCA계 양극 활물질보다 출력 특성 및 용량 특성을 열화시키지 않으면서도 수명을 향상시킬 수 있다.

[35]

상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 고농도 니켈(Ni-rich)계 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 보다 바람직하게는 니켈(Ni)이 80몰% 이상, 더욱 바람직하게는 니켈(Ni)이 85몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬을 제외한 전체 금속 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 70몰% 이상을 만족함으로써 고용량 확보가 가능할 수 있다.

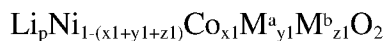
[36]

보다 구체적으로, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[37]

[화학식 1]

[38]



[39]

상기 식에서, M^a 은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이고, M^b 는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, Ti, Sr, Ba, F, P, S 및 La로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이며, $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0 \leq x1 \leq 0.2$, $0 \leq y1 \leq 0.2$, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0.3$ 이다.

[40]

상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 p에 해당하는 함량, 즉 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 로 포함될 수 있다. p가 0.9 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.1을 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.0 \leq p \leq 1.05$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[41]

상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은 $1-(x1+y1+z1)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어, $0.7 \leq 1-(x1+y1+z1) < 1$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Ni의 함량이 0.7 이상의 조성이 되면 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어 고용량화를 도모할 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni은 $0.80 \leq 1-(x1+y1+z1) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.

[42]

상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x1에 해당하는

함량, 즉 $0 \leq x_1 \leq 0.2$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Co의 함량이 0.2를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.05 \leq x_1 \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[43] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^a 은 Mn 또는 Al이거나, Mn 및 Al일 수 있고, 이러한 금속 원소는 활물질의 안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 M^a 은 y_1 에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq y_1 \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 y_1 가 0.2를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있으며, 상기 M^a 은 보다 구체적으로 $0.05 \leq y_1 \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[44] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^b 는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, M^b 는 z_1 에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.

[45]

[46] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 니켈(Ni), 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 양극 활물질 전구체 및 리튬 함유 원료물질을 혼합하고, 600 내지 900°C에서 소성하는 방법으로 제조할 수 있다.

[47] 이때, 상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 화합물일 수 있고, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 NCA계 화합물일 수 있으며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)의 4성분을 필수로 포함하는 4성분계 양극 활물질 전구체일 수도 있다. 또한, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및/또는 알루미늄(Al)과 M^b 을 더 포함하는 양극 활물질 전구체일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체는 시판되는 양극 활물질 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

[48] 예를 들면, 상기 니켈-코발트-망간 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[49] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $Ni(OH)_2$, NiO , $NiOOH$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $NiC_2O_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며,

- 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [53] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [54] 상기 염기성 화합물은 NaOH , KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [55] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.
- [56] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40°C 내지 70°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [57] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응용액 내에 침전된다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다.
- [58] 상기 방법으로 제조된 양극 활물질 전구체와, 리튬 함유 원료물질을 혼합하거나, 상기 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질을 혼합하고, 600°C 내지 900°C, 바람직하게는 600°C 내지 800°C에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 얻을 수 있다.
- [59] 상기 리튬 함유 원료물질은 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3

COOLi, Li₂O, Li₂SO₄, CH₃COOLi, 또는 Li₃C₆H₅O₇ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[60]

[61] 다음으로, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 수세하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 표면에 존재하는 리튬 부산물을 제거한다.

[62]

고농도 니켈(High-Ni) 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우, 니켈 함량이 적은 리튬 복합 전이금속 산화물에 비해 구조적으로 불안정하기 때문에 제조 공정에서 미반응 수산화리튬(LiOH)이나 탄산리튬(Li₂CO₃)과 같은 리튬 부산물이 더 많이 발생한다. 예를 들어, 니켈 분율이 80몰% 미만인 리튬 복합 금속 산화물의 경우, 합성 후 리튬 부산물의 양이 0.5~0.6중량% 정도인데 반해, 니켈 분율이 80몰% 이상인 리튬 복합 금속 산화물의 경우, 합성 후 리튬 부산물의 양이 1중량% 정도로 높게 나타난다. 한편, 양극 활물질에 리튬 부산물이 다량 존재할 경우, 리튬 부산물과 전해액이 반응하여 가스 발생 및 스웰링 현상이 발생하게 되고, 이로 인해 고온 안정성이 현저하게 저하되게 된다. 따라서, 고농도 니켈을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물로부터 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정이 필수적으로 요구된다.

[63]

상기 수세 단계는, 예를 들면, 증류수 또는 상수도와 같은 수세액에 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하고, 교반시키는 방법으로 수행될 수 있다. 이때, 상기 수세기 사용되는 수세액의 온도는 1°C 내지 80°C, 보다 바람직하게는 5°C 내지 50°C일 수 있으며, 수세 시간은 3분 내지 60분, 보다 바람직하게는 5분 내지 40분일 수 있다. 수세 온도 및 수세 시간이 상기 범위를 만족할 때, 리튬 부산물이 효과적으로 제거될 수 있다.

[64]

상기 수세 단계는, 수세액 및 리튬 복합 전이금속 산화물을 100:20 내지 100:300의 중량부로 혼합하여 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는 100:50 내지 100:200의 중량부, 더욱 바람직하게는 100:60 내지 100:180의 중량부로 혼합하여 수행할 수 있다. 상기 수세액 및 리튬 복합 전이금속 산화물의 혼합비가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 부산물을 효과적으로 제거하면서도 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면 결함을 가능한 줄일 수 있다.

[65]

[66]

다음으로, 상기 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물과, 불소계 고분자 및 Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 코팅소스를 혼합하고, 600°C 이상에서 열처리하여 코팅한다.

[67]

종래에 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 불소계 고분자, 예를 들어, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)만을 코팅하는 경우, 수명 상승의 효과가 제한적이고, 저항 증가율이 커지며, 열적 안정성 향상에 제한적인 문제가 있었다. 그러나, 본 발명에서는 상기 불소계 고분자와 함께 Al 등을 포함하는 금속 코팅소스를 사용하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 복합적인 코팅 처리를 함으로써 초기 저항 증가 및 높은 저항 증가율 문제를 해결하였다.

- [68] 상기 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물은 예를 들어, 80 내지 140°C로 건조할 수 있으며, 수세 후 건조된 리튬 복합 전이금속 산화물과 불소계 고분자 및 상기 금속 코팅소스를 혼합할 수 있다.
- [69] 상기 불소계 고분자는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-co-HFP), 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 및 퍼플루오로알콕시(PFA)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있으며, 혼합 과정에서 중량 대비 부피가 커서 리튬 복합 전이금속 산화물과의 반응성이 높은 이유로 보다 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)를 사용할 수 있다.
- [70] 상기 불소계 고분자는, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여 0.03 내지 5중량부로 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.05 내지 3중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2중량부로 혼합할 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 불소계 고분자를 상기 범위 내로 혼합할 경우 보다 균일한 코팅을 할 수 있고, 수세로 인한 표면 결함을 효과적으로 개선할 수 있으며, 고분자의 균일한 녹는점으로 인하여 리튬 복합 전이금속 산화물 표면과의 반응으로 BET 제어가 용이한 효과가 있다.
- [71] 상기 금속 코팅소스는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , H_2WO_4 , WO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 SrO 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있으며, 표면에 잔류된 리튬과의 반응성이 높은 이유로 보다 바람직하게는 Al을 포함하는 것일 수 있고, 특히, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 불소계 고분자, 예를 들어, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)와 유사하게 녹는점이 300°C 영역으로 낮기 때문에 표면에 잔류된 리튬과 반응성이 높아 Li-F, Al-F, Li-Al-O 고용체 등으로서의 형성에 유리하고, 특히 고온에서 표면 양극재와의 반응이 유리한 이유에서 더욱 바람직하다. 예를 들어, Al_4C_3 의 경우 녹는점이 2200°C 영역으로 매우 높아 반응할 수 있는 표면적이 낮고, 전체 투입 소스 중 Al 함량이 약 75중량%로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 약 35중량%에 비해 높다. 이는 동일한 Al 함량을 코팅한다고 가정했을 때 코팅 소스 자체가 적게 투입되어 표면과 코팅 소스의 반응 면적이 작아지며, 반응성이 떨어진다고 볼 수 있다.
- [72] 상기 금속 코팅소스는, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부로 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.03 내지 3중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1중량부로 혼합할 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 금속 코팅소스를 상기 범위 내로 혼합할 경우 리튬 복합 전이금속 산화물과 금속 코팅소스와의 반응으로 수명 열화를 효과적으로 개선할 수 있다.
- [73] 또한, 상기 불소계 고분자 및 금속 코팅소스는 1:0.01 내지 1:5의 중량부로 혼합할 수 있고, 보다 바람직하게는 1:0.1 내지 1:3의 중량부, 더욱 바람직하게는 1:0.3 내지 1:3의 중량부로 혼합할 수 있다. 상기 불소계 고분자 및 금속 코팅소스를 상기 범위 내로 혼합할 경우 수세로 인한 표면 결함을 효과적으로

- 개선하면서도 고분자 코팅으로 인한 BET 감소를 통해 부반응을 억제 할 수 있다.
- [74] 보다 바람직하게는 상기 코팅은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 $Al(OH)_3$ 를 혼합하여 진행할 수 있다.
- [75] 상기 코팅은 600°C 이상에서 열처리하여 수행하며, 보다 바람직하게는 600°C 내지 800°C로 열처리할 수 있고, 더욱 바람직하게는 700 내지 800°C로 열처리할 수 있다. 상기 코팅 열처리 온도가 600°C 미만일 경우 불소계 고분자의 균일한 코팅이 어렵고, 수세로 인한 표면 결함의 개선이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다. 600°C 이상, 보다 바람직하게는 600°C 내지 800°C, 더욱 바람직하게는 700 내지 800°C에서 열처리하여 코팅함으로써 수세로 인해 커진 BET 비표면적을 효과적으로 감소시켜 안정성을 확보하고, 저항 증가율 감소 및 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다.
- [76]
- [77] 다음으로, 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질에 대해 설명한다.
- [78] 상기와 같은 방법에 따라 제조된 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 코팅부는 플루오린과, Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하며, BET 비표면적이 0.1 내지 0.9m²/g이고, 양극 활물질 표면에 잔존하는 리튬 부산물이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.65중량% 이하이다.
- [79] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 고농도 니켈(Ni-rich)계 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 보다 바람직하게는 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상, 더욱 바람직하게는 니켈(Ni)의 함량이 85몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물이 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni) 70몰% 이상을 만족함으로써 고용량 확보가 가능할 수 있다.
- [80] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [81] [화학식 1]
- [82] $Li_pNi_{1-(x+y+z)}Co_xM^a_yM^b_zO_2$
- [83] 상기 식에서, M^a은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이고, M^b는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, Ti, Sr, Ba, F, P, S 및 La로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이며, 0.9≤p≤1.1, 0≤x≤0.2, 0≤y≤0.2, 0≤z≤0.1, 0<x+y+z≤0.3이다. 상기 [화학식 1]로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물의 구체적인 사양은 상기 제조방법에서 설명한 것과 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.
- [84] 상기 코팅부는 플루오린과, Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함한다.

- [85] 상기와 같은 본 발명에 따른 양극 활물질은 수세 후에 불소계 고분자 및 Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 코팅소스를 혼합하고, 600°C 이상, 보다 바람직하게는 600°C 내지 800°C, 더욱 바람직하게는 700 내지 800°C에서 열처리하여 코팅부를 형성함으로써, 종래의 고농도 니켈 함유 양극 활물질에 비해 리튬 부산물 잔류량이 현저하게 적고, 수세로 인해 커진 BET 비표면적을 효과적으로 감소시켜 표면 결함을 개선하고 우수한 안정성을 구현할 수 있으며, 초기 저항이 감소될 수 있다.
- [86] 본 발명에 따른 양극 활물질은 표면에 잔존하는 리튬 부산물의 함량이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.65중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.60중량% 이하, 더 바람직하게는 0.56중량% 이하를 만족할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 양극 활물질을 이용하여 이차전지를 제조할 경우, 충방전 시 가스 발생 및 스웰링 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [87] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은 BET 비표면적이 0.1 내지 0.9m²/g이고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.8m²/g, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.7m²/g일 수 있다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질은 600°C 이상, 보다 바람직하게는 600°C 내지 800°C, 더욱 바람직하게는 700 내지 800°C에서 열처리하여 상기 코팅부를 형성함으로써 수세로 인해 커진 BET 비표면적을 효과적으로 감소시켜 안정성을 확보하고, 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다.

[88]

[89] <양극 및 이차전지>

[90] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[91]

[92] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[93]

상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[94]

[95] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[96]

이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면

특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 통상적으로 양극활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[97]

[98] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[99]

[100] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[101]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 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 양극활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[102]

[103] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[104]

[105] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[106]

[107] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 전해질의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[108]

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

[110] 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 μm 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.

[111]

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

[113]

[114] 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_α ($0 < \alpha < 2$), 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 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및

경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 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.

[115] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[116]

[117] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[118]

[119] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[120]

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

[122] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 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 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[123]

[124] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 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.

[125]

[126] 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, 유허, 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.

[127]

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

[129]

- [130] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [131] 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.
- [132]
- [133] 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.
- [134]
- [135] **실시예 1**
- [136] $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 에 Li/Metal(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.05가 되도록 LiOH를 넣어 혼합하고, 열처리를 위해 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 투입하였다. 이후 740°C에서 12시간 소성하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 의 리튬 복합 전이금속 산화물($D_{50}=4.3\mu\text{m}$)을 제조하였다.
- [137] 25°C의 증류수와 리튬 복합 전이금속 산화물 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 을 각각 140g, 168g (100:120 중량비)로 혼합하여 15분동안 수세하였다. 이후 130°C로 건조된 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 0.1중량부 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0.09중량부를 혼합하고, 600°C로 열처리하여 표면에 코팅부를 형성한 양극 활물질을 제조하였다.
- [138]
- [139] **실시예 2**
- [140] $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 대신하여 MgO를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [141]
- [142] **실시예 3**
- [143] $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 대신하여 Al_4C_3 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [144]
- [145] **실시예 4**
- [146] 600°C를 대신하여 700°C로 열처리하여 코팅부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [147]
- [148] **실시예 5**
- [149] 600°C를 대신하여 800°C로 열처리하여 코팅부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[150]

[151] **비교예 1**

[152] 수세 후 건조된 리튬 복합 전이금속 산화물에 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 혼합하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[153]

[154] **비교예 2**

[155] 수세 후 건조된 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 H_3BO_3 0.5중량부를 혼합하고, 300°C 로 열처리하여 표면에 코팅부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[156]

[157] **비교예 3**

[158] 수세 후 건조된 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 0.1중량부를 혼합하고 열처리하여 표면에 코팅부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[159]

[160] **비교예 4**

[161] 600°C 를 대신하여 500°C 로 열처리하여 코팅부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[162]

[163] **[실험예 1: 리튬 부산물 잔류량 및 BET 비표면적 평가]**

[164] 실시예 1~5 및 비교예 1~4에 의해 제조된 양극 활물질 5g을 물 100mL에 분산시킨 후 0.1M의 HCl로 적정하면서 pH 값의 변화를 측정하여 pH 적정 곡선(pH titration Curve)을 얻었다. 상기 pH 적정 곡선을 이용하여 각 양극 활물질 내의 LiOH 잔류량과 Li_2CO_3 잔류량을 계산하였으며, 이들을 합한 값을 전체 리튬 부산물 잔류량으로 평가하여 하기 표 1에 나타내었다. BET 비표면적은 기체흡착 분석기(BELSORP mini II)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[165] [표1]

	LiOH 잔류량(wt%)	Li ₂ CO ₃ 잔류량(wt%)	전체 리튬 부산물 잔류량(wt%)	BET 비표면적(m ² /g)
실시예1	0.294	0.243	0.537	0.70
실시예2	0.368	0.182	0.550	0.61
실시예3	0.331	0.273	0.604	0.90
실시예4	0.302	0.224	0.526	0.53
실시예5	0.346	0.186	0.532	0.39
비교예1	0.426	0.226	0.652	1.04
비교예2	0.460	0.182	0.642	0.84
비교예3	0.389	0.193	0.582	0.90
비교예4	0.315	0.328	0.643	1.07

[166]

[167] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1~5에서 제조된 양극 활물질은 Ni 70몰% 이상의 고농도 니켈(Ni)계 양극 활물질이지만, 리튬 부산물 잔류량이 0.65wt% 이하로 낮게 나타났다. 또한, 실시예 1~2, 4~5에서 제조된 양극 활물질은 600°C 이상에서 열처리하여 코팅부를 형성함으로써 BET 비표면적이 0.7m²/g 이하로 나타났다. 다만, Al₄C₃를 사용한 실시예 3의 경우 반응성의 저하로 인해 BET 비표면적이 실시예 1~2, 4~5에 비하여 다소 높게 나타났다. 한편, 500°C로 열처리하여 코팅부를 형성한 비교예 4의 경우 BET 비표면적이 1.07m²/g로 실시예 1~2, 4~5에 비하여 약 1.6배 크게 나타났다.

[168]

[169] **[실험예 2: 초기 저항 평가]**

[170] 상기 실시예 1~5, 비교예 1~4에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 100°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[171] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[172] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[173] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해, 25°C에서 CCCV 모드로 0.2C, 4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.2C의 정전류로 방전 60초가 될 때 초기 저항을 측정하였다. 또한, 25°C에서 CCCV 모드로 0.5C, 4.25V가 될 때까지 충전하고, 2.0C의 정전류로 방전 60초가 될 때 초기 저항을 측정하였다. 그 결과를 각각 도 1(0.2C 방전), 도 2(2.0C 방전) 및 하기 표 2에 나타내었다.

[174] [표2]

	방전 60초에서 0.2C 초기 저항(Ω)	방전 60초에서 2.0C 초기 저항(Ω)
실시예1	15.0	12.7
실시예2	16.2	12.7
실시예3	15.1	13.0
실시예4	14.3	11.5
실시예5	15.4	12.9
비교예1	16.3	14.6
비교예2	21.7	23.2
비교예3	15.0	12.9
비교예4	17.3	13.8

[175]

[176] 사용한 경우의 이차전지가 비교예 1, 2 및 4의 양극 활물질을 사용한 이차전지에 비하여 초기 저항이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다. 특히, B 코팅한 비교예 2의 경우 초기 저항 값이 실시예 1~5에 비하여 매우 높게 나타났다.

[177]

[178] **[실험예 3: 수명 특성 및 저항 증가율 평가]**

[179] 상기 실시예 1~5, 비교예 1~4에서 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 실험예 2와 같이 제조된 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해, 25°C에서 CCCV 모드로 0.2C, 4.25V가 될 때까지 충전하고, CC모드로 0.2C로 방전 60초에서의 초기 용량 및 저항을 측정하였다. 이후 45°C에서 CCCV모드로 0.33C로 4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.33C의 정전류로 2.5V까지 방전하여 30회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율 및 저항 증가율을 측정하였다. 그 결과를 도 3(용량 유지율), 도 4(저항 증가율) 및 하기 표 3에 나타내었다.

[180] [표3]

	용량유지율(%) (@30사이클)	저항증가율(%) (@30사이클)
실시예1	96.0	161.8
실시예2	95.4	180.1
실시예3	95.0	185.6
실시예4	95.9	161.7
실시예5	96.3	195.7
비교예1	92.0	266.8
비교예2	94.6	207.6
비교예3	94.6	183.9
비교예4	94.9	205.2

[181]

[182] 상기 표 3, 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예 1~5에서 제조된 양극 활물질을 사용한 경우의 이차전지가 비교예 1~4의 양극 활물질을 사용한 이차전지에 비하여 용량 유지율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 1~5에서 제조된 양극 활물질을 사용한 경우의 이차전지가 비교예 1~2, 4의 양극 활물질을 사용한 이차전지에 비하여 저항 증가율이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있으며, 특히 실시예 1, 4의 경우 저항 증가율 감소 효과가 더욱 뛰어났다.

청구범위

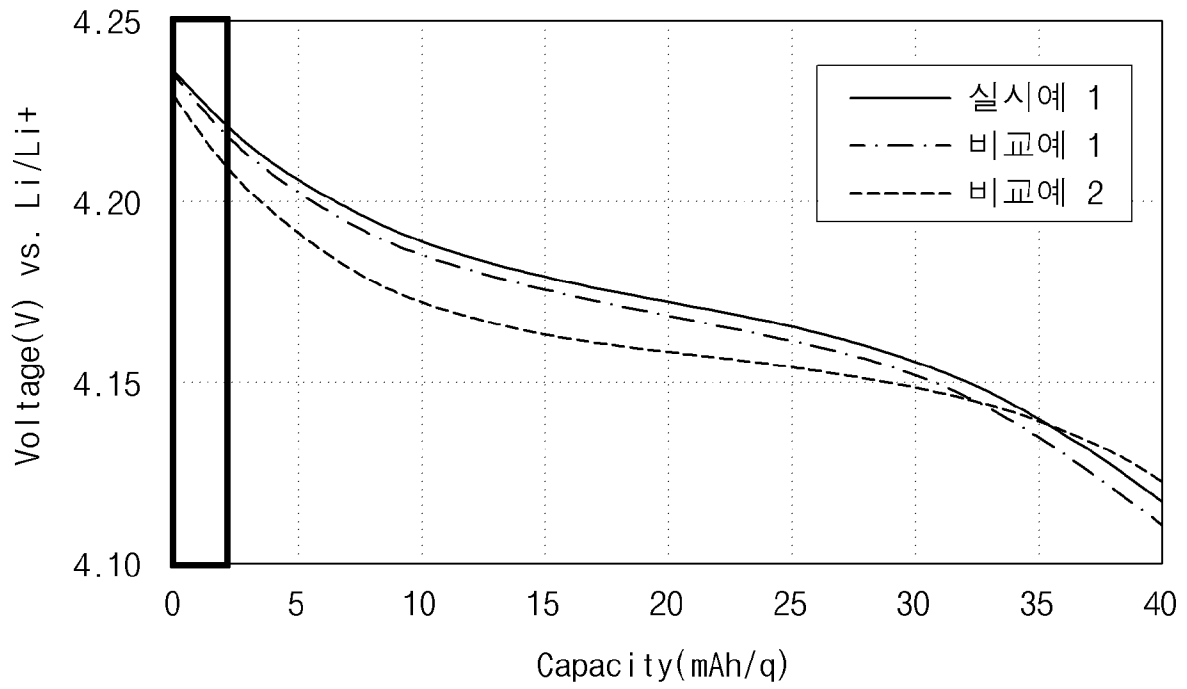
- [청구항 1] 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자; 및
상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며,
상기 코팅부는 플루오린과, Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하고,
BET 비표면적이 0.1 내지 0.9m²/g이고,
양극 활물질 표면에 잔존하는 리튬 부산물이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.65중량% 이하인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 BET 비표면적이 0.3 내지 0.7m²/g인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 표면에 잔존하는 리튬 부산물이 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.56중량% 이하인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈(Ni)을 70몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계;
상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 수세하는 단계; 및
상기 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물과, 불소계 고분자 및 Al, Ti, Mg, Zr, W 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 코팅소스를 혼합하고, 600°C 이상에서 열처리하여 코팅하는 단계;
를 포함하는 제1항에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 불소계 고분자는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-co-HFP), 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 및 퍼플루오로알콕시(PFA)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 금속 코팅소스는 Al(OH)₃, Al₂O₃, TiO₂, Zr(OH)₄, ZrO₂, Mg(OH)₂, MgO, H₂WO₄, WO₃, Sr(OH)₂ 및 SrO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 코팅하는 단계는, 수세된 리튬 복합 전이금속 산화물과, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 Al(OH)₃를 혼합하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

- [청구항 8] 제4항에 있어서,
상기 코팅하는 단계는, 700°C 내지 800°C로 열처리하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 불소계 고분자는, 리튬 복합 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여 0.03 내지 5 중량부로 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제4항에 있어서,
상기 금속 코팅소스는, 리튬 복합 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제4항에 있어서,
상기 불소계 고분자 및 금속 코팅소스는 1:0.01 내지 1:5의 중량부로 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제4항에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:
[화학식 1]
$$\text{Li}_p\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}^a_y\text{M}^b_z\text{O}_2$$

상기 식에서, M^a은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이고, M^b는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, Ti, Sr, Ba, F, P, S 및 La로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이며, $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 < x + y + z \leq 0.3$ 이다.
- [청구항 13] 제4항에 있어서,
상기 수세하는 단계는, 1 내지 80°C의 수세액을 사용하여 3 내지 60분 동안 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제4항에 있어서,
상기 수세하는 단계는, 수세액 및 리튬 복합 전이금속 산화물을 100:20 내지 100:300의 중량부로 혼합하여 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극.
- [청구항 16] 제15항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

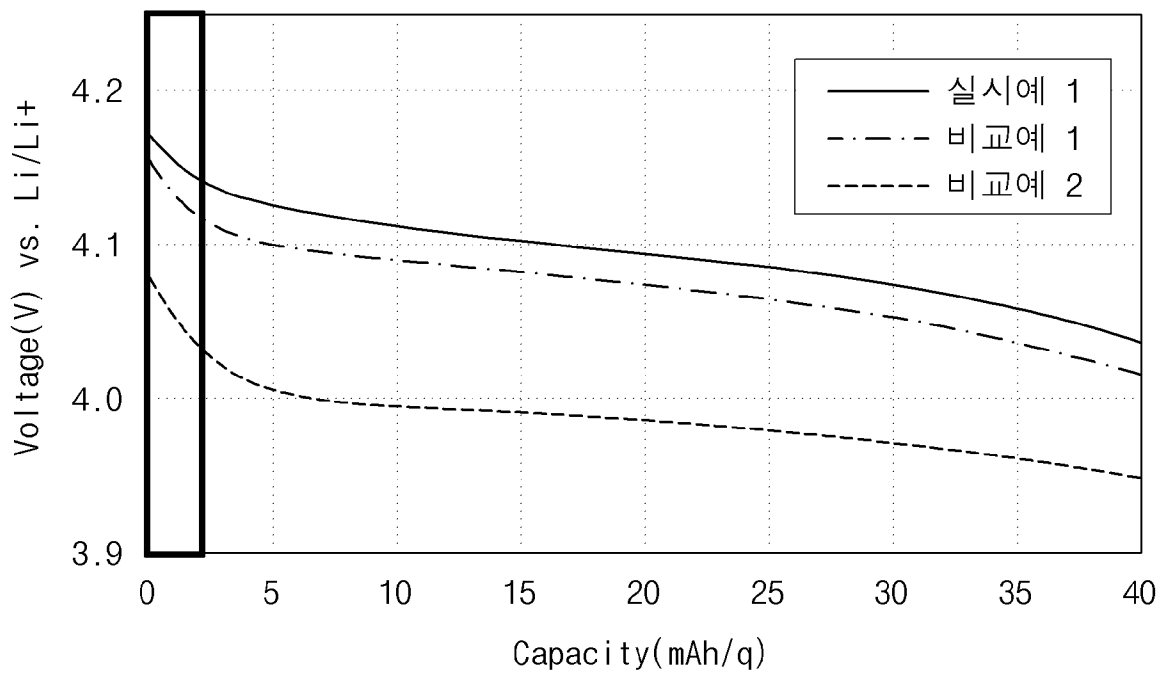
[도1]

1st 0.2C Charge/Discharge

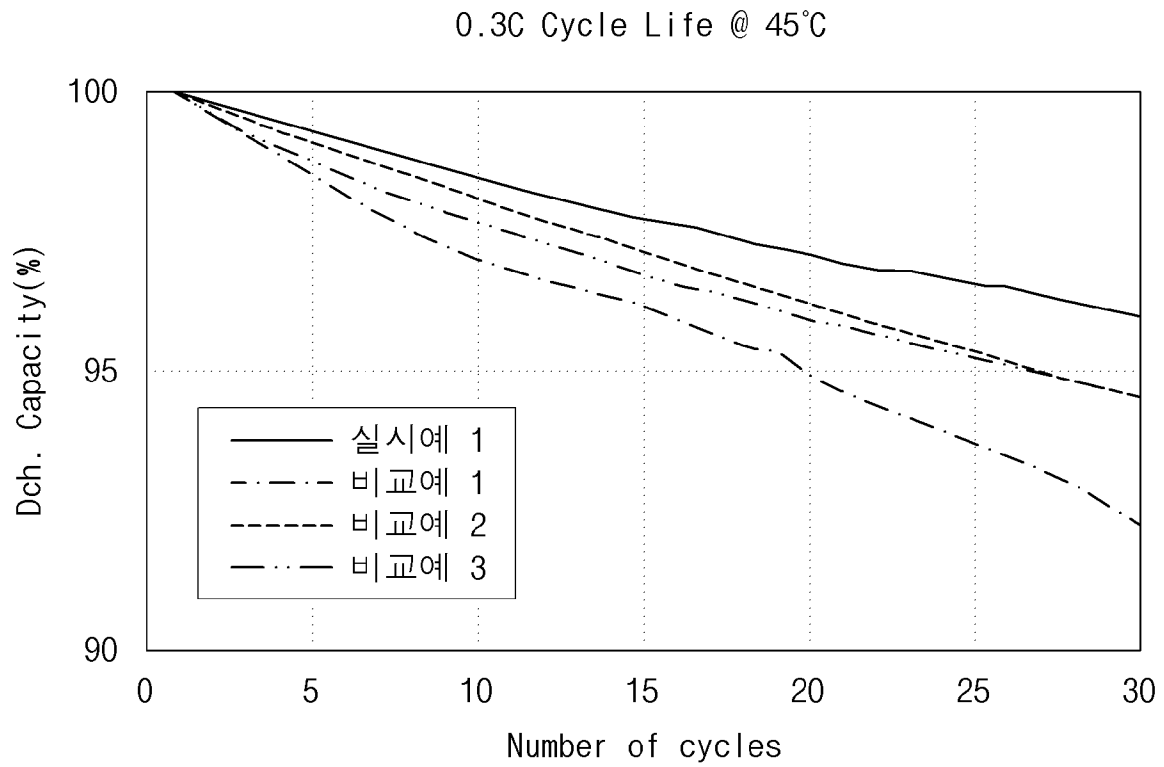


[도2]

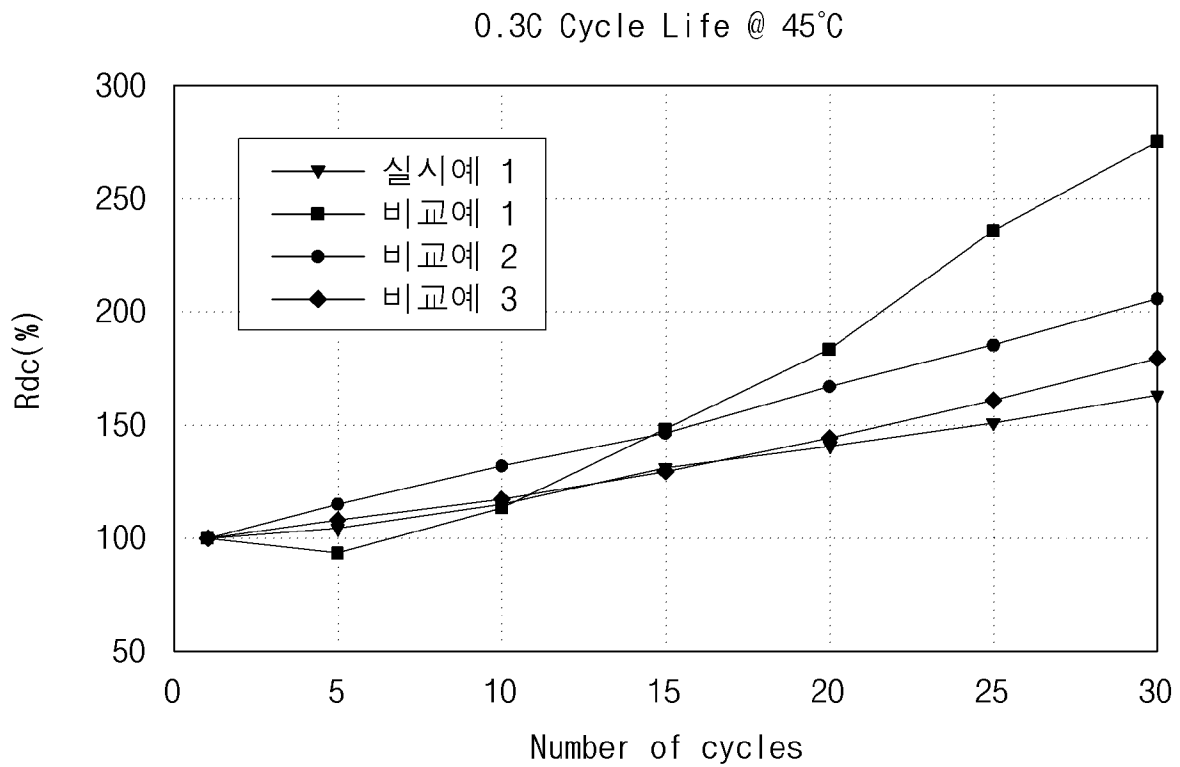
8th 0.5C/2.0C Charge/Discharge



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/006223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C01G 53/00; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 4/1391; H01M 4/485; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/62; H01M 4/36

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: secondary battery, cathode active material, coating, fluorine, aluminium, by-product

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0046425 A (LG CHEM, LTD.) 07 May 2019 See claims 1-17; paragraphs [0133], [0134]; table 4.	1-16
Y	KR 10-2013-0019399 A (ENVIA SYSTEMS, INC.) 26 February 2013 See claims 1, 24; paragraph [0079].	1-16
A	KR 10-2017-0100534 A (QUANTUMSCAPE CORPORATION) 04 September 2017 See claims 1, 53-55.	1-16
A	KR 10-2018-0077026 A (LG CHEM, LTD.) 06 July 2018 See claim 1.	1-16
A	KR 10-1956355 B1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 11 March 2019 See claims 1-13.	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

"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

21 AUGUST 2020 (21.08.2020)

Date of mailing of the international search report

21 AUGUST 2020 (21.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/006223

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2019-0046425 A	07/05/2019	CN 110650922 A	03/01/2020
		WO 2019-083221 A1	02/05/2019
KR 10-2013-0019399 A	26/02/2013	CN 102823034 A	12/12/2012
		EP 2553749 A2	06/02/2013
		EP 2553749 A4	09/04/2014
		JP 2013-524440 A	17/06/2013
		TW 201145657 A	16/12/2011
		US 2011-0244331 A1	06/10/2011
		US 8741484 B2	03/06/2014
		WO 2011-123264 A2	06/10/2011
		WO 2011-123264 A3	02/02/2012
		WO 2011-123264 A8	06/10/2011
KR 10-2017-0100534 A	04/09/2017	CN 107210419 A	26/09/2017
		EP 3238290 A1	01/11/2017
		EP 3238290 A4	27/06/2018
		JP 2018-505521 A	22/02/2018
		US 10199649 B2	05/02/2019
		US 2016-0211517 A1	21/07/2016
		WO 2016-106321 A1	30/06/2016
KR 10-2018-0077026 A	06/07/2018	CN 109562957 A	02/04/2019
		EP 3473600 A1	24/04/2019
		EP 3473600 A4	24/07/2019
		JP 2019-522882 A	15/08/2019
		KR 10-2133916 B1	15/07/2020
		US 2019-0300382 A1	03/10/2019
		WO 2018-124593 A1	05/07/2018
KR 10-1956355 B1	11/03/2019	CN 110040788 A	23/07/2019
		EP 3514868 A1	24/07/2019
		KR 10-2019-0088034 A	25/07/2019
		US 2019-0221844 A1	18/07/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C01G 53/00(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01G 53/00; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 4/1391; H01M 4/485; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/62; H01M 4/36

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: 이차전지(secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 코팅(coating), 불소(fluorine), 알루미늄(aluminium), 부산물(by-product)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0046425 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.07 청구항 1-17; 단락 [0133], [0134]; 표 4	1-16
Y	KR 10-2013-0019399 A (엔비아 시스템즈 인코포레이티드) 2013.02.26 청구항 1, 24; 단락 [0079]	1-16
A	KR 10-2017-0100534 A (퀀텀스케이프 코포레이션) 2017.09.04 청구항 1, 53-55	1-16
A	KR 10-2018-0077026 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.06 청구항 1	1-16
A	KR 10-1956355 B1 (에스케이이노베이션 주식회사) 2019.03.11 청구항 1-13	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 이후 “X”에 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 2020년 08월 21일 (21.08.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 08월 21일 (21.08.2020)
--	---

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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0046425 A	2019/05/07	CN 110650922 A WO 2019-083221 A1	2020/01/03 2019/05/02
KR 10-2013-0019399 A	2013/02/26	CN 102823034 A EP 2553749 A2 EP 2553749 A4 JP 2013-524440 A TW 201145657 A US 2011-0244331 A1 US 8741484 B2 WO 2011-123264 A2 WO 2011-123264 A3 WO 2011-123264 A8	2012/12/12 2013/02/06 2014/04/09 2013/06/17 2011/12/16 2011/10/06 2014/06/03 2011/10/06 2012/02/02 2011/10/06
KR 10-2017-0100534 A	2017/09/04	CN 107210419 A EP 3238290 A1 EP 3238290 A4 JP 2018-505521 A US 10199649 B2 US 2016-0211517 A1 WO 2016-106321 A1	2017/09/26 2017/11/01 2018/06/27 2018/02/22 2019/02/05 2016/07/21 2016/06/30
KR 10-2018-0077026 A	2018/07/06	CN 109562957 A EP 3473600 A1 EP 3473600 A4 JP 2019-522882 A KR 10-2133916 B1 US 2019-0300382 A1 WO 2018-124593 A1	2019/04/02 2019/04/24 2019/07/24 2019/08/15 2020/07/15 2019/10/03 2018/07/05
KR 10-1956355 B1	2019/03/11	CN 110040788 A EP 3514868 A1 KR 10-2019-0088034 A US 2019-0221844 A1	2019/07/23 2019/07/24 2019/07/25 2019/07/18