

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 12일 (12.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/175978 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 53/00 (2006.01) *C01G 41/02* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002697
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 13일 (13.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0043718 2016년 4월 8일 (08.04.2016) KR
10-2017-0021889 2017년 2월 17일 (17.02.2017) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU(INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 선양국 (SUN, Yangkook); 06284 서울시 강남구 삼성로 212 23-1308, Seoul (KR). 전도욱 (JUN, Dowook); 13499 경기도 성남시 분당구 장미로 101 823-807, Gyeonggi-do (KR). 김운혁 (KIM, Unhyuck); 15813 경기도 군포시 변영로 601, 902 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 박상열 (PARK, Sangyoul); 08506 서울시 금천구 가산디지털2로 98 1-315, 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, 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).

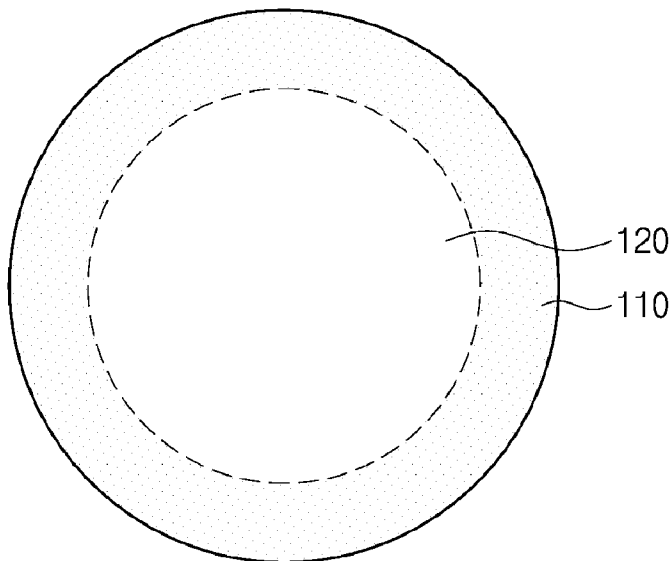
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

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

(54) 발명의 명칭: 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지

100



(57) Abstract: A positive electrode active material is provided. The positive electrode active material may comprise: at least one of nickel, cobalt, manganese, and aluminum; lithium; and an additive metal, wherein the additive metal includes elements other than nickel, cobalt, manganese, and aluminum, and the additive metal has an average content of less than 2mol%.

(57) 요약서: 양극활물질이 제공된다. 상기 양극활물질은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함하되, 상기 첨가 금속은, 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄과 다른 원소를 포함하고, 상기 첨가 금속의 함량은 평균 2mol% 미만일 수 있다.

WO 2017/175978 A1

명세서

발명의 명칭: 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관련된 것이다.

배경기술

- [2] 스마트폰, MP3 플레이어, 태블릿 PC와 같은 휴대용 모바일 전자 기기의 발전으로, 전기 에너지를 저장할 수 있는 이차 전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 특히, 전기 자동차, 중대형 에너지 저장 시스템, 및 고 에너지 밀도가 요구되는 휴대 기기의 등장으로, 리튬 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다.
- [3] 이러한, 리튬 이차 전지에 대한 수요의 증가로, 리튬 이차 전지에 사용되는 양극활물질에 대한 연구 개발이 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 특허공개공보 10-2014-0119621(출원번호 10-2013-0150315)에는, $\text{Ni}\alpha\text{Mn}\beta\text{Co}\gamma\text{-}\delta\text{A}\delta\text{CO}_3$ (A는 B, Al, Ga, Ti 및 In 으로 이루어진 그룹에서 선택된 1개 또는 2개 이상이고, α 는 0.05 내지 0.4이고, β 는 0.5 내지 0.8이고, γ 는 0 내지 0.4이고, δ 는 0.001 내지 0.1)로 표시되는 리튬 과량 양극활물질 제조용 전구체를 이용하여, 전구체에서 치환되는 금속의 종류 및 조성을 조절하고, 첨가되는 금속의 종류 및 첨가량을 조절하여, 고전압 용량 및 장수명 특성을 갖는 이차전지가 개시되어 있다

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 출원이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 고신뢰성의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.
- [5] 본 출원이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 고용량의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.
- [6] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 장수명의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.
- [7] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 열적 안정성이 향상된 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.
- [8] 본 출원이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 기술적 과제를 해결하기 본 출원은 양극활물질을 제공한다.
- [10] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함하되, 상기 첨가 금속은,

니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄과 다른 원소를 포함하고, 상기 첨가 금속의 함량은 평균 2mol% 미만일 수 있다.

- [11] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속은 입자 전체에서 일정한 농도를 가질 수 있다.
- [12] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 결정계(crystal system)가 서로 다른 제1 결정 구조 및 제2 결정 구조를 포함할 수 있다.
- [13] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 함량에 따라서, 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조의 비율이 조절될 수 있다.
- [14] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 결정 구조는 입방정계(cubic) 결정 구조이고, 상기 제2 결정 구조는 삼방정계(trigonal 또는 rhombohedral) 결정 구조이고, 상기 첨가 금속의 함량이 증가할수록, 상기 제1 결정 구조가 증가될 수 있다.
- [15] 일 실시 예에 따르면, 입자 표면에서, 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높고, 상기 입자 중심에서, 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높을 수 있다.
- [16] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 아래의 <화학식 1>로 표시될 수 있다.
- [17] <화학식 1>
- [18] $\text{LiM1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{M4}_d\text{O}_2$
- [19] (상기 <화학식 1>에서, M1, M2, M3는 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나이고, $0 \leq a < 1$ 이고, $0 \leq b < 1$ 이고, $0 \leq c < 1$ 이고, $0 < d < 0.02$ 이고, a, b, 및 c 중에서 적어도 어느 하나는 0보다 크고, M1, M2, M3, 및 M4는 서로 다른 금속이다.)
- [20] 일 실시 예에 따르면, 상기 <화학식 1>에서 M4는, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀, 탄탈륨, 티타늄, 루비듐, 비스무트, 마그네슘, 아연, 갈륨, 바나듐, 크롬, 칼슘, 스트론튬, 또는 주석 중에서 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [21] 일 실시 예에 따르면, 상기 <화학식 1>에서 d 값에 따라서, 결정 구조가 제어되고, 충방전 과정에서 플루오린의 침투량이 제어될 수 있다.
- [22] 상기 기술적 과제는 해결하기 위해, 본 발명은 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [23] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 제조 방법은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 베이스 수용액, 및 첨가 금속을 포함하는 첨가 수용액을 준비하는 단계, 상기 베이스 수용액 및 상기 첨가 수용액을 반응기에 제공하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 수산화물에 상기 첨가 금속이 도핑된, 양극활물질 전구체를 제조하는 단계, 및 상기 양극활물질 전구체 및 리튬염을 소성하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나 및 리튬을 포함하는 금속 산화물에 상기 첨가 금속이 2mol% 미만으로 도핑된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [24] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 도핑 농도에 따라서, 상기 양극활물질

전구체 및 상기 리튬염의 조성 온도를 조절할 수 있다.

[25] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 도핑 농도가 증가할수록, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 조성 온도가 증가될 수 있다.

[26] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 도핑 농도는, 상기 첨가 수용액 내의 상기 첨가 금속의 농도에 의해 조절될 수 있다.

[27] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 수용액에 의해, 상기 양극활물질 전구체를 제조하는 단계에서, 상기 반응기 내의 pH가 조절될 수 있다.

발명의 효과

[28] 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함하되, 상기 첨가 금속은, 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄과 다른 원소를 포함하고, 상기 첨가 금속(예를 들어, 텅스텐)의 함량은 평균 2mol% 미만일 수 있다. 이에 따라, 고용량 및 장수명을 갖고, 열적 안정성이 향상된 고신뢰성의 양극활물질이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

[30] 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 A-B 단면을 도시한 도면이다.

[31] 도 3은 본 발명의 실시 예의 변형 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

[32] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질에 포함된 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.

[33] 도 5는 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 ASTAR 이미지이다.

[34] 도 6은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 ASTAR 이미지이다.

[35] 도 7은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 전)이다.

[36] 도 8은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 전)이다.

[37] 도 9는 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 후)이다.

[38] 도 10은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 후)이다.

[39] 도 11은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[40] 도 12는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[41] 도 13은 본 발명의 실시 예 10에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[42] 도 14는 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 비교 예 1에 따른 양극활물질의 XRD 결과 데이터이다.

[43] 도 15는 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 실시 예 12, 및 비교 예 1에

다른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

- [44] 도 16은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 및 실시 예 10, 실시 예 12, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [45] 도 17은 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [46] 도 18은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EIS 측정 그래프이다.
- [47] 도 19는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EIS 측정 그래프이다.
- [48] 도 20 내지 도 23는 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 3 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 미분 용량을 측정한 그래프이다.
- [49] 도 24는 본 발명의 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.
- [50] 도 25는 본 발명의 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [51] 도 26은 본 발명의 실시 예 5 내지 8 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.
- [52] 도 27은 본 발명의 실시 예 5 내지 8 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [53] 도 28은 본 발명의 실시 예 9 내지 11 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.
- [54] 도 29는 본 발명의 실시 예 9 내지 11 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [55] 도 30은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 비교 예 1 내지 5에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.
- [56] 도 31은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 비교 예 1 내지 5에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [57] 도 32는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이다.
- [58] 도 33은 본 발명의 비교 예 6에 따른 양극활물질 전구체 및 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [59] 도 34는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질 전구체 및 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [60] 도 35는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 TEM 사진 및 SEAD pattern을 도시한 것이다.
- [61] 도 36은 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 EPMA data이다.
- [62] 도 37은 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 TEM-EDX mapping을 나타내는 도면이다.
- [63] 도 38은 본 발명의 실시 예 13 및 비교 예 6에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.
- [64] 도 39는 본 발명의 실시 예 13 및 비교 예 6에 따른 양극활물질의 용량 유지

특성을 측정한 그래프이다.

[65] 도 40은 본 발명의 비교 예 7에 따른 양극활물질 전구체의 SEM 이미지이다.

[66] 도 41은 본 발명의 실시 예 14에 따른 양극활물질 전구체의 SEM 이미지이다.

[67] 도 42는 본 발명의 비교 예 7에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[68] 도 43은 본 발명의 실시 예 14에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[69] 도 44는 본 발명의 실시 예 14 및 비교 예 7에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[70] 도 45은 본 발명의 실시 예 14 및 비교 예 7에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[71] 도 46은 본 발명의 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이다.

[72] 도 47은 본 발명의 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[73] 도 48은 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[74] 도 49는 본 발명의 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이다.

[75] 도 50은 본 발명의 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[76] 도 51은 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[77] 도 52 본 발명의 실시 예 17 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[78] 도 53은 실시 예 17 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[79] 도 54는 본 발명의 실시 예 18 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[80] 도 55는 실시 예 18 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[81] 도 56은 본 발명의 실시 예 19 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[82] 도 57은 실시 예 19 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[83] 도 58는 본 발명의 실시 예 20 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[84] 도 59는 실시 예 20 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[85] 도 60은 본 발명의 실시 예 21에 따른 양극활물질 전구체의 atomic ratio를

설명하기 위한 그래프이다.

[86] 도 61은 본 발명의 실시 예 21에 따른 양극활물질의 atomic ratio를 설명하기 위한 그래프이다.

[87] 도 62는 본 발명의 실시 예 21 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[88] 도 63은 실시 예 21 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[89] 도 64는 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 비교 예 1, 비교 예 7, 비교 예 8, 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[90] 도 65는 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 비교 예 1, 비교 예 7, 비교 예 8, 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[91] 도 66은 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 및 비교 예 10에 따른 양극활물질의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[92] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[93] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[94] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[95] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소

또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[96] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[97] 또한, 본 출원 명세서에서, 특정 부분에서 제1 결정 구조의 비율이 제2 결정 구조의 비율보다 높다는 것은, 상기 특정 부분이 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조를 모두 포함하되, 상기 특정 부분에서 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높다는 것을 의미하는 것은 물론, 상기 특정 부분이 상기 제1 결정 구조만을 갖는다는 것을 포함하는 의미로 해석된다.

[98] 또한, 본 출원 명세서에서, 결정계(crystal system)는 삼사정계(triclinic), 단사정계(monoclinic), 사방정계(orthorhombic), 정방정계(tetragonal), 삼방정계(trigonal 또는 rhombohedral), 육방정계(hexagonal), 및 입방정계(cubic)의 7개로 구성될 수 있다.

[99] 또한, 본 출원 명세서에서 "mol%"는 양극활물질 또는 양극활물질 전구체에서 리튬과 산소를 제외한 나머지 금속의 합을 100%로 가정했을 경우, 양극활물질 또는 양극활물질 전구체에 포함된 임의의 금속의 함량을 나타내는 의미로 해석된다.

[100]

[101] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이이고, 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 A-B 단면을 도시한 도면이이고, 도 3은 본 발명의 실시 예의 변형 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

[102] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질(100)은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함할 수 있다. 다시 말하면, 상기 양극활물질은, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가 금속은 텅스텐일 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 첨가 금속은, 텅스텐, 몰리브덴, 니오븀, 탄탈륨, 티타늄, 지르코늄, 비스무트, 루테튬, 마그네슘, 아연, 갈륨, 바나듐, 크롬, 칼슘, 스트론튬, 또는 주석 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[103] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속은 비중 4 이상의 중금속 원소 중의 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속은 4족, 5족, 6족, 8족, 또는 15족 원소 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[104] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100) 내 상기 첨가 금속(예를 들어, 텅스텐)의 함량이 2mol% 이상인 경우, 상기 양극활물질(100)의 용량 및 수명 특성이 저하될 수 있다. 이에 따라, 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100)의 상기 첨가 금속(예를 들어, 텅스텐)의 함량은 2mol% 미만일

수 있다.

- [105] 예를 들어, 상기 양극활물질(100)은, 니켈, 리튬, 상기 첨가 금속, 및 산소를 포함하는 금속 산화물일 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 양극활물질(100)은, 니켈, 코발트, 리튬, 상기 첨가 금속, 및 산소를 포함하는 금속 산화물일 수 있다. 또는, 또 다른 예를 들어, 상기 양극활물질(100)은, 니켈, 코발트, 망간, 리튬, 상기 첨가 금속, 및 산소를 포함하는 금속 산화물일 수 있다. 또는, 또 다른 예를 들어, 상기 양극활물질(100)은, 니켈, 코발트, 알루미늄, 리튬, 상기 첨가 금속, 및 산소를 포함하는 금속 산화물일 수 있다. 본 발명의 실시 예에 따른 기술적 사상은, 다양한 물질을 포함하는 양극활물질에 적용될 수 있다.
- [106] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100) 내에 상기 첨가 금속의 농도는 실질적으로(substantially) 일정할 수 있다. 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100) 내에서, 상기 첨가 금속의 농도는 서로 다르거나, 또는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [107] 일 실시 예에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나의 농도는 상기 양극활물질(100) 내에서 실질적으로 일정할 수 있다. 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100) 내에서 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나의 농도는, 입자의 중심에서 상기 입자의 표면 방향으로, 상기 입자의 전체에서 농도 구배를 갖거나, 또는 상기 입자의 일부에서 농도 구배를 가질 수 있다. 또는, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100)은 코어부, 및 상기 코어부와 금속(니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나)의 농도가 다른 쉘부를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시 예에 따른 기술적 사상은, 다양한 구조 및 형태의 양극활물질에 적용될 수 있다.
- [108] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은 아래의 <화학식 1>로 표시될 수 있다.
- [109] <화학식 1>
- [110] $\text{LiM1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{M4}_d\text{O}_2$
- [111] 상기 <화학식 1>에서, M1, M2, M3는 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나이고, $0 \leq a < 1$ 이고, $0 \leq b < 1$ 이고, $0 \leq c < 1$ 이고, $0 < d < 0.02$ 이고, a, b, 및 c 중에서 적어도 어느 하나는 0보다 크고, M1, M2, M3, 및 M4는 서로 다른 금속일 수 있다.
- [112] 상기 <화학식 1>에서 M4가 상기 첨가 금속일 수 있다.
- [113] 일 실시 예에 따르면, 상기 <화학식 1>에서 d 값(M4의 mol%)에 따라서, 결정 구조가 제어될 수 있다. 또한, 상기 <화학식 1>에서 d 값(M4의 mol%)에 따라서, 상기 양극활물질을 포함하는 과정에서 플루오린의 침투량이 감소될 수 있다(도 7 내지 도 10을 참조하여 후술됨).
- [114] 상기 양극활물질(100)은, 제1 결정 구조(first crystal structure) 및 제2 결정 구조를 포함할 수 있다. 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조는 서로 다른 결정계(crystal system)일 수 있다. 구체적으로, 일 실시 예에 따르면, 상기 제1

결정 구조는 입방정계(cubic) 결정 구조이고, 상기 제2 결정 구조는 삼방정계(trigonal 또는 rhombohedral) 결정 구조일 수 있다. 상기 양극활물질(100)의 결정 구조는 ASTAR 이미지로 확인될 수 있다.

- [115] 상기 양극활물질(100)이 복수개의 원소를 포함하는 경우, 상기 제1 결정 구조는 Cesium chloride structure, Rock-salt structure, Zincblende structure, 또는 Weaire-Phelan structure 중 어느 하나일 수 있다.
- [116] 상기 양극활물질(100)은, 제1 부분(110, first portion) 및 제2 부분(120, second portion)을 포함할 수 있다. 상기 제1 부분(110)은 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높은 상기 양극활물질(100)의 일부분일 수 있다. 상기 제2 부분(120)은 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높은 상기 양극활물질(100)의 일부분일 수 있다. 도 2에 도시된 바와 달리, 상기 제1 부분(110) 및 상기 제2 부분(120)은 명확하게 경계선에 의해 구분되지 않을 수 있다.
- [117] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 부분(110)은, 상술된 바와 같이, 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조를 모두 포함하되, 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높거나, 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 제1 부분(110)은 상기 제1 결정 구조만을 가질 수 있다.
- [118] 일 실시 예에 따르면, 상기 제2 부분(120)은, 상술된 바와 같이, 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조를 모두 포함하되, 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높거나, 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 제2 부분(120)은 상기 제2 결정 구조만을 가질 수 있다.
- [119] 상기 제1 부분(110)은 상기 제2 부분(120)의 적어도 일부를 둘러쌀 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 부분(110)의 두께는 약 1 μ m일 수 있다.
- [120] 일 실시 예에 따르면, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 제1 부분(110)은 상기 제2 부분(120)을 완전히 둘러싸는, 다시 말하면, 상기 제1 부분(110)을 포함하는 코어 및 상기 제2 부분(120)을 포함하는 셸 구조일 수 있다. 또 다시 말하면, 상기 양극활물질(100)은 결정학적으로 서로 다른 결정계를 갖는 코어-셸 구조일 수 있다.
- [121] 또는, 다른 실시 예에 따르면, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 제1 부분(110)은 상기 제2 부분(120)의 일부를 둘러싸고, 상기 제2 부분(120)이 상기 양극활물질(100)의 표면의 일부분을 구성할 수 있다.
- [122] 상술된 바와 같이, 상기 제1 부분(110)은 주로(mainly) 상기 양극활물질(100)의 외곽에 위치하고, 상기 제2 부분(120)은 주로 상기 양극활물질(100)의 내부에 위치할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100)의 표면 및 상기 표면에 인접한 일부분은, 주로 또는 완전히 입방정계 결정 구조를 갖고, 상기 양극활물질(100)의 중심 및 상기 중심에 인접한 일부분은, 주로 또는 완전히 삼방정계 결정 구조를 가질 수 있다. 다시 말하면, 상기 양극활물질(100)의 표면 및 상기 표면에 인접한 일부분에서, 입방정계 결정 구조 비율이 삼방정계 결정

구조 비율보다 높거나, 또는 입방정계 결정 구조만이 관찰되고, 상기 양극활물질(100)의 중심 및 상기 중심에 인접한 일부분에서, 삼방정계 결정 구조 비율이 입방정계 결정 구조 비율보다 높거나, 또는 삼방정계 결정 구조만이 관찰될 수 있다.

[123] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질(100) 내에서, 상기 제2 부분(120)의 비율이 상기 제1 부분(110)의 비율보다 높을 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질(100) 내에서, 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높을 수 있다.

[124] 상기 양극활물질(100)에서 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제1 부분(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제2 부분(120))은 서로 동일한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질(100)이 리튬, 니켈, 및 텅스텐을 포함하는 산화물로 형성되는 경우, 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제1 부분(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제2 부분(120))은 리튬, 니켈, 및 텅스텐을 포함하는 산화물로 형성될 수 있다. 또 다른 예를 들어, 상기 양극활물질(100)이 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 및 텅스텐을 포함하는 산화물로 형성되는 경우, 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제1 부분(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제2 부분(120))은 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 및 텅스텐을 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.

[125] 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제1 부분(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제2 부분(120))은 서로 동일한 화학식으로 표현될 수 있다. 다시 말하면, 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제1 부분(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 제2 부분(120))은 화학적으로 서로 동일할 수 있다.

[126] 상술된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 양극활물질(100)은, 상기 제1 결정 구조(예를 들어, 입방정계 결정 구조)의 비율이 높은 상기 제1 부분(110), 및 상기 제2 결정 구조(예를 들어, 삼방정계 결정 구조)의 비율이 높고, 상기 제1 부분(110)으로 둘러싸인 상기 제2 부분(120)을 포함할 수 있다. 상기 제1 결정 구조의 비율이 높은 상기 제1 부분(110)에 의해 상기 양극활물질(100)의 기계적 강도가 향상되는 것은 물론, 상기 양극활물질(100) 표면의 잔류 리튬이 감소되어, 상기 양극활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 용량, 수명, 및 열적 안정성이 향상될 수 있다.

[127] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 함량에 따라, 상기 양극활물질(100) 내에서 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조의 비율이 조절될 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 상기 첨가 금속(예를 들어, 텅스텐)의 함량이 증가할수록, 상기 양극활물질(100) 내에서 상기 제1 결정 구조(예를 들어, 입방정계)의 비율이 증가될 수 있다. 상기 첨가 금속의 함량이 2mol% 이상인 경우, 상기 제1 결정 구조(예를 들어, 입방정계)의 비율이 증가되고, 상기 제2 결정 구조(예를 들어, 삼방정계)의 비율이 감소되어, 상기 양극활물질(100)을

포함하는 이차 전지에서 리튬 이온의 이동 path가 감소되는 것으로 예상될 수 있다. 이에 따라, 상기 첨가 금속(예를 들어, 텅스텐)의 함량이 2mol% 이상인 경우, 상기 양극활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성이 저하될 수 있다.

[128] 하지만, 상술된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 함량이 2mol% 미만일 수 있고, 이에 따라, 상기 양극활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[129]

[130] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질에 포함된 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.

[131] 도 4를 참조하면, 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 1차 입자들(30), 및 상기 1차 입자들(30)이 응집된 2차 입자를 포함할 수 있다.

[132] 상기 1차 입자(30)들은, 상기 2차 입자 내부의 일 영역에서 상기 2차 입자의 표면(20)을 향하여 방사(放射, radiate)되는 방향으로 연장할 수 있다. 상기 2차 입자 내부의 일 영역은 상기 2차 입자의 중심(10)일 수 있다. 다시 말하면, 상기 1차 입자(30)는 상기 2차 입자 내부의 상기 일 영역에서 상기 2차 입자의 상기 표면(20)을 향하여 연장하는 로드 셰입(rod shape) 형태일 수 있다.

[133] 상기 로드 형태를 갖는 상기 1차 입자(30)들 사이, 다시 말하면, 상기 2차 입자의 상기 중심부(10)에서 상기 표면부(20) 방향(D)으로 연장된 상기 1차 입자(30)들 사이에, 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온) 및 전해질의 이동 경로가 제공될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질은, 이차 전지의 충방전 효율이 향상될 수 있다.

[134] 일 실시 예에 따르면, 상기 2차 입자 내부의 상기 중심(10)에 상대적으로 인접한 상기 1차 입자(30)보다, 상기 2차 입자의 상기 표면(20)에 상대적으로 인접한 상기 1차 입자(30)가, 상기 2차 입자의 내부의 상기 중심(10)에서 상기 2차 입자의 상기 표면(20)을 향하는 방향으로, 더 긴 길이를 가질 수 있다. 다시 말하면, 상기 2차 입자의 상기 중심(10)에서 상기 표면(20)으로 연장하는 상기 2차 입자의 적어도 일부분에서, 상기 1차 입자(30)들의 길이가, 상기 2차 입자의 상기 표면(20)에 인접할수록, 증가될 수 있다.

[135] 일 실시 예에 따르면, 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명된 바와 같이, 상기 양극활물질(100)이 상기 첨가 금속을 포함하는 경우, 상기 1차 입자들(30) 내 상기 첨가 금속의 함량은 실질적으로 서로 동일할 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 입자들(30) 내 상기 첨가 금속의 함량은 2mol% 미만일 수 있다.

[136] 또한, 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질은 제1 결정 구조 및 제2 결정 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 1차 입자(30)들 중에서 일부는, 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조를 모두 가질 수 있다. 또한, 상기 1차 입자(30)들 중에서 다른 일부는, 상기 제1 결정 구조만을 갖거나, 또는, 제2 결정 구조만을 가질 수 있다. 이 경우, 일 실시 예에

따르면, 상기 양극활물질의 상기 표면(20)에 인접할수록, 상기 제1 결정 구조(예를 들어, 입방정계 결정 구조)를 갖는 상기 1차 입자(30)의 비율이 증가하고, 상기 양극활물질의 상기 중심(10)에 인접할수록, 상기 제2 결정 구조(예를 들어, 삼방정계 결정 구조)를 갖는 상기 1차 입자(30)의 비율이 증가할 수 있다.

[137]

[138] 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질 제조 방법이 설명된다.

[139] 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 베이스 수용액, 및 첨가 금속을 포함하는 첨가 수용액을 준비된다.

[140] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 수용액을 준비하는 단계는, 상기 첨가 금속을 포함하는 소스를 준비하는 단계, 및 상기 소스를 용매에 용해하여, 상기 첨가 수용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가 금속이 텅스텐인 경우, 상기 소스는 텅스텐 산화물(WO_3)일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 용매는 NaOH 일 수 있다.

[141] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속 수용액을 제조하는 단계는, 상기 소스(예를 들어, 텅스텐 산화물)를 염기성 용액(예를 들어, LiOH)에 용해하는 단계, 및 상기 소스가 용해된 LiOH 를 상기 용매와 혼합하여 상기 첨가 금속 수용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 소스가 용이하게 용해될 수 있다.

[142] 상기 용매는 상기 소스를 용해하는 것 외에, 후술되는 바와 같이, 상기 첨가 수용액을 이용한 양극활물질 전구체 제조 과정에서, 반응기 내의 pH를 조절할 수 있다.

[143] 상기 베이스 수용액이 니켈을 포함하는 경우, 예를 들어, 상기 베이스 수용액은 황산 니켈일 수 있다. 상기 베이스 수용액이 코발트를 포함하는 경우, 예를 들어, 상기 베이스 수용액은 황산 코발트일 수 있다. 상기 베이스 수용액이 망간을 포함하는 경우, 상기 베이스 수용액은 황산 망간일 수 있다. 상기 베이스 수용액이, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 복수개의 금속을 포함하는 경우, 상기 베이스 수용액은, 복수개의 금속염 수용액들을 포함할 수 있다.

[144] 상기 베이스 수용액 및 상기 첨가 수용액을 상기 반응기에 제공하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 수산화물에 상기 첨가 금속이 도핑된, 양극활물질 전구체가 제조될 수 있다. 상기 베이스 수용액 및 상기 첨가 수용액 외에, 암모니아 용액이 상기 반응기에 더 제공될 수 있다. 상기 반응기 내의 pH는 상기 암모니아 용액의 투입량 및 상기 첨가 금속이 용해된 상기 용매에 의해 조절될 수 있다.

[145] 다른 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속을 포함하는 상기 소스는, 상기 베이스 수용액 내에 용해되어, 상기 반응기 내에 제공될 수 있다.

[146] 예를 들어, 상기 베이스 용액이 니켈을 포함하고, 상기 첨가 금속이 텅스텐인 경우, 상기 양극활물질 전구체는 아래의 <화학식 2>로 표시될 수 있다. <화학식

2>에서 x는 1보다 작고, 0보다 클 수 있다.

[147] <화학식 2>

[148] $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x(\text{OH})_2$

[149] 상기 양극활물질 전구체 및 리튬염을 소성하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 및 리튬을 포함하는 금속 산화물에 상기 첨가 금속이 도핑된 양극활물질이 제조될 수 있다.

[150] 상술된 바와 같이 예를 들어, 상기 베이스 용액이 니켈을 포함하고, 상기 첨가 금속이 텅스텐인 경우, 상기 양극활물질은 아래의 <화학식 3>와 같이 표시될 수 있다.

[151] <화학식 3>

[152] $\text{LiNi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$

[153] 일 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 도핑 농도에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도가 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가 금속의 도핑 농도가 증가할수록, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도가 증가될 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가 금속의 도핑 농도가 0.5mol%인 경우, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도는 약 730°C이고, 상기 첨가 금속의 도핑 농도가 1.0%인 경우, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도는 약 760°C이고, 상기 첨가 금속의 도핑 농도가 1.5mol%인 경우, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도는 790°C일 수 있다.

[154] 본 발명의 실시 예와 달리, 상기 첨가 금속의 도핑 농도에 따라서, 상기 양극활물질 전구체와 상기 리튬염의 소성 온도를 조절하지 않는 경우, 제조된 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성이 저하될 수 있다.

[155] 하지만, 상술된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 첨가 금속의 도핑 농도에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도가 조절되어, 상기 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[156]

[157] 이하, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 특성 평가 결과가 설명된다.

[158] 실시 예 1 내지 4에 따른 양극활물질 제조

[159] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.235 M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6 L에 용해시켜 W가 용해된 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 공침 반응기(용량 40L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2M 농도의 황산니켈수용액을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35 시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, pH 조정과 텅스텐 첨가를 위해, 첨가 수용액을

공급하여, $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[160] 제조된 $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 710°C 에서 10시간 소성시켜, 실시 예 1에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[161] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 730°C 에서 소성하여, 실시 예 2에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[162] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 750°C 에서 소성하여, 실시 예 2에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[163] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.995}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 770°C 에서 소성하여, 실시 예 2에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[164] [표1]

구분	양극활물질	소성온도
실시 예 1	$\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	710°C
실시 예 2	$\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	730°C
실시 예 3	$\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	750°C
실시 예 4	$\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	770°C

[165]

[166] 실시 예 5 내지 8에 따른 양극활물질 제조

[167] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하여 첨가 금속 수용액을 제조하여, $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하고, 수산화리튬(LiOH)과 소성을 730°C 에서 수행하여, 실시 예 5에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[168] 상술된 실시 예 5와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 750°C 에서 소성하여, 실시 예 6에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[169] 상술된 실시 예 5와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 760°C 에서 소성하여, 실시 예 7에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[170] 상술된 실시 예 5와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 770°C 에서 소성하여, 실시 예 8에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[171] [표2]

구분	양극활물질	소성온도
실시 예 5	$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	730°C
실시 예 6	$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	750°C
실시 예 7	$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	760°C
실시 예 8	$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	770°C

[172]

[173] 실시 예 9 내지 11에 따른 양극활물질 제조

[174] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, WO_3 분말을 0.705M 농도로 용해하여 첨가 금속 수용액을 제조하여, $\text{Ni}_{0.985}\text{W}_{0.015}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하고, 수산화리튬(LiOH)와 소성을 770°C에서 수행하여, 실시 예에 9에 따른 $\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[175] 상술된 실시 예 9와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.985}\text{W}_{0.015}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 790°C에서 소성하여, 실시 예 10에 따른 $\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[176] 상술된 실시 예 9와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}_{0.985}\text{W}_{0.015}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 810°C에서 소성하여, 실시 예 11에 따른 $\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[177] [표3]

구분	양극활물질	소성온도
실시 예 9	$\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$	770°C
실시 예 10	$\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$	790°C
실시 예 11	$\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$	810°C

[178]

[179] 실시 예 12에 따른 양극활물질 제조

[180] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, WO_3 분말을 0.94M 농도로 용해하여 첨가 금속 수용액을 제조하여, $\text{Ni}_{0.98}\text{W}_{0.02}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하고, 수산화리튬(LiOH)와 소성을 790°C에서 수행하여, 실시 예 12에 따른 $\text{LiNi}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[181]

[182] 비교 예 1에 따른 양극활물질 제조

[183] 공침 반응기(용량40L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2M농도의 황산니켈수용액을 0.561

리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35 시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, pH 조정을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하여, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

- [184] 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 650°C에서 10시간 소성시켜, 비교 예 1에 따른 LiNiO_2 양극활물질 분말을 제조하였다.

[185]

- [186] 실시 예 1 내지 12 및 비교 예 1에 따른 양극활물질은 아래 [표 1]과 같이 정리될 수 있다.

[187] [표4]

구분	양극활물질
비교 예 1	LiNiO_2
실시 예 1~4	$\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$
실시 예 5~8	$\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$
실시 예 9~11	$\text{LiNi}_{0.985}\text{W}_{0.015}\text{O}_2$
실시 예 12	$\text{LiNi}_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_2$

[188]

- [189] 본 발명의 실시 예 8 및 비교 예 1에 따른 잔류 리튬을 아래 [표 5]와 같이 측정하였다.

[190] [표5]

구분	LiOH (ppm)	Li ₂ CO ₃ (ppm)	Total Residual Li (ppm)
비교 예 1	17822.4	8128.8	25951.2
실시 예 8	16497.7	3516.0	20013.6

- [191] [표 5]에서 알 수 있듯이, 실시 예 8에 따른 양극활물질의 잔류 리튬 양이, 비교 예 1에 따른 양극활물질의 잔류 리튬 대비, 약 6000ppm 낮은 것을 확인할 수 있다.

[192]

- [193] 도 5는 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 ASTAR 이미지이고, 도 6은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 ASTAR 이미지이다.

- [194] 도 5 및 도 6을 참조하면, 비교 예 1 및 실시 예 7에 따른 양극활물질의 ASTAR 이미지를 촬영하였다. 도 5 및 도 6에서, 검은색 영역은 삼방정계 결정 구조를

나타내고, 회색 영역은 입방정계 결정 구조를 나타낸다.

[195] 도 5 및 도 6에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질의 경우, 입방정계 결정 구조 및 삼방정계 결정 구조가 고르고 임의적으로 분포된 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시 예 7에 따른 양극활물질의 경우, 입방정계 결정 구조가 양극활물질의 표면에 주로 분포하고, 삼방정계 결정 구조가 양극활물질의 내부에 주로 분포하는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 입방정계 결정 구조의 비율이 삼방정계 결정 구조의 비율보다 높은 제1 부분이, 삼방정계 결정 구조의 비율이 입방정계 결정 구조의 비율보다 높은 제2 부분의 적어도 일부분을 둘러싸는 것을 확인할 수 있다.

[196] 도 7은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 전)이고, 도 8은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 전)이고, 도 9는 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 후)이고, 도 10은 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EDS 맵핑 데이터(충방전 수행 후)이다.

[197] 도 7 및 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 경우, 첨가 금속인 텅스텐이 양극활물질 입자 내에 실질적으로 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다.

[198] 또한, 도 9 및 도 10을 참조하면, 첨가 금속을 포함하지 않는 비교 예 1에 따른 양극활물질의 경우, 충방전 과정에서, 전해질에 존재하는 플루오린(F)이 입자 내로 침투한 것을 확인할 수 있다. 반면, 첨가 금속인 텅스텐을 포함하는 실시 예 7에 따른 양극활물질의 경우, 비교 예 1과 보다 현저하게 작은, 극소량의 플루오린(F)이 입자 내로 침투한 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 실시 예에 따라 첨가 금속(텅스텐)을 포함하는 양극활물질을 제조하는 경우, 충방전 과정에서 침투하는 플루오린(F)을 최소화할 수 있고, 이에 따라, 수명 특성 및 용량 특성이 향상될 수 있다.

[199]

[200] 도 11은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이고, 도 12는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이고, 도 13은 본 발명의 실시 예 10에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이고, 도 14는 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 비교 예 1에 따른 양극활물질의 XRD 결과 데이터이다.

[201] 도 11 내지 도 14를 참조하면, 비교 예 1, 실시 예 7, 및 실시 예 10에 따른 양극활물질들의 SEM 이미지를 촬영하고, 실시 예 2, 실시 예 7, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 XRD 결과를 측정하였다. 도 11 내지 도 13에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질의 경우 100회 충방전 후 입자가 붕괴된 것이 다수 확인되지만, 실시 예 7 및 실시 예 10에 따른 양극활물질의 경우 결정 구조가 안정화되어, 입자의 붕괴가 최소화되는 것을 확인할 수 있다.

[202]

[203] 도 15는 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 실시 예 12, 및 비교 예 1에

다른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 16은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 및 실시 예 10, 실시 예 12, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

- [204] 도 15 및 도 16을 참조하면, 비교 예 1, 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 실시 예 12에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 15, 도 16, 및 아래 [표 6]과 같다.

- [205] [표6]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%
실 시 예 2	246.7	96.1%	242.5	98.3%	233.1	94.5%	100	83.2%
실 시 예 7	244.0	95.6%	240.0	98.4%	233.2	95.6%	100	88.2%
실 시 10	240.8	94.9%	235.4	97.8%	226.6	94.1%	100	89.8%
실 시 예 12	201.4	96.0%	182.5	90.6%	160.7	79.8%	15	98.4%

- [206] 도 15, 도 16, 및 [표 6]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예 2, 7, 10, 및 12에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시 예 12에 따른 양극활물질의 경우, 텅스텐 과다로 인해, 방전 용량 특성이 오히려 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 양극활물질 내 첨가 금속의 함량을 2mol% 미만로 제어하는 것이, 이차 전지의 용량 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

- [207] 도 17은 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

- [208] 도 17을 참조하면, 실시 예 7 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 17 및 아래 [표 7]과 같다.

[209] [표7]

구분	1st Discharge Capacity at 0.1C(mAh g ⁻¹)	1st AhEfficiency	0.2C(mAhg ⁻¹)(0.2C/0.1C)	0.5C(mAhg ⁻¹)(0.5C/0.1C)	1C(mAhg ⁻¹)(1C/0.1C)	2C(mAhg ⁻¹)(2C/0.1C)	5C(mAhg ⁻¹)(5C/0.1C)
비교 예 1	245.0	97.3%	239.2(97.6%)	232.7(95.0%)	225.0(91.9%)	215.1(87.8%)	201.0(82.1%)
실시 예 2	243.5	95.9%	240.0(98.7%)	234.0(96.2%)	225.3(92.6%)	215.9(88.8%)	206.1(84.7%)

[210] 도 17 및 [표 7]에서 알 수 있듯이, 비교 예1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예 2에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 수명 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[211]

[212] 도 18은 본 발명의 비교 예 1에 따른 양극활물질의 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 측정 그래프이고, 도 19는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 EIS 측정 그래프이다.

[213] 도 18 및 도 19를 참조하면, 비교 예 1 및 실시 예 7에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지를 제조하고, 충방전 사이클에 따른 전기화학 임피던스를 측정하였다.

[214] [표8]

구분	Resistance (Ω)	Cycle			
		1st	25th	50th	100th
비교 예 1	Rsf	6.9	7	7.2	9.4
	Rct	6.5	12.5	25.5	70.2
실시 예 7	Rsf	6.1	6.4	6.8	7.3
	Rct	6.3	11.3	14.7	22.1

[215] 도 18, 도 19, 및 [표 8]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질과 비교하여, 첨가 금속(텅스텐)을 포함하는 실시 예 7에 따른 양극활물질의 Rsf 값 및 Rct 값이 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 충방전 사이클이 증가함에 따라, 그 차이가 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 비교 예 1에 따른 양극활물질과 비교하여, 실시 예 7에 따라 첨가 금속(텅스텐)을

포함하는 양극활물질의 표면이 더 안정적인 것을 확인할 수 있다.

[216]

[217] 도 20 내지 도 23은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 3 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 미분 용량을 측정한 그래프이다.

[218] 도 20 내지 도 23을 참조하면, 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, 미분 용량을 측정하였다. 도 20 내지 도 23에서 알 수 있듯이, 실시 예 2, 실시 예 7, 및 실시 예 10에 따른 양극활물질은, 비교 예 1에 따른 양극활물질과 비교하여, 상 변화(phase transition) 비율이 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시 예 7 및 실시 예 10에 따른 양극활물질의 경우 100 사이클 이후에도, 여전히 H1 Phase를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[219]

[220] 도 24는 본 발명의 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 25는 본 발명의 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[221] 비교 예 1, 실시 예 1 내지 4에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 24, 도 25, 및 아래 [표 9]과 같다.

[222] [표 9]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%
실시 예 1	243.9	96.0%	239.0	98.0%	229.3	94.0%	100	75.2%
실시 예 2	246.7	96.1%	242.5	98.3%	233.1	94.5%	100	83.2%
실시 예 3	247.7	96.5%	241.4	97.5%	230.5	93.1%	100	80.8%
실시 예 4	239.3	93.8%	236.7	98.9%	224.5	93.8%	100	80.5%

[223] 도 24, 도 25, 및 [표 9]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예 1 내지 4에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한

것을 확인할 수 있다. 또한, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 1 내지 4의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않는 비교 예 1에 따른 양극활물질 제조 방법과 비교하여, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성 온도가 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시 예 2와 같이, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성 온도를 약 730°C로 제어하는 것이, 충방전 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

[224]

[225] 도 26은 본 발명의 실시 예 5 내지 8 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 27은 본 발명의 실시 예 5 내지 8 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[226] 비교 예 1, 실시 예 5 내지 8에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 26, 도 27, 및 아래 [표 10]과 같다.

[227] [표 10]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%
실시 예 5	242.1	96.0%	236.1	97.5%	226.1	93.4%	100	87.6%
실시 예 6	238.1	95.1%	233.9	98.2%	226.5	95.1%	100	88.6%
실시 예 7	244.0	95.6%	240.0	98.4%	233.2	95.6%	100	88.2%
실시 예 8	245.0	95.6%	241.7	98.6%	234.9	95.9%	100	86.5%

[228] 도 26, 도 27, 및 [표 10]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예 5 내지 8에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한, 첨가 금속을 도핑된 실시 예 5 내지 8의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않는 비교 예 1에 따른 양극활물질 제조 방법과 비교하여, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성 온도가 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시 예 1 내지 4와 같이 첨가 금속의 함량이 0.5mol%인 것과 비교하여, 첨가 금속의 함량이 1.0mol%로 증가하는 경우, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성

온도가 증가시키는 것이, 충방전 효율을 향상시키는 효율적인 방법임을 확인할 수 있다.

[229]

[230] 도 28은 본 발명의 실시 예 9 내지 11 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 29는 본 발명의 실시 예 9 내지 11 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[231] 비교 예 1, 실시 예 9 내지 11에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 28, 도 29, 및 아래 [표 11]와 같다.

[232] [표11]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%
실시 예 9	238.7	95.3%	231.8	97.1%	221.2	92.7%	100	92.1%
실시 예 10	240.8	94.9%	235.4	97.8%	226.6	94.1%	100	89.8%
실시 예 11	240.9	95.0%	236.1	98.0%	227.6	94.5%	100	89.8%

[233] 도 28, 도 29, 및 [표 11]에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 9 내지 11의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않는 비교 예 1에 따른 양극활물질 제조 방법과 비교하여, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성 온도가 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시 예 1 내지 4와 같이 첨가 금속의 함량이 0.5mol%인 것, 및 실시 예 5 내지 8과 같이 첨가 금속의 함량이 1.0mol%인 것과 비교하여, 첨가 금속의 함량이 1.5mol%로 증가하는 경우, 양극활물질 전구체와 리튬염의 소성 온도가 증가시키는 것이, 충방전 효율을 향상시키는 효율적인 방법임을 확인할 수 있다.

[234]

[235] 비교 예 2 및 비교 예 3에 따른 양극활물질 제조

[236] 상술된 비교 예 1과 동일한 공정을 수행하여, Ni(OH)₂ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[237] 제조된 Ni(OH)₂ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공

건조기에서 12시간 건조시켰다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 WO_3 분말을 몰비 99.5:0.5로 혼합하고, 수산화리튬(LiOH)과 혼합 후, 650°C 에서 소성하여, 비교 예 2에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[238] 상술된 비교 예 2와 동일한 공정을 수행하되, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 WO_3 분말을 몰비 99:1로 혼합하여, 비교 예 3에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[239]

[240] 비교 예 4 및 비교 예 5에 따른 양극활물질 제조

[241] 상술된 비교 예 1과 동일한 공정을 수행하여 LiNiO_2 분말을 제조하였다.

[242] 제조된 LiNiO_2 분말과 WO_3 를 99.75:0.25의 몰비로 혼합하여 ball-milling한 후 400°C 에서 열처리하여, 비교 예 4에 따른 W coating 0.25mol% LiNiO_2 양극활물질을 분말을 제조하였다.

[243] 상술된 비교 예 4와 동일한 공정을 수행하되, LiNiO_2 분말과 WO_3 를 99.5:0.5의 몰비로 혼합하여 ball-milling한 후 400°C 에서 열처리하여, 비교 예 5에 따른 W coating 0.5mol% LiNiO_2 양극활물질을 분말을 제조하였다.

[244] 비교 예 2 내지 비교 예 4에 따른 양극활물질은 아래 [표 12]과 같이 정리될 수 있다.

[245] [표12]

구분	양극활물질
비교 예 2	WO_3 0.5mol%
비교 예 3	WO_3 1.0mol%
비교 예 4	W coating 0.25mol%
비교 예 5	W coating 0.5mol%

[246] 도 30은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 비교 예 1 내지 5에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 31은 본 발명의 실시 예 2, 실시 예 7, 실시 예 10, 및 비교 예 1 내지 5에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[247] 도 30 및 도 31을 참조하면, 비교 예 2 내지 5에 따른 양극활물질들을 이용하여, half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 30, 도 31, 및 아래 [표 13]와 같다.

[248] [표 13]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비교 예 2	246.9	97.1	242.2	98.1	233.8	94.7	100	76.7
비교 예 3	242.0	97.2	235.5	97.3	224.6	92.8	100	79.6
비교 예 4	247.5	97.6	242.2	97.9	233.1	94.2	58	88.8
비교 예 5	247.3	97.7	241.8	97.7	232.3	93.9	59	87.9

[249] 도 30, 도 31, [표 8], 및 [표 13]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1 내지 비교 예 5에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예에 따라 첨가 금속을 포함하는 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 방전 용량 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[250]

[251] 실시 예 13에 따른 양극활물질 제조

[252] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 공침반응기(용량 40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트수용액(니켈:코발트= 88:11, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

[253] 제조된 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.11}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 750°C 에서 10시간 소성시켜, 실시 예 13에 따른 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.11}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[254]

[255] 비교 예 6에 따른 양극활물질 제조

[256] 공침반응기(용량 40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로

유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M농도의 황산니켈, 황산코발트수용액(니켈:코발트= 88.5:11.5, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조절을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[257] 제조된 $\text{Ni}_{0.885}\text{Co}_{0.115}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 700 °C에서 10시간 소성시켜, 비교 예 6에 따른 $\text{LiNi}_{0.885}\text{Co}_{0.115}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[258]

[259] 도 32는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이고, 도 33은 본 발명의 비교 예 6에 따른 양극활물질 전구체 및 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 34는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질 전구체 및 양극활물질의 SEM 사진이다.

[260] 도 32 내지 도 34를 참조하면, 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질에 텅스텐이 도핑된 것을 확인할 수 있으며, 비교 예 6에 따른 양극활물질과 비교하여, 상대적으로 붕괴된 입자의 수가 적은 것을 확인할 수 있다.

[261] 도 35는 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 TEM 사진 및 SEAD pattern을 도시한 것이다.

[262] 도 35를 참조하면, 본 발명의 실시 예 13에 따라 텅스텐을 포함하는 양극활물질의 일부분, 다시 말하면, 실시 예 13에 따라 텅스텐을 포함하는 양극활물질 입자의 표면부에 큐빅 구조가 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[263] 도 36은 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 EPMA data이고, 도 37은 본 발명의 실시 예 13에 따른 양극활물질의 TEM-EDX mapping을 나타내는 도면이다.

[264] [표 14]는 도 36에 도시된 EPMA data에 기초하여, 양극활물질 입자의 중심 및 표면에서 원소별 농도를 나타낸 것이고, [표 15]는 도 37에 도시된 TEM-EDX mapping에 기초하여, 양극활물질의 전체 조성을 나타낸 것이다.

[265] [표14]

원소	농도	
	중심	표면
니켈	87.3	87.7
코발트	11.9	11.5
텅스텐	0.8	0.8

[266] [표15]

원소	농도	
	디자인	Atomic%
니켈	88	87.96
코발트	11	11.03
텅스텐	1	1.01

[267] 도 36, 도 37, [표 14], 및 [표 15]을 참조하면, 실시 예 13에 따른 양극활물질의 중심에서 표면까지 니켈 및 코발트의 농도는 물론이고, 텅스텐의 농도 또한 실질적으로 일정한 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 실시 예 13에 따른 양극활물질의 중심에서 표면까지 실질적으로 동일한 물질로 형성되고, 실질적으로 동일한 화학식으로 표시될 수 있음을 확인할 수 있다.

[268] 도 38은 본 발명의 실시 예 13 및 비교 예 6에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 39는 본 발명의 실시 예 13 및 비교 예 6에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[269] 실시 예 13 및 비교 예 6에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 38, 도 39, 및 아래 [표 16]와 같다.

[270] [표16]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficie ncy	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/ 0.1C	1C Capaci ty (mAh/ g)	1C/0.1 C	cycl e	1C Cycl e Rete ntion	L/L (mg/ cm2)
비 교 예 6	223.1	96.8%	219.6	98.4%	212.0	95.0 %	204.0	91.5%	100	91.8 %	3.16
실 시 예 13	226.5	95.4%	221.3	97.7%	211.3	93.3 %	201.7	89.0%	100	99.3 %	3.07

[271] 도 38, 도 39, 및 [표 16] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 13의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 6과 비교하여, 용량 특성 및 충방전

특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[272]

[273] 실시 예 14에 따른 양극활물질 제조

[274] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 수용액(니켈:코발트:망간= 90:5:5, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

[275] 제조된 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 750°C 에서 10시간 소성시켜, 실시 예 14에 따른 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[276]

[277] 비교 예 7에 따른 양극활물질 제조

[278] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트, 및 황산 망간 수용액(니켈:코발트:망간= 90:5:5, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[279] 제조된 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 750°C 에서 10시간 소성시켜, 비교 예 7에 따른 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[280]

[281] 도 40은 본 발명의 비교 예 7에 따른 양극활물질 전구체의 SEM 이미지이고, 도 41은 본 발명의 실시 예 14에 따른 양극활물질 전구체의 SEM 이미지이고, 도 42는 본 발명의 비교 예 7에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이고, 도 43은 본 발명의 실시 예 14에 따른 양극활물질의 SEM 이미지이다.

[282] 도 44는 본 발명의 실시 예 14 및 비교 예 7에 따른 양극활물질의 충방전 특성을

측정한 그래프이고, 도 45은 본 발명의 실시 예 14 및 비교 예 7에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

- [283] 도 44 및 도 45를 참조하면, 비교 예 7 및 실시 예 14에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 44, 도 45, 및 아래 [표 17]과 같다.

- [284] [표 17]

	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
비 교 예 7	226.3	94.9%	220.8	97.6%	210.4	93.0%	100	87.7%
실 시 예 14	223.7	95.6%	217.4	97.2%	206.9	92.5%	100	95.9%

- [285] 도 44, 도 45, 및 [표 17]에서 알 수 있듯이, 비교 예 7에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지와 비교하여, 실시 예 14에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 이차 전지의 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

- [286]

- [287] 실시 예 15에 따른 양극활물질 제조

- [288] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO₃ 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 수용액(니켈:코발트:망간= 80:15:5, 물비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

- [289] 제조된 Ni_{0.79}Co_{0.15}Mn_{0.05}W_{0.01}(OH)₂ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 물비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 780 °C에서 10시간 소성시켜, 실시 예 15에 따른 LiNi_{0.79}Co_{0.15}Mn_{0.05}W_{0.01}O₂ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[290]

[291] 비교 예 8에 따른 양극활물질 제조

[292] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 $45^\circ C$ 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M농도의 황산니켈, 황산코발트, 및 황산 망간 수용액(니켈:코발트:망간 = 80:15:5, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[293] 제조된 $Ni_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}(OH)_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 $110^\circ C$ 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열한 후 $450^\circ C$ 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 $780^\circ C$ 에서 10시간 소성시켜, 비교 예 8에 따른 $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[294]

[295] 도 46은 본 발명의 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이고, 도 47은 본 발명의 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 48는 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[296] 실시 예 15 및 비교 예 8에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, $30^\circ C$ 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, $30^\circ C$ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 47, 도 48, 및 아래 [표 18]와 같다.

[297] [표18]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficie ncy	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/ 0.1C	1C Capaci ty (mAh/ g)	1C/0.1 C	cycl e	1C Cycl e Rete ntion	L/L (mg/ cm2)
비 교 예 8	209.8	96.4%	206.7	98.5%	200.6	95.6 %	194.0	92.4%	100	92.7 %	2.65
실 시 예 15	211.5	96.6%	207.9	98.3%	202.1	95.6 %	194.6	92.0%	100	96.6 %	3.31

[298] 도 47, 도 48, 및 [표 18] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 15의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 8과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[299]

[300] 실시 예 16에 따른 양극활물질 제조

[301] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 수용액(니켈:코발트:망간= 60:20:20, 물비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

[302] 제조된 $\text{Ni}_{0.59}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 물비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 850°C 에서 10시간 소성시켜, 실시 예 16에 따른 $\text{LiNi}_{0.59}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[303]

[304] 비교 예 9에 따른 양극활물질 제조

[305] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 $45^\circ C$ 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M농도의 황산니켈, 황산코발트, 및 황산 망간 수용액(니켈:코발트:망간 = 60:20:20, 몰비)을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[306] 제조된 $Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}(OH)_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 $110^\circ C$ 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열한 후 $450^\circ C$ 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 $850^\circ C$ 에서 10시간 소성시켜, 비교 예 9에 따른 $LiNi_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[307]

[308] 도 49는 본 발명의 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 XRD 결과 그래프이고, 도 50은 본 발명의 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 51은 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[309] 실시 예 16 및 비교 예 9에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, $30^\circ C$ 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, $30^\circ C$ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 50, 도 51, 및 아래 [표 19]와 같다.

[310] [표19]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficie ncy	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/ 0.1C	1C Capaci ty (mAh/ g)	1C/0.1 C	cycl e	1C Cycl e Rete ntion	L/L (mg/ cm2)
비 교 예 9	190.5	94.8%	187.0	98.2%	181.5	95.3 %	175.5	92.1%	100	95.5 %	3.69
실 시 예 16	191.7	95.1%	187.6	97.8%	181.6	94.7 %	173.7	90.6%	100	99.6 %	4.00

[311] 도 50, 도 51, 및 [표 19] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 16의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 9와 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[312]

[313] 실시 예 17에 따른 양극활물질 제조

[314] 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 10 L에 Na_2MoO_4 분말을 0.019M 농도로 용해하여, Mo이 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다.

공침반응기(용량 40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈 수용액을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 Mo-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

[315] 제조된 $\text{Ni}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 730 °C에서 10시간 소성시켜, 실시 예 17에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[316]

[317] 도 52는 본 발명의 실시 예 17 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 53은 실시 예 17 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[318] 실시 예 17에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하고, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 half cell과 비교하였다. 비교 결과는 도 52, 도 53, 및 아래 [표 20]과 같다.

[319] [표 20]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/0. 1C	cycle	0.5C Cycle Retenti on	L/L (mg/cm 2)
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%	6.52
실 시 예 16	245.4	95.2%	242.4	98.8%	236.6	96.4%	100	82.6%	5.09

[320] 도 52, 도 53, 및 [표 20] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 17의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 1과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[321]

[322] 실시 예 18에 따른 양극활물질 제조

[323] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 예비 첨가 금속 수용액을 제조하였다. 상기 예비 첨가 금속 수용액에 Na_2MoO_4 분말을 0.019M 농도로 용해하여, W 및 Mo이 용해된 10L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다.

[324] 공침반응기(용량 40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈 수용액을 0.561 리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W 및 Mo-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.

[325] 제조된 $\text{Ni}_{0.98}\text{W}_{0.01}\text{Mo}_{0.01}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 물비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 760 °C에서 10시간 소성시켜, 실시 예 18에 따른 $\text{LiNi}_{0.98}\text{W}_{0.01}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[326]

[327] 도 54는 본 발명의 실시 예 18 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 55는 실시 예 18 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[328] 실시 예 18에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하고, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 half cell과 비교하였다. 비교 결과는 도 54, 도 55, 및 아래 [표 21]과 같다.

[329] [표 21]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/0. 1C	cycle	0.5C Cycle Retenti on	L/L (mg/cm 2)
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%	6.52
실 시 예 18	236.7	94.6%	229.5	96.9%	218.9	92.5%	100	92.9%	4.39

[330] 도 54, 도 55, 및 [표 21] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 18의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 1과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[331]

[332] 실시 예 19에 따른 양극활물질 제조

[333] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M농도의 황산니켈 및 황산지르코늄 수용액(니켈:지르코늄= 99.5:0.5, 몰비)을 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 제조하였다. 또한, 동시에 pH 조정을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[334] 제조된 Ni_{0.995}Zr_{0.005}(OH)₂ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C

진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 650 °C에서 10시간 소성시켜, 실시 예 19에 따른 $\text{LiNi}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[335]

[336] 도 56은 본 발명의 실시 예 19 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 57은 실시 예 19 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[337] 실시 예 19에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하고, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 half cell과 비교하였다. 비교 결과는 도 56, 도 57, 및 아래 [표 22]와 같다.

[338] [표22]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0. 1C	cycle	0.5C Cycle Retention
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%
실 시 예 19	247.9	96.6%	242.3	97.7%	230.9	93.1%	100	80.9%

[339] 도 56, 도 57, 및 [표 22] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 19의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 1과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[340]

[341] 실시 예 20에 따른 양극활물질 제조

[342] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 첨가 금속 수용액을 제조하였다.

- [343] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M농도의 황산니켈 및 황산지르코늄 수용액(니켈:지르코늄= 99.5:0.5, 몰비)을 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하였다. 또한, 동시에 pH 조정과 W-doping을 위해 상기 첨가 금속 수용액을 공급하였다.
- [344] 제조된 $Ni_{0.985}W_{0.01}Zr_{0.005}(OH)_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 790 °C에서 10시간 소성시켜, 실시 예 20에 따른 $LiNi_{0.985}W_{0.01}Zr_{0.005}O_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.
- [345]
- [346] 도 58는 본 발명의 실시 예 20 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 59는 실시 예 20 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.
- [347] 실시 예 20에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하고, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 half cell과 비교하였다. 비교 결과는 도 58, 도 59, 및 아래 [표 23]과 같다.
- [348] [표23]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/0. 1C	cycle	0.5C Cycle Retenti on	L/L (mg/cm 2)
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%	6.52
실 시 예 20	238.8	93.7%	236.5	99.0%	227.6	95.3%	100	84.8%	4.29

- [349] 도 58, 도 59, 및 [표 23] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 20의

경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 1과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[350]

[351] 실시 예 21에 따른 양극활물질 제조

[352] 1.5 M 농도의 수산화리튬 용액 0.4 L에 WO_3 분말을 0.47M 농도로 용해하였다. 제조된 용액을 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 9.6L에 용해시켜 W가 용해된 10 L의 제1 첨가 금속 수용액을 제조하였다.

[353] 4 M 농도의 수산화나트륨 용액 10 L에 Na_2MoO_4 분말을 0.019M 농도로 용해하여, Mo이 용해된 10 L의 제2 첨가 금속 수용액을 제조하였다.

[354] 공침반응기(용량40L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈 수용액을 0.561리터/시간으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 투입하고, pH 조정과 Mo-doping을 위해 상기 제2 첨가 금속 수용액을 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하여 코어부를 제조하였다.

[355] 코어부 제조 이후, 2M 농도의 황산 니켈 수용액을 0.561리터/시간으로 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128리터/시간으로 투입하고, pH 조정과 W-doping을 위해 상기 제1 첨가 금속 수용액을 5~10시간 동안 연속적으로 투입하여 셸부를 제조하였다.

[356] 제조된 $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.005}\text{Mo}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비소성을 수행하였으며, 뒤이어 770°C 에서 10시간 소성시켜, 실시 예 21에 따른 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.005}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_2$ 양극활물질 분말을 제조하였다.

[357]

[358] 도 60은 본 발명의 실시 예 21에 따른 양극활물질 전구체의 atomic ratio를 설명하기 위한 그래프이고, 도 61은 본 발명의 실시 예 21에 따른 양극활물질의 atomic ratio를 설명하기 위한 그래프이고, 도 62는 본 발명의 실시 예 21 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 63은 실시 예 21 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 용량 유지 특성을 측정한 그래프이다.

[359] 상술된 바와 같이, 실시 예 21에 따른 양극활물질 전구체인 $\text{Ni}_{0.99}\text{W}_{0.005}\text{Mo}_{0.005}(\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하고, atomic ratio를 도 60 및 [표 24]과 같이 측정하였다.

[360] [표24]

	0 μm	2.0 μm	4.0 μm	5.0 μm
Ni	99.17	99.01	98.84	99.00
Mo	0.83	0.95	0.63	0.02
W	-	0.04	0.53	0.98

[361] 또한, 실시 예 21에 따른 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.005}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_2$ 의 atomic ratio를 도 61 및 [표 25]와 같이 측정하였다.

[362] [표25]

	0 μm	2.0 μm	4.0 μm	5.0 μm
Ni	99.45	99.40	99.37	99.28
Mo	0.23	0.26	0.30	0.21
W	0.32	0.33	0.33	0.51

[363]

[364] 또한, 실시 예 21에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하고, 비교 예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 half cell과 비교하였다. 비교 결과는 도 62, 도 63, 및 아래 [표 26]과 같다.

[365] [표26]

	0.1C, 1st Dis-cap a (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2/0.1 C	0.5C Capaci ty (mAh/ g)	0.5C/0. 1C	cycle	0.5C Cycle Retenti on	L/L (mg/cm 2)
비 교 예 1	247.5	96.8%	242.3	97.9%	232.5	93.9%	100	73.7%	6.52
실 시 예 21	248.3	95.8	245.2	98.7	239.2	96.3	100	85.0	6.01

- [366] 도 62, 도 63, 및 [표 26] 에서 알 수 있듯이, 첨가 금속이 도핑된 실시 예 21의 경우, 첨가 금속이 도핑되지 않은 비교 예 1과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [367]
- [368] 도 64는 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 비교 예 1, 비교 예 7, 비교 예 8, 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 65는 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 비교 예 1, 비교 예 7, 비교 예 8, 및 비교 예 9에 따른 양극활물질의 수명 특성을 측정한 그래프이다.
- [369] 도 64 및 도 65를 참조하면, 실시 예 7(LNO+W), 실시 예 14(NCM 900505+W), 실시 예 15(NCM 801505+W), 실시 예 16(NCM 622+W), 비교 예 1(LNO Pristine), 비교 예 7(NCM 900505), 비교 예 8(NCM 801505), 및 비교 예 9(NCM 622)에 따른 양극활물질의 충방전 특성 및 수명 특성을 비교하였다.
- [370] 도 64 및 도 65에서 알 수 있듯이, 첨가 금속을 포함하는 실시 예들에 따른 양극활물질이, 첨가 금속을 포함하지 않는 비교 예들에 따른 양극활물질과 비교하여, 용량 특성 및 충방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [371] 또한, 비교 예들에 따라서 첨가 금속을 포함하지 않는 양극활물질의 경우, 니켈의 함량이 증가함에 따라 초기 용량이 증가하지만, 충방전 횟수에 따라서, 감소되는 용량이 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 본 발명의 실시 예들에 따라서 첨가 금속을 포함하는 양극활물질을 제조하는 것이, 고용량 특성 및 장수명 특성을 동시에 구현할 수 있는 효과적인 방법임을 확인할 수 있다.
- [372] 도 66은 본 발명의 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 실시 예 16, 및 비교 예 10에 따른 양극활물질의 수명 특성을 측정한 그래프이다.
- [373] 도 66을 참조하면, 비교 예 10으로 Ecopro에서 판매하는 82mol%의 Ni, Co, Al을 포함하는 NCA 양극활물질(NCA 82 ECO)을 준비하고, 실시 예 7, 실시 예 14, 실시 예 15, 및 실시 예 16에 따른 양극활물질과 수명 특성을 비교하였다.
- [374] 도 66에서 알 수 있듯이, 비교 예 10에 따른 양극활물질과 비교하여, 실시 예들에 따라 첨가 금속을 포함하는 양극활물질의 충방전 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [375]
- [376] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [377] 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질 및 그 제조 방법은 리튬 이차 전지 및 그 제조 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는, 휴대용 모바일 기기, 전기 자동차, ESS 등 다양한 산업 분야에 활용될 수 있다.

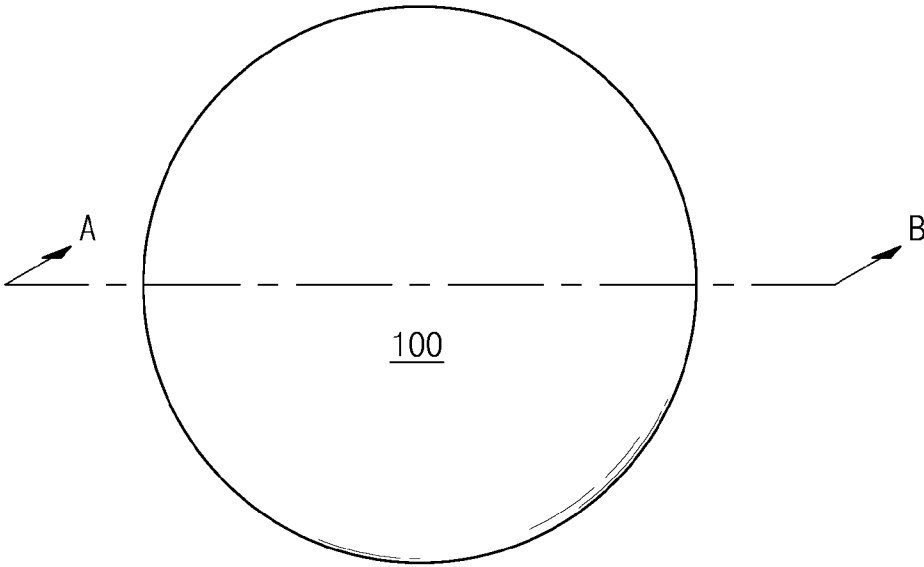
청구범위

- [청구항 1] 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 첨가 금속을 포함하되,
상기 첨가 금속은, 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄과 다른 원소를 포함하고,
상기 첨가 금속의 함량은 평균 2mol% 미만인 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 첨가 금속은 입자 전체에서 일정한 농도를 갖는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
결정계(crystal system)가 서로 다른 제1 결정 구조 및 제2 결정 구조를 포함하는 양극활물질.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,
상기 첨가 금속의 함량에 따라서, 상기 제1 결정 구조 및 상기 제2 결정 구조의 비율이 조절되는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,
상기 제1 결정 구조는 입방정계(cubic) 결정 구조이고,
상기 제2 결정 구조는 삼방정계(trigonal 또는 rhombohedral) 결정 구조이고,
상기 첨가 금속의 함량이 증가할수록, 상기 제1 결정 구조가 증가되는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 6] 제3 항에 있어서,
입자 표면에서, 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높고,
상기 입자 중심에서, 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높은 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 7] 아래의 <화학식 1>로 표시되는 양극활물질.
<화학식 1>
$$\text{LiM}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_2$$

(상기 <화학식 1>에서, M1, M2, M3는 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나이고, $0 \leq a < 1$ 이고, $0 \leq b < 1$ 이고, $0 \leq c < 1$ 이고, $0 < d < 0.02$ 이고, a, b, 및 c 중에서 적어도 어느 하나는 0보다 크고, M1, M2, M3, 및 M4는 서로 다른 금속이다.)
- [청구항 8] 제7 항에 있어서,
상기 <화학식 1>에서 M4는, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 니오븀, 탄탈륨, 티타늄, 루비듐, 비스무트, 마그네슘, 아연, 갈륨, 바나듐, 크롬, 칼슘, 스트론튬, 또는 주석 중에서 어느 하나를 포함하는 양극활물질.

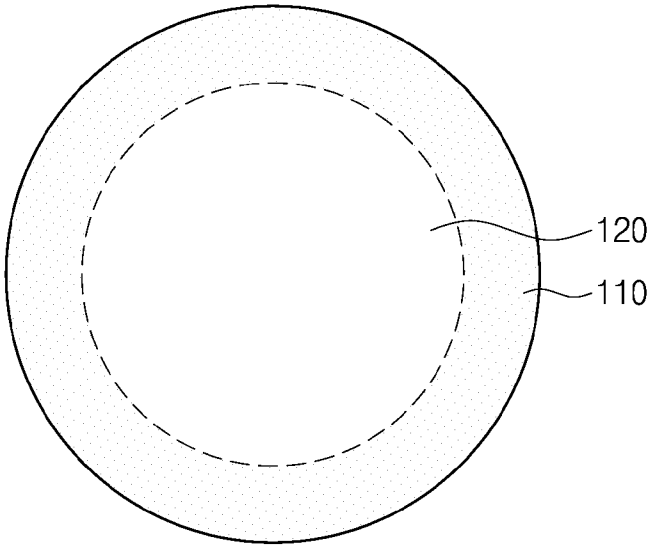
- [청구항 9] 제7 항에 있어서,
상기 <화학식 1>에서 d 값에 따라서, 결정 구조가 제어되고, 충방전 과정에서 플루오린의 침투량이 제어되는 양극활물질.
- [청구항 10] 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 베이스 수용액, 및 첨가 금속을 포함하는 첨가 수용액을 준비하는 단계;
상기 베이스 수용액 및 상기 첨가 수용액을 반응기에 제공하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 수산화물에 상기 첨가 금속이 도핑된, 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; 및
상기 양극활물질 전구체 및 리튬염을 소성하여, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나 및 리튬을 포함하는 금속 산화물에 상기 첨가 금속이 2mol% 미만으로 도핑된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10 항에 있어서,
상기 첨가 금속의 도핑 농도에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도를 조절하는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 제10 항에 있어서,
상기 첨가 금속의 도핑 농도가 증가할수록, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬염의 소성 온도가 증가되는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 13] 제10 항에 있어서,
상기 첨가 금속의 도핑 농도는, 상기 첨가 수용액 내의 상기 첨가 금속의 농도에 의해 조절되는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 14] 제10 항에 있어서,
상기 첨가 수용액에 의해, 상기 양극활물질 전구체를 제조하는 단계에서, 상기 반응기 내의 pH가 조절되는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

[도1]



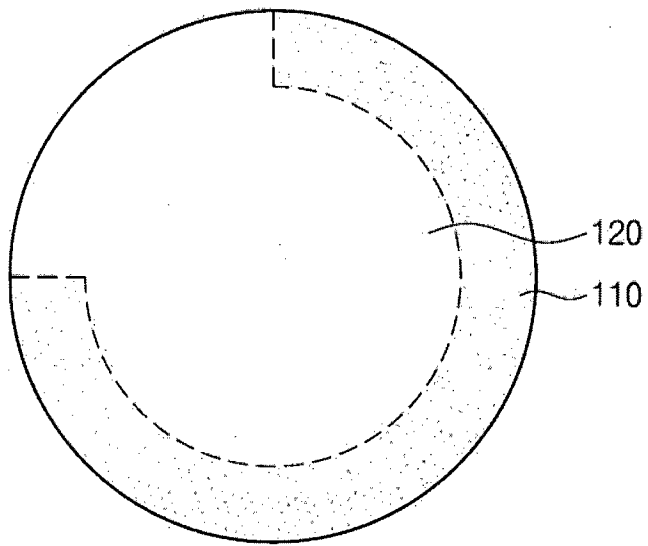
[도2]

100

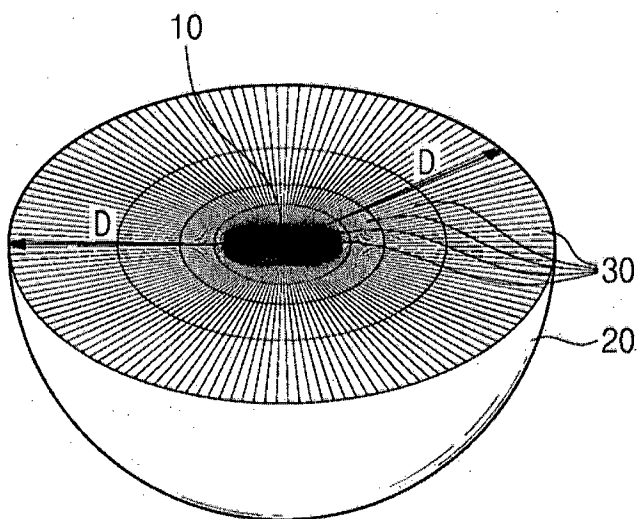


[도3]

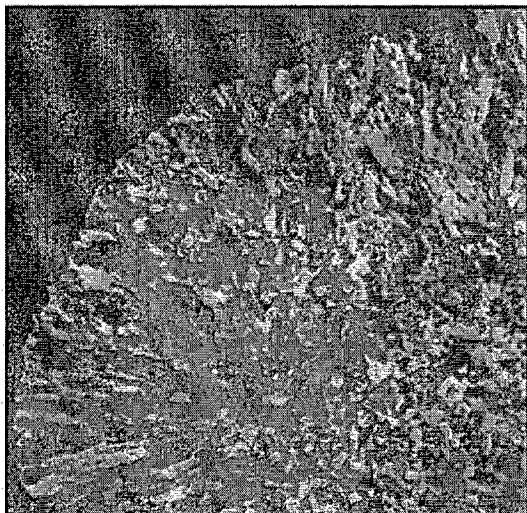
100



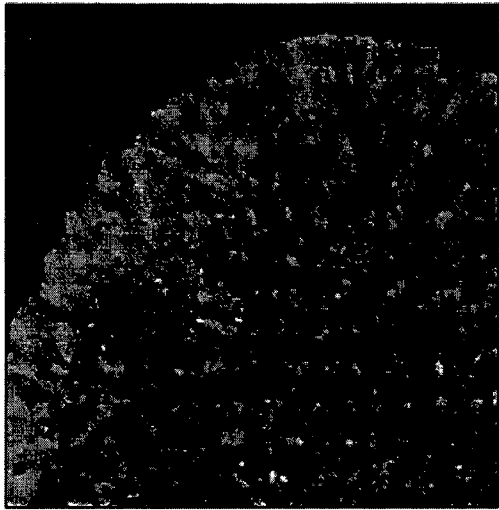
[도4]



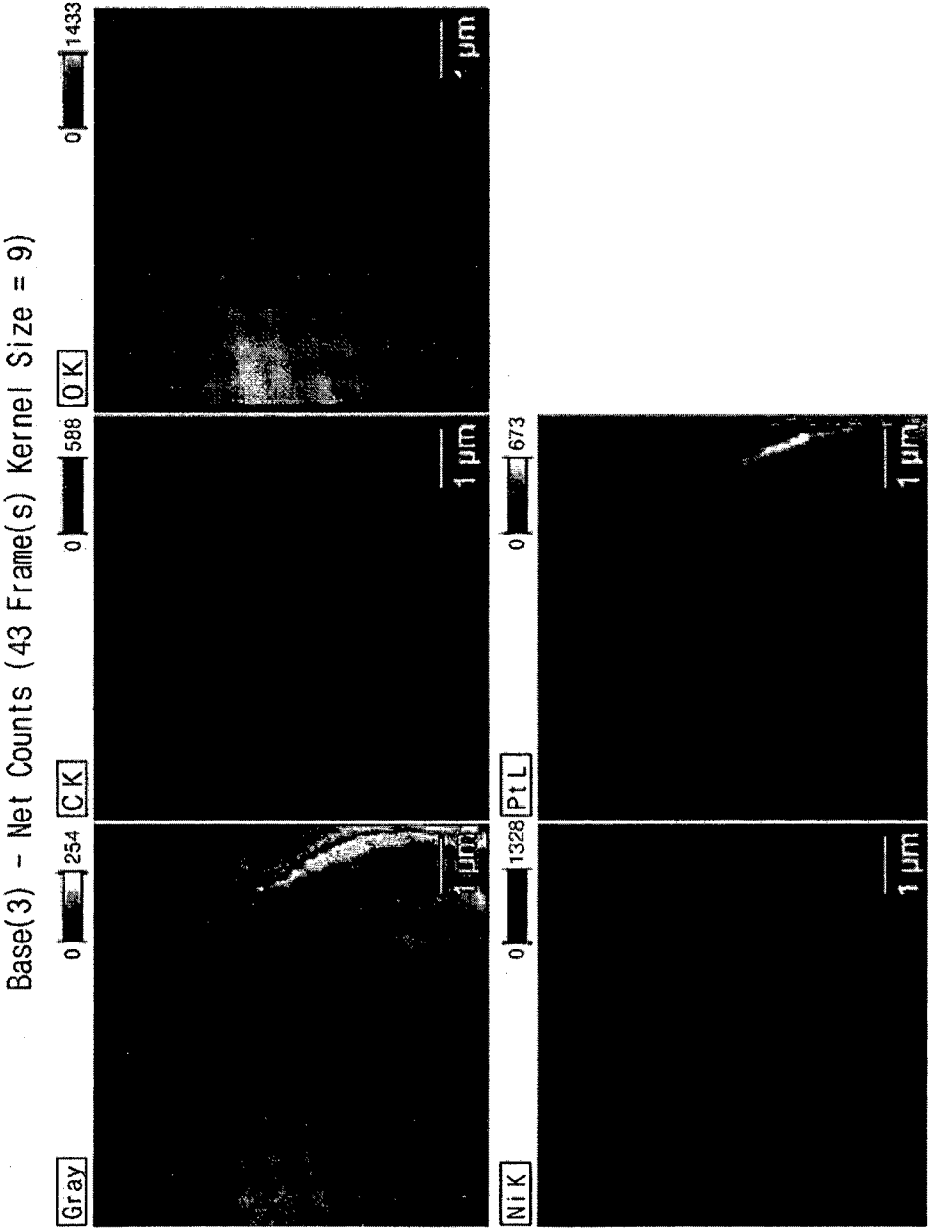
[도5]



[도6]

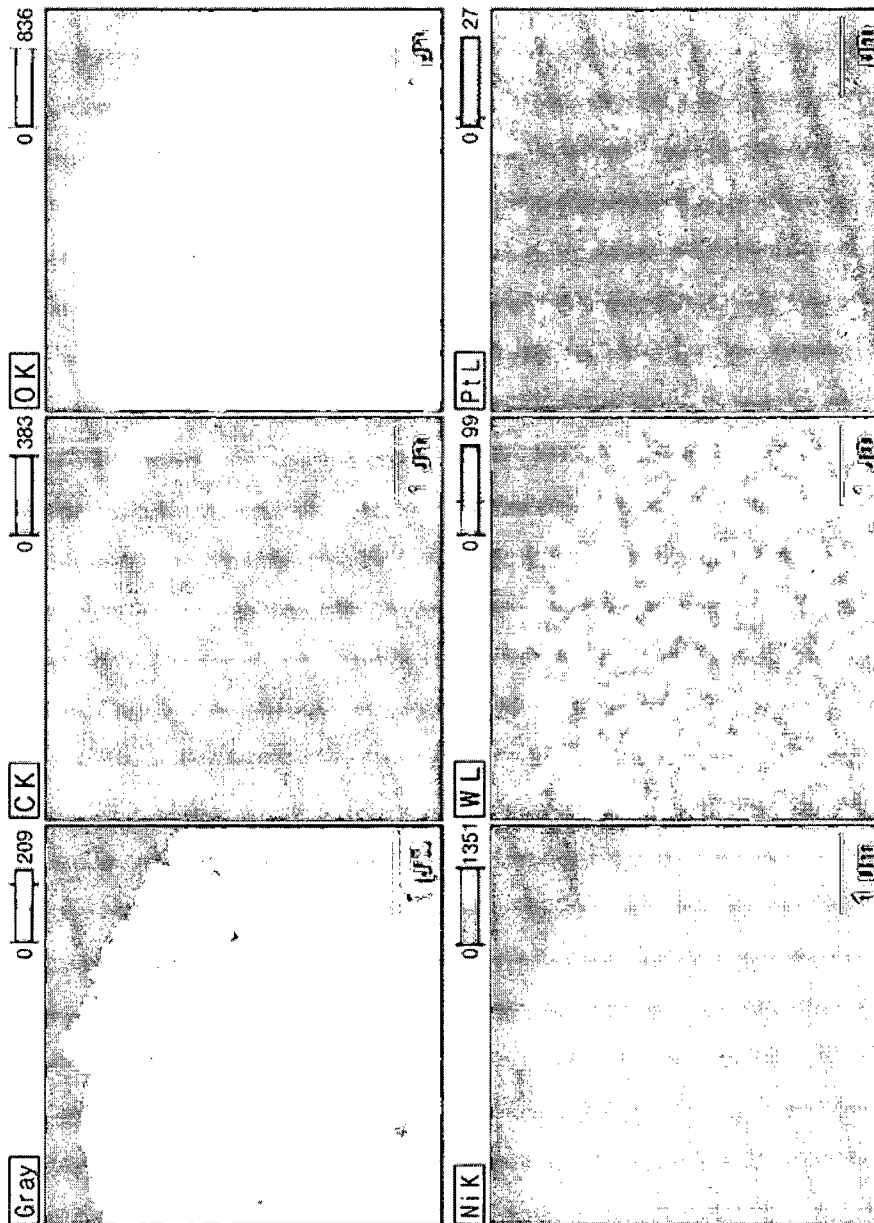


[도7]

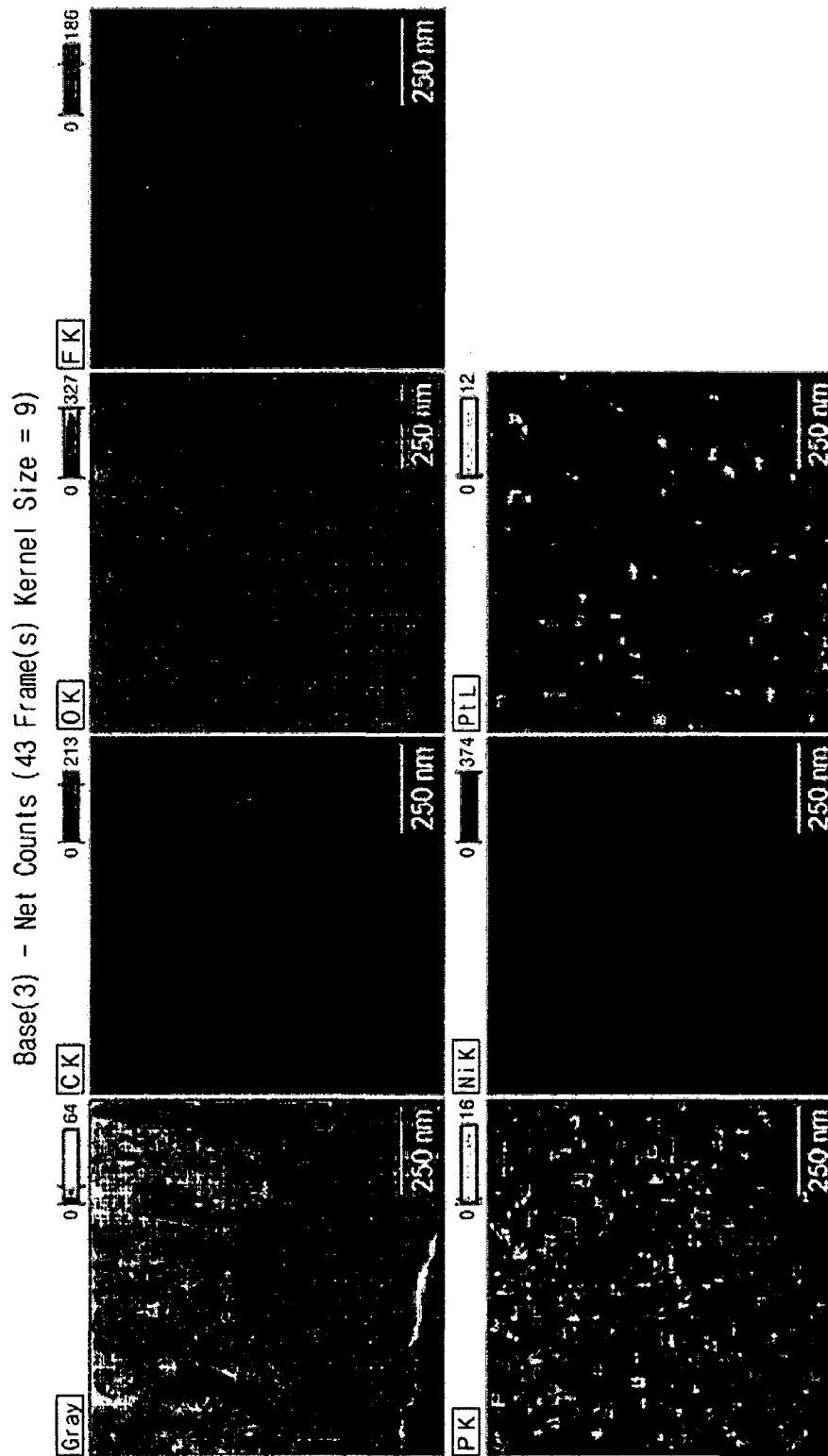


[도8]

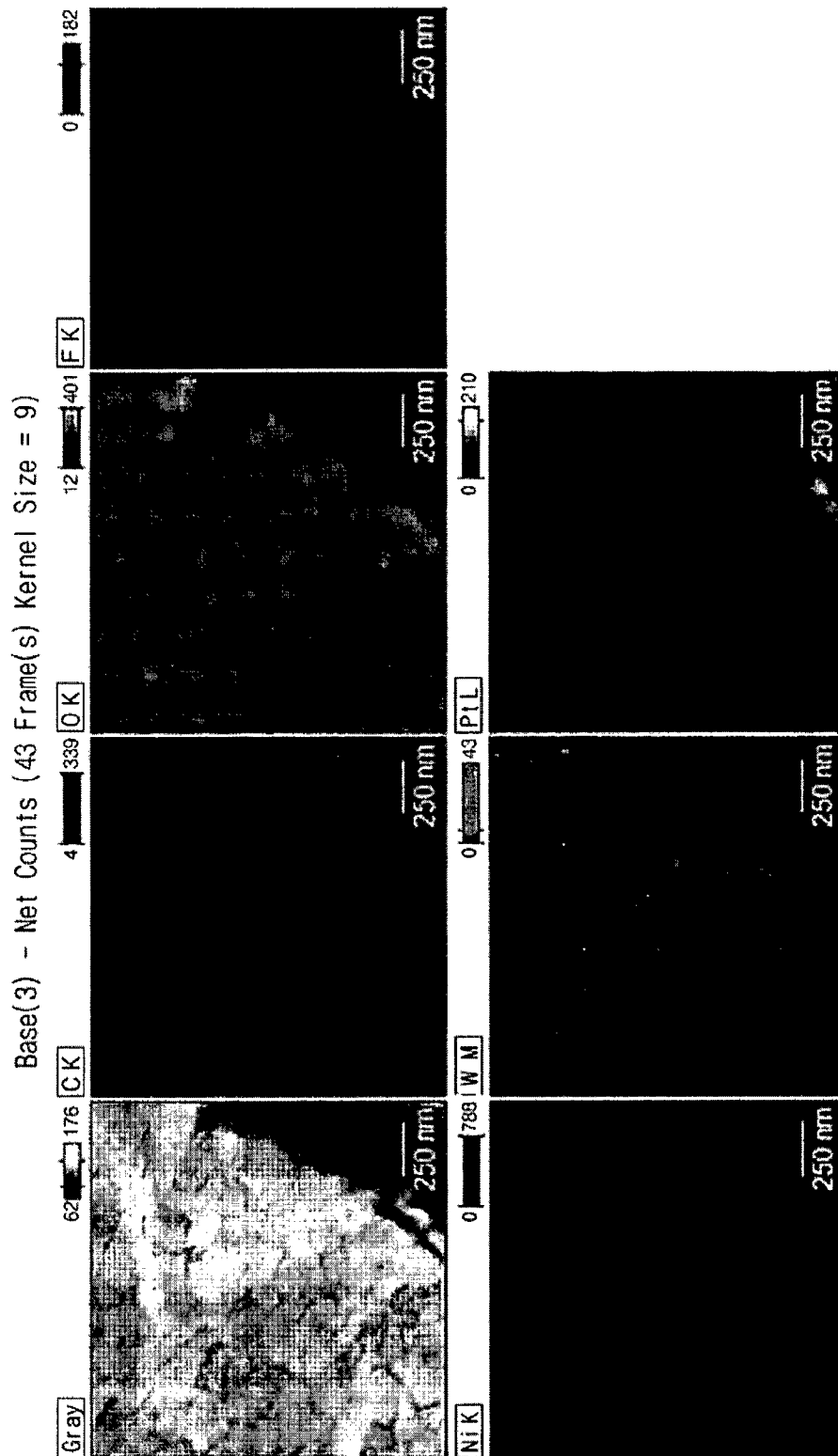
Base(3) - Net Counts (43 Frame(s) Kernel Size = 9)



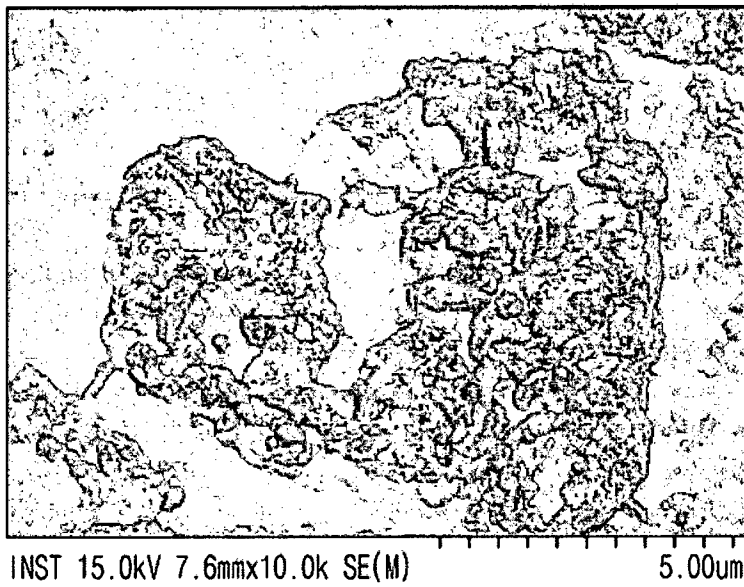
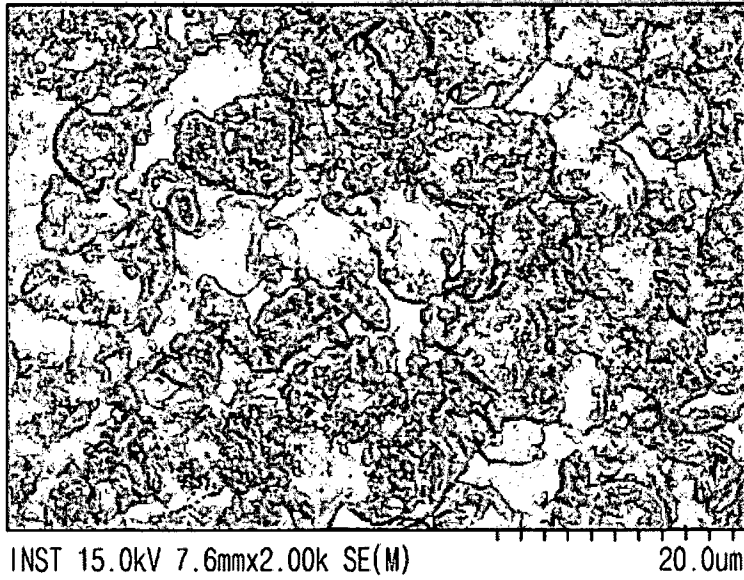
[도9]



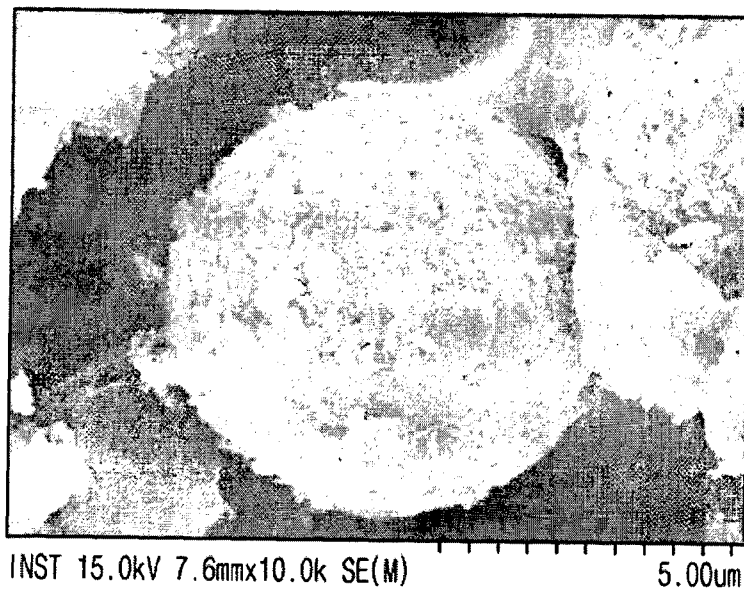
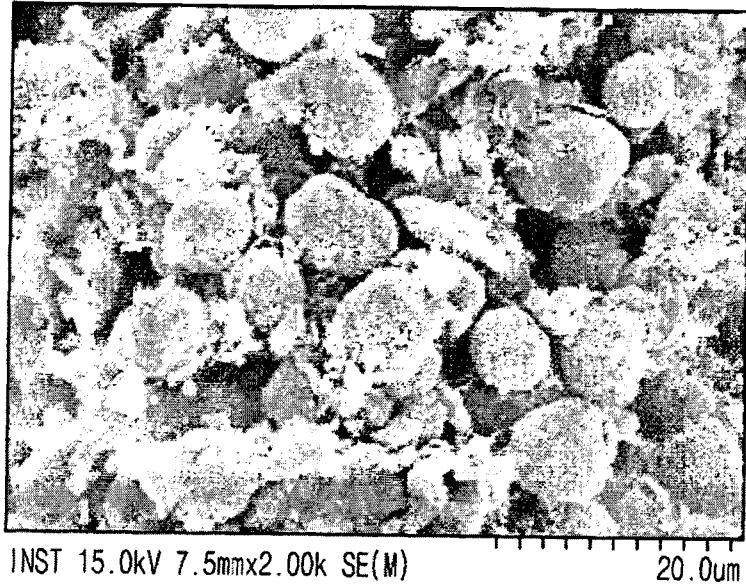
[도 10]



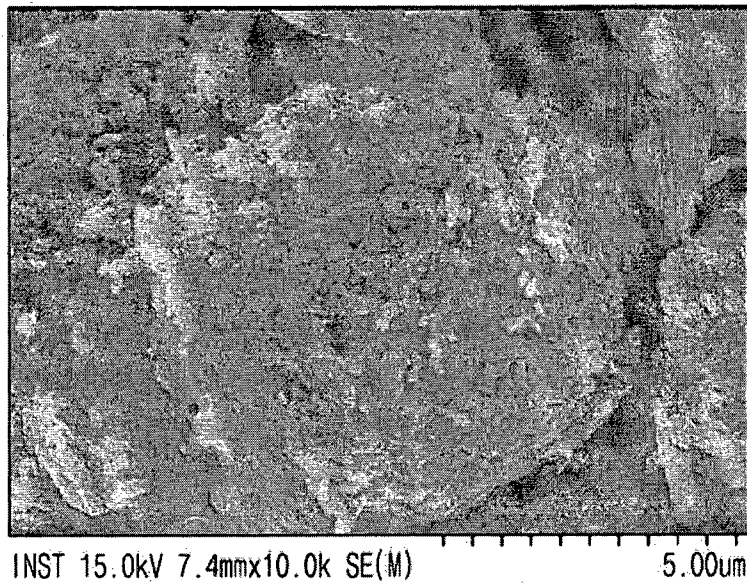
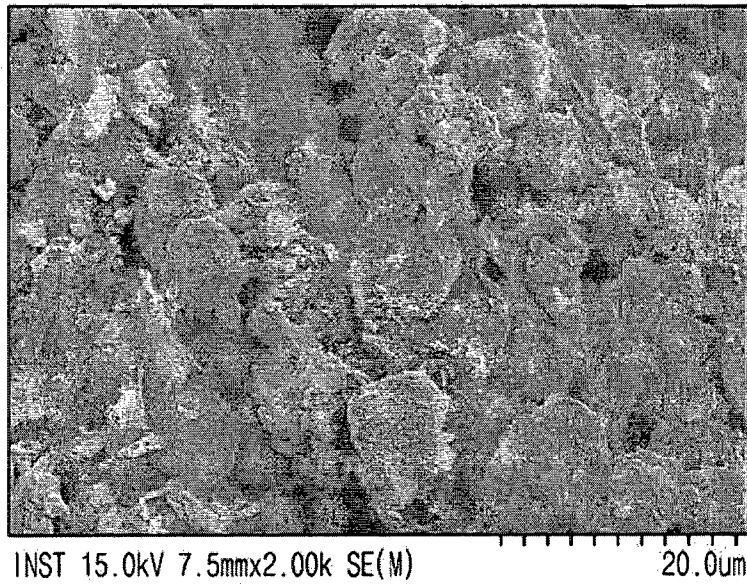
[도11]



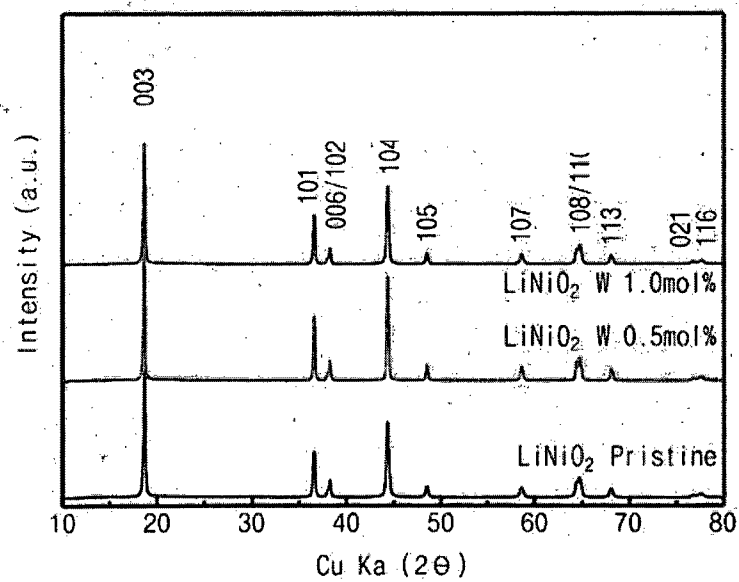
[도12]



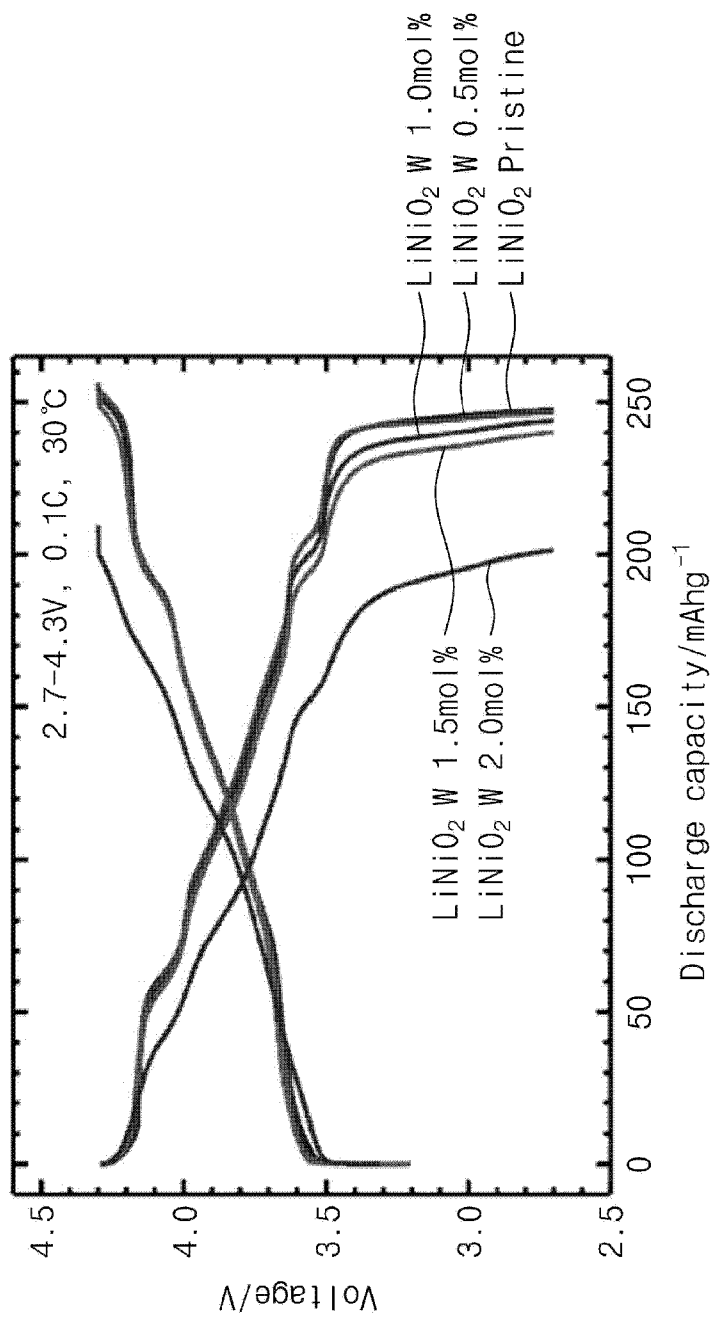
[도13]



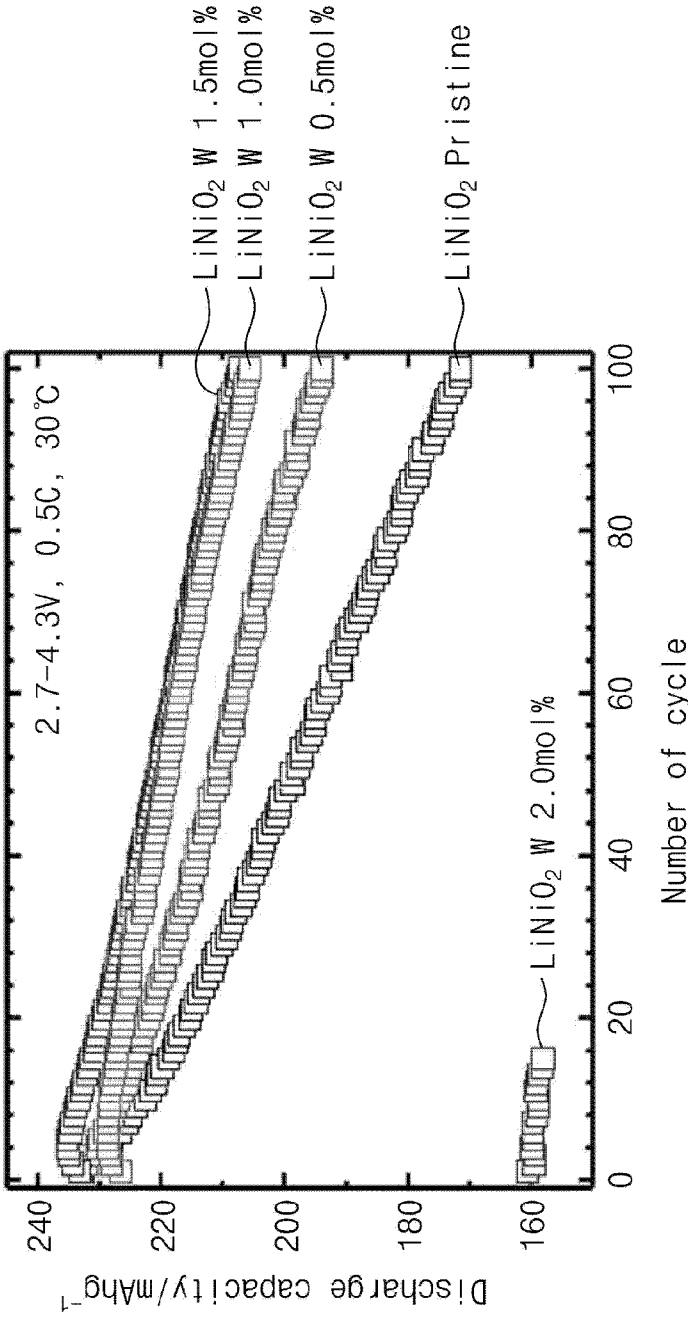
[도14]



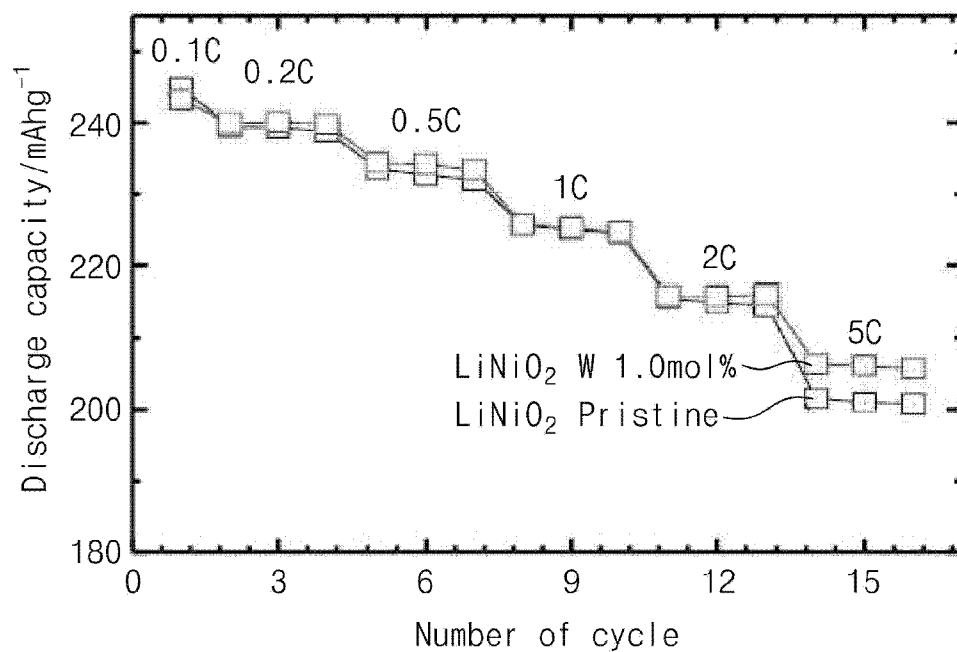
[도15]



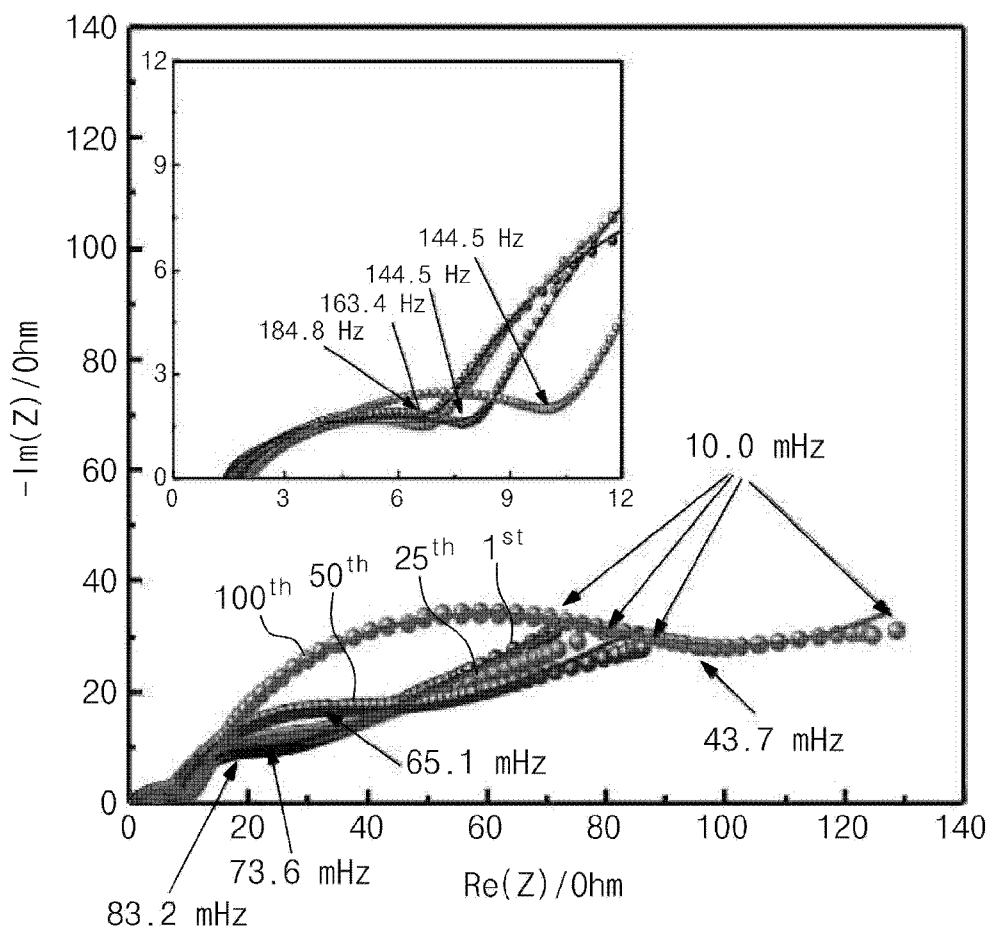
[도16]



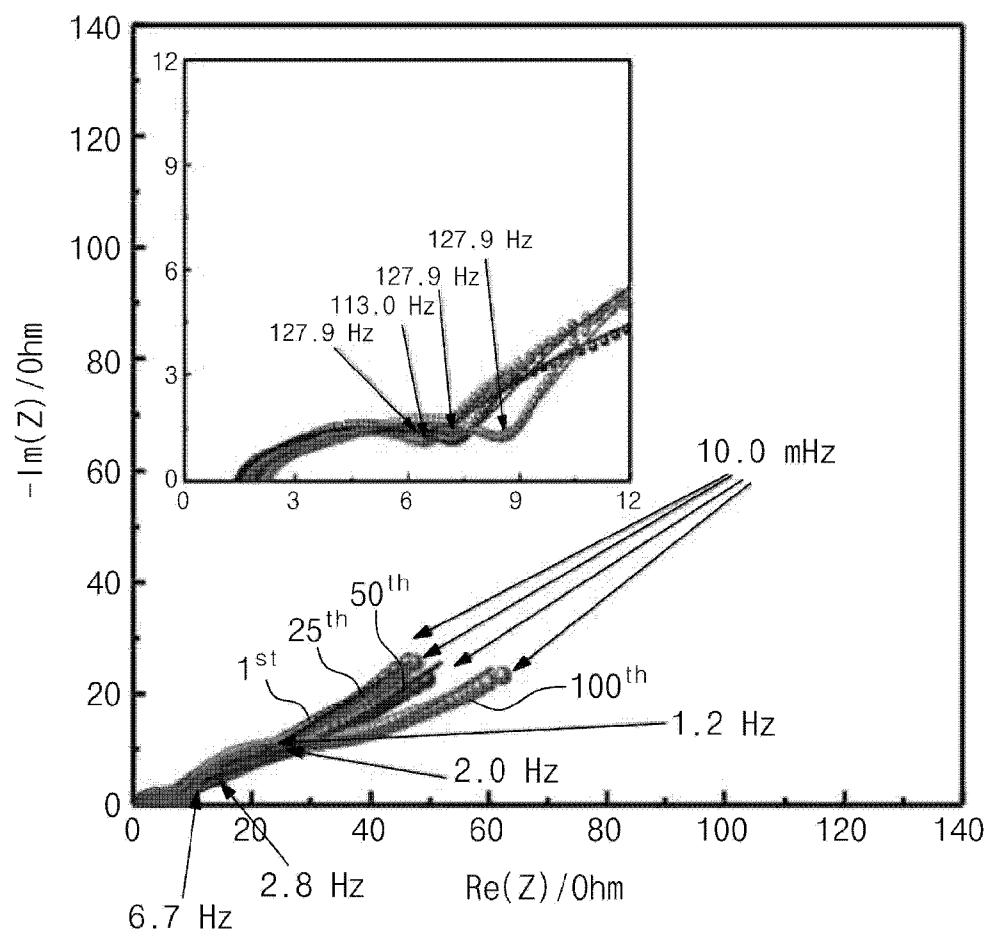
[도17]



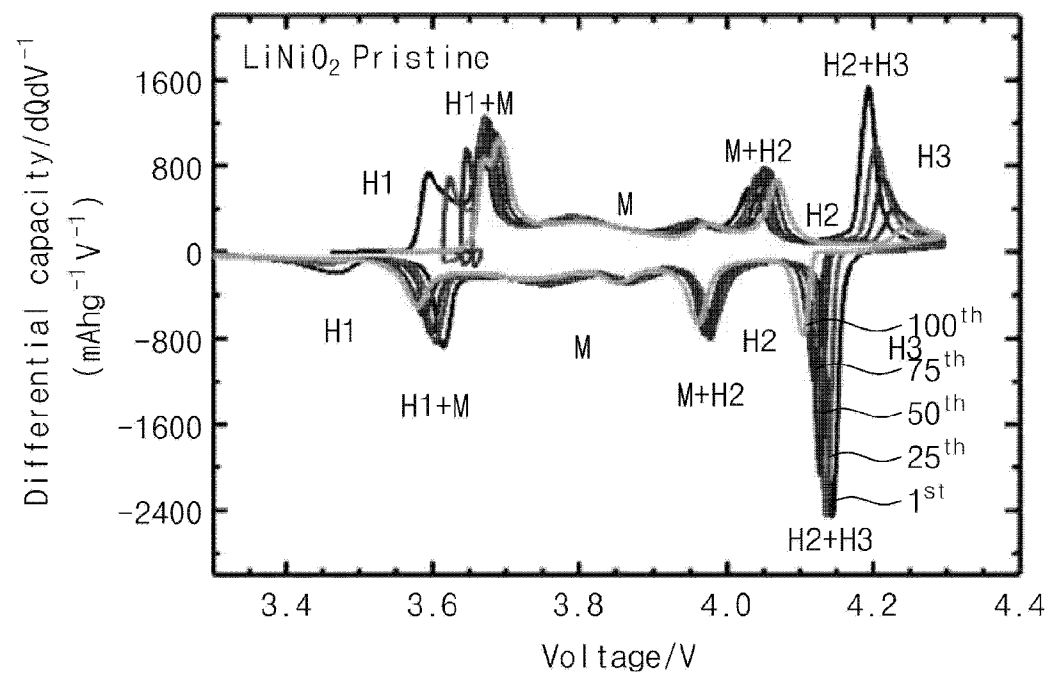
[도18]



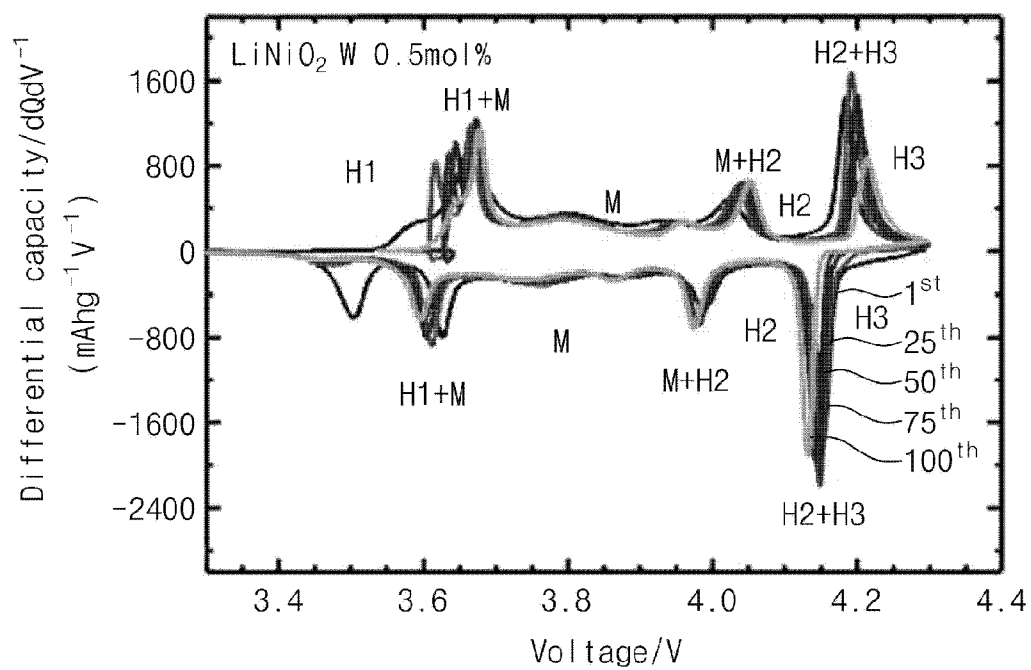
[도19]



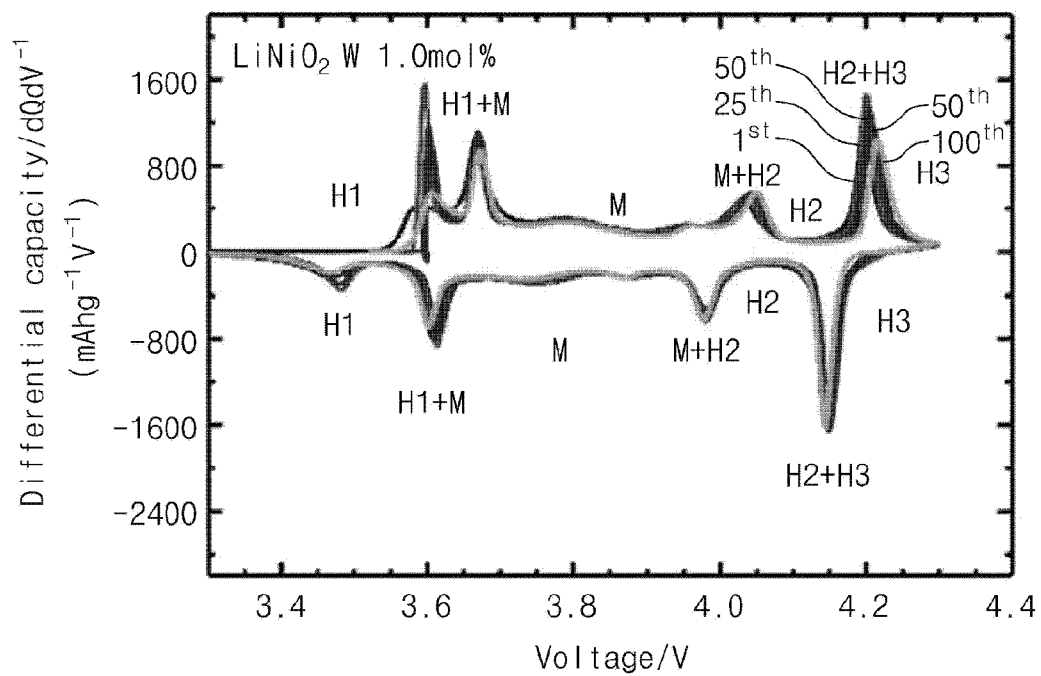
[도20]



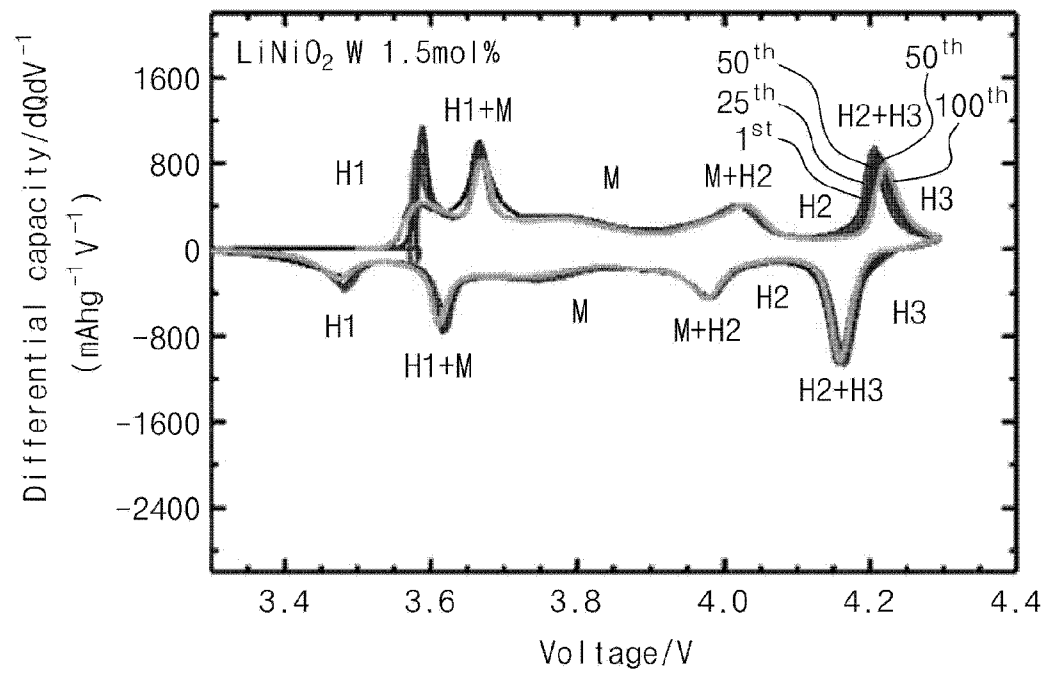
[도21]



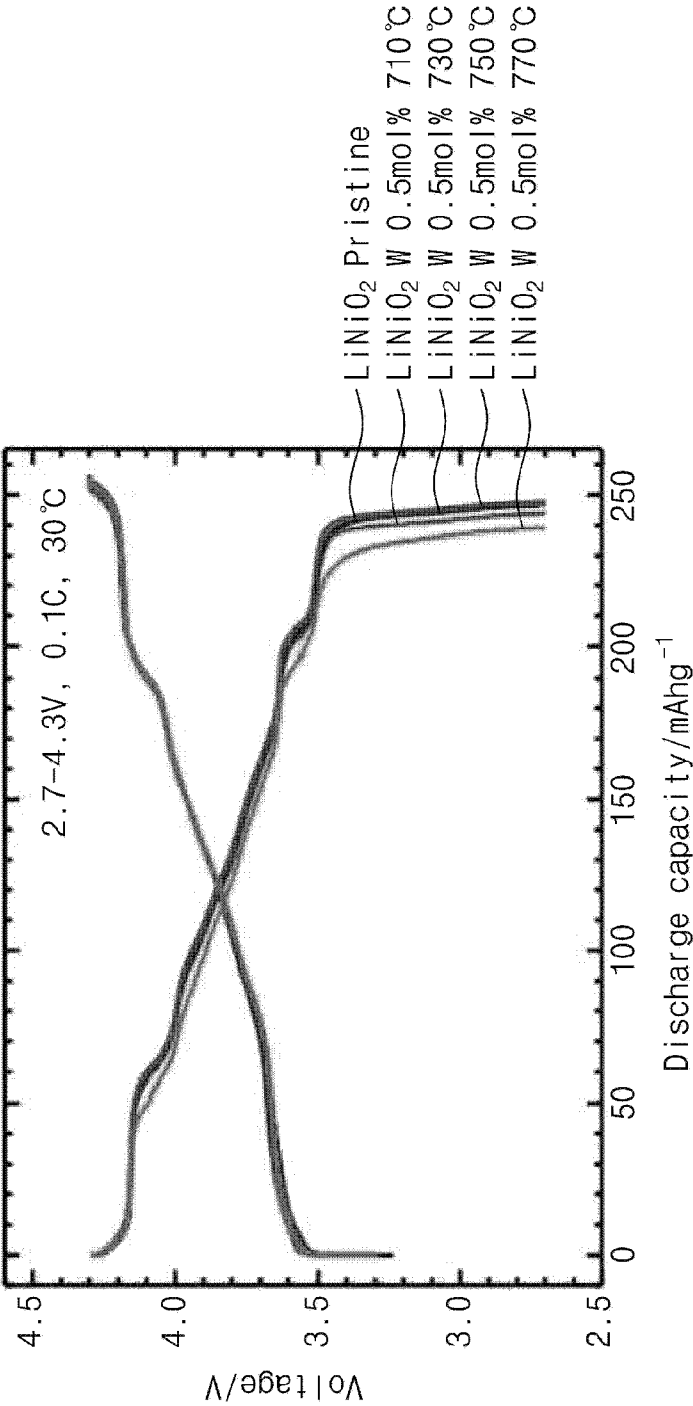
[도22]



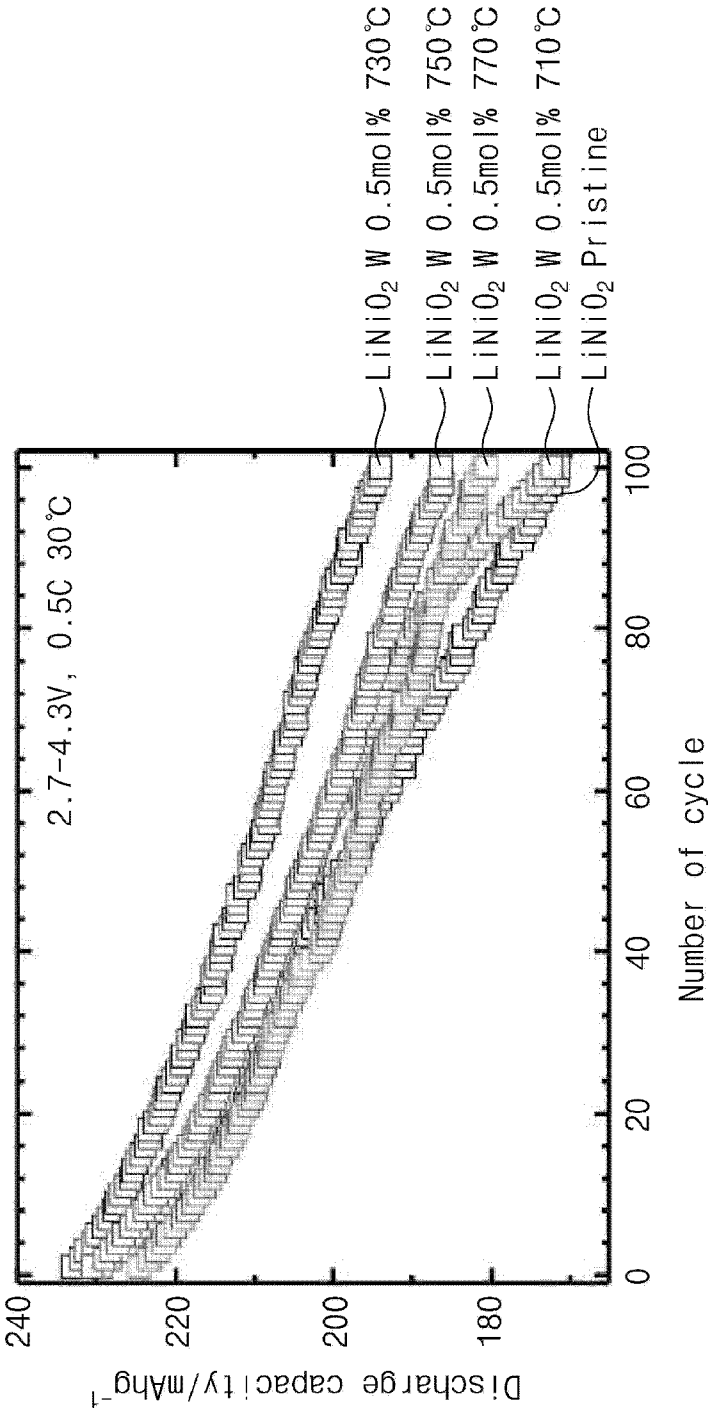
[도23]



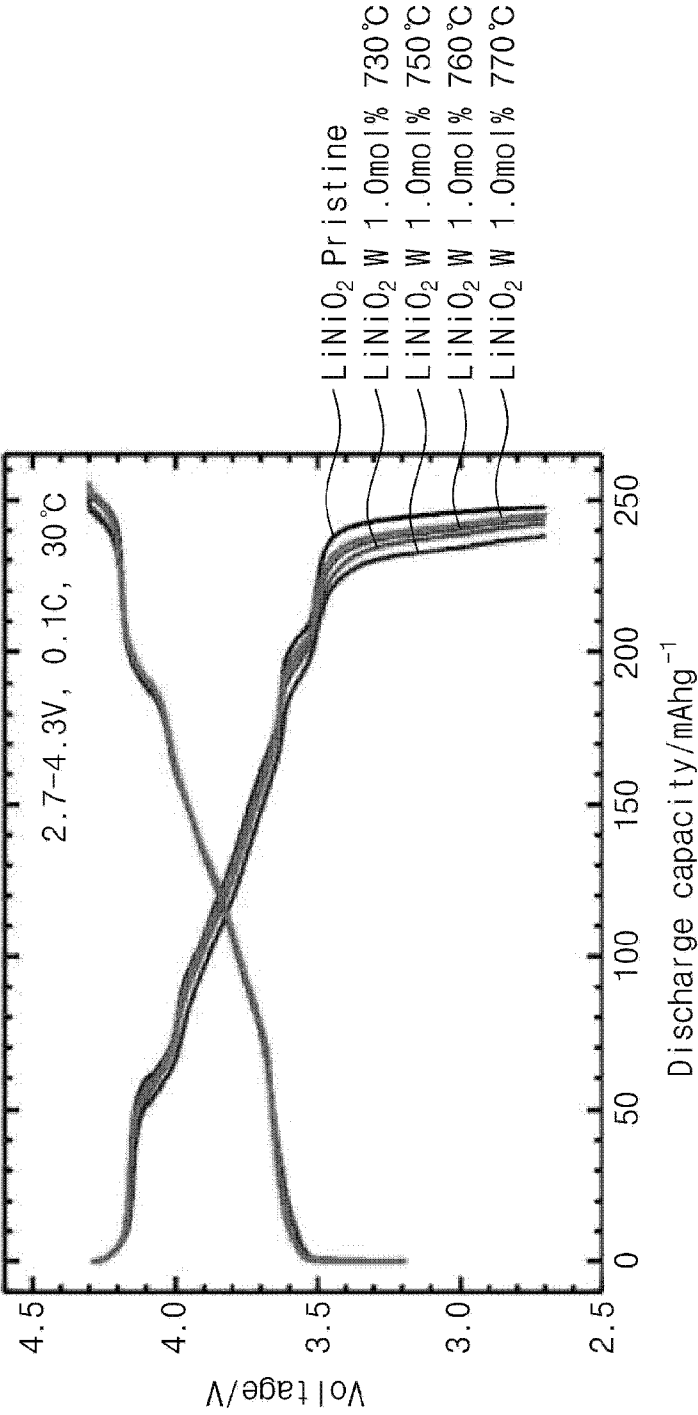
[도24]



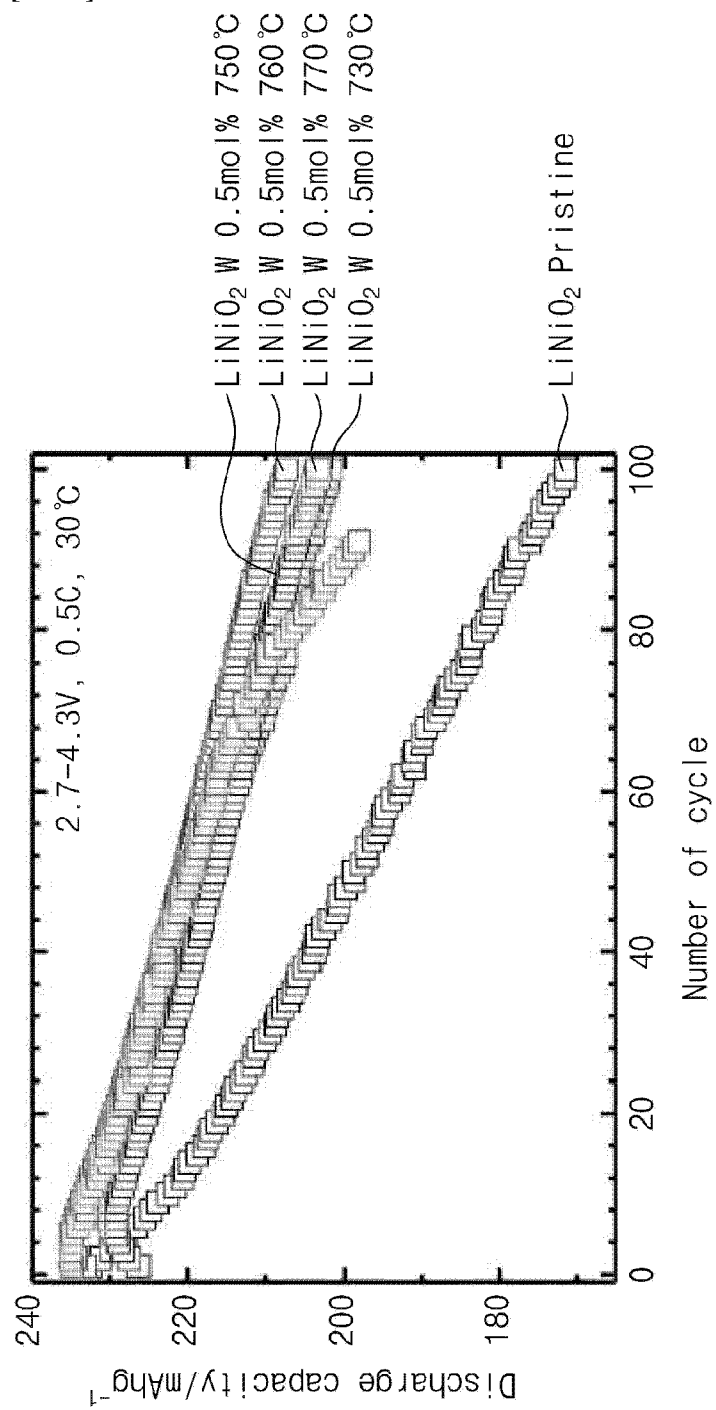
[도25]



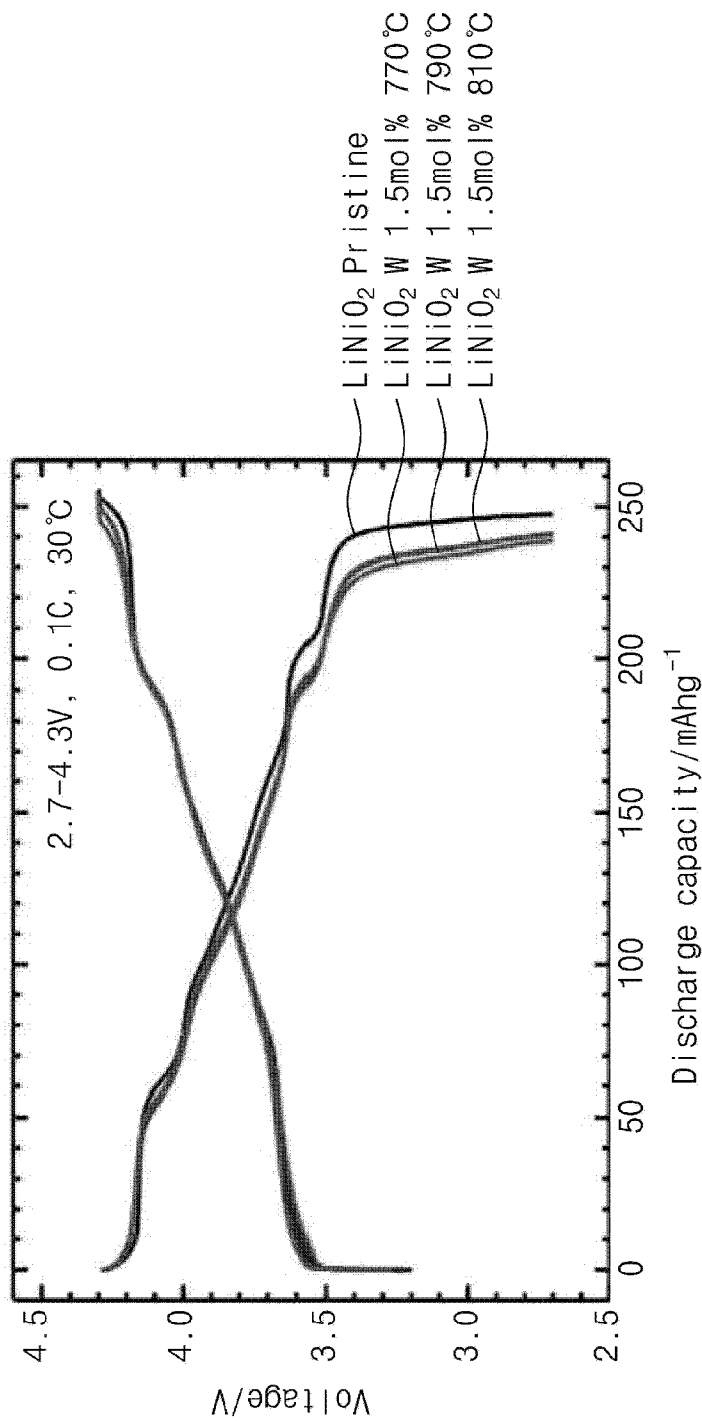
[도26]



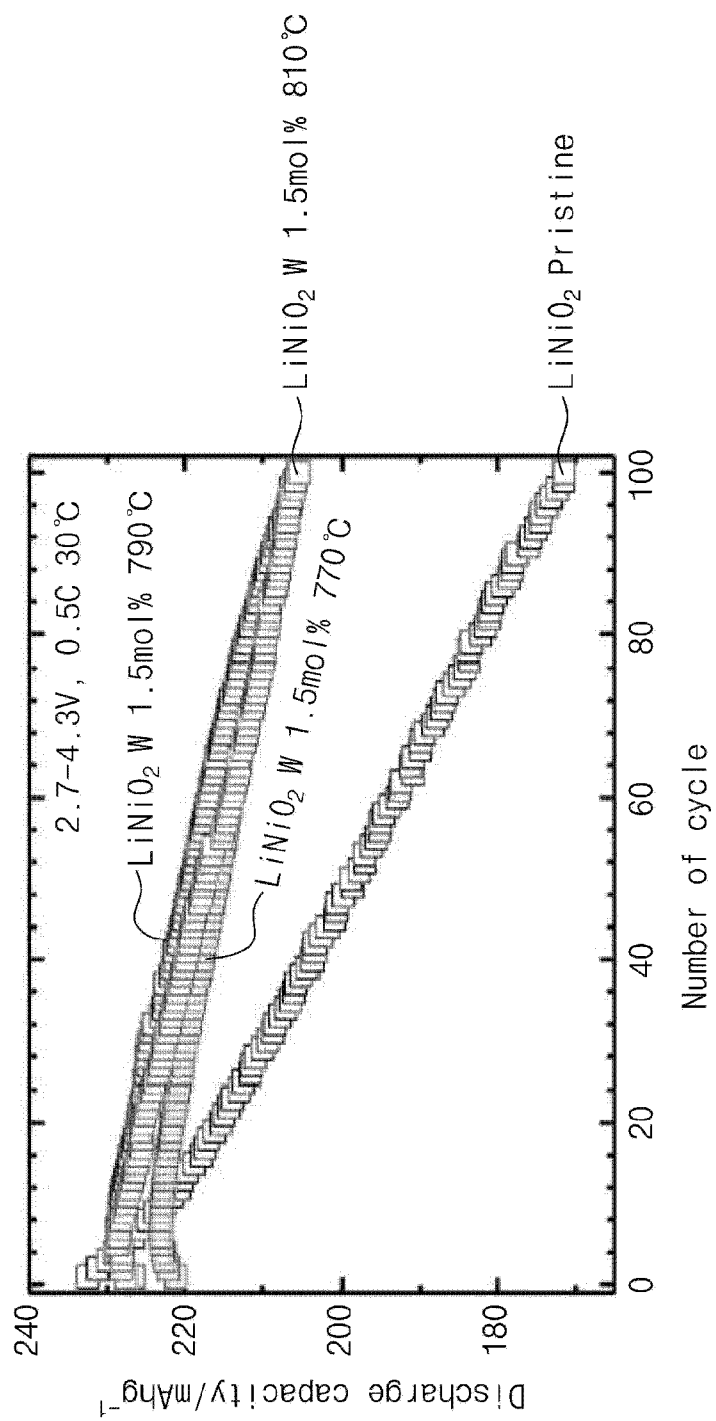
[도27]



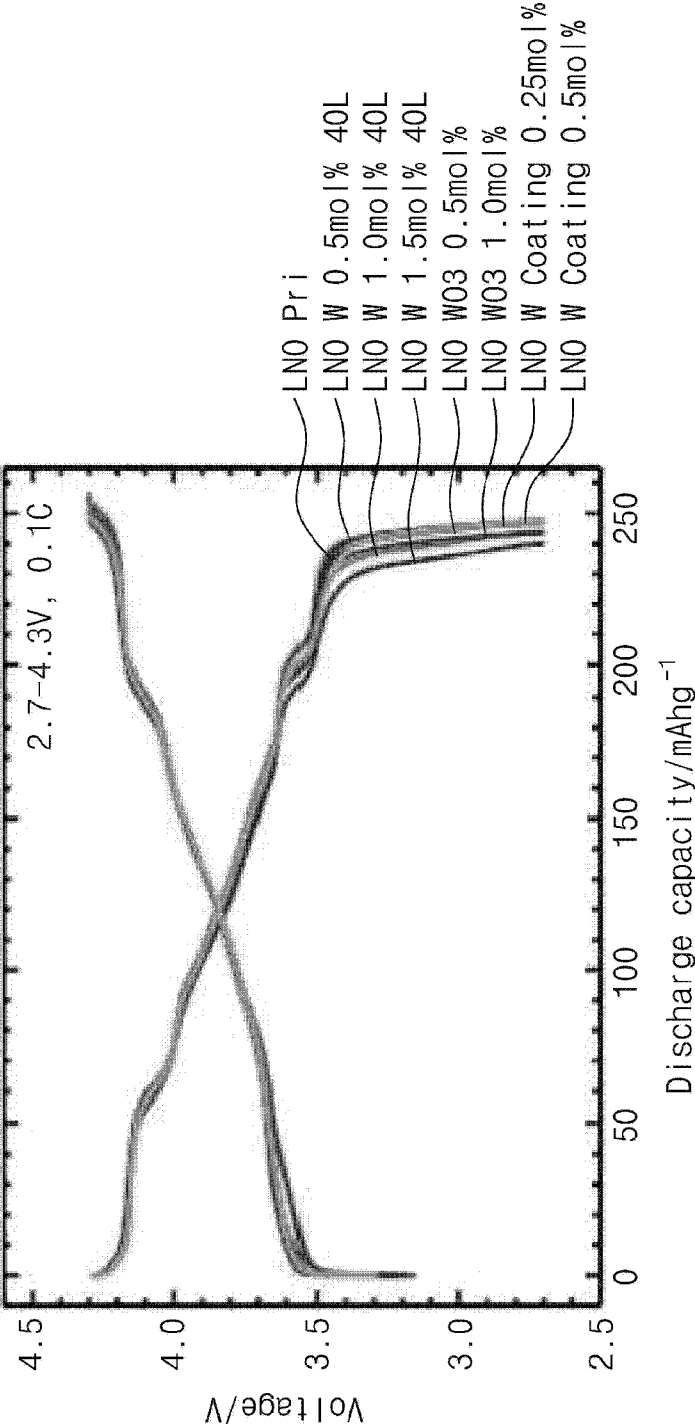
[도28]



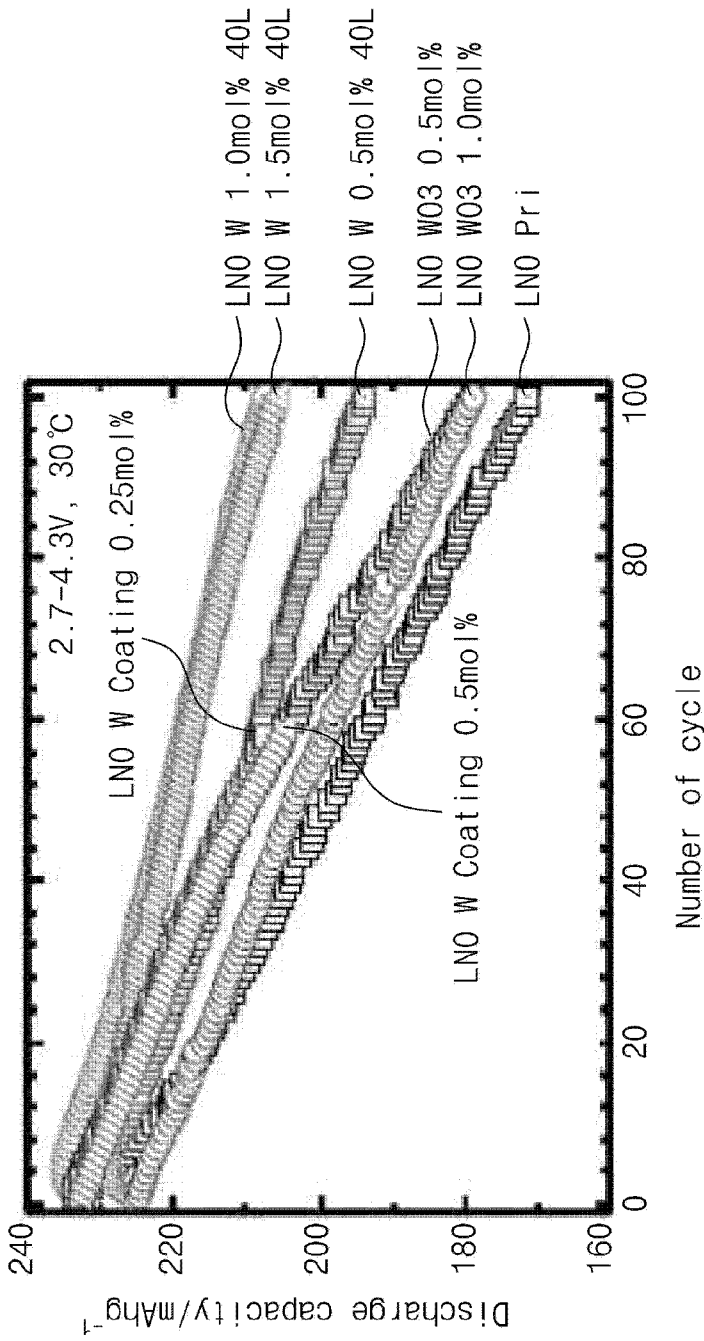
[도29]



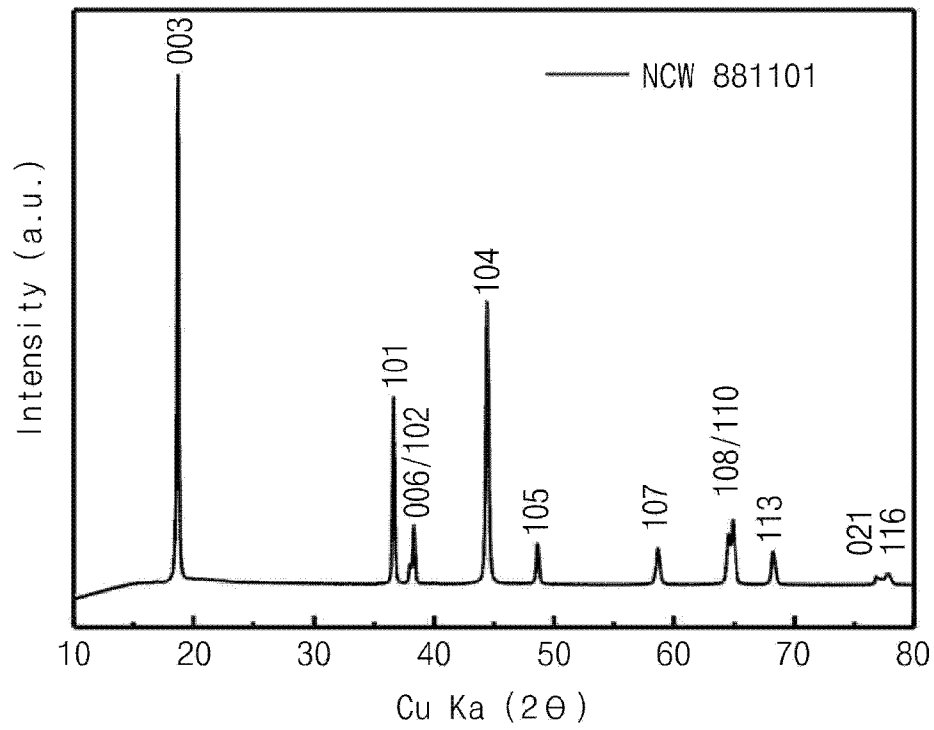
[도30]



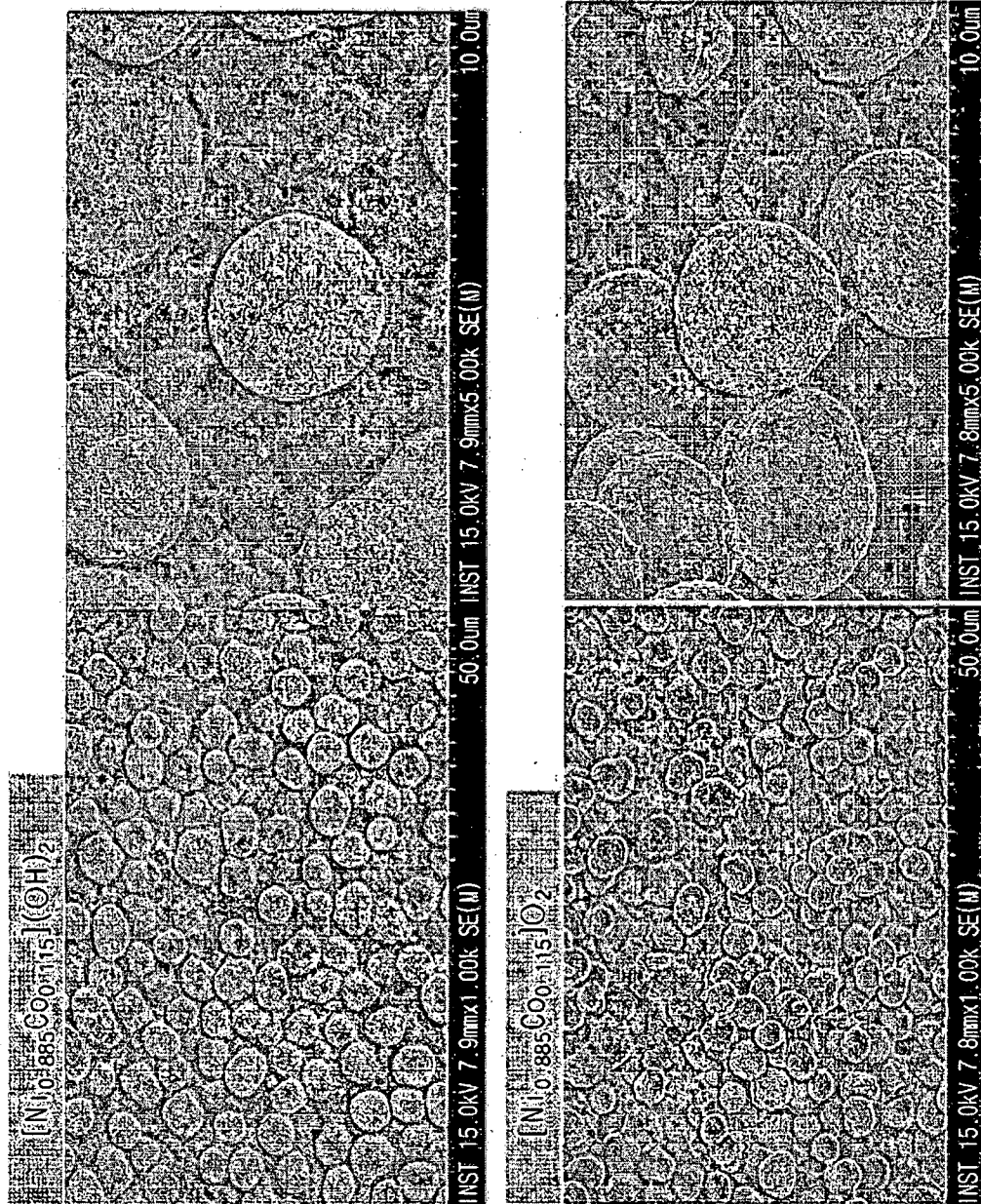
[도31]



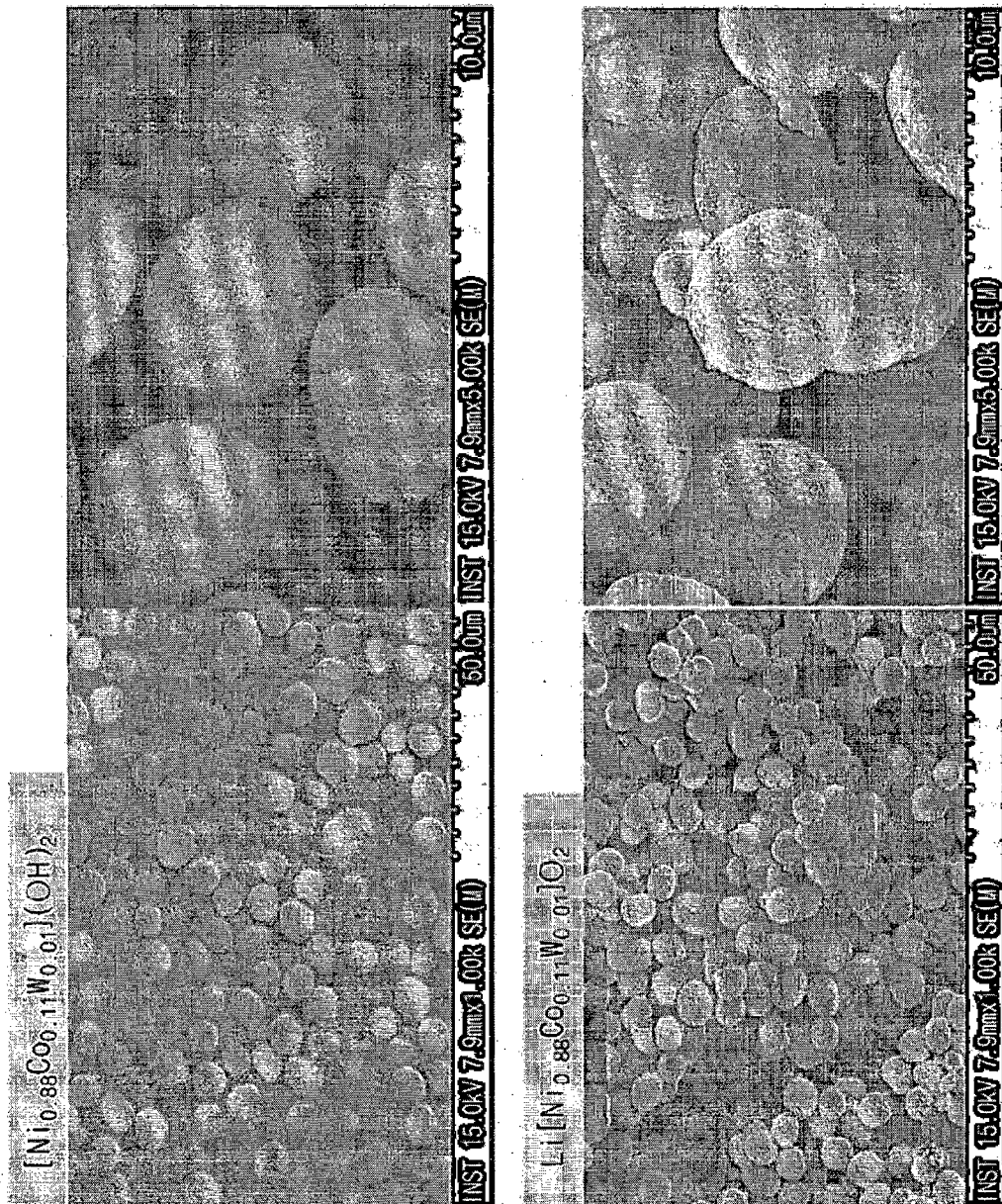
[도32]



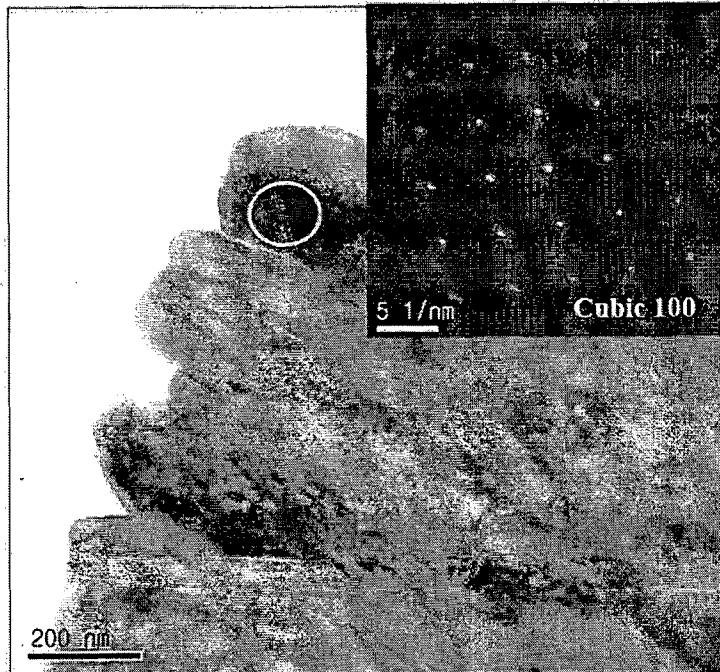
[도33]



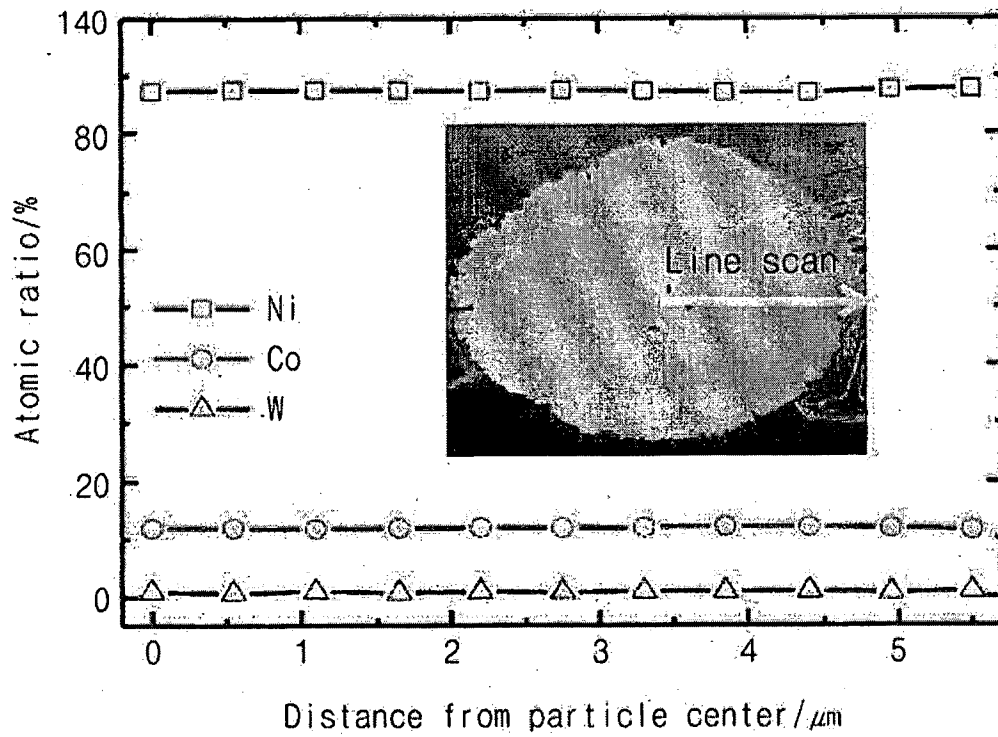
[도34]



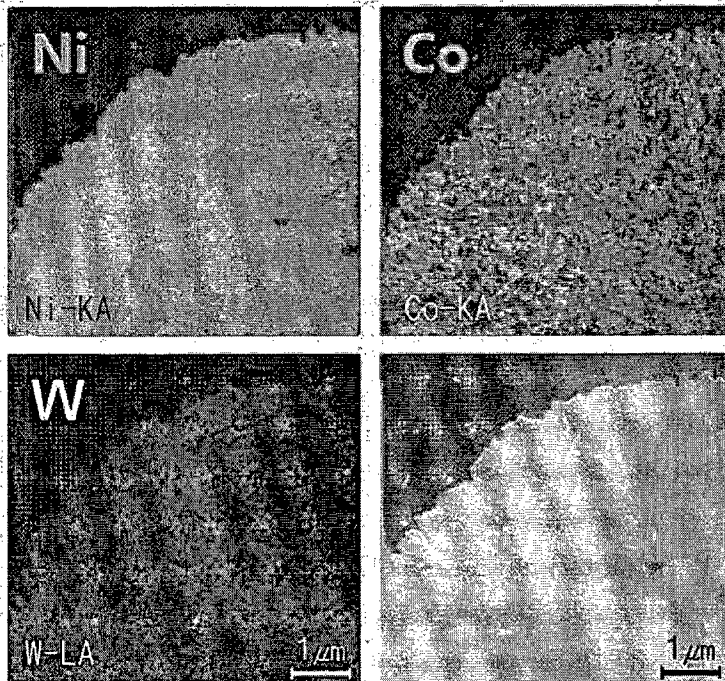
[도35]



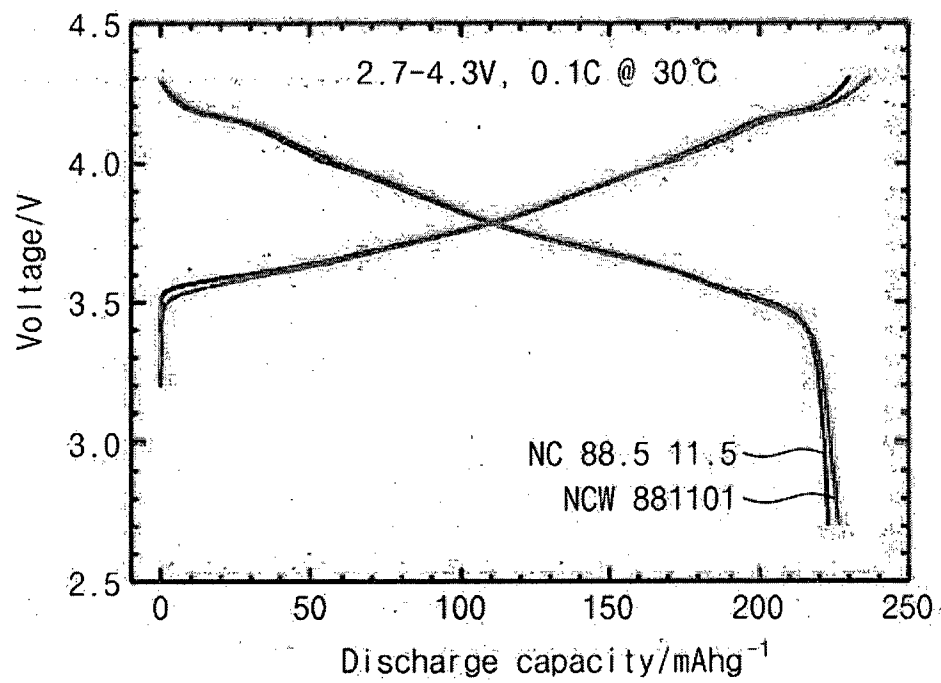
[도36]



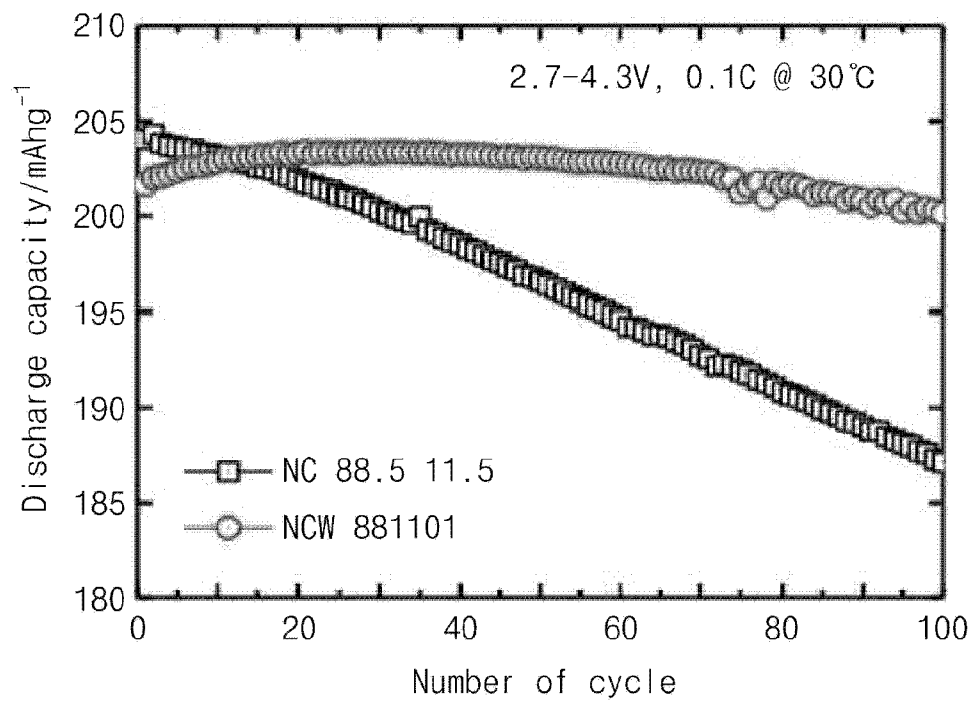
[도37]



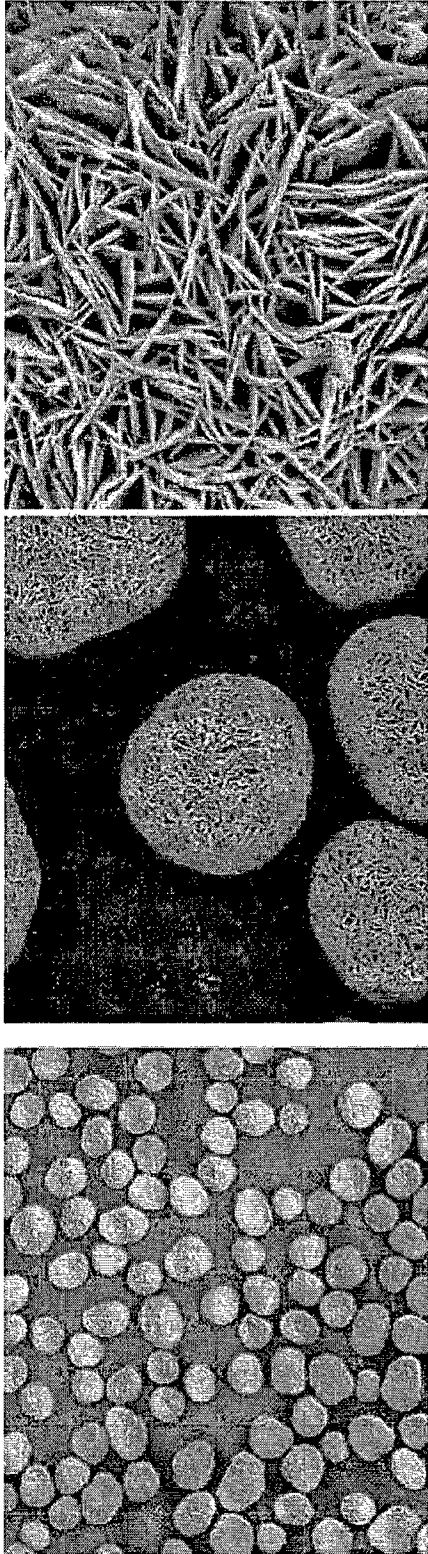
[도38]



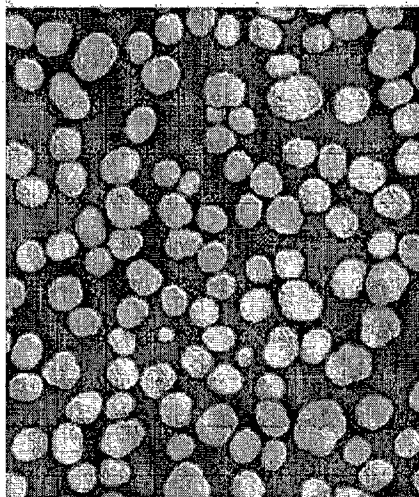
[도39]



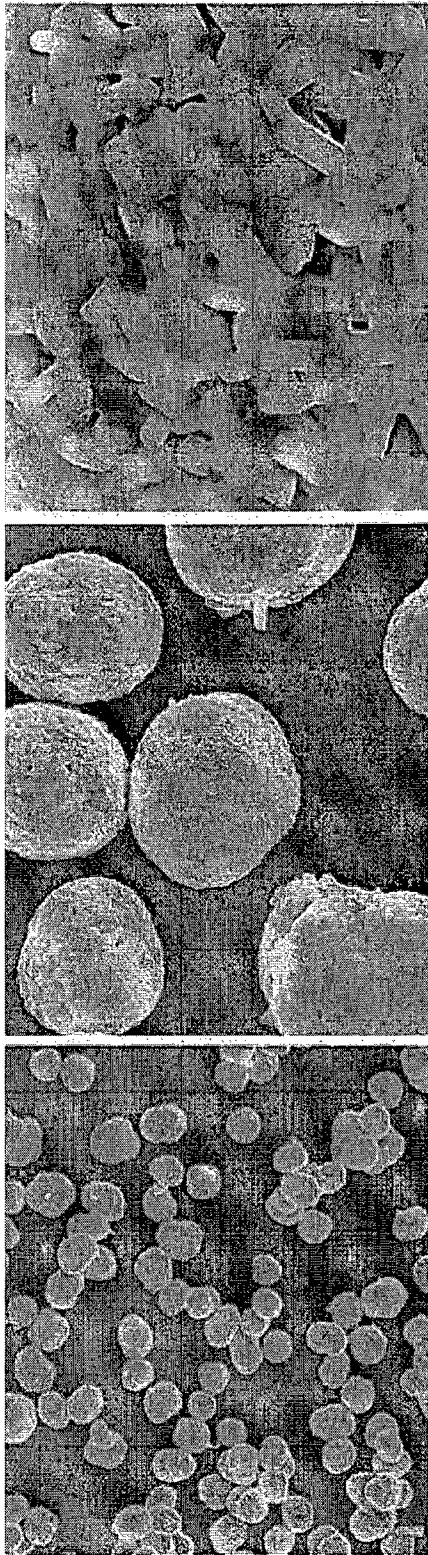
[도40]



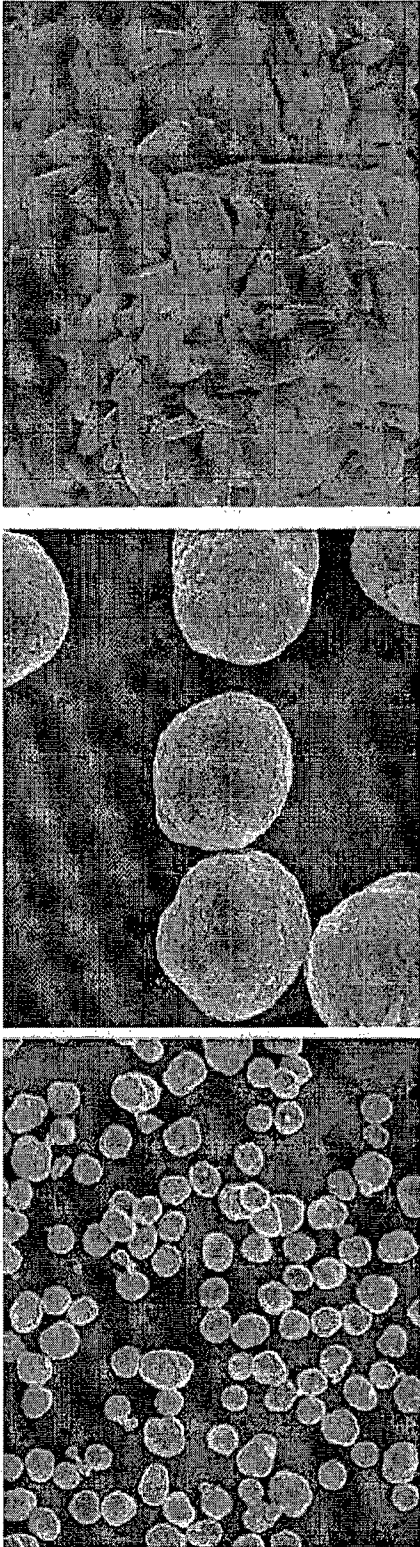
[도41]



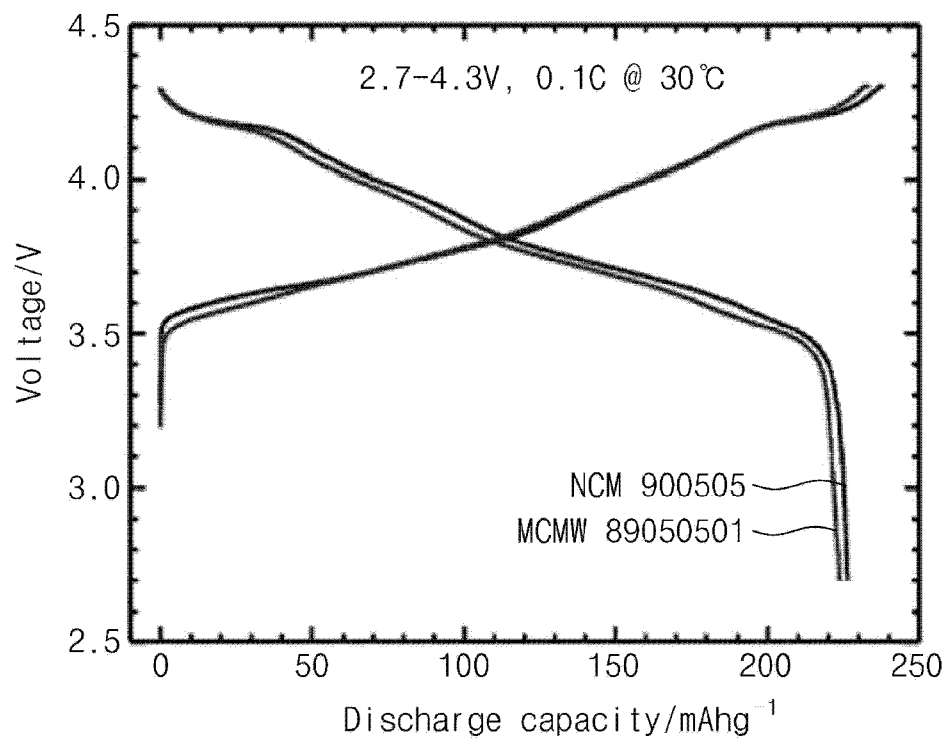
[도42]



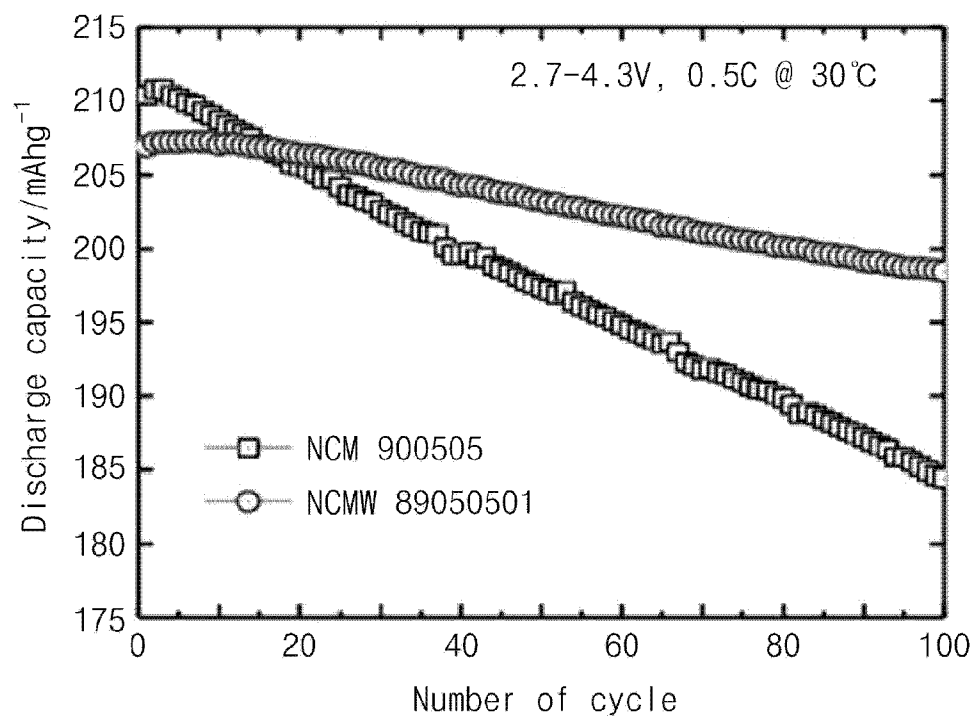
[도43]



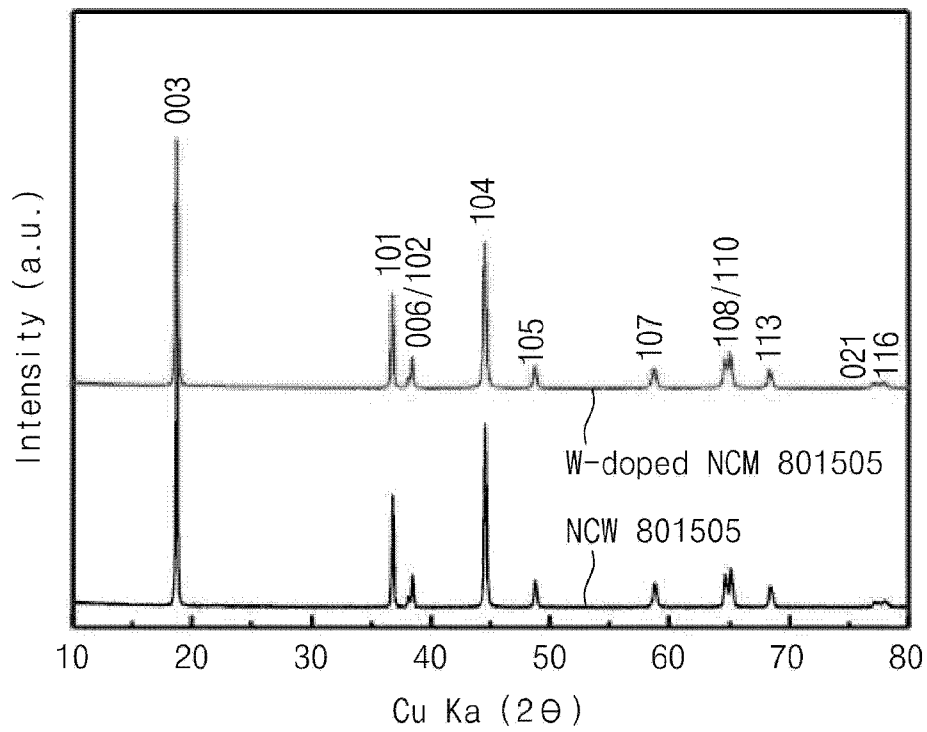
[도44]



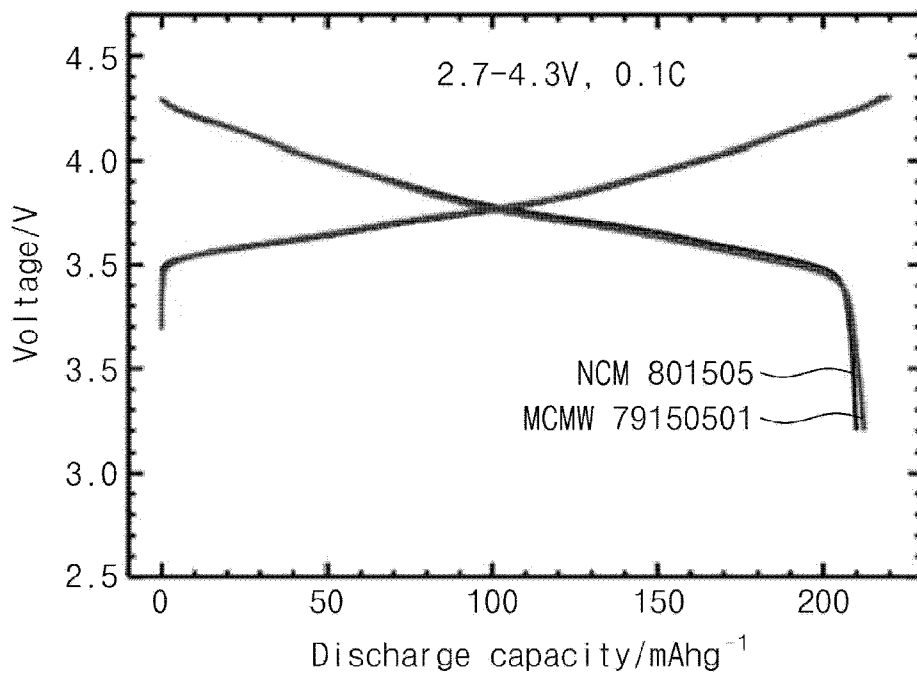
[도45]



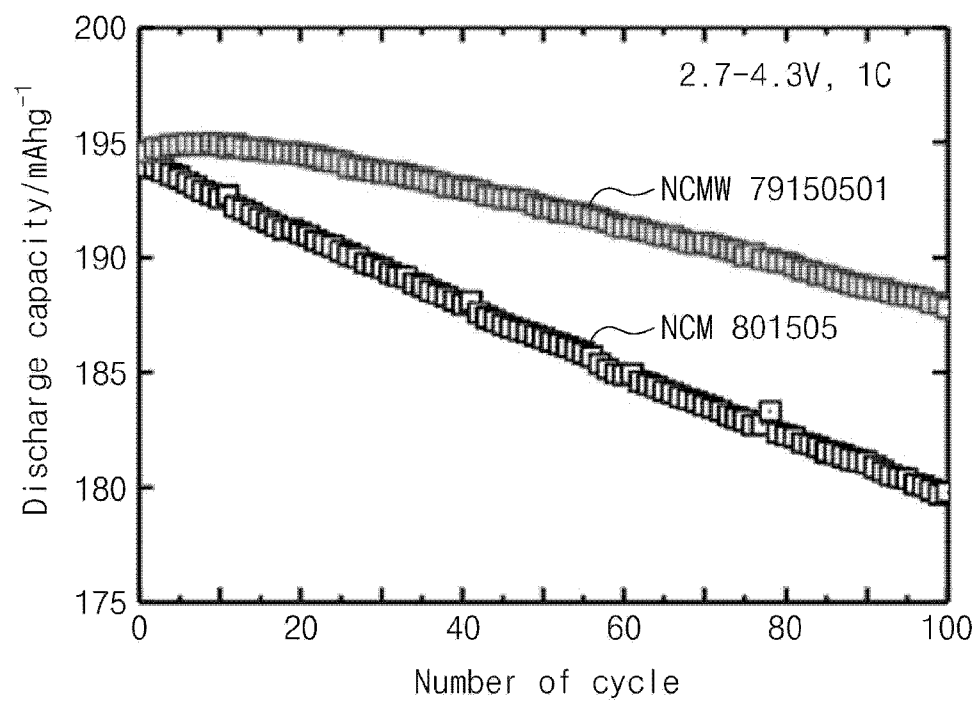
[도46]



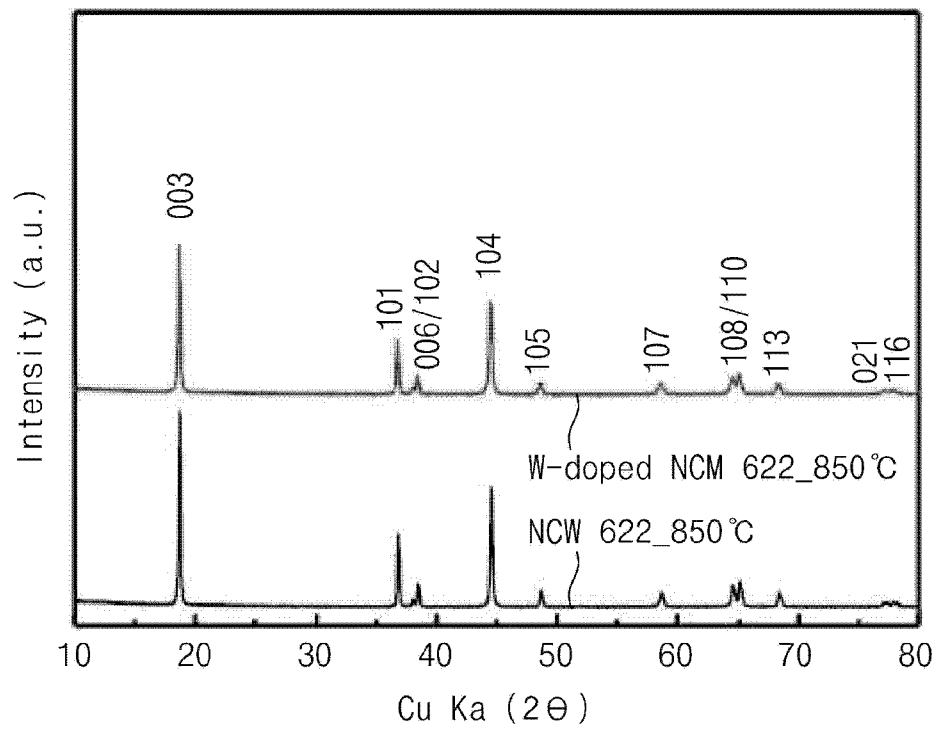
[도47]



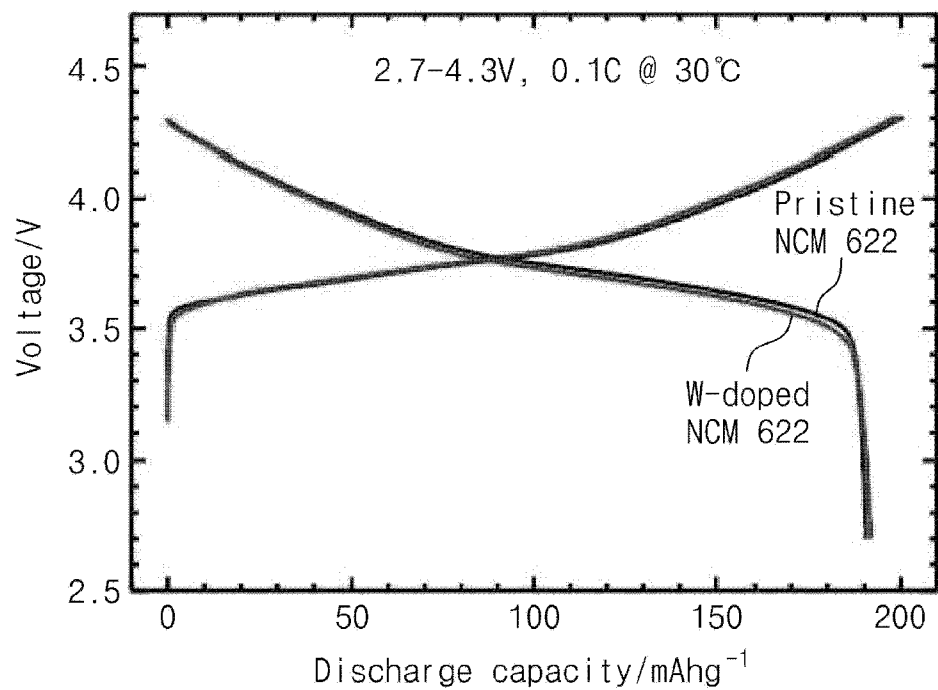
[도48]



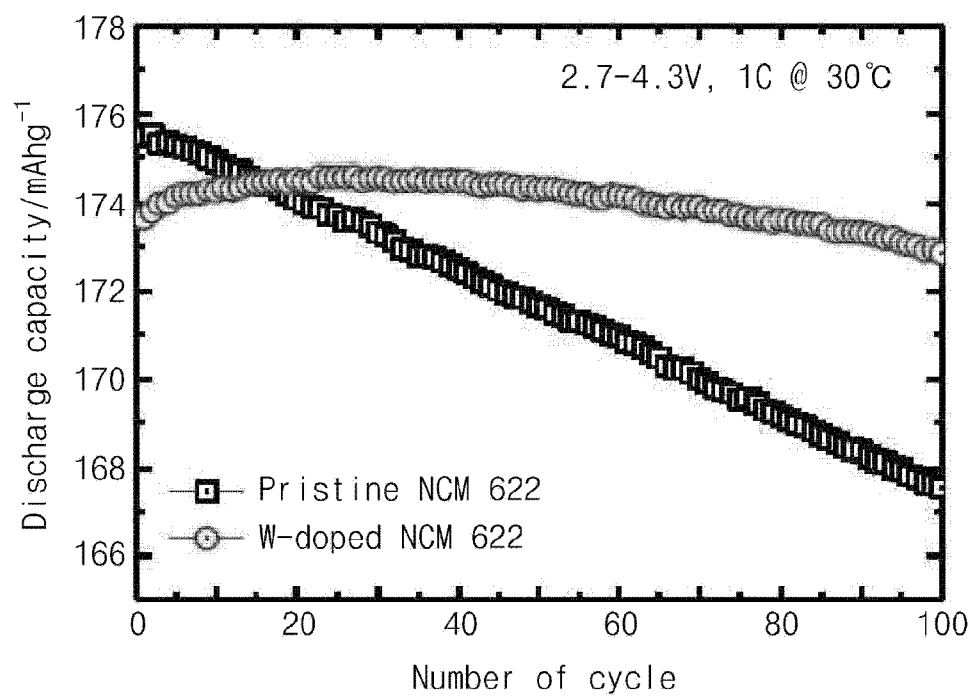
[도49]



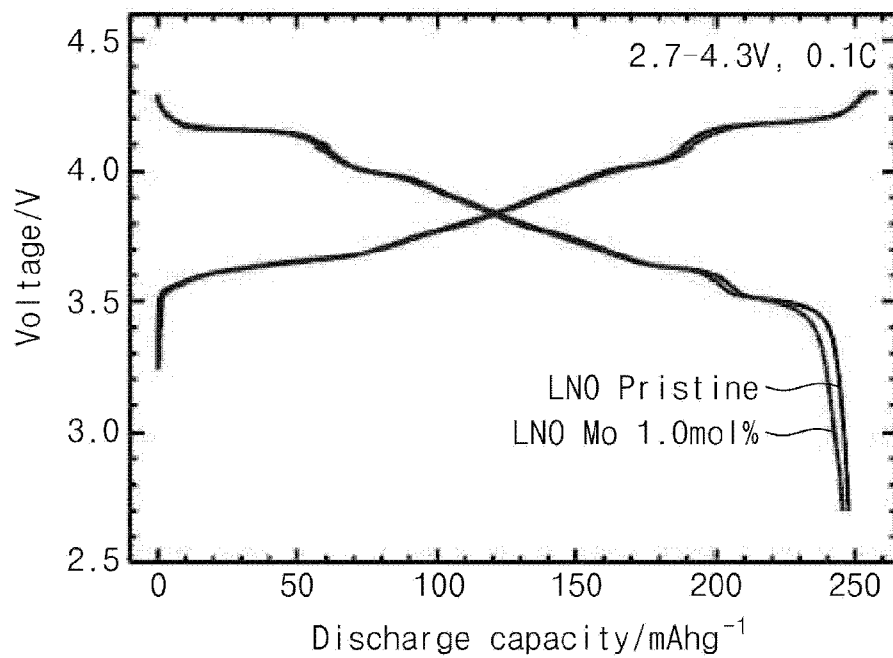
[도50]



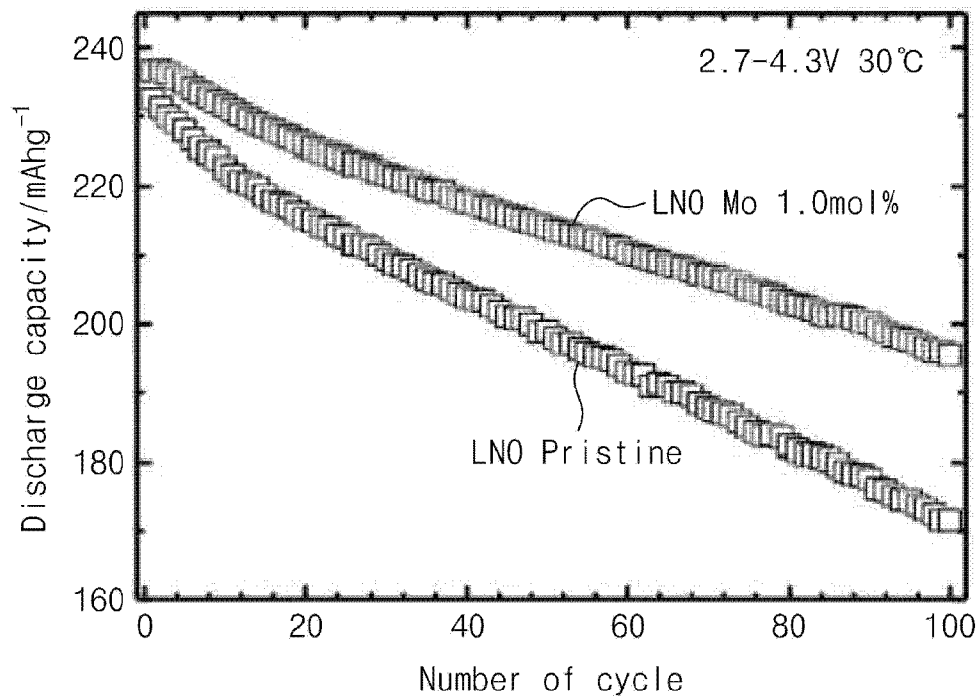
[도51]



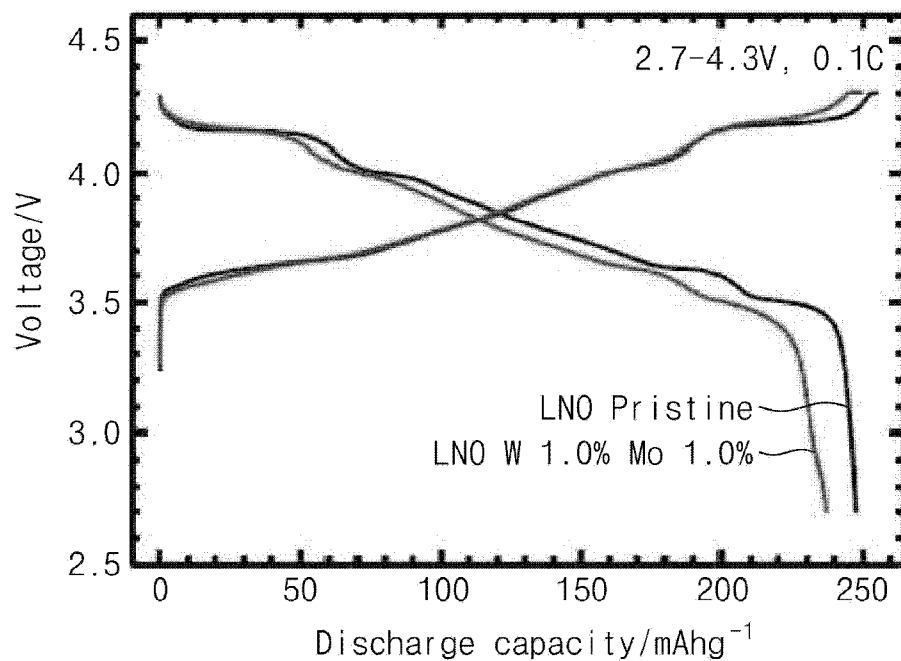
[도52]



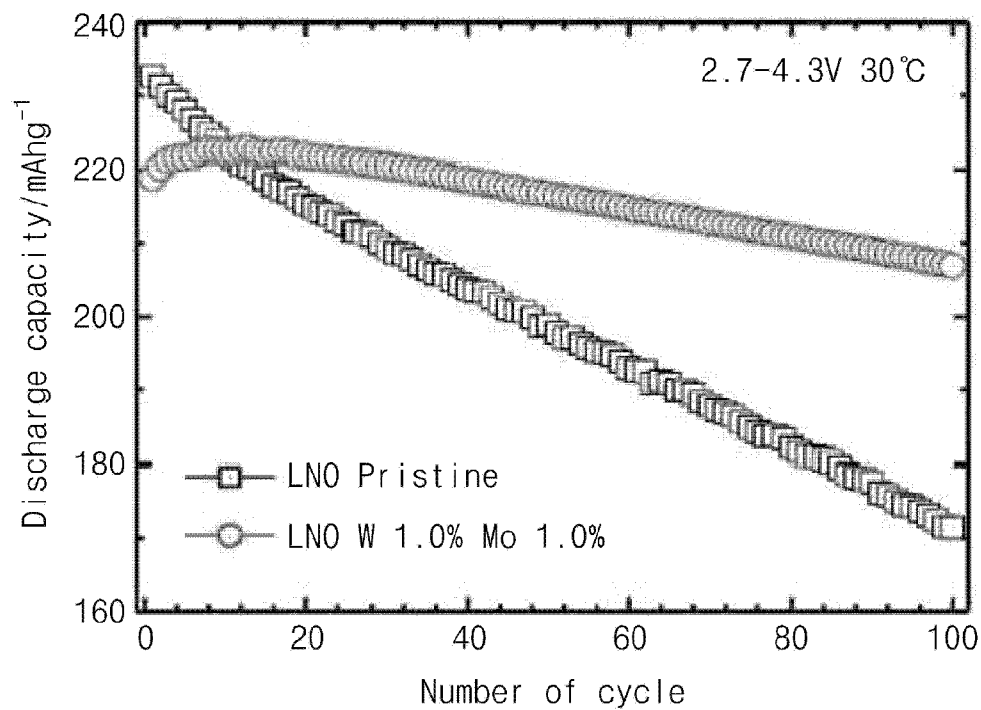
[도53]



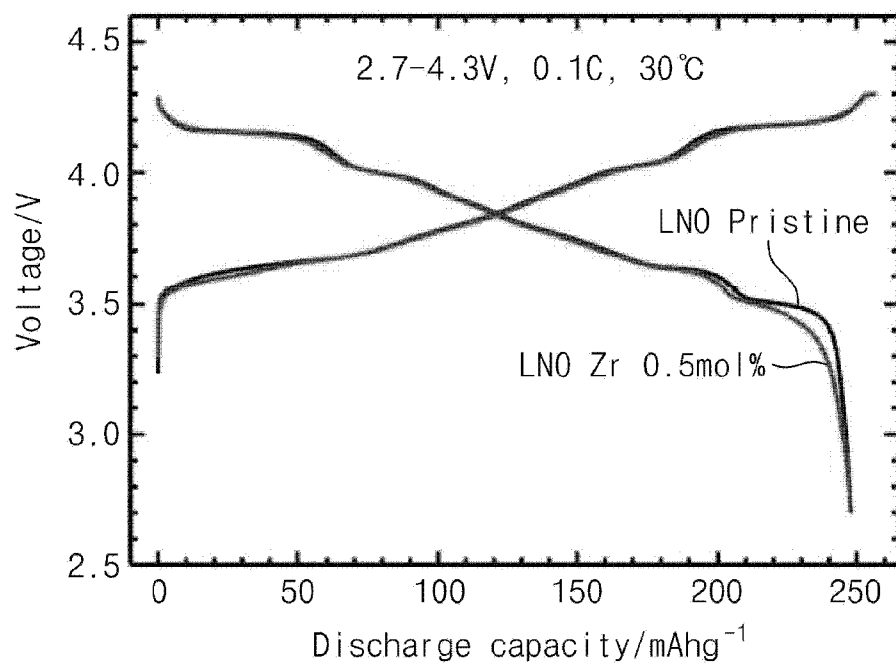
[도54]



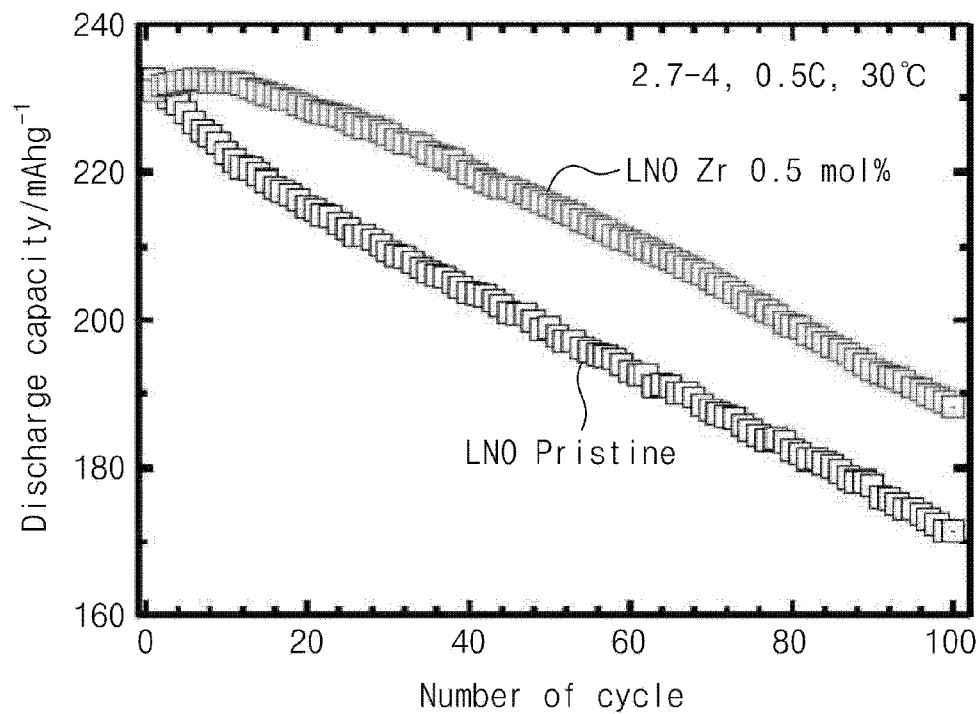
[도55]



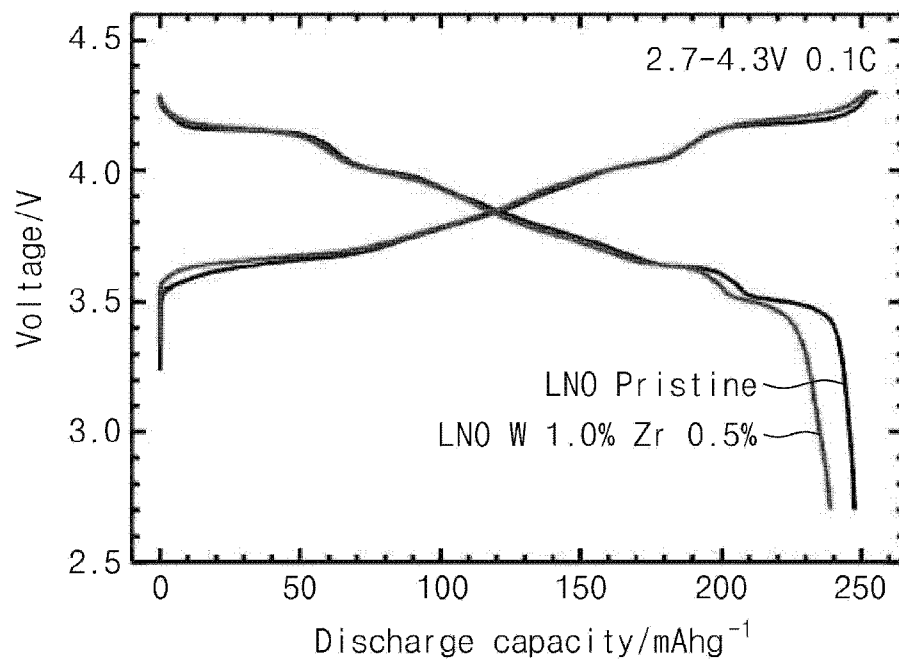
[도56]



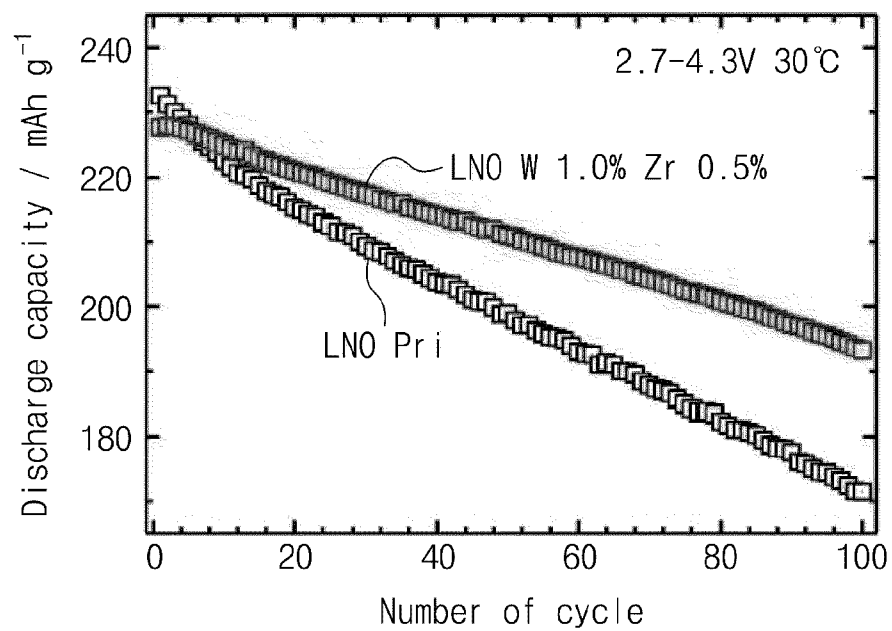
[도57]



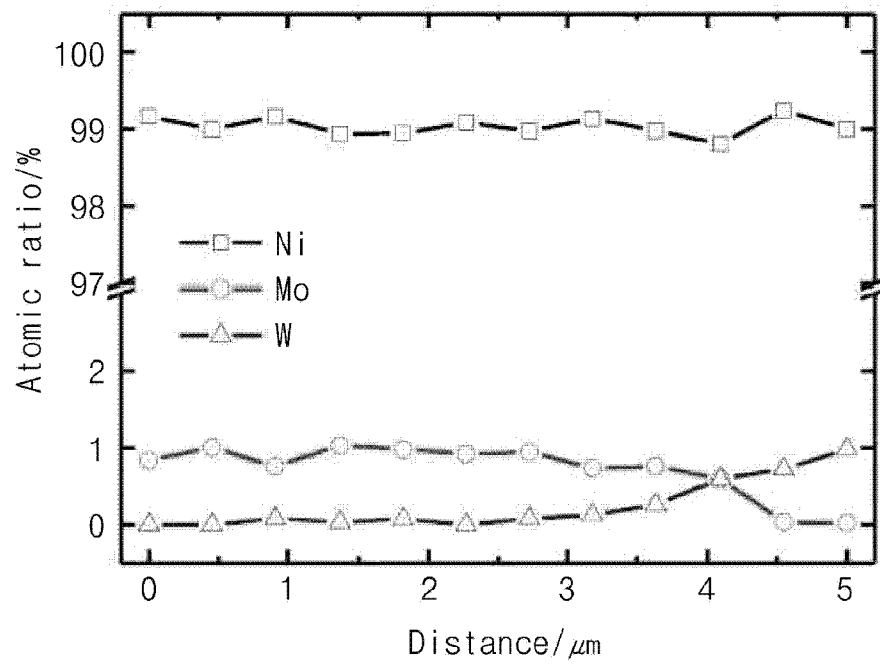
[도58]



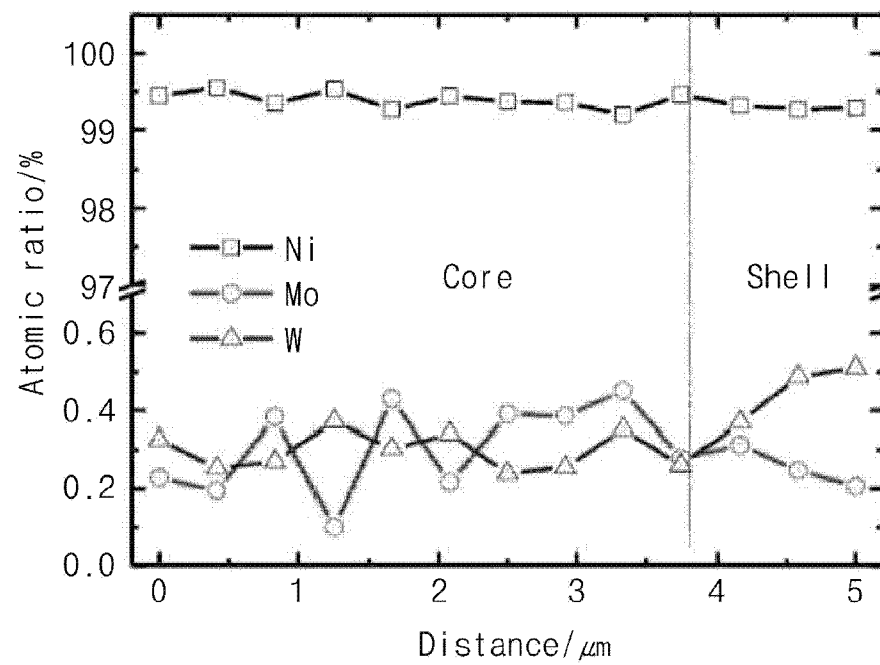
[도59]



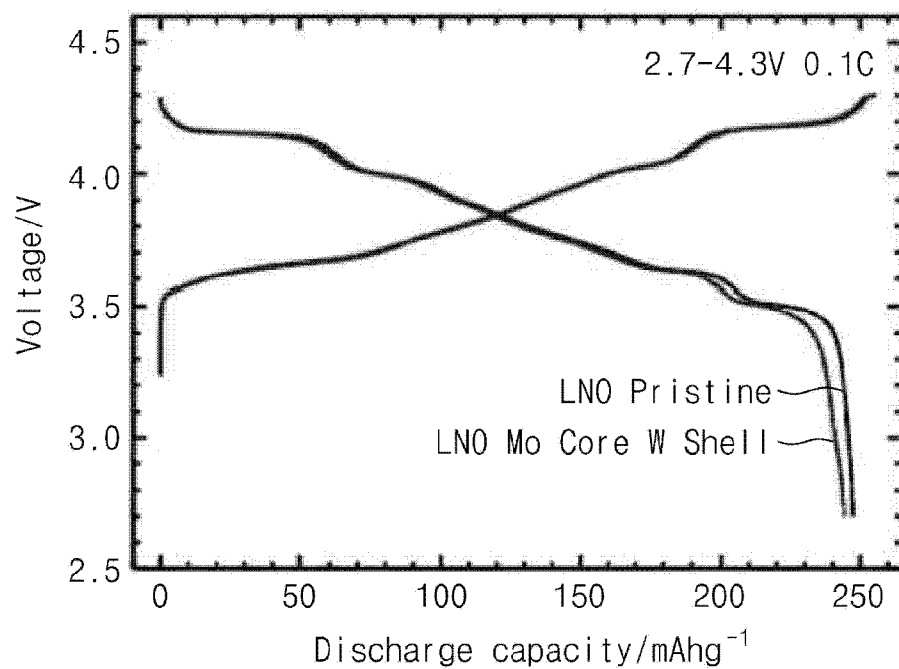
[도60]



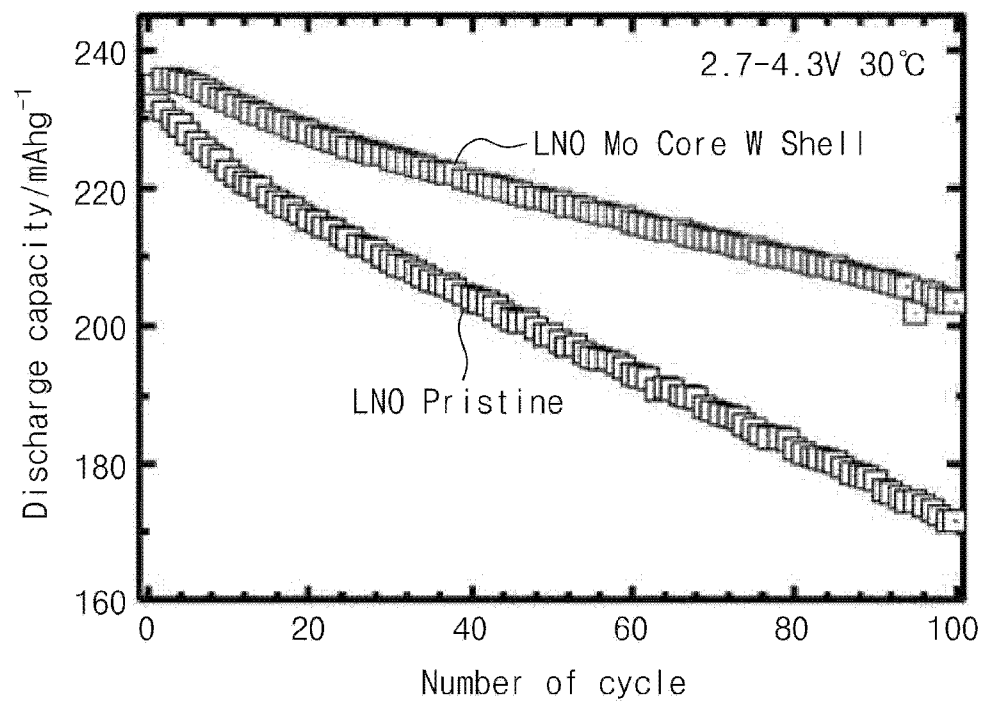
[도61]



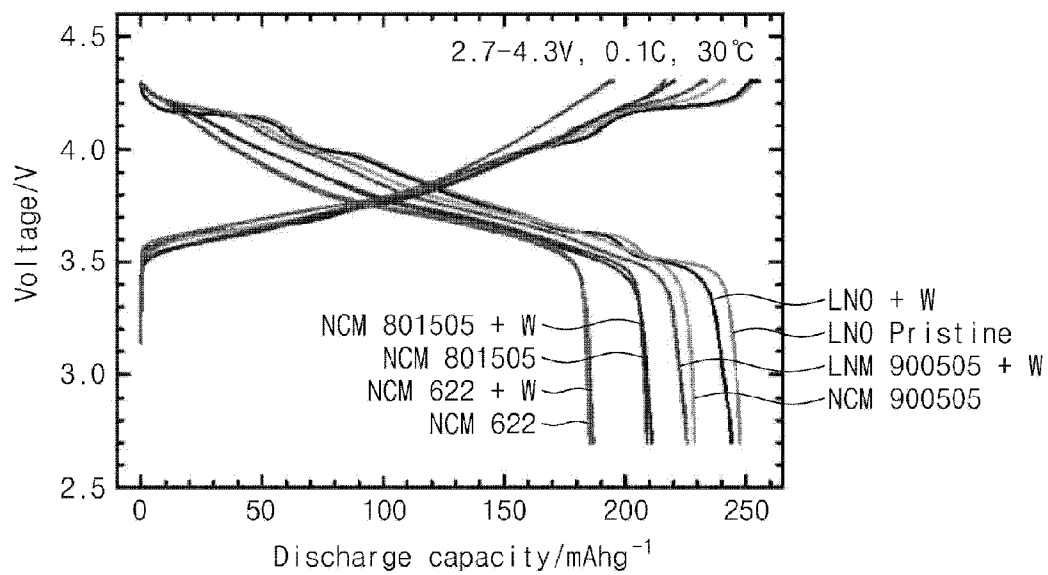
[도62]



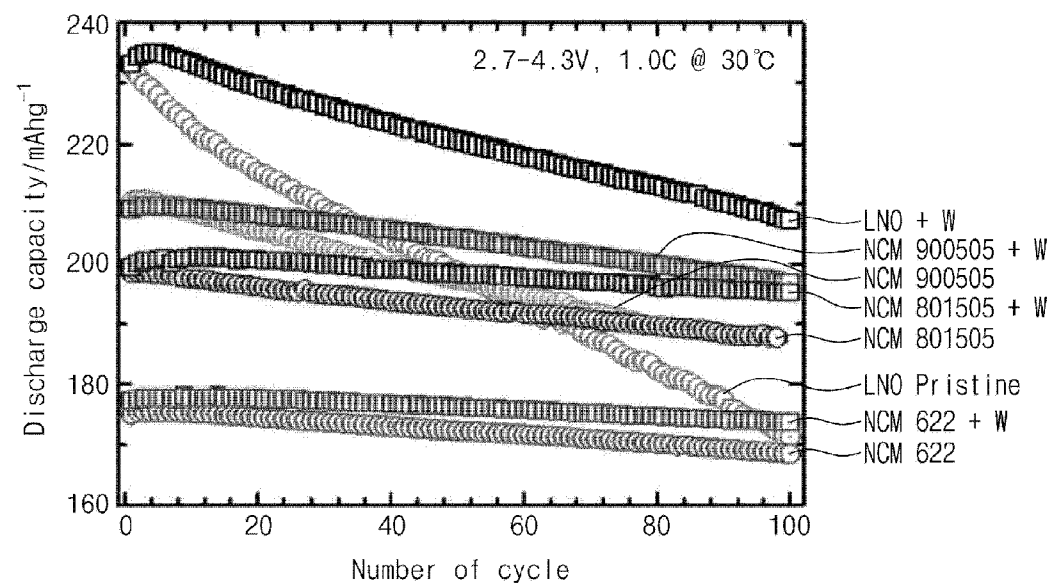
[도63]



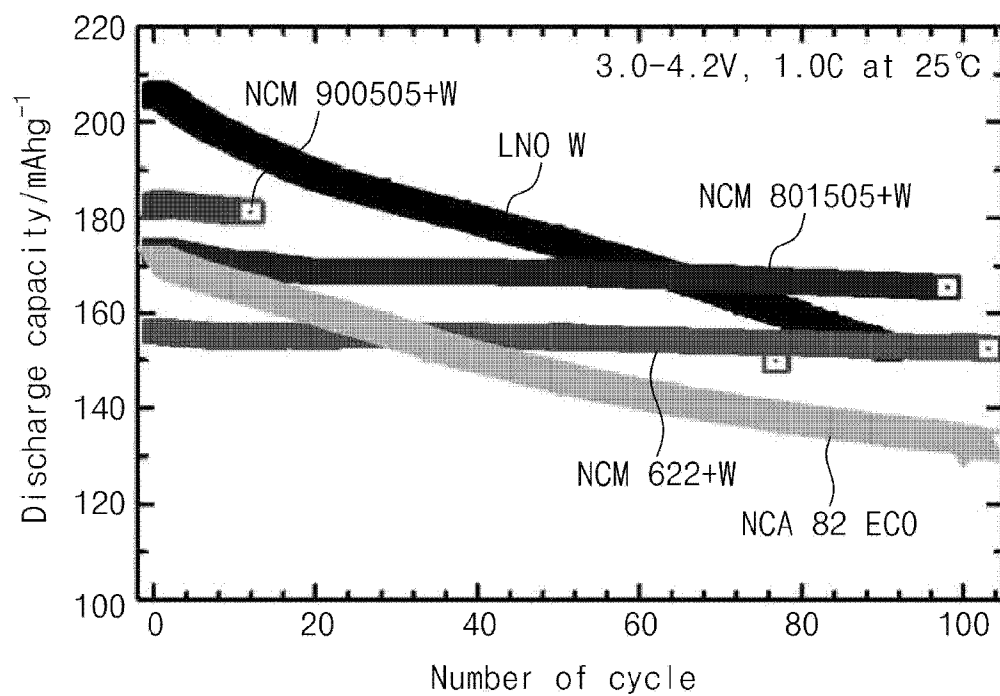
[도64]



[도65]



[도66]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, C01G 41/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 53/00; H01M 4/48; H01M 4/52; H01M 4/50; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; C01G 41/02

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: cathode material, core-shell, additive metal, concentration change, gradient, crystal structure, crystal system, crystal rate, cubic system, cubic, trigonal, trigonal, rhombohedral

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0142171 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 11 December 2014 See paragraphs [0012]-[0112]; and claim 1.	1,2,7-14
Y		3-6
Y	JP 2006-236762 A (NGK INSULATORS LTD.) 07 September 2006 See paragraphs [0026]-[0047]; and claims 1-8.	3-6
A	KR 10-1999-0071411 A (SAMSUNG JEONGWAN INDUSTRY CO., LTD.) 27 September 1999 See pages 2-5; and claims 1-5.	1-14
A	US 2013-0089787 A1 (NAGAI, Hiroki) 11 April 2013 See paragraphs [0066]-[0079].	1-14
A	JP 2009-117241 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 28 May 2009 See paragraphs [0074]-[0126].	1-14



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

19 JUNE 2017 (19.06.2017)

Date of mailing of the international search report

19 JUNE 2017 (19.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

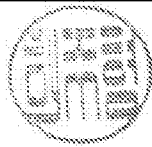
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0142171 A	11/12/2014	CN 105378985 A	02/03/2016
		EP 3007253 A1	13/04/2016
		US 2016-0156030 A1	02/06/2016
		WO 2014-193203 A1	04/12/2014
JP 2006-236762 A	07/09/2006	JP 4954481 B2	13/06/2012
KR 10-1999-0071411 A	27/09/1999	CN 1146062 C	14/04/2004
		CN 1171335 C	13/10/2004
		CN 1228620 A	15/09/1999
		CN 1280397 A	17/01/2001
		JP 11-317230 A	16/11/1999
		JP 2001-028265 A	30/01/2001
		JP 3691279 B2	07/09/2005
		KR 10-0277796 B1	01/02/2001
		KR 10-0309769 B1	01/11/2001
		KR 10-1999-0079408 A	05/11/1999
		US 2002-0061444 A1	23/05/2002
		US 6372385 B1	16/04/2002
		US 6749965 B1	15/06/2004
		US 6783890 B2	31/08/2004
US 2013-0089787 A1	11/04/2013	CN 102947981 A	27/02/2013
		CN 102947981 B	25/11/2015
		JP 5459565 B2	02/04/2014
		KR 10-1512573 B1	15/04/2015
		KR 10-2013-0030812 A	27/03/2013
		US 9525171 B2	20/12/2016
		WO 2011-161754 A1	29/12/2011
JP 2009-117241 A	28/05/2009	WO 2011-162178 A1	29/12/2011
		JP 5343347 B2	13/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01G 53/00(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, C01G 41/02(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01G 53/00; H01M 4/48; H01M 4/52; H01M 4/50; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; C01G 41/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질, 코어-셸, 첨가 금속, 농도 변화, 구배, 결정 구조, 결정계, 결정 비율, 입방정계, cubic, 삼방정계, trigonal, rhombohedral																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2014-0142171 A (한양대학교 산학협력단) 2014.12.11 단락 [0012]-[0112]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1,2,7-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-236762 A (NGK INSULATORS LTD.) 2006.09.07 단락 [0026]-[0047]; 및 청구항 1-8 참조.</td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1999-0071411 A (삼성전관 주식회사) 1999.09.27 페이지 2-5; 및 청구항 1-5 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013-0089787 A1 (NAGAI, HIROKI) 2013.04.11 단락 [0066]-[0079] 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-117241 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2009.05.28 단락 [0074]-[0126] 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2014-0142171 A (한양대학교 산학협력단) 2014.12.11 단락 [0012]-[0112]; 및 청구항 1 참조.	1,2,7-14	Y		3-6	Y	JP 2006-236762 A (NGK INSULATORS LTD.) 2006.09.07 단락 [0026]-[0047]; 및 청구항 1-8 참조.	3-6	A	KR 10-1999-0071411 A (삼성전관 주식회사) 1999.09.27 페이지 2-5; 및 청구항 1-5 참조.	1-14	A	US 2013-0089787 A1 (NAGAI, HIROKI) 2013.04.11 단락 [0066]-[0079] 참조.	1-14	A	JP 2009-117241 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2009.05.28 단락 [0074]-[0126] 참조.	1-14
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2014-0142171 A (한양대학교 산학협력단) 2014.12.11 단락 [0012]-[0112]; 및 청구항 1 참조.	1,2,7-14																					
Y		3-6																					
Y	JP 2006-236762 A (NGK INSULATORS LTD.) 2006.09.07 단락 [0026]-[0047]; 및 청구항 1-8 참조.	3-6																					
A	KR 10-1999-0071411 A (삼성전관 주식회사) 1999.09.27 페이지 2-5; 및 청구항 1-5 참조.	1-14																					
A	US 2013-0089787 A1 (NAGAI, HIROKI) 2013.04.11 단락 [0066]-[0079] 참조.	1-14																					
A	JP 2009-117241 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORPORATION) 2009.05.28 단락 [0074]-[0126] 참조.	1-14																					
☐ 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 “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 신구성 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 2017년 06월 19일 (19.06.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 06월 19일 (19.06.2017)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-8150 																					

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0142171 A	2014/12/11	CN 105378985 A EP 3007253 A1 US 2016-0156030 A1 WO 2014-193203 A1	2016/03/02 2016/04/13 2016/06/02 2014/12/04
JP 2006-236762 A	2006/09/07	JP 4954481 B2	2012/06/13
KR 10-1999-0071411 A	1999/09/27	CN 1146062 C CN 1171335 C CN 1228620 A CN 1280397 A JP 11-317230 A JP 2001-028265 A JP 3691279 B2 KR 10-0277796 B1 KR 10-0309769 B1 KR 10-1999-0079408 A US 2002-0061444 A1 US 6372385 B1 US 6749965 B1 US 6783890 B2	2004/04/14 2004/10/13 1999/09/15 2001/01/17 1999/11/16 2001/01/30 2005/09/07 2001/02/01 2001/11/01 1999/11/05 2002/05/23 2002/04/16 2004/06/15 2004/08/31
US 2013-0089787 A1	2013/04/11	CN 102947981 A CN 102947981 B JP 5459565 B2 KR 10-1512573 B1 KR 10-2013-0030812 A US 9525171 B2 WO 2011-161754 A1 WO 2011-162178 A1	2013/02/27 2015/11/25 2014/04/02 2015/04/15 2013/03/27 2016/12/20 2011/12/29 2011/12/29
JP 2009-117241 A	2009/05/28	JP 5343347 B2	2013/11/13