

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2022/260198 A1

2022년 12월 15일 (15.12.2022) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/52 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

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

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/007311

(22) 국제출원일:

2021년 6월 11일 (11.06.2021)

(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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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.

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

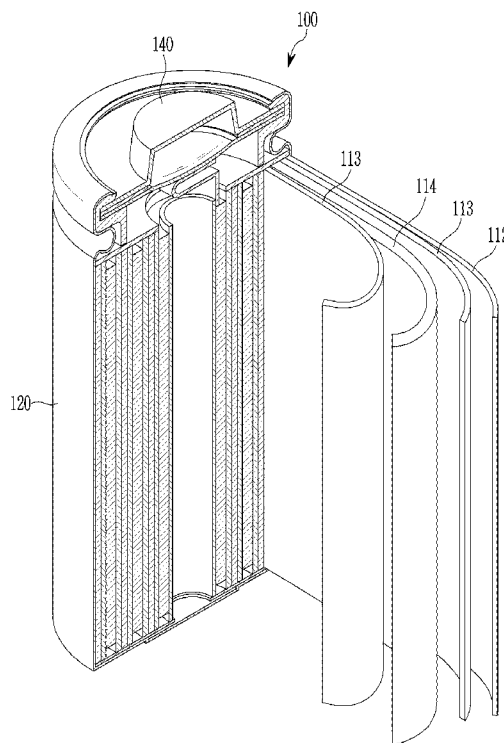
(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김영수 (KIM, Youngsoo); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 최병진 (CHOI, Byungjin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 홍석기 (HONG, Suk-Gi); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이창욱 (LEE, Changwook); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박진환 (PARK, Jinhwan); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 연동희 (YEON, Dong Hee); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(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,

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

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



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery, a preparation method therefor, and a lithium secondary battery comprising same, the cathode active material comprising: a single crystal comprising a lithium-nickel-based composite oxide; and a coating part positioned on the surface thereof and containing S and Si.

(57) 요약서: 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정, 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.



WO 2022/260198 A1

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

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

기술분야

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

배경기술

- [2] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로서는 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 최근에는 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지를 하이브리드 자동차나 전지 자동차의 구동용 전원 또는 전력 저장용 전원으로 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 이러한 용도에 부합하는 리튬 이차 전지를 구현하기 위하여 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다. 그 중 리튬 니켈계 산화물, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 코발트 산화물 등이 주로 양극 활물질로 사용된다. 그러나 이러한 양극 활물질은 충방전을 반복함에 따라 구조가 붕괴되거나 크랙이 발생하여, 리튬 이차 전지의 장기 수명이 저하되고 저항이 증가하여 만족스러운 용량 특성을 나타내지 못하는 문제들이 있다. 이에 고용량, 고에너지 밀도를 구현하면서도 장기 수명 특성을 확보할 수 있는 새로운 양극 활물질의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 구조적으로 안정되고 전해질과의 부반응이 억제되어 계면 저항이 낮고 높은 용량을 구현하면서 상온 및 고온 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

- [5] 일 구현예에서는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정(single crystal), 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [6] 다른 일 구현예에서는 (i) 니켈계 전이금속 수산화물, 니켈계 전이금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전구체; 리튬 원료; 알칼리 금속 설페이트를 포함하는 플럭스 에이전트(flux agent); 및 실리카를 혼합하여 1차 열처리하고, (ii) 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정, 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 양극 활물질을 수득하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [7] 또 다른 일 구현예에서는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [8] 일 구현예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 구조적으로 안정되고 전해액과의 부반응이 억제되어 계면 저항이 낮고, 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 고 용량 및 고 에너지 밀도를 구현하면서 뛰어난 상온 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [9] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.
- [10] 도 2는 실시예 1에서 제조한 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [11] 도 3은 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 대한 주사 투과형 전자현미경 - 에너지 분산형 엑스선 분광 분석 (STEM-EDS) 사진이다.
- [12] 도 4는 실시예 2에서 제조한 양극 활물질에 대한 주사 투과형 전자현미경 - 에너지 분산형 엑스선 분광분석 (STEM-EDS) 사진이다.
- [13] 도 5는 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 전지에 대해 초기 충전시 측정된 나이퀴스트 플롯이다.
- [14] 도 6은 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 전지에 대해 25 사이클 후에 측정된 나이퀴스트 플롯이다.
- [15] 도 7은 실시예 2와 비교예 1에서 제조한 전지에 대해 25 사이클 후에 측정된 나이퀴스트 플롯이다.
- [16] 도 8은 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1에서 제조한 전지에 대해 25 사이클 후에 측정된 나이퀴스트 플롯이다.
- [17] 도 9는 비교예 1과 비교예 2에서 제조한 전지의 초기 충전시 리튬 이온 확산도 그래프이다.
- [18] 도 10은 비교예 1과 비교예 2에서 제조한 전지의 초기 방전시 리튬 이온 확산도 그래프이다.
- [19] 도 11은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 전지의 초기 충전시 리튬 이온 확산도 그래프이다.
- [20] 도 12는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 전지의 초기 방전시 리튬 이온 확산도 그래프이다.
- [21] 도 13은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전지에 대한 25°C에서 50 사이클 전/후의 DC-IR 그래프이다.
- [22] 도 14는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전지에 대한 45°C에서 50 사이클 전/후의 DC-IR 그래프이다.
- [23] 도 15는 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7에서 제조한 전지의 수명 특성을 나타내는 그래프이다.
- [24] 도 16은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질 표면에서의 엑스선 광전자 분광 분석 그래프이다.

- [25] 도 17은 실시예 1의 양극 활물질의 깊이에 따른 프로파일을 나타낸 엑스선 광전자 분광 분석 그래프이다.
- [26] 도 18은 실시예 2의 양극 활물질의 깊이에 따른 프로파일을 나타낸 엑스선 광전자 분광 분석 그래프이다.
- [27] 도 19는 비교예 1과 실시예 2 및 실시예 5의 초기 충전시의 리튬 이온 확산도를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 20은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5의 초기 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 21은 비교예 1에서 제조한 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [30] 도 22는 비교예 2에서 제조한 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [31] 도 23은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3의 전지에 대한 자가 방전 거동을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [33] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [34] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [35] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [36] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [37] 또한 여기서 "코팅부", "보호층", "보호막" 등은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [38] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여

입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[39] 양극 활물질의 제조 방법

[40] 일 구현예에서는 (i) 니켈계 전이금속 수산화물, 니켈계 전이금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전구체; 리튬 원료; 알칼리 금속 설페이트를 포함하는 플럭스 에이전트(flux agent); 및 실리카를 혼합하여 1차 열처리하고, (ii) 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정, 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 양극 활물질을 수득하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[41] 일반적으로 고니켈계 양극 활물질은 높은 니켈 농도로 인해 용량 상승 효과가 있어, 고에너지밀도를 필요로 하는 전기 자동차 분야 등에 이를 적용하려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 고니켈계 양극 활물질은 보통 다결정(poly-crystal) 구조인데, 충방전이 지속되면서 다결정 계면간의 스트레스에 기인한 구조 붕괴(degradation)가 발생하여 수명 특성이 감소하는 단점이 있다. 반면 단결정(single-crystal)형태의 고니켈계 양극 활물질은 이와 같은 구조적 결합에 의한 단점을 해소할 수 있어, 업계에서 활발히 개발되고 있는 상황이다.

[42] 일 구현예에서는 단결정의 고니켈계 양극 활물질을 제조하는 데 있어 설페이트계 플럭스 에이전트를 적용하면서 단결정 표면에 실리콘계 보호막을 형성함으로써, 구조적으로 안정하고 높은 리튬 전도도를 가지면서 활물질과 전해액 간의 부반응이 억제되어 고용량을 구현하면서 수명 특성이 향상된 양극 활물질을 제공한다.

[43] 상기 양극 활물질의 제조 방법에서, 상기 전구체는 니켈계 전이금속 수산화물일 수 있고, 또는 니켈계 전이금속 수산화물을 산화 열처리하여 수득한 물질일 수도 있다. 예를 들어 상기 전구체는 니켈계 전이금속 수산화물을 400 °C 내지 600 °C의 온도에서 0.1 시간 내지 3 시간 동안 산화 열처리하여 수득한 것일 수 있다. 따라서 상기 전구체는 니켈계 전이금속 수산화물이거나, 니켈계 전이금속 산화물이거나, 또는 이들이 혼합된 것을 의미할 수 있다.

[44] 상기 전구체의 평균 입경(D50)은 1 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 예를 들어 1 μm 내지 15 μm , 1 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 6 μm 일 수 있다. 또한 상기 전구체는 단결정일 수 있다.

[45] 상기 전구체에서 니켈은 전이금속 전체 함량에 대하여 60 몰% 이상 포함될 수 있고, 예를 들어 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상으로 포함될 수 있다. 니켈의 함량이 높을수록 이를 통해 제조된 양극 활물질은 높은 용량을 구현할 수 있다. 일 예로, 상기 니켈계 전이금속 산화물은 아래 화학식 21로 표시되는 것일 수 있다.

[46] [화학식 21]

- [47] $Ni_{x21}M^{21}_{y21}M^{22}_{1-x21-y21}O_2$
- [48] 상기 화학식 21에서, $0.6 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.4$ 이고, M^{21} 및 M^{22} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.
- [49] 상기 화학식 21에서 $0.7 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.3$ 이거나, $0.8 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.2$ 이거나, 또는 $0.9 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [50] 상기 니켈계 전이금속 수산화물은 예를 들어 아래 화학식 31로 표시되는 것일 수 있다.
- [51] [화학식 31]
- [52] $Ni_{x31}M^{31}_{y31}M^{32}_{1-x31-y31}(OH)_2$
- [53] 상기 화학식 31에서, $0.6 \leq x_{31} \leq 1$, $0 \leq y_{31} \leq 0.4$ 이고, M^{31} 및 M^{32} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.
- [54] 마찬가지로, 상기 화학식 31에서 x_{31} 과 y_{31} 은 예를 들어 $0.7 \leq x_{31} \leq 1$, $0 \leq y_{31} \leq 0.3$ 이거나, $0.8 \leq x_{31} \leq 1$, $0 \leq y_{31} \leq 0.2$ 이거나, 또는 $0.9 \leq x_{31} \leq 1$, $0 \leq y_{31} \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [55] 상기 제조 방법에서 상기 리튬 원료는 예를 들어 Li_2CO_3 , LiOH, 이들의 수화물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 리튬 원료는 니켈을 포함하는 전이금속 전체의 함량을 100몰부로 할 때, 100 몰부 내지 130 몰부로 혼합될 수 있고 예를 들어 110 몰부 내지 120 몰부로 혼합될 수 있다. 이 경우 안정적인 구조를 가지면서 고용량을 구현하는 활물질을 수득할 수 있다.
- [56] 상기 제조 방법에서 상기 플럭스 에이전트는 단결정의 성장에 관여하는 물질로 알려져 있으며, 일 구현예에서는 설페이트계 플럭스 에이전트를 사용하고, 구체적으로 알칼리 금속 설페이트를 사용한다. 상기 알칼리 금속 설페이트는 A_2SO_4 (A는 알칼리 금속이다.)로 표시될 수 있고, 예를 들어 리튬 설페이트, 나트륨 설페이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 프랑슘을 포함한다. 즉, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 플럭스 에이전트에 의한 단결정의 합성 방법이라고 할 수 있다. 상기 알칼리 금속 설페이트를 포함하는 플럭스 에이전트는 상기 니켈을 포함하는 전이금속 전체의 함량을 100몰부로 할 때, 0.1 몰부 내지 10 몰부로 혼합될 수 있고, 예를 들어 0.5 몰부 내지 5 몰부, 0.5 몰부 내지 3 몰부, 또는 0.5 몰부 내지 2 몰부로 혼합될 수 있다. 이 경우 적절한 크기의 단결정이 성공적으로 합성되며, 구조적으로 안정하고 고용량을 구현하는 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [57] 한편, 단결정 양극 활물질을 합성하는 데 설페이트계 플럭스 에이전트만 사용할 경우, 단결정 표면에 황 또는 황산화물 등이 남아 있지 않으며, 표면에 별다른 보호막이 없어 충방전에 의한 구조 붕괴나 활물질과 전해액간의 부반응이 발생하는 문제가 있다. 반면 일 구현예에 따라 설페이트계 플럭스

에이전트와 실리카를 함께 사용하는 경우, 단결정의 표면에 황 및 실리콘이 함께 존재하며, 단결정 표면에 안정적인 보호막이 형성되고, 또한 더 크고 단단하게 성장한 단결정을 수득할 수 있다.

- [58] 상기 제조 방법에서 상기 실리카는 상기 니켈을 포함하는 전이금속 전체의 함량을 100 몰부로 할 때 0.05 몰부 내지 5 몰부로 혼합될 수 있고, 예를 들어 0.05 몰부 내지 3 몰부, 또는 0.1 몰부 내지 2 몰부로 혼합될 수 있다. 이 경우 상기 단결정의 표면에 실리콘계 물질이 안정적으로 코팅될 수 있고, 리튬 이온 전도도가 향상되면서 단결정의 구조가 안정되며 실리콘에 의해 용량이 상승하는 효과도 얻을 수 있다.
- [59] 상기 실리카는 소수성 실리카(hydrophobic SiO_2), 친수성 실리카(hydrophilic SiO_2), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 소수성 실리카는 실리카 입자의 표면에 지방족 탄화수소가 결합되어 있는 것일 수 있고, 친수성 실리카는 실리카 입자의 표면에 수산화기가 결합되어 있는 것일 수 있다. 상기 지방족 탄화수소는 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 지방족 탄화수소, 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 탄화수소 등일 수 있고, 사슬형 지방족 탄화수소일 수 있다. 소수성 실리카와 친수성 실리카 모두 단결정의 표면에 안정적인 실리콘계 보호막을 형성할 수 있다. 다만 소수성 실리카를 사용하는 경우 전지의 용량 특성과 전지의 수명 특성 면에서 더욱 유리하다는 것을 확인하였다(아래 평가에 6 참고).
- [60] 한편, 상기 제조 방법에서는 알칼리 금속 포스페이트를 더 혼합하여 1차 열처리를 진행할 수 있다. 알칼리 금속 포스페이트는 A_3PO_4 (A는 알칼리 금속이다.)로 표시될 수 있고, 예를 들어 리튬 포스페이트, 나트륨 포스페이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 셀페이트계 플럭스 에이전트, 실리카 및 알칼리 금속 포스페이트를 함께 혼합하여 단결정 활물질을 제조하는 경우, 단결정의 표면에 P 성분이 존재하고, 이러한 활물질은 리튬 이온 전도도가 더욱 향상되고 계면 저항이 더욱 낮아지고 용량 특성 및 수명 특성이 더욱 개선될 수 있다.
- [61] 상기 1차 열처리는 750°C 내지 900°C에서 진행될 수 있고 예를 들어 750°C 내지 850°C에서 진행될 수 있으며, 10 시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다.
- [62] 상기 제조 방법은 1차 열처리 이후에, 수득물을 세정하고 2차 열처리를 하는 것을 더 포함할 수 있다. 세정하는 것은 수득물을 증류수에 투입하여 혼합하고 건조하는 것을 포함할 수 있으며, 이 과정에 의해 잔류 리튬을 제거할 수도 있다. 상기 2차 열처리는 예를 들어 600°C 내지 780°C에서 또는 650°C 내지 750°C에서 진행될 수 있고 10시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 2차 열처리를 진행함으로써 안정적인 구조를 가지며 리튬 이온 전도도가 높고 계면 저항이 낮으면서 고용량 고수명을 구현할 수 있는 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [63] 상기 제조 방법은 1차 열처리 이후, 수득물을 세정하면서 코발트 화합물을 투입하여 코발트 코팅을 진행하고, 2차 열처리하는 것을 더 포함할 수 있다. 코발트 코팅은 니켈을 포함한 전이금속 100몰부에 대하여 1 몰부 내지 10 몰부, 또는 1 몰부 내지 5 몰부에 해당하는 코발트를 코팅하는 것일 수 있다. 상기

코발트 화합물은 일 예로 황산 코발트염일 수 있다. 상기 2차 열처리도 마찬가지로, 600 °C 내지 780 °C에서 또는 650 °C 내지 750 °C에서 진행될 수 있고 10시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 이와 같이 단결정 표면에 코발트를 함께 코팅하는 경우, 단결정 양극 활물질은 더욱 안정된 구조를 가지고 더 높은 수명 특성을 구현할 수 있다.

[64] 또한 상기 제조 방법은 1차 열처리 이후, 수득물에 지르코늄 화합물을 혼합하여 지르코늄 코팅을 진행하고, 2차 열처리하는 것을 더 포함할 수 있다. 지르코늄 코팅은 니켈을 포함한 전이금속 100몰부에 대하여 0.001 몰부 내지 0.5 몰부, 또는 0.005 몰부 내지 0.3 몰부, 또는 0.01 몰부 내지 0.1몰부에 해당하는 지르코늄을 코팅하는 것일 수 있다. 상기 지르코늄 화합물은 일 예로 산화지르코늄일 수 있고, 건식으로 혼합하는 것일 수 있다. 상기 2차 열처리도 마찬가지로, 600 °C 내지 780 °C에서 또는 650 °C 내지 750 °C에서 진행될 수 있고 10시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다.

[65] 한편, 상기 제조 방법은 1차 열처리 이후, 수득물을 세정하면서 코발트 화합물을 투입하여 코발트 코팅을 진행하고, 수득물을 건조한 후 지르코늄 화합물을 혼합하여 지르코늄 코팅을 진행하고, 2차 열처리하는 것을 더 포함할 수 있다. 이 경우 단결정의 표면의 코팅부는 S 및 Si, 선택적으로 P를 포함하면서 Co 및 Zr을 더 포함할 수 있다. 이 경우 양극 활물질은 뛰어난 용량 특성과 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[66] **양극 활물질**

[67] 일 구현예에서는 전술한 방법에 의해 제조된 양극 활물질로서, 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정, 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[68] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 첫째, 낮은 계면 저항(R_{ct} , charge-transfer resistance)을 가지고 이에 따라 충방전시 리튬의 삽입/탈입(insertion/desertion)이 용이해 지며, 충방전 효율이 일정하게 유지되어 전지의 수명 특성이 크게 향상된다. 둘째, 상기 단결정 양극 활물질은 향상된 리튬의 확산도를 나타낸다. 즉, 리튬 이온 전도도가 크게 개선된다. 셋째, 상기 양극 활물질은 표면에 안정적인 보호막이 형성됨으로써 활물질과 전해액간의 부반응이 효과적으로 억제되고, 이를 포함하는 전지는 양극과 전해질 계면에서의 저항이 낮아져 뛰어난 출력 특성과 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[69] 상기 양극 활물질에서 상기 단결정은 입자 내에 입자 경계(grain boundary)를 가지지 않고 단독으로 존재하며 하나의 입자로 이루어진 것을 의미하고, 모폴로지 상으로 입자들이 상호 응집되지 않은 독립된 상(phase)으로 존재하는 모노리스 구조 또는 단일체 구조를 의미할 수 있고, 단일 입자(single crystal particle)이라고 표현할 수도 있다.

[70] 상기 양극 활물질에서 코팅부는 일종의 보호층 또는 보호막으로 표현할 수 있으며 리튬 이온 전도층(Li⁺ conducting layer)으로 표현할 수도 있다. 상기

코팅부는 상기 단결정 표면의 전체에 형성되거나 부분적으로 형성된 것일 수 있다. 상기 코팅부의 두께는 대략 1 nm 내지 50 nm일 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 40 nm, 1 nm 내지 30 nm, 1 nm 내지 20 nm, 1 nm 내지 10 nm, 또는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다. 이러한 두께 범위를 가지는 경우 상기 코팅부는 리튬 이온 전도를 향상시키면서 활물질과 전해액의 부반응을 억제하고 용량을 개선하면서 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

- [71] 상기 코팅부는 황 원소(S)와 실리콘 원소(Si)를 동시에 포함한다. 황 원소는 전술한 제조 방법에서 설페이트계 플릭스 에이전트에 기인하는 것일 수 있고, 설페이트계 플릭스 에이전트가 단결정의 표면에 화학흡착(chemisorption)된 것으로 볼 수도 있다. 상기 황 원소는 황 산화물 형태, 리튬-황 형태, 리튬-황 산화물 형태, 리튬-실리콘-황 산화물 형태, 또는 이들에 지방족 탄화수소기가 결합된 형태 등으로 존재할 수 있다.
- [72] 실리콘 원소는 전술한 제조 방법의 실리카에 기인하는 것일 수 있으며, 단결정 표면에서 실리콘 산화물 형태, 리튬-실리콘 형태, 리튬-실리콘 산화물 형태, 리튬-실리콘-황 산화물 형태, 또는 이들에 지방족 탄화수소기가 결합된 형태 등으로 존재할 수 있다.
- [73] 상기 단결정의 표면에서, 즉 코팅부에서, 황 원소 또는 황 산화물 등의 황 함유 화합물과 실리콘 산화물 등의 실리콘 함유 화합물은 서로 공유결합, 이온 결합 등의 화학적 결합을 이루고 있을 수 있다. 합성 과정에서 전구체, 리튬 원료, 설페이트계 플릭스 에이전트 및 실리카를 혼합한 후 고온에서 1차 열처리를 진행하고 선택적으로 2차 열처리를 진행하기 때문에 이러한 화학적 결합이 생기는 것으로 이해된다. 또한 상기 코팅부에서 황 함유 화합물과 실리콘 함유 화합물은 반데르발스 힘 또는 정전기적 상호 작용 등 분자간의 상호 인력을 가지는 관계일 수 있다. 즉, 상기 단결정의 표면에서 황 함유 화합물과 실리콘 함유 화합물은 별개로 분리되어 있는 것이 아니라, 화학적 결합을 이루거나 분자간의 상호 인력 작용을 가지거나, 또는 이들 모두 존재하는 것으로 이해된다.
- [74] 단결정의 표면에 황 함유 화합물만 존재하거나 또는 실리콘 함유 화합물만 존재하거나, 또는 이들이 어떠한 상호작용 없이 별개로 분리되어 있는 경우에 비하여, 일 구현예에 따라 이들이 상호 인력 작용을 가지는 형태로 존재하는 경우, 계면 저항, 리튬 이온 전도도, DC 저항, 초기 용량, 상온 수명, 및 고온 수명 면에서 현저한 효과 상승이 관찰되었고, 또한 단결정 자체가 더욱 크고 단단하게 성장하는 것을 확인하였다.
- [75] 구체적으로, 상기 코팅부는 하기 화학식 1로 표시되는 황 함유 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [76] [화학식 1]
- [77] $A_{a1}SO_{z1}$
- [78] 상기 화학식 1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a1 \leq 2$, 및 $0 \leq z1 \leq 4$ 이다.

- [79] [화학식 2]
- [80] $A_{a2}Si_{x2}O_{z2}$
- [81] 상기 화학식 2에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a2 \leq 5$, $1 \leq x2 \leq 2$ 및 $0 \leq z2 \leq 4$ 이다.
- [82] 합성 과정에서 전구체, 리튬 원료, 설페이트계 플럭스 에이전트 및 실리카를 혼합하여 1차 열처리하고 선택적으로 2차 열처리하는 과정을 통하여, 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함하는 단결정 표면에 황 함유 화합물이 분포하게 되는데, 여기서 황 함유 화합물은 다양한 조성을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 황 함유 화합물은 알칼리 금속 설페이트(예를 들어 Li_2SO_4 , Na_2SO_4) 또는 이들의 변형물을 포함하는 알칼리 금속 황 산화물; 리튬 설페이드(Li_2S) 등의 알칼리 금속 설페이드; 또는 이들의 조합일 수 있다. 다양한 조성의 황 함유 화합물이 단독으로 또는 조합되어 존재하는 것으로 이해된다.
- [83] 여기서 알칼리 금속인 A는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘, 또는 이들의 조합일 수 있고, 예를 들어 리튬 또는 나트륨일 수 있다.
- [84] 화학식 1에서 $0 \leq a1 \leq 2$, $0 < a1 \leq 2$, $0.5 \leq a1 \leq 2$, $1 \leq a1 \leq 2$, 또는 $1.5 \leq a1 \leq 2$ 일 수 있고, $0 \leq z1 \leq 4$, $0 < z1 \leq 4$, $1 \leq z1 \leq 4$, $2 \leq z1 \leq 4$, 또는 $3 \leq z1 \leq 4$ 일 수 있다. 상기 코팅부에는 다양한 산화수를 가지는 황 함유 화합물이 공존할 수 있다.
- [85] 상기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물은 예를 들어 실리카(SiO_2) 또는 이의 변형물을 포함하는 실리콘 산화물; 알칼리 금속 실리케이트(예를 들어 Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4) 또는 이의 변형물을 포함하는 알칼리 금속 실리콘 산화물; 알칼리 금속 실리사이드(예를 들어 Li_xSi , $1 \leq x \leq 5$); 등을 포함할 수 있고, 이들은 상기 코팅부에서 단독으로 또는 조합되어 존재할 수 있다.
- [86] 상기 화학식 2에서, $0 \leq a2 \leq 5$, $0 < a2 \leq 5$, $1 \leq a2 \leq 5$, $2 \leq a2 \leq 5$, $3 \leq a2 \leq 5$, $3 \leq a2 \leq 4$, $0 \leq a2 \leq 2$, $0 < a2 \leq 5$, 또는 $1 \leq a2 \leq 2$ 일 수 있고, $0 \leq z2 \leq 4$, $0 < z2 \leq 4$, $1 \leq z2 \leq 4$, 또는 $2 \leq z2 \leq 4$ 일 수 있다. 상기 코팅부에는 다양한 산화수를 가지는 실리콘 함유 화합물이 공존할 수 있다.
- [87] 상기 화학식 1로 표시되는 황 함유 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물은 각각 별개로 존재하는 것이 아닌, 반데르발스 힘, 정전기적 상호작용 등 분자간의 상호 인력을 가지는 관계로 이해된다.
- [88] 또한 황 함유 화합물과 실리콘 함유 화합물은 화학적 결합을 이루고 있을 수도 있는데, 구체적으로 상기 코팅부는 하기 화학식 3으로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물, 즉 황과 실리콘을 모두 함유하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [89] [화학식 3]
- [90] $A_{a3}Si_{x3}S_{y3}O_{z3}$
- [91] 상기 화학식 3에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a3 \leq 5$, $0 < x3 \leq 2$, $0 < y3 \leq 5$ 및 $0 \leq z3 \leq 10$ 이다.
- [92] 상기 화학식 3으로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물은 예를 들어 리튬 실리콘 설페이드(예를 들어 Li_2SiS_3) 등의 알칼리 금속 실리콘 설페이드; 실리콘 설페이드(예를 들어 SiS , SiS_2); 실리콘 설페이트(예를 들어 $Si(SO_4)_2$); 알칼리

금속 실리콘 황 산화물; 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [93] 상기 화학식 3에서 $0 < a_3 \leq 5$, $1 \leq a_3 \leq 5$, $2 \leq a_3 \leq 5$, $3 \leq a_3 \leq 5$, $0 \leq a_3 \leq 4$, $0 \leq a_3 \leq 3$, 또는 $0 \leq a_3 \leq 2$ 동일 수 있고, $0.1 \leq x_3 \leq 2$, $0.5 \leq x_3 \leq 2$, 또는 $1 \leq x_3 \leq 2$ 일 수 있고, $0.1 \leq y_3 \leq 5$, $0.5 \leq y_3 \leq 5$, $1 \leq y_3 \leq 4$, $1 \leq y_3 \leq 3$, 또는 $1 \leq y_3 \leq 2$ 동일 수 있으며, $0 < z_3 \leq 10$, $0 \leq z_3 \leq 9$, $0 \leq z_3 \leq 8$, $1 \leq z_3 \leq 10$, 또는 $2 \leq z_3 \leq 10$ 동일 수 있다. 합성 과정에서 1차 열처리와 선택적으로 2차 열처리를 거치면서 다양한 조성의 황-실리콘 함유 화합물이 상기 단결정 표면에 형성되는 것으로 생각된다.
- [94] 상기 화학식 1로 표시되는 황 함유 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물은 상기 단결정의 표면에 분포되어 있을 수 있다. 도 3은 후술할 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 대한 에너지 분산형 엑스선 분광 분석(EDS) 사진으로, 도 3을 참고하면 파란색으로 표시된 황 원소는 단결정 표면 전체에 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [95] 상기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물은 상기 단결정의 표면에 분포되어 있을 수 있고, 또한 1 nm 내지 50 nm의 두께의 아일랜드 형태의 코팅물로도 존재할 수 있다. 도 3을 참고하면 분홍색으로 표시된 실리콘 원소는 단결정 표면 전체에 분포하고 있으면서 동시에 표면 근처(near-surface)에 아일랜드 형태로도 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 실리콘 함유 화합물 또는 황-실리콘 함유 화합물은 상기 단결정 내부의 크랙(crack) 부분에도 존재할 수 있다. 도 4는 후술할 실시예 2의 양극 활물질에 대한 EDS 분석 사진으로, 도 4를 참고하면, 분홍색으로 표시된 실리콘 원소는 단결정 내부의 크랙 영역에서도 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 실리콘 함유 화합물이 단결정의 표면, 표면 근처, 및 내부 크랙 영역에 코팅됨으로써, 이를 포함하는 양극 활물질은 높은 리튬 이온 전도도를 나타내면서 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제되고 고용량을 구현하면서 높은 고온 수명 특성을 나타낼 수 있는 것으로 확인된다.
- [96] 여기서 상기 코팅부는 표면과 표면 근처를 모두 포함하는 개념일 수 있다.
- [97] 예를 들어 상기 황 함유 화합물은 단결정 표면에서 1 nm 내지 20 nm의 두께 범위, 또는 1 nm 내지 10 nm의 두께 범위로 존재할 수 있고, 상기 실리콘 함유 화합물은 단결정 표면에서 1 nm 내지 50 nm의 두께 범위, 또는 1 nm 내지 30 nm의 두께 범위로 존재할 수 있다.
- [98] 상기 코팅부에서, 상기 양극 활물질 전체에 대하여 황 원소(S)의 함량은 0.01 원자% 내지 5 원자%, 또는 0.01 원자% 내지 3 원자%, 또는 0.01 원자% 내지 1 원자%일 수 있고, 실리콘 원소(Si)의 함량은 0.001 원자% 내지 3 원자%, 또는 0.005 원자% 내지 2 원자%, 또는 0.01 원자% 내지 1 원자%일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 리튬 이온 전도도를 나타내면서 전해액과의 부반응이 효과적으로 억제되고, 전극 저항이 낮아지며, 높은 초기 용량, 뛰어난 상온/고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [99] 한편, 상기 코팅부는 탄소 원자(C)를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기

코팅부는 지방족 탄화수소를 더 포함할 수 있다. 상기 지방족 탄화수소는 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 사슬형 지방족 탄화수소일 수 있고, 탄소수 1 내지 6의 사슬형 지방족 탄화수소일 수 있다. 이는 합성 과정에서 소수성 실리카를 사용할 경우, 실리카의 표면에 결합되어 있는 지방족 탄화수소기에 기인하는 것일 수도 있고 또는 1차 열처리와 선택적으로 2차 열처리를 거치면서 상기 양극 활물질은 공기(또는 산소) 중에 노출되는데 이 때 발생한 것일 수도 있다.

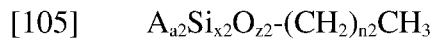
[100] 구체적으로, 상기 코팅부는 하기 화학식 1-1로 표시되는 황 함유 화합물, 하기 화학식 2-1로 표시되는 실리콘 함유 화합물, 및 하기 화학식 3-1로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[101] [화학식 1-1]



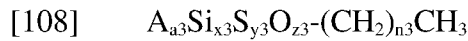
[103] 상기 화학식 1-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a1 \leq 2$, $0 \leq z1 \leq 4$ 및 $0 \leq n1 \leq 5$ 이고,

[104] [화학식 2-1]



[106] 상기 화학식 2-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a2 \leq 2$, $1 \leq x2 \leq 2$, $0 \leq z2 \leq 4$ 및 $0 \leq n2 \leq 5$ 이다.

[107] [화학식 3-1]



[109] 상기 화학식 3-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a3 \leq 5$, $0 < x3 \leq 2$, $0 < y3 \leq 5$, $0 \leq z3 \leq 10$ 및 $0 \leq n3 \leq 5$ 이다.

[110] 일 예로, 상기 코팅부는 화학식 2-1로 표시되는 실리콘 함유 화합물을 포함하고, 선택적으로 화학식 1-1로 표시되는 황 함유 화합물, 및/또는 화학식 3-1로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물을 더 포함할 수 있다.

[111] 상기 화학식 1-1, 화학식 2-1, 및 화학식 3-1에서 알킬기($-(CH_2)_nCH_3$)는 화학식 중 어느 부분에 결합되어 있는 것일 수 있고, 화학식으로 구성되는 입자의 표면에 연결되어 있는 것일 수도 있다. 상기 알킬기는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이와 같이 상기 코팅부가 지방족 탄화수소를 더 포함하는 경우 이를 포함하는 양극 활물질은 더욱 우수한 용량 특성과 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[112] 또한 상기 코팅부는 인 원소(P)를 더 포함할 수 있다. 합성 과정에서 설페이트계 플럭스 에이전트 및 실리카와 함께 알칼리 금속 포스페이트를 사용하는 경우, 상기 단결정의 표면에 인 함유 화합물이 형성될 수 있다. 상기 코팅부가 P를 더 포함하는 경우, 양극 활물질은 더 낮은 계면 저항을 가지고 더욱 우수한 용량 특성 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[113] 상기 코팅부는 예를 들어 아래 화학식 4로 표시되는 인 함유 화합물을 포함할 수 있다.

[114] [화학식 4]

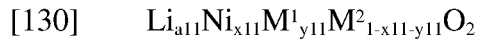


- [116] 상기 화학식 4에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a_4 \leq 3$ 및 $0 \leq z_4 \leq 4$ 이다.
- [117] 상기 화학식 4에서 $0 < a_4 \leq 3$, $1 \leq a_4 \leq 3$, 또는 $2 \leq a_4 \leq 3$ 일 수 있고, $0 < z_4 \leq 4$, $1 \leq z_4 \leq 4$, $2 \leq z_4 \leq 4$, 또는 $3 \leq z_4 \leq 4$ 일 수 있다.
- [118] 상기 코팅부에서 상기 인 함유 화합물은 상기 황 함유 화합물 및/또는 상기 실리콘 함유 화합물과 화학적으로 결합되어 있을 수 있고 또는 분자간의 상호 인력 작용을 가지는 것일 수 있다. 또한 상기 인 함유 화합물은 전술한 지방족 탄화수소기를 더 포함할 수도 있다.
- [119] 일 예로, 상기 코팅부는 하기 화학식 5로 표시되는 황-실리콘-인 함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [120] [화학식 5]
- [121] $A_{a5}Si_{x5}S_{y5}P_{p5}O_{z5}$
- [122] 상기 화학식 5에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a_5 \leq 5$, $0 < x_5 \leq 2$, $0 < y_5 \leq 5$, $0 < p_5 \leq 3$ 및 $0 \leq z_5 \leq 10$ 이다.
- [123] 상기 화학식 5에서 $0 < a_5 \leq 5$, $1 \leq a_5 \leq 5$, $2 \leq a_5 \leq 5$, $3 \leq a_5 \leq 5$, $0 \leq a_5 \leq 4$, $0 \leq a_5 \leq 3$, 또는 $0 \leq a_5 \leq 2$ 동일 수 있고, $0.1 \leq x_5 \leq 2$, $0.5 \leq x_5 \leq 2$, 또는 $1 \leq x_5 \leq 2$ 일 수 있고, $0.1 \leq y_5 \leq 5$, $0.5 \leq y_5 \leq 5$, $1 \leq y_5 \leq 4$, $1 \leq y_5 \leq 3$, 또는 $1 \leq y_5 \leq 2$ 동일 수 있으며, $0.1 \leq p_5 \leq 3$, $0.5 \leq p_5 \leq 3$, 또는 $1 \leq p_5 \leq 2$ 일 수 있고, $0 < z_5 \leq 10$, $0 \leq z_5 \leq 9$, $0 \leq z_5 \leq 8$, $1 \leq z_5 \leq 10$, 또는 $2 \leq z_5 \leq 10$ 동일 수 있다. 합성 과정에서 1차 열처리와 선택적으로 2차 열처리를 거치면서 다양한 조성의 황-실리콘-인 함유 화합물이 상기 단결정 표면에 형성되는 것으로 생각된다.
- [124] 상기 인 원소(P)의 함량은 상기 양극 활물질 전체에 대하여 0.001 원자% 내지 3 원자%, 또는 0.005 원자% 내지 2 원자%, 또는 0.01 원자% 내지 1 원자%일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 계면 저항이 매우 낮고, 높은 초기 용량과 향상된 상온/고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [125] 한편, 상기 코팅부는 Co 및 Zr에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 합성 과정에서 1차 열처리 이후 코발트 및/또는 지르코늄 코팅 과정을 더 거칠 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 구조적으로 더욱 안정된 형태를 가질 수 있고, 더욱 우수한 상온 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다. 일 예로 코발트 코팅부의 두께는 1 nm 내지 50 nm, 또는 1 nm 내지 30 nm일 수 있고, 지르코늄 코팅부의 두께는 1 nm 내지 20 nm 또는 1 nm 내지 10 nm일 수 있다.
- [126] 상기 코팅부는 양극 활물질의 구조적 안정성을 위하여, 또는 전지의 수명 특성 등을 개선하기 위하여 선택적으로 Al, B, Ca, Ce, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Nb, Sr, Ti, W, Y, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.
- [127] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 리튬 니켈 전이금속 복합 산화물이라고 표현할 수 있으며, 리튬과 니켈 및 그외 전이금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 상기 리튬 니켈계 복합 산화물에서, 리튬을 제외한 전이금속 전체 함량에 대하여 니켈은 60 몰% 이상 포함될 수 있고 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상 포함될 수 있으며 100 몰% 이하, 99 몰% 이하, 98 몰% 이하, 96 몰% 이하로

포함될 수 있다. 니켈의 함량이 높은 고니켈계 산화물의 경우 높은 용량을 구현할 수 있으나 단결정의 고니켈계 산화물은 합성이 어렵고 적당한 입경을 가지는 입자로 성장시키는 것이 어려우며, 합성하더라도 원하는 수준의 용량이 발현되지 않는 등의 문제가 있다. 반면 일 구현예에 따른 양극 활물질은 고니켈계 산화물을 포함하는 단결정 형태이면서도 적절한 크기로 입자 성장이 가능하고 구조가 안정적이며 높은 용량을 나타내면서 뛰어난 상온 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[128] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 예를 들어 하기 화학식 11로 표시될 수 있다.

[129] [화학식 11]

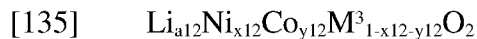


[131] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a_{11} \leq 1.8$, $0.6 \leq x_{11} \leq 1$, $0 \leq y_{11} \leq 0.4$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.

[132] 상기 화학식 11에서 $0.9 \leq a_{11} \leq 1.5$, 또는 $0.9 \leq a_{11} \leq 1.2$ 또는 $0.95 \leq a_{11} \leq 1.10$ 일 수 있고, $0.7 \leq x_{11} \leq 1$ 및 $0 \leq y_{11} \leq 0.3$, 또는 $0.8 \leq x_{11} \leq 1$ 및 $0 \leq y_{11} \leq 0.2$, 또는 $0.9 \leq x_{11} \leq 1$ 및 $0 \leq y_{11} \leq 0.1$ 일 수 있다.

[133] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 예를 들어 하기 화학식 12로 표시될 수 있다.

[134] [화학식 12]



[136] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a_{12} \leq 1.8$, $0.6 \leq x_{12} < 1$, $0 < y_{12} \leq 0.4$ 이고 M^3 은 Al, B, Ce, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.

[137] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a_{12} \leq 1.5$, 또는 $0.9 \leq a_{12} \leq 1.2$ 또는 $0.95 \leq a_{12} \leq 1.10$ 일 수 있고, $0.7 \leq x_{12} < 1$ 및 $0 < y_{12} \leq 0.3$, 또는 $0.8 \leq x_{12} < 1$ 및 $0 < y_{12} \leq 0.2$, 또는 $0.9 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.1$ 일 수 있다.

[138] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 예를 들어 하기 화학식 13으로 표시될 수 있다.

[139] [화학식 13]



[141] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a_{13} \leq 1.8$, $0.6 \leq x_{13} < 1$, $0 < y_{13} < 0.4$, $0 < z_{13} < 0.4$ 이고, M^4 은 B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.

[142] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a_{13} \leq 1.5$, 또는 $0.9 \leq a_{13} \leq 1.2$ 또는 $0.95 \leq a_{13} \leq 1.10$ 일 수 있고, $0.7 \leq x_{13} < 1$, $0 < y_{13} \leq 0.3$ 및 $0 < z_{13} \leq 0.3$, 또는 $0.8 \leq x_{13} < 1$, $0 < y_{13} \leq 0.2$ 및 $0 < z_{13} \leq 0.2$, 또는 $0.9 \leq x_{13} \leq 0.98$, $0.01 \leq y_{13} \leq 0.1$ 및 $0.01 \leq z_{13} \leq 0.1$ 일 수 있다.

[143] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 $1 \mu\text{m}$ 내지 $20 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 예를 들어 $1 \mu\text{m}$ 내지 $15 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$, 또는 $2 \mu\text{m}$ 내지 $6 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 단결정 이면서 이러한 입경 범위를 가지는 경우 뛰어난 용량 특성과 수명 특성을 구현할 수 있다.

[144] 상기 양극 활물질은 엑스선 회절 분석(XRD)에서 0.1 내지 0.2의 범위의

반치폭(full width at half maximum; FWHM)을 가질 수 있다. 또한 상기 양극 활물질에 대한 엑스선 회절 분석에서, (104) 면의 피크 강도에 대한 (003) 면에서의 피크 강도의 비율, 즉 $I(003)/I(104)$ 은 1 내지 1.5의 값을 가질 수 있으며, 예를 들어 $1 < I(003)/I(104) < 1.5$ 일 수 있다. 상기 양극 활물질이 이러한 결정 구조를 가지는 경우 뛰어난 용량 특성 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[145] 또한 상기 양극 활물질의 잔류 리튬은 3000 ppm 이하일 수 있고, 예를 들어 2000 ppm 이하일 수 있다. 고니켈계 양극 활물질 제조 시 과량의 리튬을 사용할 수 있고 이에 따라 최종 양극 활물질에 과다한 잔류 리튬이 존재하여 전지 성능이 저하될 수 있다. 반면 일 구현예에 따른 양극 활물질은 잔류 리튬이 3000 ppm 이하로, 우수한 전지 성능을 유지할 수 있다.

[146] **양극**

[147] 리튬 이차 전지용 양극은 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

[148] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[149] 상기 양극 활물질층에서 바인더의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 대략 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[150] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[151] 상기 양극 활물질층에서 도전제의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[152] 상기 집전체로는 알루미늄 박을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[153] **음극**

[154] 리튬 이차 전지용 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는

도전체를 더 포함할 수 있다.

- [155] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [156] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [157] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [158] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [159] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 푸란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 결정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 20 μm 일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 바람직하게 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:66

중량비일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x 에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다. 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경(D50)은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.

[160] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질을 혼합 사용시, 그 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.

[161] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[162] 일 구현예에서 상기 음극 활물질층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전제를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전제를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.

[163] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[164] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[165] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜올로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[166] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[167] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도

사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- [168] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [169] **리튬 이차 전지**
- [170] 다른 일 구현예는, 양극, 음극, 상기 양극과 상기 양극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 여기서 전술한 전극은 양극 및/또는 음극일 수 있다.
- [171] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [172] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [173] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 C2 내지 C20 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수

있다.

[174] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

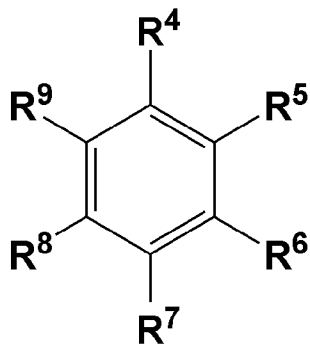
[175] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 경우 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[176] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[177] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 I의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[178] [화학식 I]

[179]



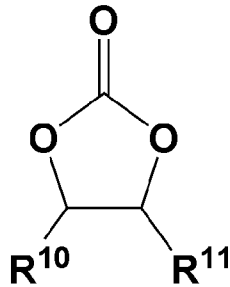
[180] 상기 화학식 I에서, R⁴ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합에서 선택되는 것이다.

[181] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합에서 선택되는 것이다.

[182] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 II의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[183] [화학식 II]

[184]



[185] 상기 화학식 II에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 선택되며, 상기 R¹⁰ 및 R¹¹ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기에서 선택되나, 단 R¹⁰ 및 R¹¹ 모두 수소는 아니다.

[186] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[187] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[188] 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, Li(FSO₂)₂N(리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide): LiFSI), LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiPO₂F₂, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로비스옥살레이토 포스페이트(lithium difluoro(bisoxalato) phosphate), LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate): LiBOB), 및 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다.

[189] 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[190] 세퍼레이터(113)는 분리막으로도 불리며, 양극(114)과 음극(112)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 이온 전지에서 통상적으로

사용되는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[191] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[192] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고용량을 구현하고, 고온에서 저장 안정성, 수명 특성 및 고율 특성 등이 우수하여 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있고, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[193] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[194] 실시예 1

[195] 양극 활물질의 제조

[196] 평균입경(D50)이 3.5 μm 인 전구체 $\text{Ni}_{0.946}\text{Co}_{0.039}\text{Al}_{0.015}(\text{OH})_2$ 를 500 °C에서 0.5시간 산화 열처리한다. 산화 열처리된 물질에, Ni 및 Co의 총량에 대해 함수 수산화리튬(hydrous LiOH) 112 몰%, 플릭스 에이전트 Li_2SO_4 1.0 몰%, 소수성 실리카(hydrophobic SiO_2) 0.5 몰%, 및 Li_3PO_4 0.5 몰%를 각각 첨가하고, 믹서로 혼합한다. 혼합된 물질을 O_2 분위기 800°C에서 15시간 동안 1차 소성을 실시한다. 이후, 미분 제거를 위해 수득한 활물질을 3bar의 압력으로 제트밀(Jet mill)로 분쇄한다.

[197] 분쇄한 활물질에 코발트를 코팅하고 잔류 리튬을 제거하기 위해 수세정을 실시한다. 증류수에 활물질 파우더를 투입하고 혼합하면서 세정하고, 활물질의 Ni 및 Co의 총량에 대해 3 몰%에 해당하는 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 일정 속도로 투입하고, pH조절제로 암모늄 하이드록사이드(NH_4OH) 및 소듐 하이드록사이드(NaOH)를 천천히 투입하여 코발트 코팅을 진행한다. 이후, 수득물을 150°C에서 12시간 동안 건조하고 45 μm 체로 거르는 작업을 하고 O_2 분위기 700°C에서 15시간 동안 2차 소성을 실시한다.

2차 소성이 끝난 활물질을 45 μm 체로 거르는 작업을 한다. 최종 활물질에 대한 주사전자현미경 사진을 도 2에 나타내었다.

[198] 양극의 제조

[199] 수득한 양극 활물질 97.7 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 1.3 중량% 및 카본나노튜브(CNT) 도전제 1중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 알루미늄 집전체에 상기 양극 활물질 슬러리를 도포하고 건조한 후, 압연하여 양극을 준비한다.

[200] 리튬 이차 전지의 제조

[201] 준비한 양극과 리튬 금속 대극을 사용하고, 그 사이에 폴리에틸렌 폴리프로필렌 다층 구조의 세퍼레이터를 개재하고, 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC)를 20:40:40 부피비로 혼합한 용매에 1.15 M의 LiPF_6 리튬염을 첨가한 전해액을 주입하여 코인 하프셀을 제조한다.

[202] 실시예 2

[203] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, Li_3PO_4 0.5 몰%를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[204] 실시예 3

[205] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 플릭스 에이전트로 Li_2SO_4 대신 Na_2SO_4 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[206] 실시예 4

[207] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 소수성 실리카 대신 친수성 실리카(hydrophilic SiO_2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[208] 실시예 5

[209] 상기 실시예 2의 양극 활물질의 제조에서, 소수성 실리카 대신 친수성 실리카를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[210] 실시예 6

[211] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 1차 소성을 825°C에서 25시간 동안 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[212] 실시예 7

[213] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 1차 소성을 850°C에서 25시간 동안 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다.

[214] 비교예 1

- [215] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 플릭스 에이전트, 소수성 실리카, 및 Li_3PO_4 를 사용하지 않고, 함수 수산화리튬 112 몰% 만을 첨가하여 1차 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질, 양극 및 전지를 제조한다.
- [216] **비교예 2**
- [217] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 소수성 실리카 및 Li_3PO_4 를 사용하지 않고, 함수 수산화리튬 112 몰% 및 플릭스 에이전트 Li_2SO_4 1 몰%만을 첨가하여 1차 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질, 양극 및 전지를 제조한다.
- [218] **비교예 3**
- [219] 상기 실시예 1의 양극 활물질의 제조에서, 플릭스 에이전트 및 Li_3PO_4 를 사용하지 않고, 함수 수산화리튬 112 몰%, 및 친수성 실리카 0.5 몰%만을 첨가하여 1차 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질, 양극 및 전지를 제조한다.
- [220] **평가예 1: 원소 분석(STEM-EDS)**
- [221] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 양극 활물질에 대해 주사 투과형 전자현미경(STEM)으로 촬영하여 에너지 분산형 엑스선 분광분석(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)을 실시하여 활물질 표면의 원소를 분석한다. 실시예 1의 결과를 도 3에 나타내고 실시예 2의 결과를 도 4에 나타내었다.
- [222] 도 3을 참고하면, 코발트가 단결정의 표면에 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있고, 실리콘은 단결정의 표면 및 표면 근처에까지 관찰되며, 황은 단결정의 표면 전체에 분포하고 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [223] 도 4를 참고하면, 실리콘 성분은 단결정의 입자 표면과 표면 근처뿐만 아니라 내부 크랙 영역에서도 관찰되는 것을 확인할 수 있다.
- [224] **평가예 2: 계면 저항 평가**
- [225] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2에서 제작된 리튬 이차전지에 대해 전기화학 임피던스 분석기(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 전극 계면에 형성되는 저항의 정도를 측정하였다. 진폭은 $\pm 10\text{mV}$ 이고, 주파수 범위는 10mHz 내지 1MHz 였다. 저항 측정은 0.1C rate의 정전류로 Li 음극 기준 최대 전압 4.25 V까지 충전한 후, 4.25V 정전압을 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하고, 1시간의 정지 시간을 두었다. 이후 평형 전압(Equilibrium voltage) 상태에서 임피던스 분석기를 사용하여 2-프로브(probe)법에 따라 저항을 측정하였다.
- [226] 도 5는 실시예 1과 비교예 1의 초기 충전시의 측정된 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이고, 도 6은 실시예 1과 비교예 1의 25 사이클 이후 측정된 나이퀴스트 플롯이며, 도 7은 실시예 2와 비교예 1의 25 사이클 이후의 측정된 나이퀴스트 플롯이다. 도 5 내지 도 7을 참고하면, 실시예 1과 실시예 2는 비교예 1에 비하여 계면 저항이 낮아졌다는 것을 확인할 수 있다.

- [227] 도 8은 실시예 1, 비교예 1 및 플럭스 에이전트로 나트륨 설페이트를 사용한 실시예 3의 25 사이클 후의 나이퀴스트 플롯이다. 도 8을 참고하면 실시예 1 및 실시예 3 모두 비교예 1에 비하여 계면 저항이 낮아졌다는 것을 확인할 수 있다.
- [228] 낮은 계면저항(R_{ct} , charge-transfer resistance)은 충방전 시 리튬 이온의 삽입/탈입 반응을 용이하게 하고, 충방전 효율(coulombic efficiency)을 일정하게 유지시켜 전지의 수명 특성을 크게 향상시킨다.
- [229] **평가예 3: 리튬 이온 확산도 평가**
- [230] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 전지에 대하여, 상온(25°C)에서 0.1C의 정전류/정전압 패턴으로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 정전압 상태에서 0.05C 전류 컷오프(cut-off)를 실시하고, 이후 10분 휴지기간을 둔 후 방전 중지 전압 3.0V까지 0.1C로 정전류 방전하여 초기 충방전 용량을 확인한다. 계속해서 25°C에서 0.1C의 정전류로 20분간 충전하고 1시간 휴지기간을 두어 셀을 평형전압상태로 안정화시키고, 다시 20분간 충전을 반복하여 상한 전압 4.3V까지 충전한 후 방전 중지 전압 3.0V까지 0.1C의 정전류로 상기와 동일한 패턴으로 20분간 방전하는 정전류식 간헐적 적정 테크닉 방법(galvanostatic intermittent titration technique method; GITT method)을 사용하여 단결정 양극 활물질의 리튬 이온의 확산도(Li⁺ diffusivity)를 평가한다.
- [231] 도 9는 비교예 1과 비교예 2에서 제조한 전지에 대해 25°C 초기 충전시에 측정된 리튬 이온 확산도 그래프이고, 도 10은 비교예 1과 비교예 2의 전지에 대해 25°C 초기 방전시에 측정된 리튬 이온 확산도 그래프이다. 도 11은 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 전지에 대해 25°C 초기 충전시에 측정된 리튬 이온 확산도 그래프이고, 도 12는 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2의 전지에 대해 25°C 초기 방전시에 측정된 리튬 이온 확산도 그래프이다.
- [232] 도 9 내지 도 12를 참고하면, 실시예 1과 실시예 2는 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 리튬 이온 확산도가 개선되었고, 실시예 1과 실시예 2는 비교예 1에 비하여 약 1.5배 이상의 높은 리튬 이온 확산도를 나타내었다. 이러한 높은 리튬 이온 전도 특성은 활물질 구조의 안정성을 나타내는 지표라고 할 수 있다.
- [233] **평가예 4: DC-IR 평가**
- [234] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전지에 대해 상온(25°C)에서 0.1C의 정전류/정전압 패턴으로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 정전압 상태에서 0.05C 전류 컷오프를 실시하고, 이후 10분 휴지기간을 둔 후 방전 중지 전압 3.0V까지 0.1C로 정전류 방전하여 초기 충방전을 실시한다. 상온평가의 경우, 계속하여 1C로 50회 충방전을 실시하고, 고온(45°C)평가의 경우, 가속평가를 위해 상한 전압 4.30V까지 충전하여 평가한 것을 제외하고, 상기와 동일한 메소드(method)로 충방전을 실시한다.
- [235] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전지에 대해 상온 및 고온에서의 50 사이클 전/후의 저항(DC-IR)을 측정한다. 도 13은 25°C에서 50 사이클 전/후의 DC-IR 그래프이고, 도 14는 45°C에서 50 사이클 전/후의 DC-IR 그래프이다. 도 13은

참고하면, 사이클 후의 그래프에서 비교예 1과 비교예 2의 경우 실시예 1에 비하여 셀 편차가 크게 발생한다는 것을 알 수 있다. 도 14를 참고하면, 사이클 후의 그래프에서 비교예 1과 비교예 2의 경우 실시예 1에 비하여 셀 편차가 크게 발생하고, 실시예 1의 전지가 고온에서 가장 낮은 DC저항 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[236] 실시예에 따른 단결정 활물질은 리튬 설페이트 플릭스 에이전트의 표면 화학 흡착(surface chemisorption)에 의해 실리콘계 보호막이 안정적으로 형성되었고, 이러한 구조는 전지의 충방전에 의해 발생하는 전극-전해질 표면(CEI, Cathode electrolyte layer)의 비가역 특성을 제어하고, DC 저항을 낮추며, 이에 따라 전지의 출력 특성인 고온 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[237] **평가예 5: 전지 수명 특성 평가**

[238] 실시예 1, 실시예 6, 실시예 7 및 비교예 1의 전지에 대해 25°C에서 0.1C의 정전류/정전압 패턴으로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 정전압 상태에서 0.05C 전류 컷오프를 실시하고, 이후 10분 휴지기간을 둔 후 방전 중지 전압 3.0V까지 0.1C로 방전하여 초기 충방전을 실시하여 초기 방전 용량을 측정하고, 계속하여 1C로 50회 충방전을 반복하여 50회에서의 방전 용량을 측정하고, 초기 방전 용량 대비 50회 방전 용량의 비율(%)을 용량 유지율, 즉 수명 특성으로 나타낸다. 실시예 1과 비교예 2의 50회 용량 유지율을 표 1에 나타내었고, 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 7의 수명 특성을 도 15에 나타내었다.

[239] [Table 1]

	50회 용량 유지율(%)
비교예 1	81.5
실시예 1	87.4

[240] 표 1과 도 15를 참고하면, 비교예 1에 비하여 실시예 1, 실시예 6, 및 실시예 7의 수명 특성이 현저히 개선되었고, 실시예 6의 용량 유지율은 92.7%, 실시예 7의 용량 유지율은 96.7%로 매우 향상되었음을 확인할 수 있다.

[241] **평가예 6: XPS 평가**

[242] 엑스선 광전자 분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)을 통해 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 양극 활물질을 분석한다.

[243] 도 16은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질 표면에서의 Ni2p 피크와 S2p 피크를 나타낸 그래프이다. 도 16을 참고하면, Ni2p 피크와 관련하여, 보라색으로 표시한 Ni2p_{1/2} 피크와 빨간색으로 표시한 Ni2p_{3/2} 피크 모두, 비교예 1과 2에 비하여 실시예 1 및 2의 피크가 감소한 것을 확인할 수 있다. Ni2p 피크의 감소는 Li-Si을 메인으로 하는 보호막이 표면에 형성되었음을 알 수 있는 증거로, 플릭스 에이전트 단독으로 사용한 비교예 2에 비하여 플릭스 에이전트 및 실리카를 적용한 실시예 1 및 2에서 시너지 효과가 발휘된다는 것을

알 수 있다. 또한 S2p 피크와 관련하여, 실시예 1과 2에서만 S2p 피크가 형성된 것을 확인할 수 있다. S2p 피크의 형성은 리튬 설페이트 플릭스 에이전트를 시드(seed)로 하여 Li-Si계 보호막이 잘 형성되었음을 나타내는 증거라고 할 수 있다.

[244] 도 17 및 도 18는 각각 실시예 1과 실시예 2의 양극 활물질의 깊이에 따른 프로파일을 나타낸 XPS 분석 그래프이다. 도 17 및 도 18를 참고하면, S2p 피크와 관련하여, 하늘색 그래프, 즉 표면 (0초 에칭)에서만 S2p 피크가 형성되었는데, 이는 설페이트계 플릭스 에이전트 시드는 표면에만 존재한다는 것으로 이해할 수 있다. 또한 Si2p 피크와 관련하여, 하늘색과 주황색 그래프 즉 500 초 에칭(500 sec etching)후 표면 아래 깊이까지도 Si2p 피크가 형성되었는데, 이는 단결정 양극 활물질의 표면뿐만 아니라 표면 근처(near-surface)까지도 실리콘계 성분이 분포한다는 것을 의미한다.

[245] 참고로, 도 16 내지 도 18에서 가로축의 단위는 eV이고, 도 17 및 도 18에서 하늘색은 0초, 주황색은 500초, 노란색은 1500초, 연두색은 3000초 에칭한 후의 XPS 그래프이다.

[246] **평가예 7: 리튬 이온 확산도 및 초기 방전 용량**

[247] 친수성 실리카를 사용한 실시예 4 및 실시예 5에 대하여, 상기 평가예 3과 동일한 방법으로 리튬 이온 확산도 및 초기 방전 용량을 측정한다. 도 19는 비교예 1과 실시예 2 및 실시예 5의 초기 충전시의 리튬 이온 확산도를 나타낸 그래프이고, 도 20은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5의 초기 방전 용량을 나타낸 그래프이다. 도 19를 참고하면 실시예 5의 경우 실시예 2와 마찬가지로 리튬 이온 전도도가 향상되어 구조적 안정성이 확보되는 것으로 이해된다. 다만, 도 20을 참고하면 초기 방전 용량 면에서 친수성 실리카를 사용한 실시예 4에 비하여 소수성 실리카를 사용한 실시예 1이 더욱 우수하였다.

[248] **평가예 8: SEM 이미지 분석**

[249] 한편, 도 21 및 도 22에 각각 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 양극 활물질의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 실시예 1의 양극 활물질 주사전자현미경 사진인 도 2와 비교해 보면, 실시예 1의 경우 비교예 1과 비교예 2에 비하여 단결정 입자가 더욱 크게 성장하였다는 것을 확인할 수 있다.

[250] **평가예 9: 비교예 3 관련 자가 방전 평가**

[251] 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 제조한 전지에 대해, 25°C에서 0.1C의 정전류/정전압 패턴으로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 정전압 상태에서 0.05C 전류 컷오프(cut-off)를 실시하고, 3시간 동안 개방전압(OCV; Open Circuit Voltage) 거동을 모니터링함으로써, 자가 방전(Self discharge) 거동을 분석하였고 그 결과를 도 23에 나타내었다. 도 23을 참고하면, 실시예 2는 비교예 1뿐만 아니라 플릭스 에이전트 없이 실리카만 투입한 비교예 3에 비하여 자가 방전 특성이 더욱 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 설페이트계 플릭스 에이전트와 실리카를 동시에 사용함으로써, 단결정의 표면이 안정화되고

전해액과의 부반응이 제어되어 자가 방전 특성이 향상되는 것으로 이해된다.

[252] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

[253] [부호의 설명]

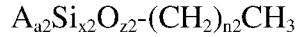
[254] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극

[255] 113: 분리막 114: 양극

[256] 120: 전지 용기 140: 봉입 부재

청구범위

- [청구항 1] 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정(single crystal), 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 코팅부는 하기 화학식 1로 표시되는 황 함유 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:
[화학식 1]
 $A_{a1}SO_{z1}$
상기 화학식 1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a1 \leq 2$, 및 $0 \leq z1 \leq 4$ 이고,
[화학식 2]
 $A_{a2}Si_{x2}O_{z2}$
상기 화학식 2에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a2 \leq 5$, $1 \leq x2 \leq 2$ 및 $0 \leq z2 \leq 4$ 이다.
- [청구항 3] 제2항에서,
상기 화학식 2로 표시되는 실리콘 함유 화합물은
상기 단결정 표면에 분포되어 있고,
또한 1 nm 내지 50 nm의 두께의 아일랜드 형태로 존재하거나,
및/또는 상기 단결정 내부의 크랙(crack) 부분에 존재하는 것인
리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에서,
상기 코팅부는 하기 화학식 3으로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:
[화학식 3]
 $A_{a3}Si_{x3}S_{y3}O_{z3}$
상기 화학식 3에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a3 \leq 5$, $0 < x3 \leq 2$, $0 < y3 \leq 5$ 및 $0 \leq z3 \leq 10$ 이다.
- [청구항 5] 제1항에서,
상기 코팅부는 하기 화학식 1-1로 표시되는 황 함유 화합물 및
하기 화학식 2-1로 표시되는 실리콘 함유 화합물 중 적어도 하나를
포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:
[화학식 1-1]
 $A_{a1}SO_{z1}-(CH_2)_{n1}CH_3$
상기 화학식 1-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a1 \leq 2$, $0 \leq z1 \leq 4$ 및 $0 \leq n1 \leq 5$ 이고,
[화학식 2-1]



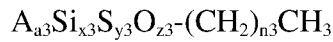
상기 화학식 2-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a2 \leq 2$, $1 \leq x2 \leq 2$, $0 \leq z2 \leq 4$ 및 $0 \leq n2 \leq 5$ 이다.

[청구항 6]

제1항에서,

상기 코팅부는 하기 화학식 3-1로 표시되는 황-실리콘 함유 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a3 \leq 5$, $0 < x3 \leq 2$, $0 < y3 \leq 5$, $0 \leq z3 \leq 10$ 및 $0 \leq n3 \leq 5$ 이다.

[청구항 7]

제1항에서,

상기 코팅부는 P, Co 및 Zr에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 8]

제1항에서,

상기 코팅부는 하기 화학식 4로 표시되는 인 함유 화합물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 4]



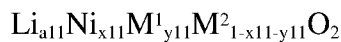
상기 화학식 4에서, A는 알칼리 금속이고, $0 \leq a4 \leq 3$ 및 $0 \leq z4 \leq 4$ 이다.

[청구항 9]

제1항에서,

상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 11로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 11]



상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.6 \leq x11 \leq 1$, $0 \leq y11 \leq 0.4$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.

[청구항 10]

니켈계 전이금속 수산화물, 니켈계 전이금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전구체; 리튬 원료; 알칼리 금속 설페이트를 포함하는 플럭스 에이전트(flux agent); 및 실리카를 혼합하여 1차 열처리하고,

리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 단결정, 및 그 표면에 위치하고 S 및 Si를 함유하는 코팅부를 포함하는 양극 활물질을 수득하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[청구항 11]

제10항에서,

전구체의 니켈을 포함한 전이금속 100몰에 대하여, 100 몰부 내지 130 몰부의 리튬 원료, 0.1 몰부 내지 10 몰부의 플럭스 에이전트,

- 및 0.05 몰부 내지 5 몰부의 실리카를 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 제10항에서,
상기 1차 열처리는 750°C 내지 900°C에서 진행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 13] 제10항에서,
상기 실리카는 소수성 실리카(hydrophobic SiO₂)인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 14] 제10항에서,
알칼리 금속 포스페이트를 더 혼합하여 1차 열처리를 하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 15] 제10항에서,
상기 양극 활물질의 제조 방법은 상기 1차 열처리 이후, 수득물을 세정하고 2차 열처리하는 것을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에서,
상기 2차 열처리는 600 °C 내지 780 °C에서 진행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 17] 제10항에서,
상기 양극 활물질의 제조 방법은 상기 1차 열처리 이후, 코발트 코팅 및/또는 지르코늄 코팅을 진행하고, 2차 열처리하는 것을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 18] 제10항에서,
상기 전구체에서 상기 니켈계 전이금속 산화물은 하기 화학식 21로 표시되고, 상기 니켈계 전이금속 수산화물은 하기 화학식 31로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법:
[화학식 21]
$$Ni_{x21}M^{21}_{y21}M^{22}_{1-x21-y21}O_2$$

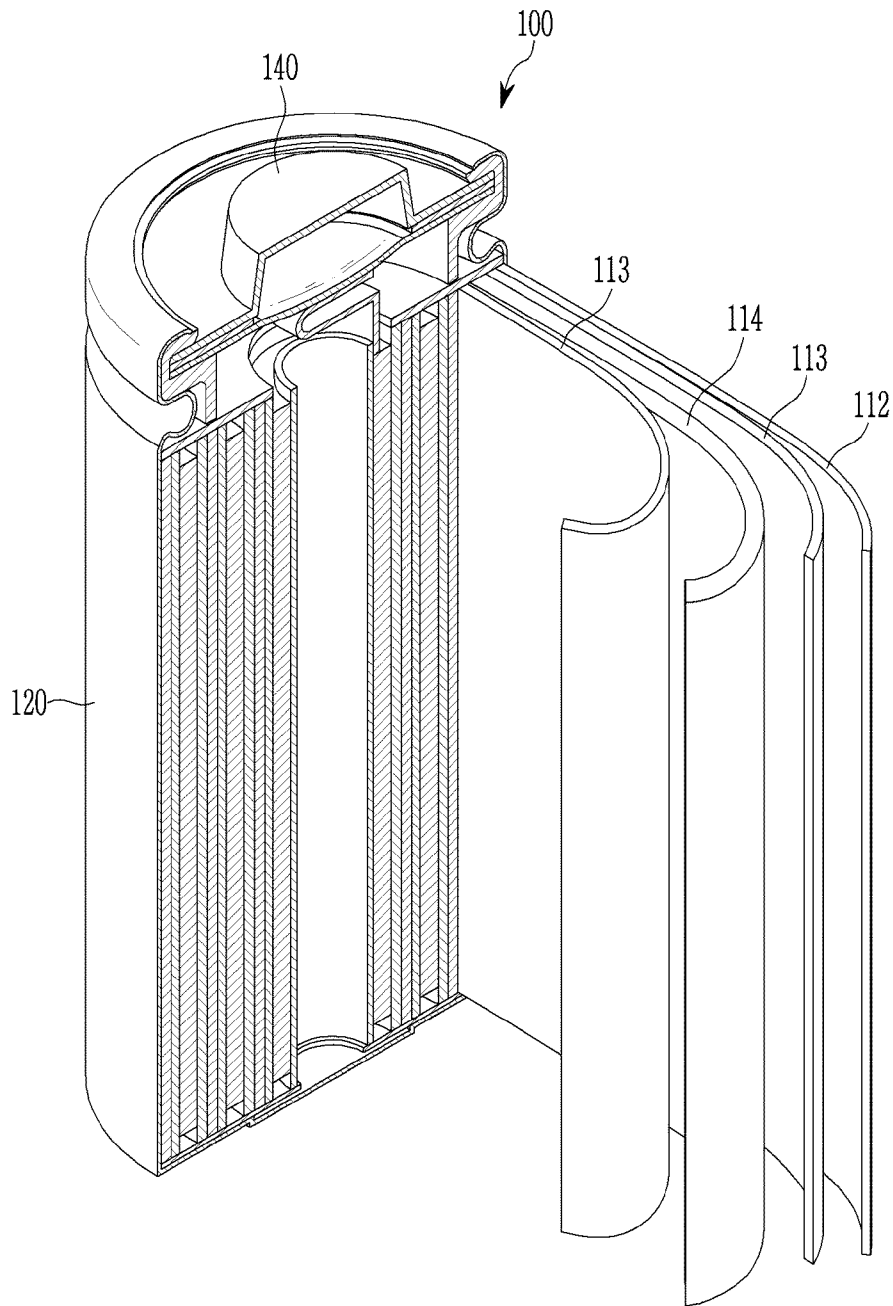
상기 화학식 21에서, $0.6 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.4$ 이고, M²¹ 및 M²²는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택되고,
[화학식 31]
$$Ni_{x31}M^{31}_{y31}M^{32}_{1-x31-y31}(OH)_2$$

상기 화학식 31에서, $0.6 \leq x_{31} \leq 1$, $0 \leq y_{31} \leq 0.4$ 이고, M³¹ 및 M³²는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합에서 선택된다.
- [청구항 19] 제1항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극,

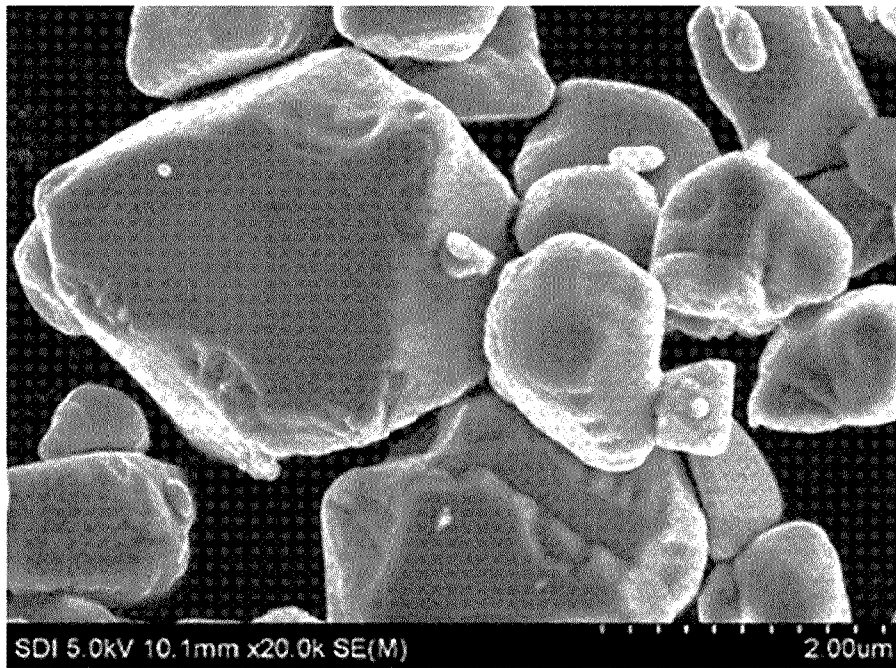
[청구항 20]

음극,
및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.
제10항의 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 양극,
음극,
및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

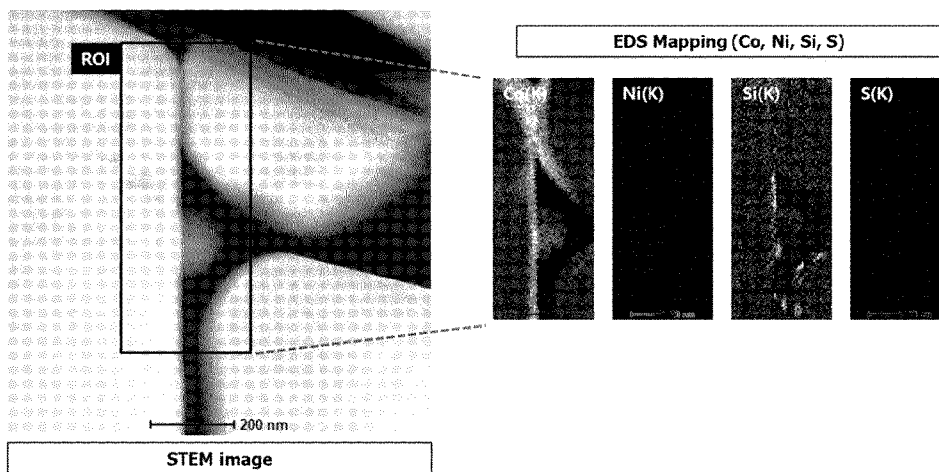
[Fig. 1]



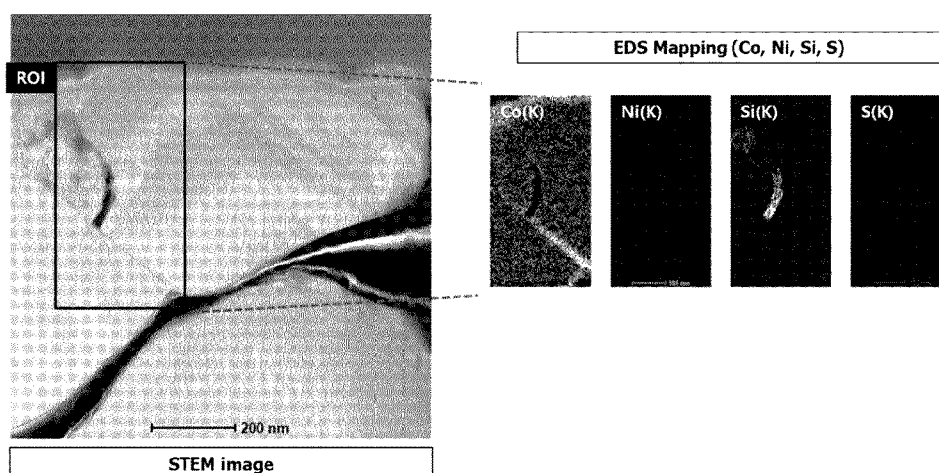
[Fig. 2]



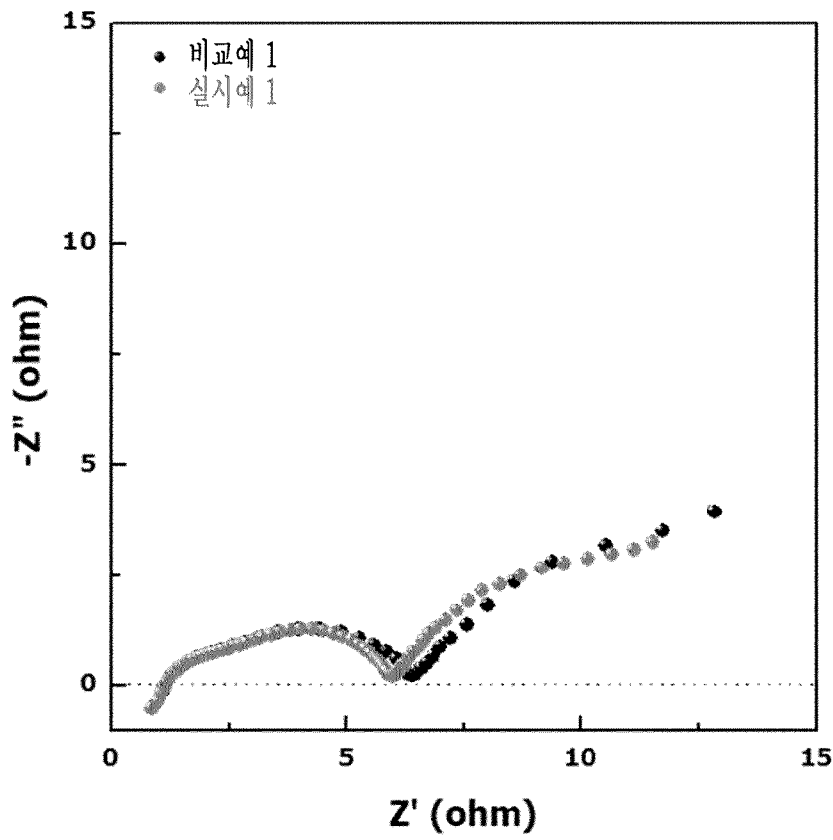
[Fig. 3]



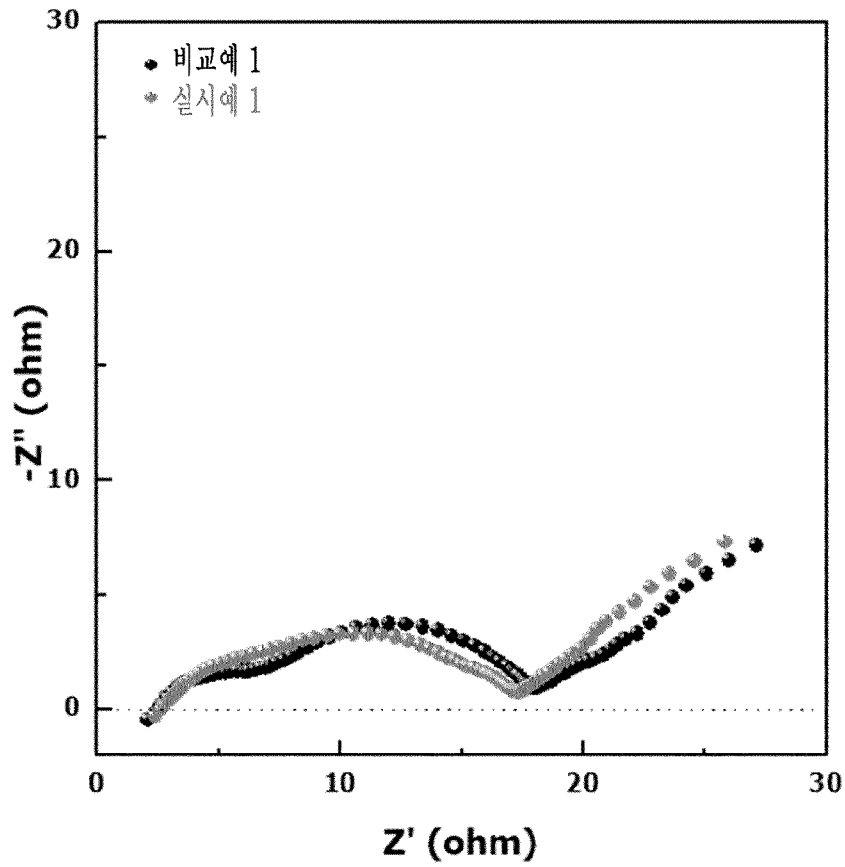
[Fig. 4]



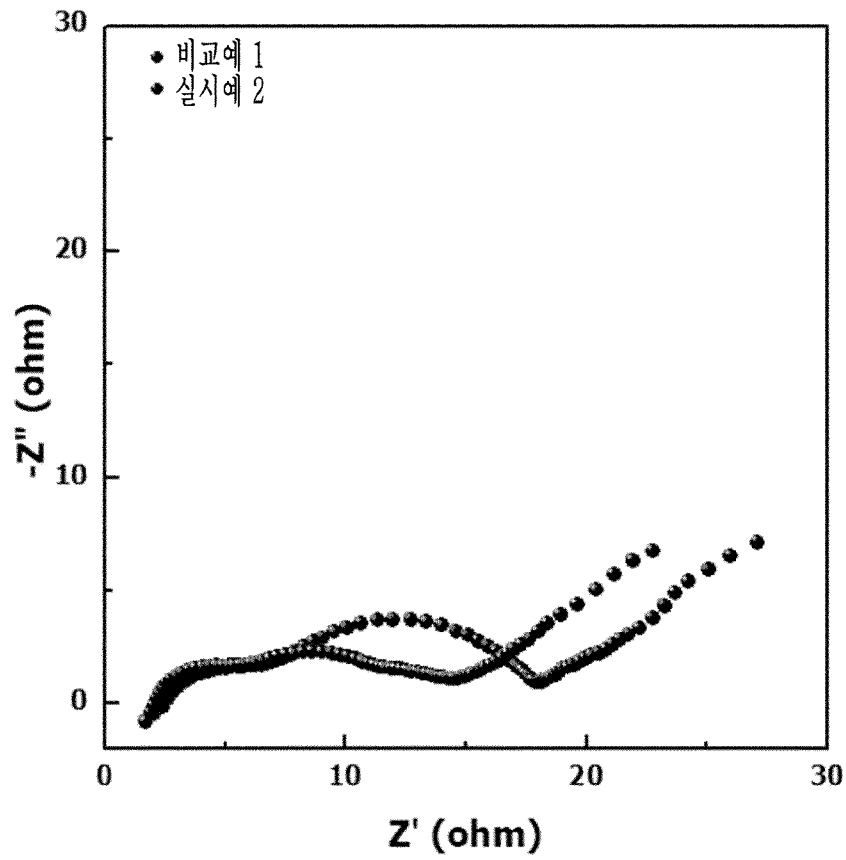
[Fig. 5]



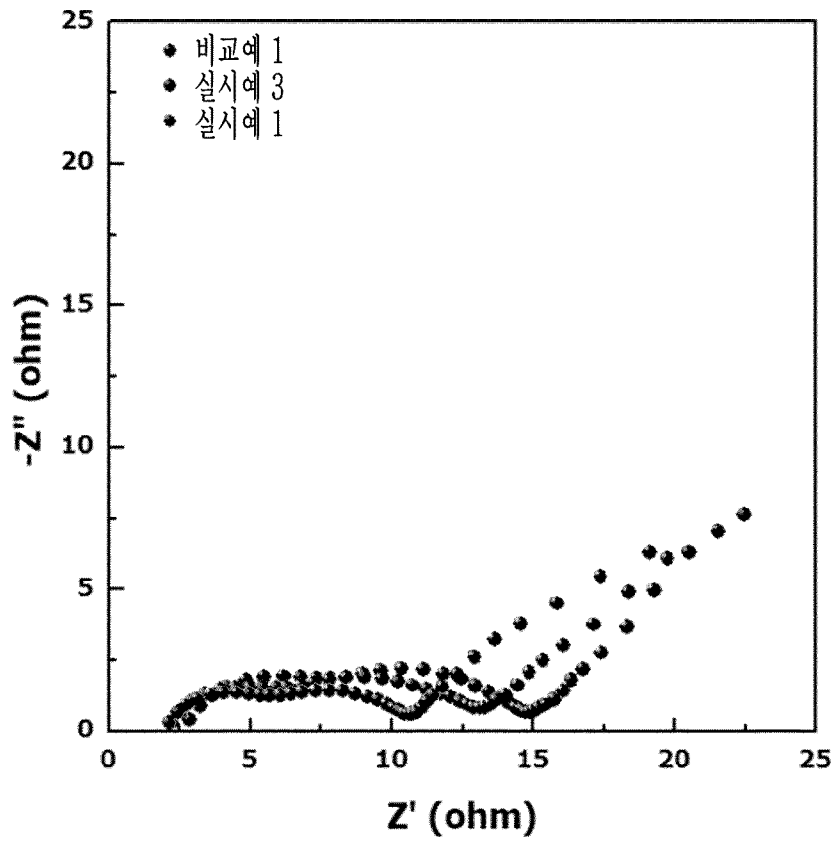
[Fig. 6]



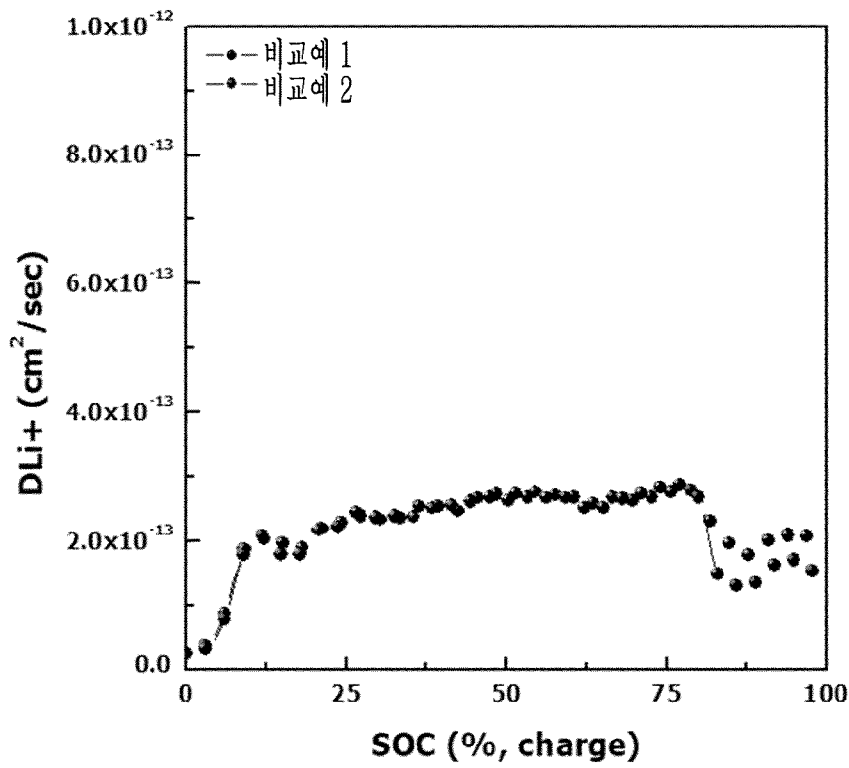
[Fig. 7]



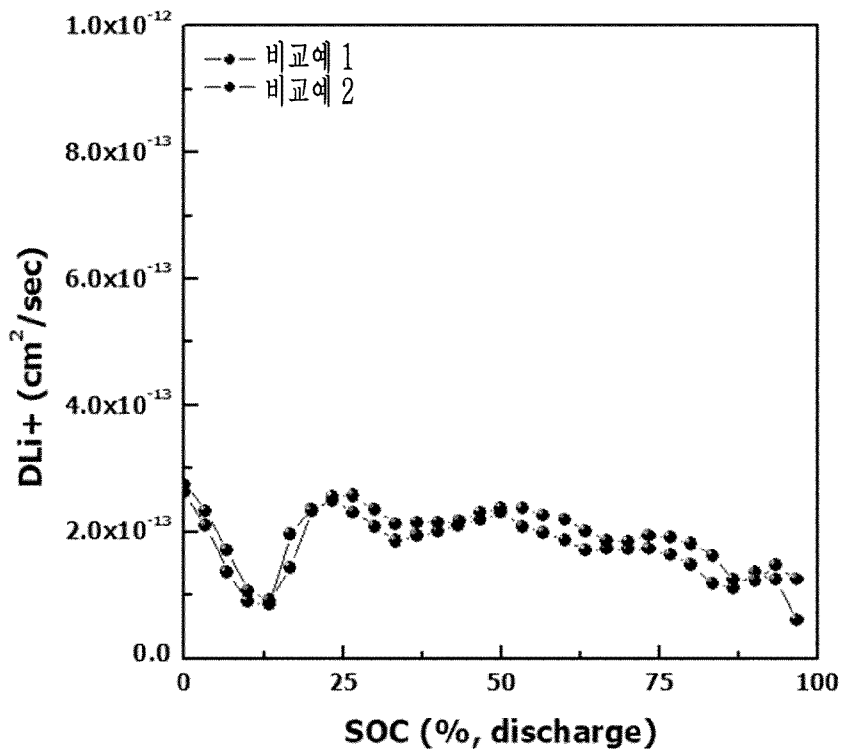
[Fig. 8]



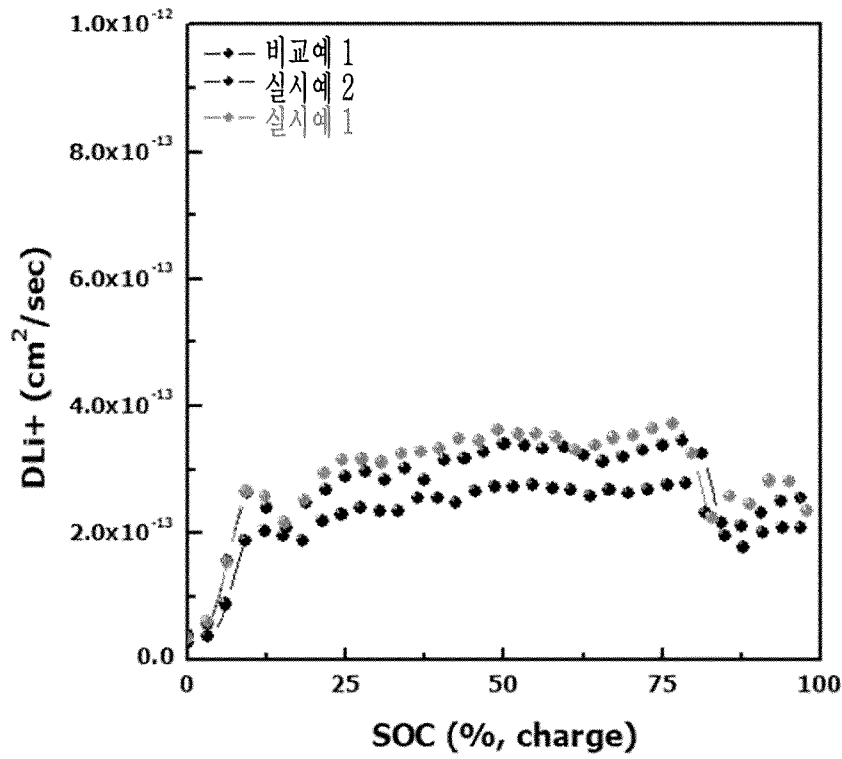
[Fig. 9]



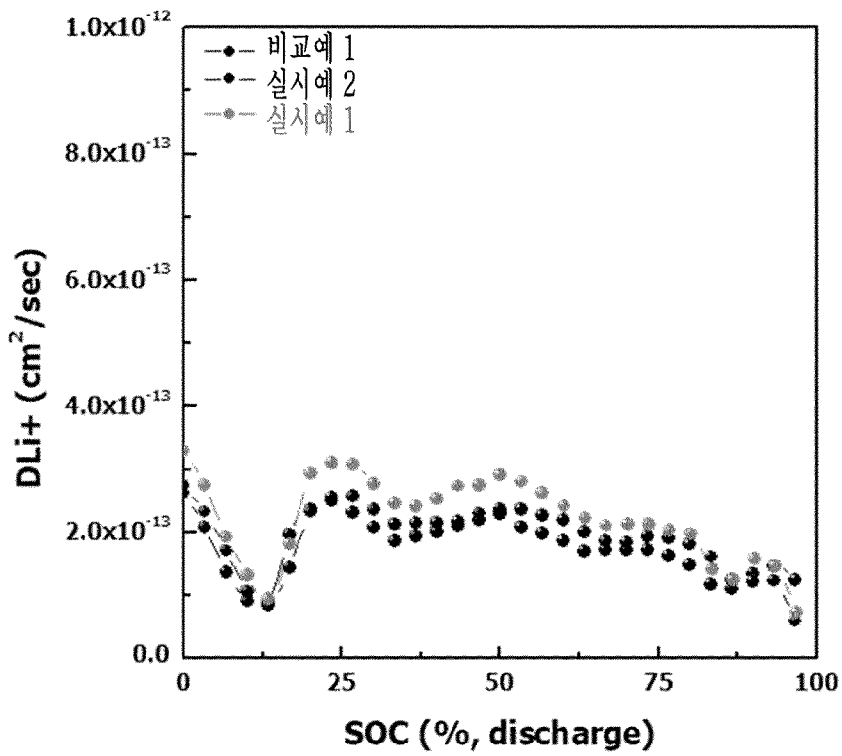
[Fig. 10]



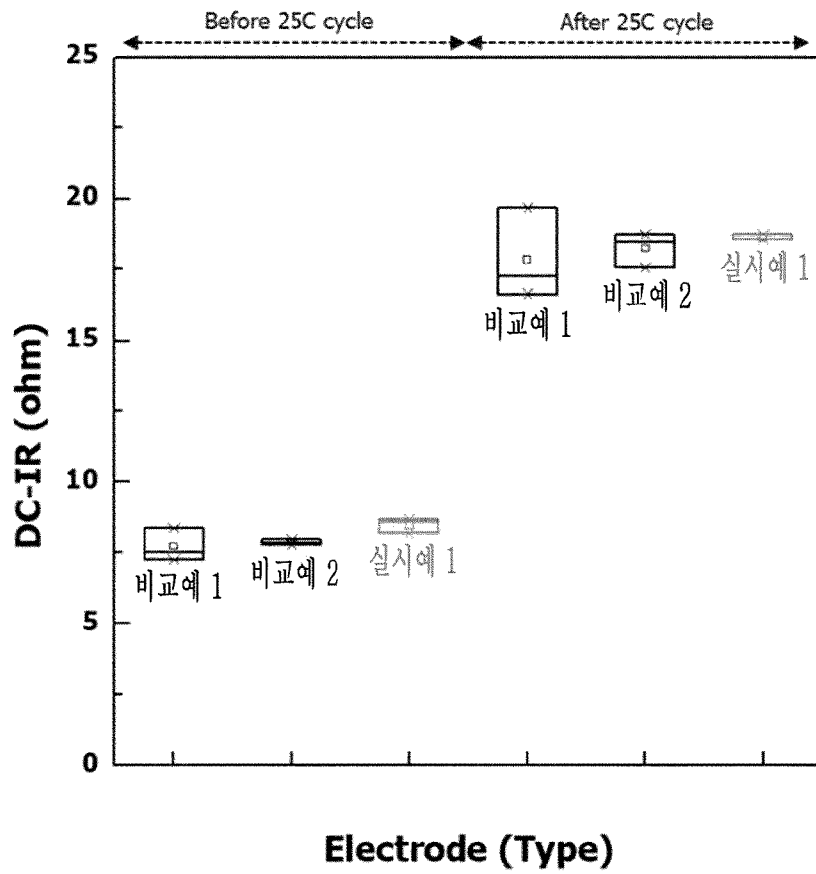
[Fig. 11]



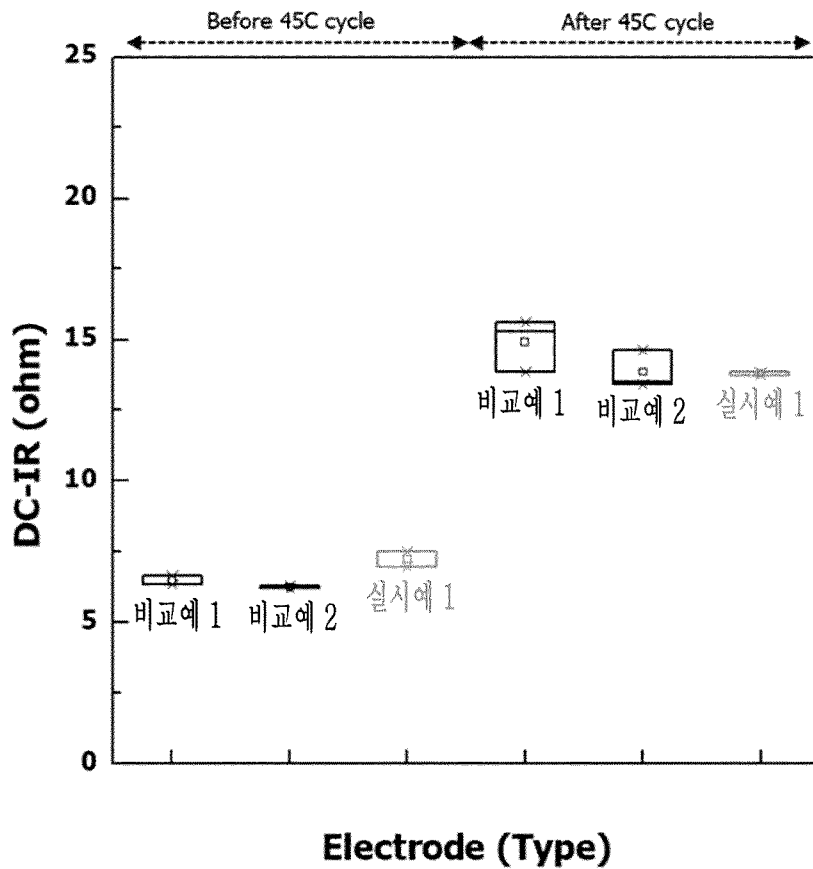
[Fig. 12]



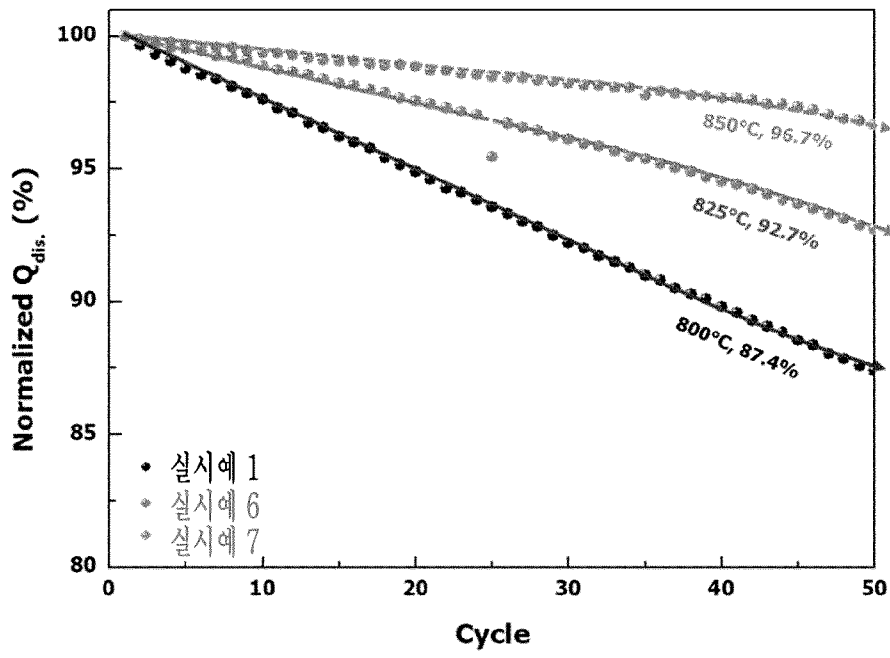
[Fig. 13]



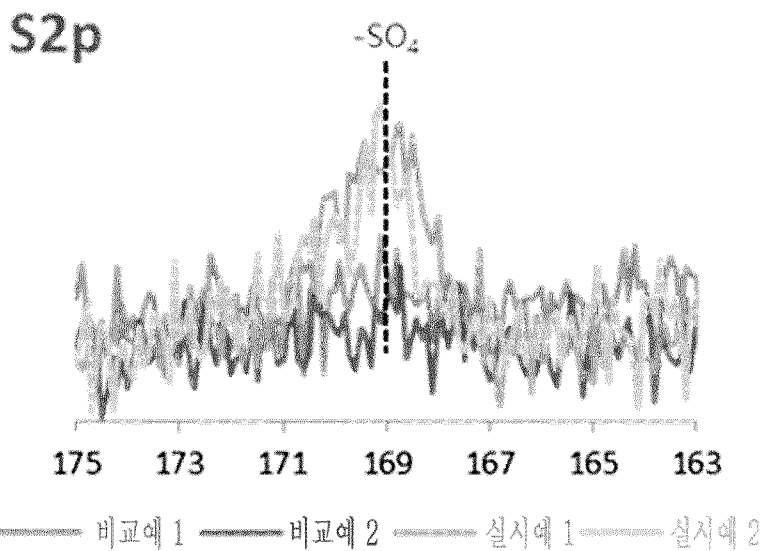
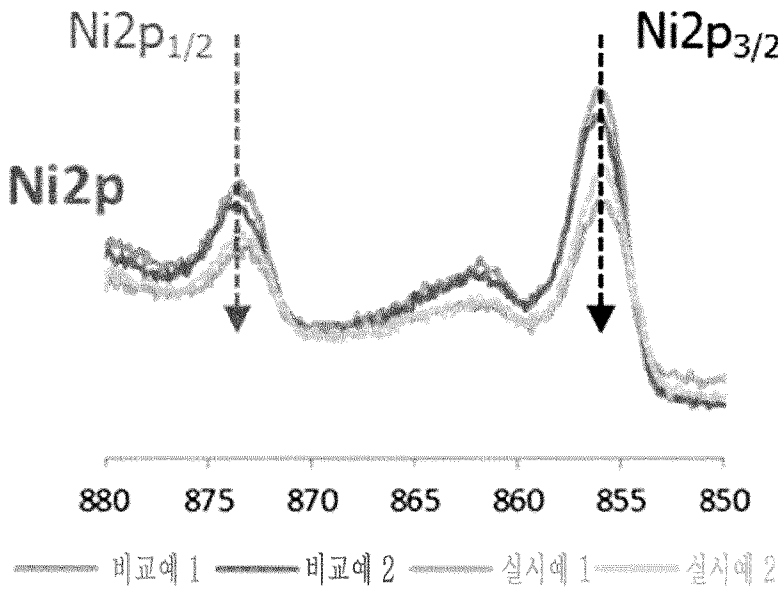
[Fig. 14]



[Fig. 15]

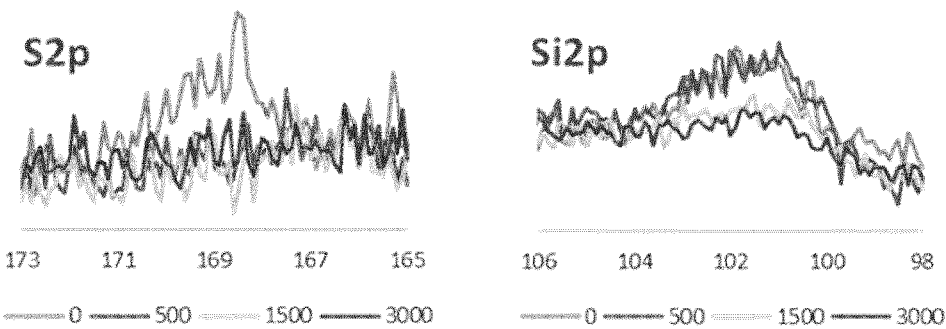


[Fig. 16]



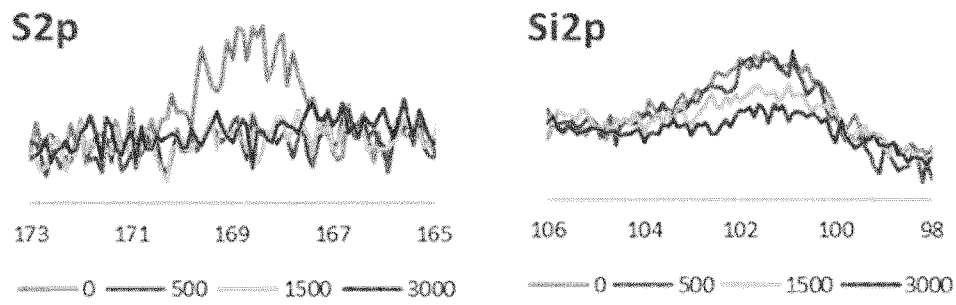
[Fig. 17]

Depth spectrum

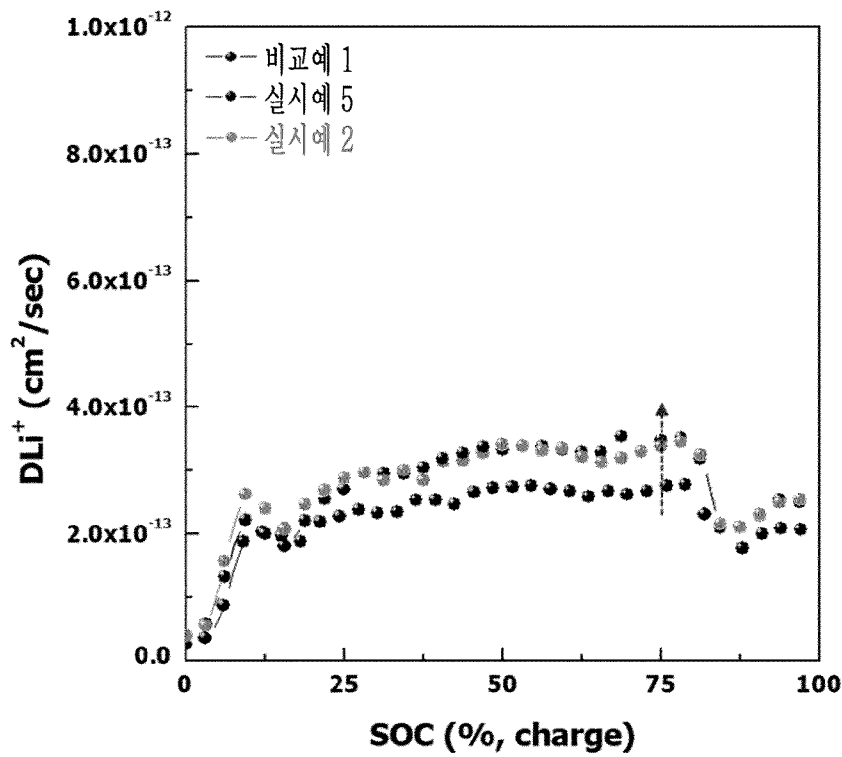


[Fig. 18]

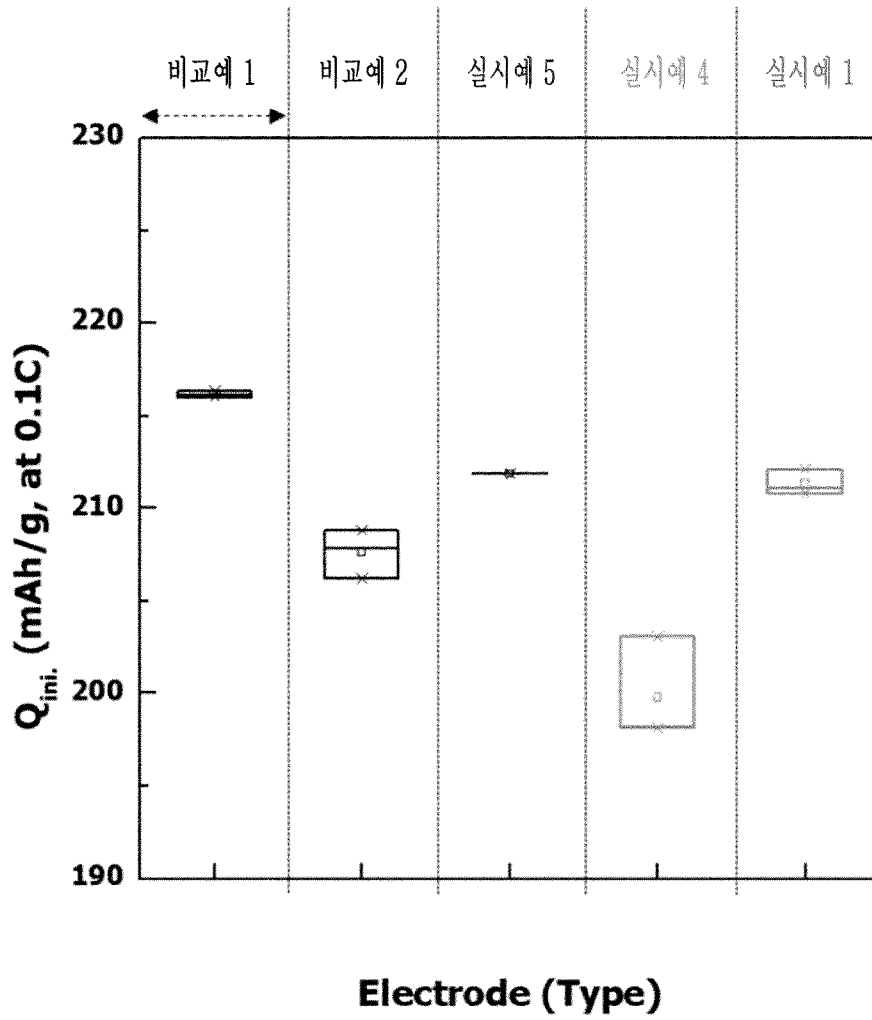
Depth spectrum



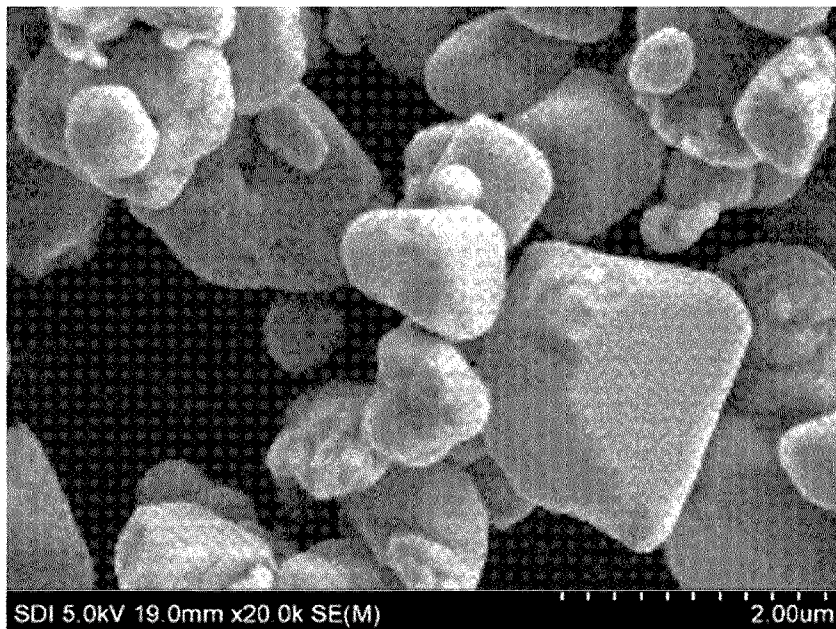
[Fig. 19]



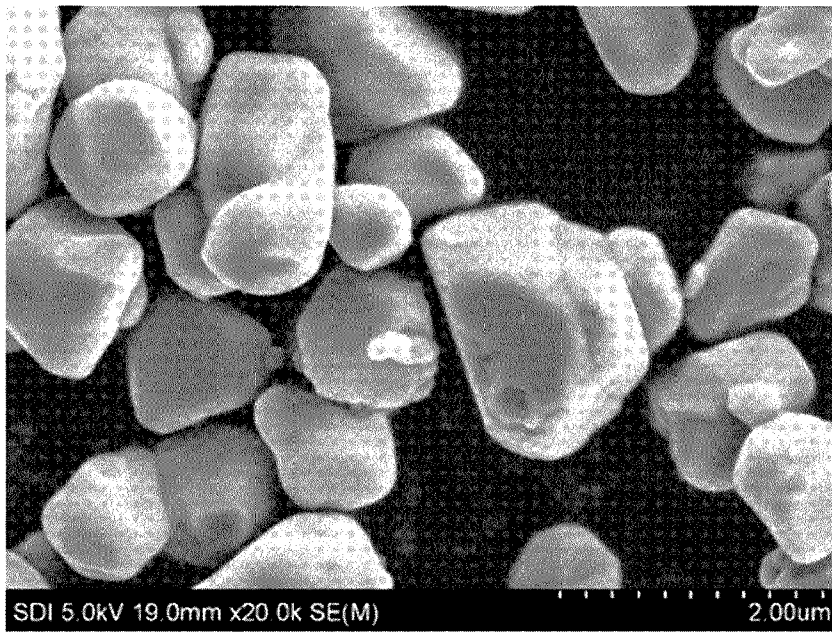
[Fig. 20]



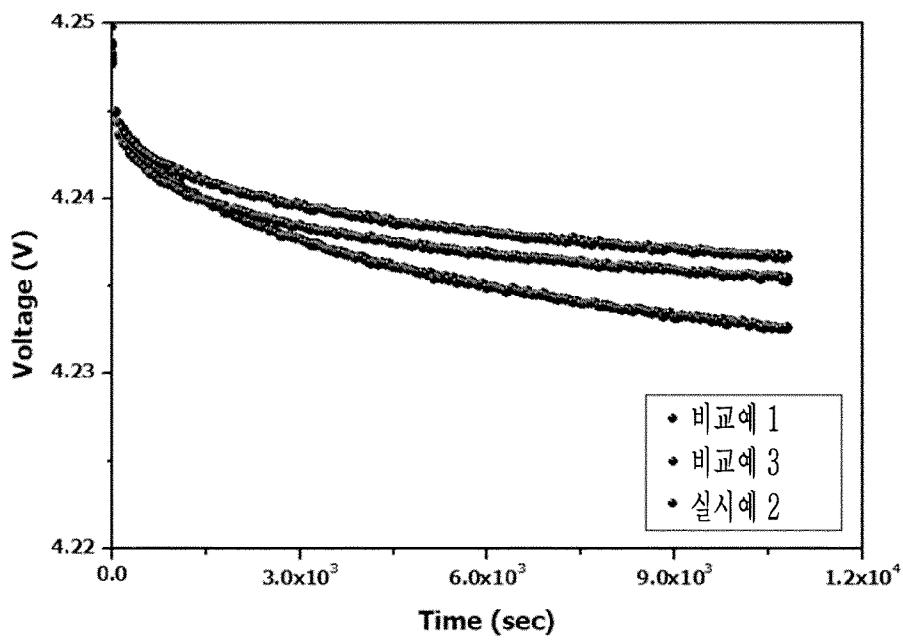
[Fig. 21]



[Fig. 22]



[Fig. 23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/007311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01B 13/00(2006.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(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 니켈계 복합 산화물(lithium nickel complex oxide), 단결정(single crystal), 코팅부(coating part), 황(sulfur), 실리콘(silicon), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(positive electrode active material)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0117199 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2019 (2019-10-16) See claims 1-14; and paragraphs [0046] and [0106].	1,9,19
Y		7-8
A		2-6,10-18,20
Y	KR 10-2144057 B1 (SMLAB CO., LTD.) 12 August 2020 (2020-08-12) See claims 1, 8-9 and 13.	7-8
X	KR 10-2019-0059241 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) See claims 2 and 15-16; and paragraph [0153].	1,19
X	KR 10-2009-0094856 A (SANTOKU CORPORATION) 08 September 2009 (2009-09-08) See claims 1, 8-9 and 11-12.	1,19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 March 2022		Date of mailing of the international search report 07 March 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/KR2021/007311

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-110792 A (SHINSHU UNIV.) 20 June 2016 (2016-06-20) See entire document.	1-20
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/007311

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0117199 A	16 October 2019	CN 111902978 A	06 November 2020
		EP 3761415 A1	06 January 2021
		US 2021-0020902 A1	21 January 2021
		WO 2019-194510 A1	10 October 2019
KR 10-2144057 B1	12 August 2020	WO 2021-132762 A1	01 July 2021
KR 10-2019-0059241 A	30 May 2019	CN 111164806 A	15 May 2020
		EP 3680968 A1	15 July 2020
		JP 2020-520539 A	09 July 2020
		JP 6929588 B2	01 September 2021
		US 2020-0295367 A1	17 September 2020
		WO 2019-103458 A1	31 May 2019
KR 10-2009-0094856 A	08 September 2009	AT 556447 T	15 May 2012
		CN 101584062 A	18 November 2009
		CN 101584062 B	25 November 2015
		EP 2110871 A1	21 October 2009
		EP 2110871 B1	02 May 2012
		JP 2010-078784 A1	30 April 2010
		JP 4287901 B2	01 July 2009
		KR 10-1447453 B1	06 October 2014
		US 2010-0019194 A1	28 January 2010
		US 8920687 B2	30 December 2014
		WO 2008-078784 A1	03 July 2008
JP 2016-110792 A	20 June 2016	JP 6462343 B2	30 January 2019

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 10/052(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01B 13/00(2006.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(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 니켈계 복합 산화물(lithium nickel complex oxide), 단결정(single crystal), 코팅부(coating part), 황(sulfur), 실리콘(silicon), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(positive electrode active material)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0117199 A (주식회사 엘지화학) 2019.10.16 청구항 1-14; 단락 [0046], [0106]	1,9,19
Y		7-8
A		2-6,10-18,20
Y	KR 10-2144057 B1 (주식회사 에스엠랩) 2020.08.12 청구항 1, 8-9, 13	7-8
X	KR 10-2019-0059241 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.30 청구항 2, 15-16; 단락 [0153]	1,19
X	KR 10-2009-0094856 A (가부시키가이샤 산도쿠) 2009.09.08 청구항 1, 8-9, 11-12	1,19
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년03월07일(07.03.2022)	2022년03월07일(07.03.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2016-110792 A (SHINSHU UNIV.) 2016.06.20 전문	1-20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0117199 A	2019/10/16	CN 111902978 A	2020/11/06
		EP 3761415 A1	2021/01/06
		US 2021-0020902 A1	2021/01/21
		WO 2019-194510 A1	2019/10/10
KR 10-2144057 B1	2020/08/12	WO 2021-132762 A1	2021/07/01
KR 10-2019-0059241 A	2019/05/30	CN 111164806 A	2020/05/15
		EP 3680968 A1	2020/07/15
		JP 2020-520539 A	2020/07/09
		JP 6929588 B2	2021/09/01
		US 2020-0295367 A1	2020/09/17
		WO 2019-103458 A1	2019/05/31
KR 10-2009-0094856 A	2009/09/08	AT 556447 T	2012/05/15
		CN 101584062 A	2009/11/18
		CN 101584062 B	2015/11/25
		EP 2110871 A1	2009/10/21
		EP 2110871 B1	2012/05/02
		JP 2010-078784 A1	2010/04/30
		JP 4287901 B2	2009/07/01
		KR 10-1447453 B1	2014/10/06
		US 2010-0019194 A1	2010/01/28
		US 8920687 B2	2014/12/30
		WO 2008-078784 A1	2008/07/03
JP 2016-110792 A	2016/06/20	JP 6462343 B2	2019/01/30