

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 2월 16일 (16.02.2023)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/018317 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/012210

(22) 국제출원일:

2022년 8월 16일 (16.08.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0107659 2021년 8월 13일 (13.08.2021) KR

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

(72) 발명자: 광노우 (KWAK, No-Woo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김지혜 (KIM, Ji-Hye); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 엄준호 (EOM, Jun-Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이준원 (LEE, Jun-Won); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

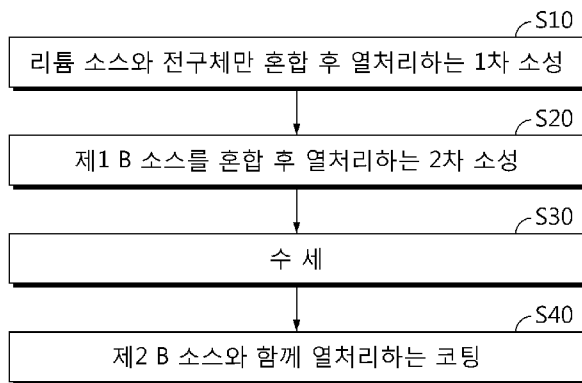
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(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, 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, 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, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법



S10 ... Primary sintering in which only lithium source and precursor are mixed and heat-treated

S20 ... Secondary sintering in which first B source is mixed and then heat-treated

S30 ... Washing

S40 ... Coating in which heat-treating is performed with second B source

(57) Abstract: Provided are a positive electrode active material, for a lithium secondary battery, having enhanced high-temperature life and resistance increase rate, and a method for manufacturing same. The positive electrode active material according to the present invention comprises a lithium boron compound coating layer on the positive electrode active material powder surface for a lithium secondary battery, wherein, in the coating layer, the peak intensity ratio between any two peaks in a ToF-SIMS spectrum equals to a corresponding peak intensity ratio in a LiBO_2 material in the range of $\pm 50\%$.

(57) 요약서: 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 분체 표면에 리튬 보론 화합물 코팅층을 포함하고 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼에서 어느 두 피크간의 피크 세기 비가 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일하다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2021년 8월 13일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2021-0107659호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [2] 반복적인 충전과 방전이 가능한 리튬 이차전지가 화석 에너지의 대체 수단으로서 각광을 받고 있다. 리튬 이차전지는 휴대폰, 비디오 카메라, 전동 공구와 같은 전통적인 핸드 헬드 디바이스에 주로 사용되었다. 하지만, 최근에는 전기로 구동되는 자동차(EV, HEV, PHEV), 대용량의 전력 저장 장치(ESS), 무정전 전원 공급 시스템(UPS) 등으로 그 응용 분야가 점차 증가하는 추세이다.
- [3] 리튬 이차전지는, 활물질이 집전체에 코팅된 양극판과 음극판이 분리막을 사이에 두고 배치된 구조를 가진 단위 셀을 집합시킨 전극 조립체와, 이 전극 조립체를 전해액과 함께 밀봉 수납하는 외장재, 즉 전지 케이스를 구비한다. 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 LiCoO_2 의 리튬 코발트 산화물, 리튬 망간 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4) 또는 LiNiO_2 등이 주로 사용되고 있다. 또한, LiNiO_2 의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 망간으로 치환한 니켈 망간계 리튬 복합금속 산화물 및 망간과 코발트로 치환한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물, 코발트와 알루미늄으로 치환한 NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물, 코발트와 망간과 알루미늄으로 치환한 NCMA계 리튬 복합 전이금속 산화물이 사용되고 있다.
- [4] 이 중에서 Ni을 이용하는 Ni계 리튬 양극 활물질은 리튬 소스와 전구체를 혼합해 고온에서 소성한 후 H_3BO_3 과 함께 저온에서 다시 소성하여 표면에 B를 코팅하여 제조하고 있다. 그런데, 이러한 제조 방법은 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율 개선에 한계를 지니고 있어 개선이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 이차전지용

양극 활물질 분체 표면에 리튬 보론 화합물 코팅층을 포함하고 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼에서 어느 두 피크간의 피크 세기 비가 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일한 것을 특징으로 한다.

[7] 여기서, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 156.85 ~ 156.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 153.05 ~ 153.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 $4.3 \pm 50\%$ 일 수 있다.

[8] 그리고, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 182.85 ~ 182.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 179.05 ~ 179.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 $9.9 \pm 50\%$ 일 수 있다.

[9] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 양극 활물질 제조 방법은, 리튬 소스와 전구체를 혼합 후 열처리하는 1차 소성 단계; 상기 1차 소성에 의한 소성품에 제1 B 소스를 혼합 후 열처리하여 상기 소성품에 표면 보호층을 형성하는 2차 소성 단계; 상기 2차 소성에 의한 소성품 표면의 미반응 잔류 리튬 제거를 하는 수세 단계; 및 상기 수세에 의한 수세품을 건조하여 제2 B 소스와 함께 열처리하는 코팅 단계를 포함한다.

[10] 상기 전구체는 고함량의 Ni계 리튬 전이금속 산화물이고, 상기 전구체의 니켈 함량은 전이금속 총 몰수를 기준으로 70몰% 이상일 수 있다.

[11] 상기 1차 소성시의 열처리 온도는 상기 2차 소성시의 열처리 온도의 0.75 ~ 1.5배일 수 있다.

[12] 상기 수세 단계는 소성품 : 물 함량을 50 ~ 200%의 무게비로 혼합해 교반하여 실시하는 것일 수 있다.

[13] 상기 제1 B 소스 또는 제2 B 소스는 H_3BO_3 , H_4BO_4 , B_2O_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_4C , AlBO_2 , AlB_2O_4 중 1종 이상을 단독 또는 복합 사용하는 것일 수 있다.

[14] 상기 제1 B 소스 및 제2 B 소스의 양은 B 중량/양극 활물질 중량 = 200 ~ 5,000 ppm이 되게 하는 양일 수 있다.

발명의 효과

[15] 본 발명에 따르면, 고온 수명과 저항 증가율과 출력 특성이 개선된 리튬 이차전지용 양극 활물질이 제공된다.

[16] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 소성 공정 시 B 코팅/도핑 시기를 조절함으로써 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율이 개선된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[17] 본 발명의 제조 방법에서는 2차 소성시 B 소스를 첨가함으로써, 그러나 리튬 소스와는 투입 시기를 다르게 함으로써, B 소스와 양극 활물질과의 반응성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

[18] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 2차 소성 공정시 B 원소 코팅/도핑 과정을 수반하여 양극 활물질 소성품에 표면 보호층을 만들므로, 소성시 생성된 B 원소 코팅층이 수세 공정시 발생할 수 있는 양극 활물질 표면 열화를 억제할 수 있는

효과가 있다.

- [19] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 건조된 수세품을 제2 B 소스와 함께 저온 열처리시 양극 활물질 표면과 B와의 반응성을 변화시켜 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율, 그리고 저온 출력 특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [21] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 제조 방법의 순서도이다.
- [22] 도 2 및 도 3은 실시예, 비교예 2, 4의 ToF-SIMS 스펙트럼 분석 결과들이다.
- [23] 도 4는 싸이클 수 증가에 따른 용량 유지율 및 저항 증가율의 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 출원을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 발명시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [25] 후술하는 설명에서, 본원의 일부를 형성하는 첨부 도면들을 참조한다. 상세한 설명에 기술된 구현예들, 도면들, 및 청구항들은 제한하려는 의도가 없다. 여기에 개시된 주제물의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예들이 활용될 수 있으며, 다른 변경들도 이루어질 수 있다. 여기에 일반적으로 기술되고 도면들로 설명된 바와 같은, 본 발명의 양상들은, 다양한 다른 구성들로 배열, 대체, 조합, 분리, 및 디자인될 수 있으며, 그 모든 것들이 여기에서 분명히 고려되었다는 것을 즉각 이해할 수 있을 것이다.
- [26] 다르게 정의되어 있지 않다면, 여기에 사용된 모든 기술적 과학적 용어들은 일반적으로 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, 당업자)에게 공통적으로 이해되는 바와 같은 의미를 가진다.
- [27] 본 발명은 본원에 설명된 특정 실시예들에 관하여 한정되는 것은 아니다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서, 많은 변경과 수정이 이루어질 수 있다. 여기에 열거한 것들에 추가하여, 본원의 범위 안에서 기능적으로 균등한 방법들이 앞서의 설명들로부터 당업자에게 명백할 것이다. 그러한 변경과 수정은 첨부한 청구항들의 범위 내에 놓여지게

된다. 그러한 청구항들이 자격을 주는 균등물의 전체 범위와 함께, 본 발명은 청구항들에 의해서만 한정되어질 것이다. 본 발명이, 물론, 변화될 수 있는, 특정한 방법들에 한정되는 것이 아니라는 점이 이해되어야 한다. 여기에 사용된 전문용어는 특정 실시예들을 설명하기 위한 목적으로만 사용된 것이지 제한하려는 의도는 없다는 것도 이해되어야 한다.

- [28] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 제조 방법의 순서도이다. 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조 방법을 설명하면 다음과 같다.
- [29] 먼저 리튬 소스와 전구체를 혼합 후 열처리하는 1차 소성 단계를 수행한다(단계 S10).
- [30] 1차 소성 단계(S10)를 통해 리튬 이차전지용 양극 활물질이 합성된다. 예를 들어, NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이 되게 제조할 수 있다. 바람직하게 본 발명에서 제조하는 양극 활물질은 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이지만, 리튬 이차전지에 사용되는 다른 종류의 양극 활물질도 본 발명에 따라 제조할 수 있다.
- [31] 상기 전구체는 원료 물질로서 니켈 화합물, 코발트 화합물, 망간 화합물 등의 수용액 및 염기성 용액을 함께 혼합하여 반응시킴으로써 반응 침전물을 얻고 이 침전물을 건조 및 열처리하여 제조한 것일 수 있고, 예를 들면 하기 화학식 1로 표시되는 전구체일 수 있다.
- [32] [화학식 1]
- [33] $\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{Al}_{s1}(\text{OH})_2$
- [34] (상기 화학식 1에서, $0.7 \leq x1 \leq 0.99$, $0 < y1 < 0.3$, $0 < z1 < 0.3$, $0 \leq s1 \leq 0.1$ 일 수 있다.)
- [35] 예를 들어, 상기 전구체는 고함량의 Ni계 리튬 전이금속 산화물을 제조할 수 있는 것일 수 있고, 상기 전구체의 니켈 함량은 전이금속 총 몰수를 기준으로 70몰% 이상일 수 있다.
- [36] 상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 또는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 같은 리튬 화합물일 수 있다.
- [37] 1차 소성 단계(S10)를 통해 제조된 소성품은 예를 들면 다음 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.
- [38] [화학식 2]
- [39] $\text{Li}_a[\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e]_{1-f}\text{M}^1\text{O}_2$
- [40] (상기 화학식 2에서, M^1 은 Zr, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.7 \leq b \leq 0.99$, $0 < c < 0.3$, $0 < d < 0.3$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$ 일 수 있다.)
- [41] 예를 들어 리튬 복합 전이금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [42] 상기 1차 소성시에는 B 소스를 혼합하지 않는다.
- [43] 상기 1차 소성시의 열처리는 산소 농도 21 ~ 100% 범위에서 수행할 수 있다. 상기 1차 소성시의 열처리는 이후 실시되는 2차 소성시의 열처리 온도의 0.75 ~ 1.5배로 할 수 있다. 적절한 열처리 온도는 NCM 원소 함량에 따라 상기 범위

내에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 소성시의 열처리는 500 ~ 900°C에서 진행할 수 있다. 500°C 미만에서는 충분한 반응이 일어나지 않을 수 있다.

900°C를 넘으면 양극 활물질의 열분해로 인하여 성능 저하 발생될 우려가 있다.

[44] 다음으로, 상기 1차 소성에 의한 소성품에 제1 B 소스를 혼합 후 열처리하여 상기 소성품에 표면 보호층을 형성하는 2차 소성 단계를 수행한다(단계 S20). 1차 소성(단계 S10)의 열처리 이후 하온시킨 뒤 소성품에 제1 B 소스를 투입하여 2차 소성의 열처리를 수행할 수 있다.

[45] 1차 소성(단계 S10)시에는 B 소스를 혼합하지 않고, 이후에 B 소스를 두 번에 나누어 투입하는 것이 특징이다. 첫번째 투입 시점은 2차 소성 단계(단계 S20)이다. 이 때 투입되는 B 소스를 제1 B 소스라고 한다.

[46] 상기 제1 B 소스는 코팅/도핑 원료 물질로서, H_3BO_3 , H_4BO_4 , B_2O_3 , $LiBO_2$, $Li_2B_4O_7$, B_4C , $AlBO_2$, AlB_2O_4 중 1종 이상을 단독 또는 복합 사용하는 것일 수 있다. 상기 1차 소성에 의한 소성품에 제1 B 소스를 혼합하는 방법은 소성품에 고상 또는 액상 방식으로 수행될 수 있다. 고상 또는 액상 방식으로는 혼합(mixing), 밀링(milling), 분무 건조(spray drying), 그라인딩(grinding) 등의 방법을 사용할 수 있다. 바람직하게는 건식의 고상 방식으로 수행한다.

[47] 상기 2차 소성시의 열처리는 산소 농도 21 ~ 100% 범위에서 수행할 수 있다. 상기 2차 소성시의 열처리도 상기 1차 소성시의 열처리와 마찬가지로 500 ~ 900°C에서 진행할 수 있다. 500°C 미만에서는 표면 보호층이 원활히 혹은 균일하게 형성되지 않을 수 있다. 900°C 이상에서는 양극 활물질이 본래의 성질을 유지하지 못할 수 있다. 이러한 열처리 온도 범위는 NCM 원소 함량에 따라 달라질 수 있다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이, 1차 소성시의 열처리는 2차 소성시의 열처리 온도의 0.75 ~ 1.5배로 함이 바람직하다. 1차 소성시의 열처리 온도가 상기 범위를 벗어날 경우, 2차 소성시 제1 B 소스 첨가하여 소성하고, 수세, 코팅하더라도 고온 수명에서 열위 특성을 보이는 것을 확인하였다. 따라서, 상기 1차 소성과 2차 소성시의 열처리 온도 관계 조건 범위는 고온 수명에서 열위 특성을 나타내지 않도록 하는 것이기 때문에 임계적 의의를 갖는 것이다.

[48] 이와 같이 본 발명에서는 소성 공정을 한번에 수반하지 않고 두 번으로 나누어, 1차 소성과 2차 소성하는 데에 특징이 있다. 또한, B 소스를 1차 소성에서는 첨가하지 않고 2차 소성시 첨가한 점이 특징이다. 첫번째 소성에서는 코팅/도핑 원료 물질인 B 소스를 전혀 넣지 않고 두번째 소성에서만 코팅/도핑 원료 물질인 B 소스를 넣는다는 점이 특징인 것이다. 2차 소성시에 투입하는 제1 B 소스는 소성품에 B 원소를 코팅/도핑하도록 하여 표면 보호층을 형성하게 한다. 제1 B 소스의 일부는 소성품 내부로 혼입되어 도핑이 되며, 나머지 일부는 소성품 표면에 위치하여 B 소스 코팅층을 생성하여, 상기 B 소스 코팅층이 상기 표면 보호층으로 작용한다.

[49] 종래에는 소성 종료 후 최종 단계에서만 B 소스를 투입해 코팅한다. 본

발명에서는 2차 소성시 B 소스를 첨가함으로써, 그러나 리튬 소스와는 투입 시기를 다르게 함으로써, B 소스와 양극 활물질과의 반응성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다. 2차 소성에서 형성한 표면 보호층은 후속의 수세 단계(S30)에서 양극 활물질 표면 열화를 억제한다. 이와 같이 본 발명의 제조 방법에서는 수세 단계(S30)를 수행하기 전의 소성품의 표면에 표면 보호층이 이미 형성되어 있어 수세 단계(S30)에서의 양극 활물질 표면 열화가 억제되고 있음에 주목해야 한다.

[50] 이렇게 2차 소성 단계(S20)를 통해 제조된 소성품은 예를 들면 다음 화학식 3으로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.

[51] [화학식 3]

[52] $\text{Li}_a[\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e]_{1-f}(\text{B}, \text{M}^1)_f\text{O}_2$

[53] (상기 화학식 3에서, M^1 은 Zr, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.7 \leq b \leq 0.99$, $0 < c < 0.3$, $0 < d < 0.3$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$ 일 수 있다.)

[54] 다음으로, 상기 2차 소성에 의한 소성품 표면의 미반응 잔류 리튬 제거를 하는 수세 단계를 수행한다(단계 S30).

[55] 양극 활물질에는 리튬 화합물, 예를 들어 LiOH가 잔류할 수 있기 때문에 수세 단계를 필요로 할 수 있다. 상기 수세 단계는 소성품 : 물 함량을 50 ~ 200%의 무게비로 혼합해 교반하여 실시하는 것일 수 있다. 수세기 LiOH, NaOH와 같은 첨가제를 투입할 수도 있다.

[56] 2차 소성 공정 시 B 원소 코팅/도핑 과정을 수반하여 양극 활물질 소성품에 표면 보호층을 만듦으로, 소성 시 생성된 B 원소 코팅층이 수세 공정시 발생할 수 있는 양극 활물질 표면 열화를 억제할 수 있는 효과가 있다. 종래에 소성 종료 후 최종 단계에서만 B 소스를 투입해 코팅하는 경우 대비하여 수세시의 양극 활물질 표면 열화 억제가 탁월하다. 종래에는 수세가 진행되는 소성품 표면에 본원 발명에서와 같은 표면 보호층을 포함하고 있지 않다.

[57] 다음으로, 상기 수세에 의한 수세품을 건조하여 제2 B 소스와 함께 열처리하는 코팅 단계를 수행한다(단계 S40).

[58] 1차 소성(단계 S10)시에는 B 소스를 혼합하지 않고, 이후에 B 소스를 두 번에 나누어 첨가한다. 첫번째 투입 시점은 앞서 설명한 2차 소성 단계(단계 S20)이고, 두번째 투입 시점은 코팅 단계(단계 S40)이다. 이 때 투입되는 B 소스를 제2 B 소스라고 한다.

[59] 상기 제2 B 소스는 코팅/도핑 원료 물질로서, H_3BO_3 , H_4BO_4 , B_2O_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_4C , AlBO_2 , AlB_2O_4 중 1종 이상을 단독 또는 복합 사용하는 것일 수 있다. 상기 건조된 수세품에 제2 B 소스를 혼합하는 방법은 고상 또는 액상 방식으로 수행될 수 있다. 고상 또는 액상 방식으로는 혼합, 밀링, 분무 건조, 그라인딩 등의 방법을 사용할 수 있다.

[60] 상기 열처리하는 산소 농도 21 ~ 100% 범위에서 수행할 수 있다. 단계 S40의

열처리하는 200°C~400°C로 할 수 있다. 200°C 미만에서는 용량 발현이 원활히 되지 않을 수 있다. 400°C를 넘으면 고온 수명이 안 좋아질 수 있어 400°C를 넘지 않는 것이 바람직하다.

- [61] 상기 제1 소스와 제2 소스는 동일한 것이어도 되고 상이한 것이어도 된다. 다만, 상기 제1 B 소스 및 제2 B 소스의 양은 B 중량/양극 활물질 중량 = 200 ~ 5,000 ppm이 되게 하는 양일 수 있다.
- [62] B 중량/양극 활물질 중량이 200 ppm보다 작으면 코팅의 효과가 없다. B 중량/양극 활물질 중량이 5,000 ppm을 넘으면 과량의 코팅층이 생성될 수 있고, 이러한 과량의 코팅층은 용량과 저항 측면에서 바람직하지 않다. 건조된 수세품을 제2 B 소스와 함께 저온 열처리 시 양극 활물질 표면과 B와의 반응성을 변화시켜 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율, 그리고 저온 출력 특성을 개선할 수 있다. 수세 단계(S30)에서 표면 보호층으로 인해 양극 활물질 표면의 열화가 억제되어 있으므로, 코팅 단계(S40)에서 투입하는 제2 B 소스와 양극 활물질 표면간 반응성은, 표면 보호층을 포함하지 않은 채 수세되어 열화가 진행된 양극 활물질 표면과 B 소스간 반응성보다 우위에 있다.
- [63] 상기의 제조 방법으로 제조될 수 있는 본 발명의 양극 활물질은 다음의 특징을 갖는다. 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 이차전지용 양극 활물질 분체 표면에 리튬 보론 화합물 코팅층을 포함하고 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼에서 어느 두 피크간의 피크 세기 비가 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일한 것이다.
- [64] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 분체 표면에 리튬 보론 화합물 코팅층을 포함하고 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼에서 어느 두 피크간의 피크 세기 비가 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일할 수 있다.
- [65] 예를 들어 상기 양극 활물질은 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다. 그 중에서도 특히 니켈 함량이 70% 이상인 고함량의 Ni계 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우에, 싸이클 구동 환경에서의 안정성을 증가시키기 위해 전해액과의 반응성을 감소시킬 수 있어야 한다. 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 코팅층을 포함함으로써 전해액과의 반응성을 감소시킬 수 있어 고온에서 가스 발생이 저감된다.
- [66] 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 코팅층을 포함함으로써 고온 수명 및 저항 증가율이 개선된다. 뿐만 아니라, 출력 특성도 개선된다.
- [67] 여기서, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 156.85 ~ 156.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 153.05 ~ 153.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 $4.3 \pm 50\%$ 일 수 있다. 여기서, $4.3 \pm 50\%$ 이라는 것은 4.3의 50%인 2.15를 4.3에 더한 값과 뺀 값 사이의 범위를 가리킨다. 즉, 2.15 내지 6.43를 가리킨다.
- [68] 그리고, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 182.85 ~ 182.95에서 검출된

피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 179.05 ~ 179.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 $9.9 \pm 50\%$ 일 수 있다. 여기서, $9.9 \pm 50\%$ 이라는 것은 9.9의 50%인 4.95를 9.9에 더한 값과 뺀 값 사이의 범위를 가리킨다. 즉, 4.95 내지 14.85를 가리킨다.

- [69] 즉, 본 발명에 따른 양극 활물질의 코팅층은 ToF-SIMS 분석으로 얻어지는 특정 mass 범위에서의 피크가 존재할 뿐 아니라, 이들 피크 사이에 소정 피크 세기 비를 가지며, 그 피크 세기 비는 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일하다. 이러한 양극 활물질을 리튬 이차전지의 양극에 이용하는 경우에는, 고출력 및 고안정성을 도모할 수가 있다.
- [70] 이와 같이 본 발명에 따르면, 소성 공정 시 B 코팅/도핑 시기를 조절함으로써 양극 활물질의 고온 수명 및 저항 증가율, 그리고 저온 출력 특성을 개선할 수 있다.
- [71] 이하에서는 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [72] 실시예 :
- [73] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 700°C 에서 5시간 동안 1차 소성하여, $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 로 1차 소성품을 제조하였다. 이후 1차 소성품과 제1 B 소스인 H_3BO_3 를 100 : 0.86의 무게 비로 혼합한 후 750°C 에서 5시간 동안 2차 소성하였다. 상기 제조한 소성품과 물을 100 : 100의 무게비로 혼합하고, 5분 동안 교반하였다. 이후, 필터프레스로 수세품을 필터 처리한 후 130°C 에서 진공 건조하였다. 이어서, 상기에서 건조한 건조품을 제2 B 소스인 H_3BO_3 와 100 : 0.57의 중량비로 혼합하고 300°C 에서 4시간 동안 열처리하여, 표면에 B이 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [74] 비교예 1 :
- [75] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 700°C 에서 5시간 동안 1차 소성하여, $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 로 1차 소성품을 제조하였다. 이후 어떠한 B 소스도 첨가하지 않고 750°C 에서 5시간 동안 2차 소성하였다.
- [76] 비교예 2 :
- [77] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 700°C 에서 5시간 동안 1차 소성하여, $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 로 1차 소성품을 제조하였다. 이후 어떠한 B 소스도 첨가하지 않고 750°C 에서 5시간 동안 2차 소성하였다. 상기 제조한 소성품과 물을 100 : 100의 무게비로 혼합하고, 5분 동안 교반하였다. 이후, 필터프레스로 수세품을 필터 처리한 후 130°C 에서 진공 건조하였다. 이어서, 상기에서 건조한 건조품을 H_3BO_3 와 100 : 0.57의 중량비로 혼합하고 300°C 에서 4시간 동안 열처리하였다.

- [78] 비교예 3 :
- [79] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 여기에 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 과 H_3BO_3 를 100 : 0.91의 무게 비로 혼합하여 700°C에서 5시간 동안 1차 소성하고, 750°C에서 5시간 동안 2차 소성하였다.
- [80] 비교예 4 :
- [81] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 여기에 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 과 H_3BO_3 를 100 : 0.91의 무게 비로 혼합하여 700°C에서 5시간 동안 1차 소성하고, 750°C에서 5시간 동안 2차 소성하였다. 상기 제조한 소성품과 물을 100 : 100의 무게비로 혼합하고, 5분 동안 교반하였다. 이후, 필터프레스로 수세품을 필터 처리한 후 130°C에서 진공 건조하였다. 이어서, 상기에서 건조한 건조품을 H_3BO_3 와 100 : 0.57의 중량비로 혼합하고 300°C에서 4시간 동안 열처리하였다.
- [82] 비교예 5 :
- [83] 리튬 소스로는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를, 전구체로는 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여, Li : 전이금속(Ni, Co, Mn, Al)의 몰비가 1.03 : 1이 되도록 혼합하고, 700°C에서 5시간 동안 1차 소성하여, $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 로 1차 소성품을 제조하였다. 이후 1차 소성품과 H_3BO_3 를 100 : 0.86의 무게 비로 혼합한 후 750°C에서 5시간 동안 2차 소성하였다.
- [84] 이들을 정리하면 다음과 같다.
- [85] 실시예 : Li + NCM(OH)₂ + Al 혼합 → 700°C 1차 소성 → 양극 활물질 + 제1 B 소스 혼합 → 750°C 2차 소성 → 수세 → 건조 130°C → 제2 B 소스 혼합하여 코팅(300°C)
- [86] 비교예 1 : (양극 활물질 + B 소스 혼합이 없음, 소성은 2단계) : Li + NCM(OH)₂ + Al 혼합 → 700°C 1차 소성 → 750°C 2차 소성
- [87] 비교예 2 : (양극 활물질 + B 소스 혼합이 없음, 소성은 2단계) : Li + NCM(OH)₂ + Al 혼합 → 700°C 1차 소성 → 750°C 2차 소성 → 수세 → 건조 130°C → H_3BO_3 혼합하여 코팅(300°C)
- [88] 비교예 3 : (1차 소성시에 리튬 소스와 B 소스를 함께 혼합) : Li + NCM(OH)₂ + Al + H_3BO_3 혼합 → 700°C 1차 소성 → 750°C 2차 소성
- [89] 비교예 4 : (1차 소성시에 리튬 소스와 B 소스를 함께 혼합) : Li + NCM(OH)₂ + Al + H_3BO_3 혼합 → 700°C 1차 소성 → 750°C 2차 소성 → 수세 → 건조 130°C → H_3BO_3 혼합하여 코팅(300°C)
- [90] 비교예 5 : Li + NCM(OH)₂ + Al 혼합 → 700°C 1차 소성 → 양극 활물질 + H_3BO_3 혼합 → 750°C 2차 소성
- [91] 실험 항목은 경시 변화 테스트, 코인 하프 셀(coin half cell) 전기 화학 데이터, 모노셀 저온 출력 데이터, 모노셀 고온 수명 데이터, ToF-SIMS 양이온 분석 통해

B 소스 첨가시 확인되는 피크(peak) 확인이었다.

[92] ToF-SIMS(Time of Flight secondary Ion Mass Spectrometry: 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법) 분석 결과

[93] ToF-SIMS 분석을 실시하여 코팅층의 성분을 확인하였다. 보통 재료 조성 및 결정 구조를 확인하는 데에는 XRD 측정을 하지만 양극 활물질의 코팅층 두께는 수~수십 nm의 두께를 가지기 때문에 XRD 측정으로는 피크 검출이 힘들다. 본 발명에서는 ToF-SIMS 분석을 통하여 매우 얇은 코팅층에 대한 성분 확인을 하였다. ToF-SIMS 분석을 한 결과, 본 발명 실시예에서 양극 활물질 표면에 추가적으로 생성되는 리튬 보론 화합물 코팅층을 확인하였다. 즉, 본 발명 제조 방법에 의해, 리튬 보론 화합물이 추가 형성되었음을 확인하였다.

[94] 도 2 및 도 3은 비교예 2, 4와 실시예의 ToF-SIMS 스펙트럼 분석 결과이다. 비교를 위하여 LiBO_2 의 결과도 함께 도시하였다.

[95] 도 2를 참조하면 실시예에서 mass 156.85 ~ 156.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크(피크 1)는 mass 156.9에서 측정된 피크이다. 실시예에서 mass 153.05 ~ 153.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크(피크 2)는 mass 153.1에서 측정된 피크이다. 상기 mass값은 ToF-SIMS spectrum을 Li^+ , C^+ , C_2^+ , C_3^+ 피크로 보정(calibration)한 뒤 측정되는 값이다. 실시예에서 피크 1과 피크 2간의 세기 비는 4.3이다. 측정 오차와 다른 제조 조건 등을 고려하더라도 본 발명의 실시예에서 mass 156.85 ~ 156.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 153.05 ~ 153.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비는 $4.3 \pm 50\%$ 의 값을 가질 수 있다.

[96] 실시예에서 mass 156.9에서 측정된 피크와 mass 153.1에서 측정된 피크간의 세기 비는 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비(즉, LiBO_2 물질에서의 피크 1과 피크 2간의 세기 비)와 유사하다. 유사하다는 것은 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일하다는 것과 같은 의미이다. 비교예 2, 4에서는 이들 피크가 다르게 관측된다. 비교예 2에서는 피크 1과 피크 2간의 세기 비가 0.3, 비교예 4에서는 피크 1과 피크 2간의 세기 비가 2.0이다.

[97] 도 3을 참조하면 실시예에서 mass 182.85 ~ 182.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크(피크 3)는 mass 182.9에서 측정된 피크이다. mass 179.05 ~ 179.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크(피크 4)는 mass 179.1에서 측정된 피크이다. 상기 mass값은 ToF-SIMS spectrum을 Li^+ , C^+ , C_2^+ , C_3^+ 피크로 보정한 뒤 측정되는 값이다. 실시예에서 피크 3과 피크 4간의 세기 비는 9.9이다. 측정 오차와 다른 제조 조건 등을 고려하더라도 본 발명의 실시예에서 mass 182.85 ~ 182.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 179.05 ~ 179.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비는 $9.9 \pm 50\%$ 의 값을 가질 수 있다.

[98] 실시예에서 mass 182.9에서 측정된 피크와 mass 179.1에서 측정된 피크간의 세기 비는 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비(즉, LiBO_2 물질에서의 피크 3과

피크 4간의 세기 비)와 유사하다. 비교예 2, 4에서는 이들 피크가 다르게 관측된다. 비교예 2에서는 피크 3과 피크 4간의 세기 비가 1.5, 비교예 4에서는 피크 3과 피크 4간의 세기 비가 3.0이다.

[99] 본 발명에 따르면, 이러한 피크 세기 비의 특징을 갖는 리튬 보론 화합물이 코팅층에 포함된 결과, 고온 수명 특성 및 저온 출력 특성이 개선된 것임을 확인하였다.

[100] 코인 하프 셀 특성 평가 방법:

[101] 상기 실시예 및 비교예 1-5에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96 : 2 : 2의 비율로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[102] 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 이차전지를 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.

[103] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 코인 하프 셀에 대해, 25°C에서 CC-CV 모드로 0.1 C로 4.25 V가 될 때까지 충전하고, 0.1 C의 정전류로 3.0 V까지 방전하여 충방전 실험을 진행하였을 시의 충전 용량, 방전 용량, 효율(efficiency), DCIR을 측정하였다.

[104] 모노셀 특성 평가 방법:

[105] 양극 활물질, 도전제, 바인더, 첨가제의 비율을 각각 97.5 / 1.0 / 1.35 / 0.15 로 하여 양극 슬러리를 만든다. 알루미늄 집전체에 양극 슬러리를 코팅하고 천연흑연과 인조흑연을 특정 비율로 배합하여 음극 대극을 준비한다. 전해액은 염 0.7M로 준비하며, 수명 유지를 위해 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, 0.3M)를 첨가하여 사용한다. 주액량은 전극당 100uL로 산정하고 자사 제조 분리막을 적정 크기로 양극과 음극 사이에 위치시킨다. 준비된 모노셀에 전해액을 넣고 포메이션 충방전을 진행하고 초기 가스를 제거하여 모노셀 평가를 준비한다.

[106] 온도는 25°C 조건으로 진행하며 초기 용량이 끝나면 -10°C에서 SOC10에서 0이 될 때까지 2.0 C로 방전시키면서 전압강하(Δ Voltage) 및 저항을 측정하였다. 고온 수명 특성 측정은 45°C에서 정전류로 0.5 C로 4.2 V가 될 때까지 충전하고, 1.0 C의 정전류로 3.0 V까지 방전하며 100th, 200th, 300th, 400th cyc.이 될 때마다 25°C에서 정전류로 0.33 C로 4.2 V가 될 때까지 충전하고, 0.33 C의 정전류로 3.0 V까지 방전하며 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율과 저항증가율을 측정하였다.

[107] 실험 결과:

[108] 양극 활물질에서 소성품 경시 변화 개선을 확인하였다. 경시 변화는 시간에 따른 표면 잔류 Li_2CO_3 수치 변화로 가늠하였다. 표 1은 비교예 1과 비교예 5의 경시 변화 테스트 결과를 정리한 것으로, Li_2CO_3 / 소성품 무게 비를 첫날(0 day), 하루 뒤(1 day), 이틀 뒤(2 day), 사흘 뒤(3 day) 측정하여 정리한 것이다.

[109] [표 1]

경시 변화 테스트	Li_2CO_3 / 소성품 무게 비			
	0 day	1 day	2 day	3 day
비교예 1	0.633	0.864	1.012	1.081
비교예 5	0.445	0.602	0.679	0.696

[111] 표 1을 참조하면, 비교예 1에 비하여 비교예 5의 경시 변화가 적다. 따라서, B 소스를 아예 넣지 않는 비교예 1보다는, B 소스를 혼합하여 2차 소성한 비교예 5의 경우가 경시 변화에 있어 우수하다는 것을 알 수 있다. 본 발명에서도 B 소스를 혼합하여 2차 소성하므로 경시 변화가 개선된다.

[112] 표 2는 코인 하프 셀의 충전 용량, 방전 용량, 효율(efficiency), DCIR 등 전기 화학 데이터를 정리한 것이다.

[113] [표 2]

코인 하프 셀 전기 화학 데이터	25°C 0.1C/0.1C			
	충전 용량	방전 용량	효율	DCIR
실시예	231.5	212.3	91.7	19.3
비교예 2	230.0	207.9	90.4	19.7
비교예 4	230.4	207.8	90.2	20.8

[115] 표 2를 참조하면, 본 발명 실시예가 비교예 2나 비교예 4에 비하여 충전 용량, 방전 용량, 효율이 우수하고 DCIR이 낮다.

[116] 비교예 2는 소성은 2 단계로 하지만 본원발명처럼 2차 소성시에 B 소스를 혼합하는 것이 아니다. 비교예 4는 본원발명처럼 2차 소성시에 B 소스를 혼합하는 것이 아니라 1차 소성시부터 B 소스를 혼합하는 것이다. 이처럼 본 발명에서와 같이 B 소스를 혼합하되 특히 1차 소성시에는 넣지 않고 2차 소성시에 넣는 경우에 충전 용량, 방전 용량, 효율 및 DCIR이 개선되는 효과가 있다. 그러므로 본 발명에서와 같은 제조 방법을 따름으로써, 리튬 이차전지 양극에서의 양극 활물질 표면 저항 값을 저하시킬 수 있다. 특히 B 소스를 소성시에 넣되 1차 소성시부터 넣는 비교예 4의 경우에는 용량 발현이 안되고, DCIR이 증가하는 문제가 심각하여 적절하지 않음을 알 수 있다.

[117] 표 3은 모노셀의 저온 출력 데이터를 정리한 것이다.

[118] [표 3]

[119]

모노셀 저온 출력 데이터	-10°C 2.0C 방전					
	0~10sec			0~1350sec		
	Δ Voltage	저항(Ω)	저항 백분율 *(%)	Δ Voltage	저항(Ω)	저항 백분율 *(%)
실시예	0.212	27.107	-11	0.263	33.58	-10.5
비교예 2	0.242	30.463	0	0.298	37.52	0

[120] 표 3을 참조하면, 본 발명 실시예가 비교예 2에 비하여 전압강하(Δ Voltage) 및 저항 등 출력 특성이 개선됨이 확인된다.

[121] 비교예 2는 소성은 2 단계로 하지만 본원발명처럼 2차 소성시에 B 소스를 혼합하는 것이 아니다. 이처럼 본 발명에서와 같이 B 소스를 혼합하되 특히 1차 소성시에는 넣지 않고 2차 소성시에 넣는 경우에 저온 출력이 향상되는 효과가 있다.

[122] 표 4는 모노셀의 고온 수명 100th 사이클마다 상온 챔버 이동 후 측정 용량 유지율 저항 증가율 데이터를 정리한 것이고, 도 4는 싸이클 수 증가에 따른 용량 유지율 및 저항 증가율의 그래프이다.

[123] [표 4]

[124]

모노 셀 고온 수명 데이터	25°C 0.33C/0.33C									
	100 th cyc.		200 th cyc.		300 th cyc.		400 th cyc.			
	용량유지율	저항증가율	용량유지율	저항증가율	용량유지율	저항증가율	용량유지율	저항증가율	용량유지율	저항증가율
	실시예	비교예 2	비교예 4							
	96.35	14.81	93.07	31.83	90.74	40.99	89.20	53.11		
	95.82	18.52	92.16	37.09	89.62	45.70	87.81	56.31		
	96.57	14.14	92.66	33.15	89.69	45.92	87.11	60.30		

[125] 표 4 및 도 4를 참조하면, 본 발명 실시예가 비교예 2나 비교예 4에 비하여 용량 유지 유지율은 크고 저항 증가율은 작은 것을 확인할 수 있다.

[126] 이처럼 본 발명의 제조 방법에서와 같이 B 소스를 혼합하되 특히 1차 소성시에는 넣지 않고 2차 소성시에 넣는 경우에 고온 수명 특성이 개선되는 효과가 있다. 이상의 실험 결과들을 종합해 보면, 본 발명에서와 같이 소성 과정을 2 단계로 나누고 B 소스와 리튬 소스의 투입 시기를 다르게 함으로써, B

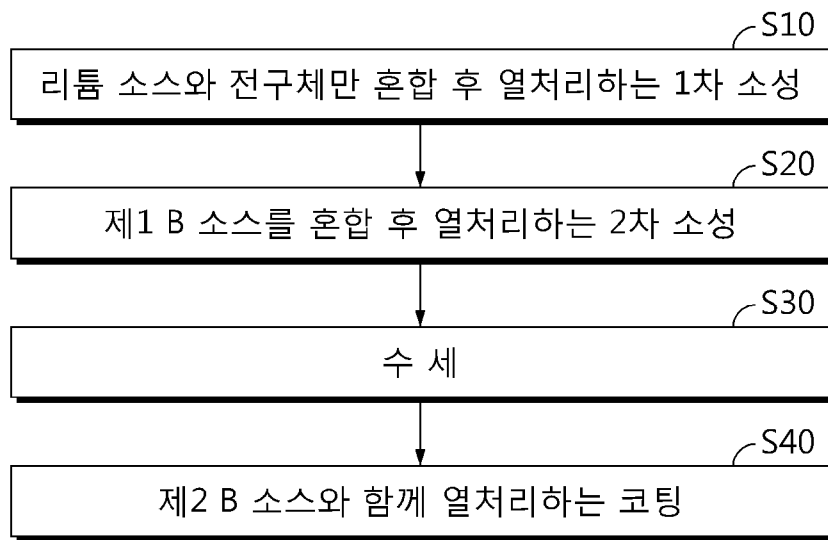
소스와 양극 활물질과의 반응성을 향상시킨 결과, 코팅품의 특성이 개선된 것으로 이해할 수 있다.

- [127] 이 상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 당업자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

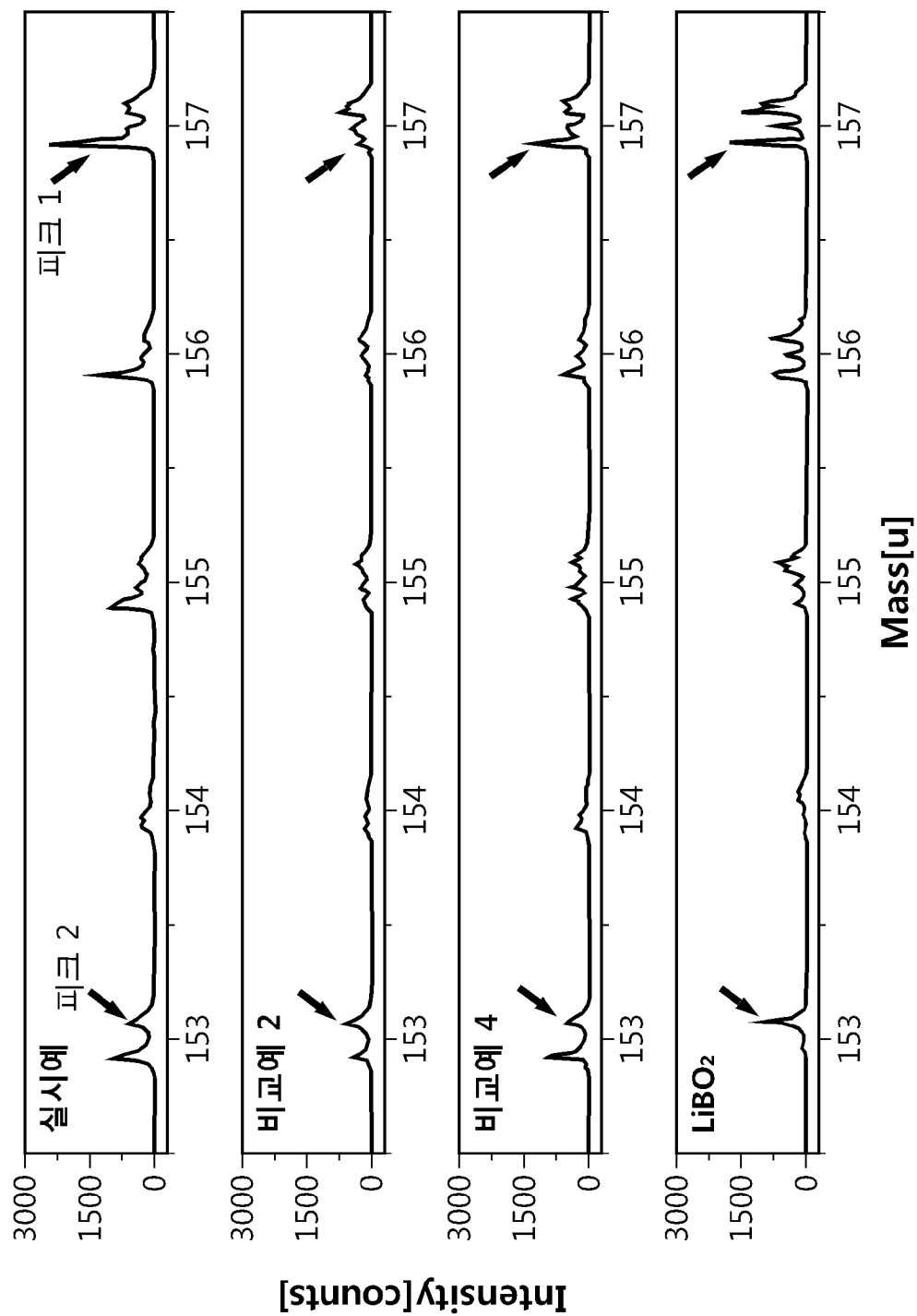
청구범위

- [청구항 1] 리튬 이차전지용 양극 활물질 분체 표면에 리튬 보론 화합물 코팅층을 포함하고 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼에서 어느 두 피크간의 피크 세기 비가 LiBO_2 물질에서의 대응 피크 세기 비와 $\pm 50\%$ 범위 내로 동일한 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 156.85 ~ 156.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 153.05 ~ 153.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 4.3 $\pm 50\%$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 ToF-SIMS 스펙트럼 mass 182.85 ~ 182.95에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크와 mass 179.05 ~ 179.15에서 검출된 피크 중 가장 세기가 큰 피크간의 세기 비가 9.9 $\pm 50\%$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 리튬 소스와 전구체를 혼합 후 열처리하는 1차 소성 단계;
상기 1차 소성에 의한 소성품에 제1 B 소스를 혼합 후 열처리하여 상기 소성품에 표면 보호층을 형성하는 2차 소성 단계;
상기 2차 소성에 의한 소성품 표면의 미반응 잔류 리튬 제거를 하는 수세 단계; 및
상기 수세에 의한 수세품을 건조하여 제2 B 소스와 함께 열처리하는 코팅 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 전구체는 고함량의 Ni계 리튬 전이금속 산화물이고, 상기 전구체의 니켈 함량은 전이금속 총 몰수를 기준으로 70몰% 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 1차 소성시의 열처리 온도는 상기 2차 소성시의 열처리 온도의 0.75 ~ 1.5배인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 수세 단계는 소성품 : 물 함량을 50 ~ 200%의 무게비로 혼합해 교반하여 실시하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 제1 B 소스 또는 제2 B 소스는 H_3BO_3 , H_4BO_4 , B_2O_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_4C , AlBO_2 , AlB_2O_4 중 1종 이상을 단독 또는 복합 사용하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 9] 제4항에 있어서, 상기 제1 B 소스 및 제2 B 소스의 양은 B 중량/양극 활물질 중량 = 200 ~ 5,000 ppm이 되게 하는 양인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

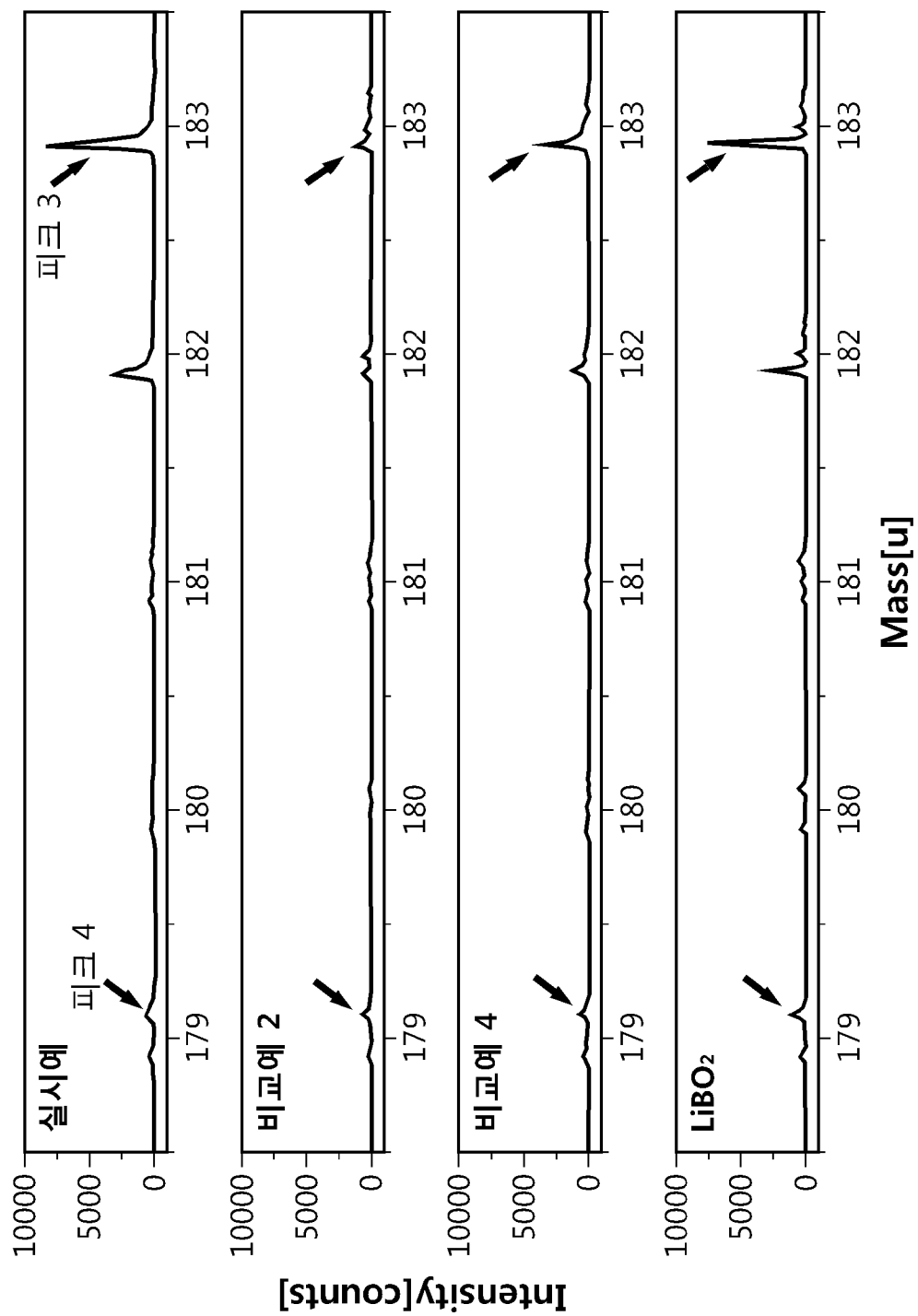
[도1]



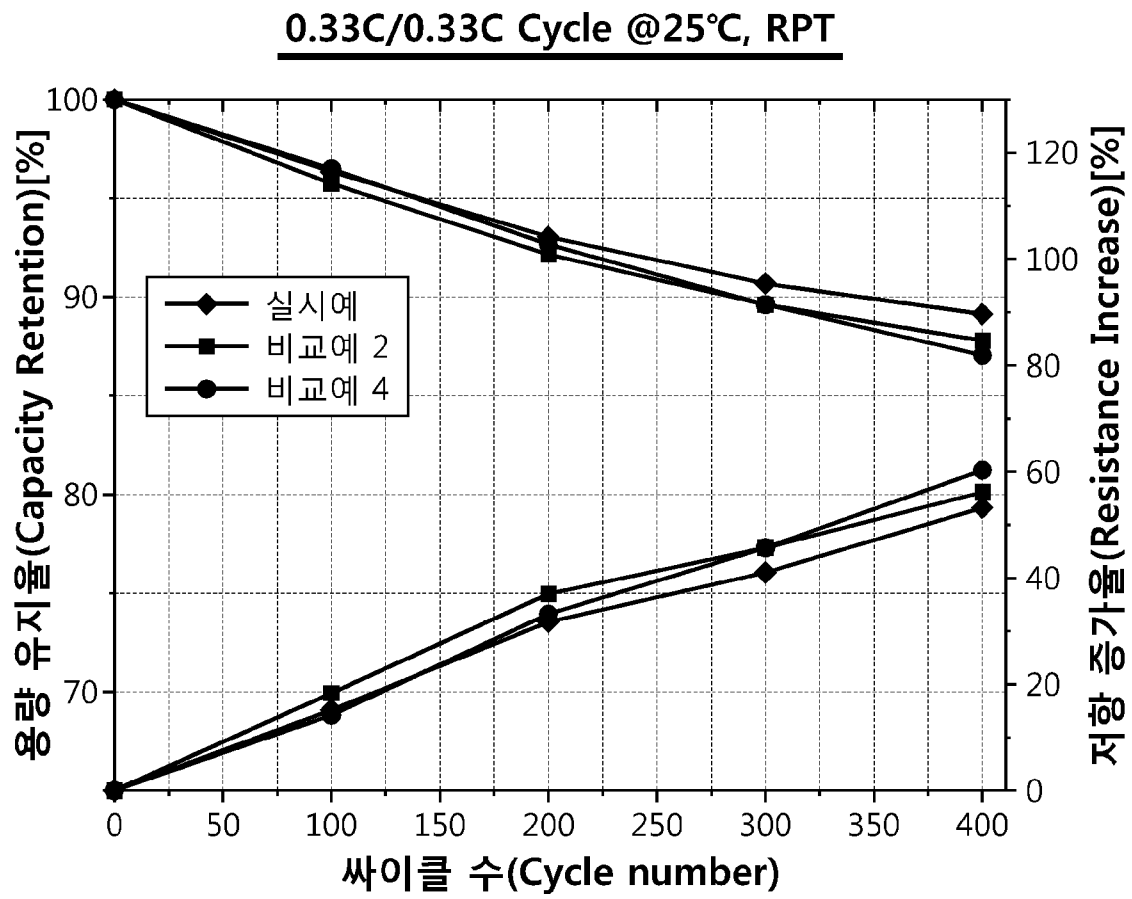
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/012210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **C01G 53/00**(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)

H01M 4/36(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/505(2010.01);
H01M 4/525(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: 리튬 이차전지 (lithium secondary battery), 양극 (positive electrode), 보론 (boron),
붕산 (boric acid, H₃BO₃), 표면 코팅 (surface coating), 소성 (sintering), 비행시간형 이차이온 질량분석기술 (ToF-SIMS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0038075 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2021 (2021-04-07) See abstract; and claims 1-16.	1-9
A	KR 10-2020-0014299 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10 February 2020 (2020-02-10) See entire document.	1-9
A	KR 10-2019-0078720 A (POSCO et al.) 05 July 2019 (2019-07-05) See entire document.	1-9
A	KR 10-2021-0030044 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 17 March 2021 (2021-03-17) See entire document.	1-9
A	KR 10-2021-0034416 A (LG CHEM, LTD.) 30 March 2021 (2021-03-30) See entire document.	1-9



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

18 November 2022

Date of mailing of the international search report

18 November 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/012210

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MO, W. et al. Tuning the surface of LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ primary particle with lithium boron oxide toward stable cycling. Chemical Engineering Journal. 2020, vol. 400, thesis no. 125820, pp. 1-11. See entire document.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/012210

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0038075	A	07 April 2021	None			
KR	10-2020-0014299	A	10 February 2020	CN	110679018	A	10 January 2020
				JP	7060776	B2	27 April 2022
				US	2020-0251732	A1	06 August 2020
				WO	2018-221664	A1	06 December 2018
KR	10-2019-0078720	A	05 July 2019	CN	111771301	A	13 October 2020
				EP	3734716	A1	04 November 2020
				JP	2021-508658	A	11 March 2021
				JP	2022-081638	A	31 May 2022
				JP	7119093	B2	16 August 2022
				KR	10-2010929	B1	16 August 2019
				US	2020-0388839	A1	10 December 2020
				WO	2019-132381	A1	04 July 2019
KR	10-2021-0030044	A	17 March 2021	CN	112467126	A	09 March 2021
				DE	102020123448	A1	11 March 2021
				US	2021-0074996	A1	11 March 2021
KR	10-2021-0034416	A	30 March 2021	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(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: 리튬 이차전지 (lithium secondary battery), 양극 (positive electrode), 보론 (boron), 붕산 (boric acid, H3BO3), 표면 코팅 (surface coating), 소성 (sintering), 비행시간형 이차이온 질량분석기술 (ToF-SIMS)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0038075 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.07 요약; 청구항 1-16	1-9
A	KR 10-2020-0014299 A (스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사) 2020.02.10 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2019-0078720 A (주식회사 포스코 등) 2019.07.05 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2021-0030044 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2021.03.17 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2021-0034416 A (주식회사 엔지화학) 2021.03.30 전체 문헌	1-9
☒ 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 2022년11월18일(18.11.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년11월18일(18.11.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	MO, W. 등, 'Tuning the surface of LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ primary particle with lithium boron oxide toward stable cycling', Chemical Engineering Journal, 2020, 400권, 논문번호 125820, 페이지 1-11 전체 문헌	1-9

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0038075 A	2021/04/07	없음	
KR 10-2020-0014299 A	2020/02/10	CN 110679018 A	2020/01/10
		JP 7060776 B2	2022/04/27
		US 2020-0251732 A1	2020/08/06
		WO 2018-221664 A1	2018/12/06
KR 10-2019-0078720 A	2019/07/05	CN 111771301 A	2020/10/13
		EP 3734716 A1	2020/11/04
		JP 2021-508658 A	2021/03/11
		JP 2022-081638 A	2022/05/31
		JP 7119093 B2	2022/08/16
		KR 10-2010929 B1	2019/08/16
		US 2020-0388839 A1	2020/12/10
		WO 2019-132381 A1	2019/07/04
KR 10-2021-0030044 A	2021/03/17	CN 112467126 A	2021/03/09
		DE 102020123448 A1	2021/03/11
		US 2021-0074996 A1	2021/03/11
KR 10-2021-0034416 A	2021/03/30	없음	