

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 22일 (22.05.2020)



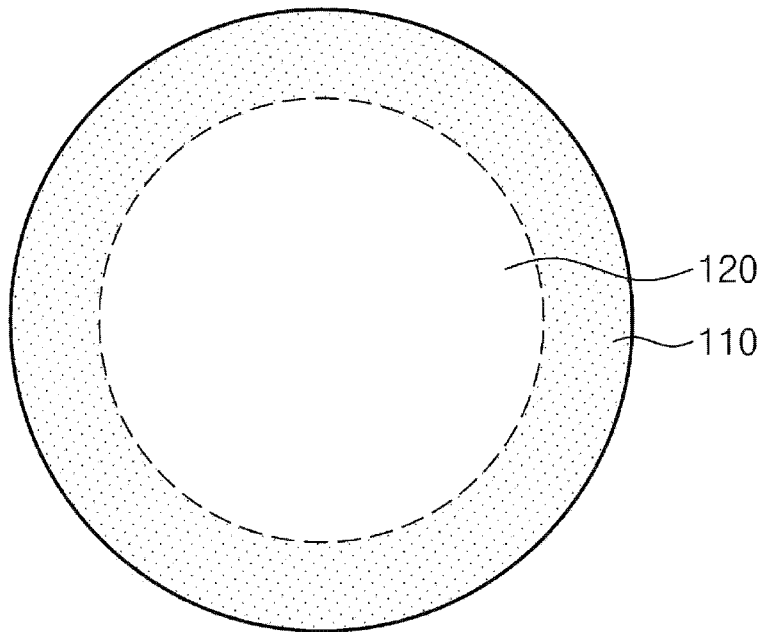
(10) 국제공개번호
WO 2020/101331 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/325* (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015383
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 13일 (13.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0138587 2018년 11월 13일 (13.11.2018)KR
10-2019-0144342 2019년 11월 12일 (12.11.2019)KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (**IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)**) [KR/KR]; 04763 서울특별시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 선양국 (**SUN, Yang-Kook**); 06288 서울특별시 강남구 삼성로 150 111-801, Seoul (KR). 박건태 (**PARK, Geon-Tae**); 01006 서울특별시 강북구 삼양로149길 33 106-407, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 최훈식 (**CHOI, Hoon Sik**); 08502 서울특별시 금천구 가산디지털1로 212 1410호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지

100



(57) Abstract: Provided is a cathode active material for a lithium secondary battery, the cathode active material comprising secondary particles composed of a plurality of groups of primary particles, wherein the primary particles are provided on the surface part of the secondary particles, comprise first primary particles having a spinel structure at the ends thereof, and are composed of lithium (Ni), nickel (Ni), manganese (Mn), and tungsten (W) which is a doping element.

(57) 요약서: 복수개의 일차입자의 집단으로 이루어진 이차입자를 포함하는 양극활물질에서, 상기 일차입자는 상기 이차입자의 표면에 구비되고, 말단에 스피넬(spinel)구조를 갖는 제1 일차입자를 포함하고, 상기 일차입자는 리튬(Ni), 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)으로 이루어지는 리튬이차전지용 양극활물질에 대한 것이다.

WO 2020/101331 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지 기술분야

[1] 본 발명은 양극활물질 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 제10-2014-0119621호(출원번호 제10-2013-0150315호)에는 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] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

[5] 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질의 A-B 단면을 도시한 도면이다.

[6] 도 3은 본 발명의 실시예의 변형 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

[7] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질에 포함된 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.

[8] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차입자와 이차입자를 구성하는 일차입자를 확대한 도면이다.

[9] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 표면에 위치한 1차 입자의 결정 구조를 투과전자현미경(TEM)을 촬영한 것이다.

[10] 도 7은 도 6의 a, b, c, d 영역을 확대하여 HR TEM으로 관찰한 결과이다.

[11] 도 8은 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질의 TEM 이미지이다.

[12] 도 9는 도 8의 a, b, c 영역을 확대하여 HR TEM으로 관찰한 결과이다.

[13] 도 10a 내지 도 10c는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 SEM 이미지이다.

[14] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 XRD 그래프이다.

[15] 도 12은 본 발명의 실시예 1의 STEM 이미지와, TEM 이미지, HR-TEM 이미지

및 FT 이미지이다.

- [16] 도 13은 전자회절패턴(Electron diffraction pattern)을 이용한 각 구조를 나타낸 도면이다.
- [17] 도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 양극활물질의 4.4V에서의 충방전 특성에서 dQ/dV 그래프 및 셀 전압에 따른 부피변화를 나타낸 그래프이다.
- [18] 도 15은 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 4.11V, 4.3V 및 4.5V로 충전한 후 단면을 나타낸 SEM 이미지와, dQ/dV 그래프이다.
- [19] 도 16은 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 60°C에서 3일, 7일 15일 동안 고온방치 테스트를 수행하고 완전히 방전시킨 후 SEM 이미지를 확인한 결과이다.
- [20] 도 17는 본 발명의 비교예 1과 실시예 1를 이용하여 파우치형 풀셀(full-cell)로 제조하여 확인한, dQ/dV 그래프, 500사이클 진행 후 단면 SEM 이미지, 및 (003) 피크(reflection)에 대응하도록 선별된 2θ 의 등고도표(Contour Plots)이다.

과제 해결 수단

- [21] 상기 기술적 과제를 해결하기 본 발명은 양극활물질을 제공한다.
- [22] 일 실시예에 따르면, 상기 양극활물질은, 복수개의 일차입자의 집단으로 이루어진 이차입자를 포함하는 양극활물질에서, 상기 일차입자는 상기 이차입자의 표면부에 구비되고, 말단에 스피넬(spinel)구조를 갖는 제1 일차입자를 포함하고, 상기 일차입자는 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)으로 이루어질 수 있다.
- [23] 일 실시예에 따르면, 상기 일차입자는 층상 구조로 이루어지되, 상기 제1 일차입자의 말단인 제1 영역에는 스피넬 구조를 포함할 수 있다.
- [24] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 최외면에서 내측으로 5nm 내지 50nm 깊이만큼 형성될 수 있다.
- [25] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자는 구형으로 형성되고, 상기 이차입자의 평균반지름에 대해서 상기 제1 영역은 상기 이차입자의 최외면에서 중심방향으로 0.2% 내지 1.3%일 수 있다.
- [26] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 일차입자는 횡단면이 장축 및 단축을 갖는 플레이크형(flake type)으로 형성되고, 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 장축의 평균길이에 대하여 0.5% 내지 4%일 수 있다.
- [27] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 일차입자는 도핑원소의 함량이 증가할수록 제1 영역이 증가하고, 상기 제1 일차입자의 격자 파라미터(lattice parameters) a의 길이는 증가하고, c의 길이는 감소할 수 있다.
- [28] 일 실시예에 따르면, $\text{CuK}\alpha 1$ 선을 사용한 분말 X선 회절장치(XRD)에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, (104)면 유래의 피크의 적분 강도에 대한 (003)면 유래의 피크의 적분 강도의 비율 (003)/(104)이 1.05 내지 1.75로

- 이루어지고, 상기 도핑원소의 첨가량이 증가할수록 (003)/(104)의 비가 감소할 수 있다.
- [29] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자는 화학식 $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y-z}\text{W}_z)\text{O}_2$ 로 이루어지고, 상기 화학식에서 M은 Co 및 Mn이고, x는 0.9~1.2이고, y는 0.85~0.95이고, z는 0.005~0.02이고, 4.4V cut-off로 정전류 충전 후, 시차주사열량계(DSC) 분석시 190°C 내지 220°C의 발열피크를 나타낼 수 있다.
- [30] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 영역에 구비되는 스피넬 구조는 최초충전을 수행하기 전에 형성될 수 있다.
- [31] 일 실시예에 따르면, 상기 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)의 총량에 대해서, 상기 니켈(Ni)은 85mol% 이상으로 구비되고, 상기 도핑원소인 텅스텐(W)은 0.1mol% 내지 2mol%로 구비될 수 있다.
- [32] 일 실시예에 따르면, 상기 니켈(Ni)은 90mol% 이상일 수 있다.
- [33] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자의 BET 비표면적은 0.15m²/g 내지 0.6m²/g이고, 상기 도핑원소의 함량이 증가할수록 상기 BET 비표면적이 증가할 수 있다.
- [34] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 전술한 리튬이차전지용 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극을 포함한다.
- [35] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 전술한 이차전지용 양극; 그래파이트 또는 리튬메탈로 이루어지는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 포함한다.
- [36] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬이차전지는 상기 음극이 그래파이트인 경우, 상온에서 3.0V 내지 4.3V로 충방전을 수행하여 500사이클 진행 후, 초기 용량대비 용량유지율(retention)은 80% 이상일 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명의 실시예들은 전술한 리튬이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈을 포함한다.
- [38] 본 발명의 다른 실시예들은, 전술한 전지모듈을 포함하는 전지팩으로, 상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩을 포함한다.
- 발명의 효과**
- [39] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 고함량의 니켈을 포함하고, 높은 방전용량을 유지하면서 열적 안정성이 향상된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [40] 또한, 본 발명에 따르면 층상 구조의 리튬이차전지용 양극활물질이면서, 외면에는 신규한 구조를 포함함으로써 장기간 사이클을 진행하여도 수명특성이 저하되지 않고 안정적인 마이크로 구조를 유지하는 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.
- [42] 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질의 A-B 단면을 도시한 도면이다.
- [43] 도 3은 본 발명의 실시예의 변형 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.
- [44] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질에 포함된 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.
- [45] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차입자와 이차입자를 구성하는 일차입자를 확대한 도면이다.
- [46] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 표면에 위치한 1차 입자의 결정 구조를 투과전자현미경(TEM)을 촬영한 것이다.
- [47] 도 7은 도 6의 a, b, c, d 영역을 확대하여 HR TEM으로 관찰한 결과이다.
- [48] 도 8은 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질의 TEM 이미지이다.
- [49] 도 9는 도 8의 a, b, c 영역을 확대하여 HR TEM으로 관찰한 결과이다.
- [50] 도 10a 내지 도 10c는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 SEM 이미지이다.
- [51] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 XRD 그래프이다.
- [52] 도 12은 본 발명의 실시예 1의 STEM 이미지와, TEM 이미지, HR-TEM 이미지 및 FT 이미지이다.
- [53] 도 13은 전자회절패턴(Electron diffraction pattern)을 이용한 각 구조를 나타낸 도면이다.
- [54] 도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 양극활물질의 4.4V에서의 충방전 특성에서 dQ/dV 그래프 및 셀 전압에 따른 부피변화를 나타낸 그래프이다.
- [55] 도 15은 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 4.11V, 4.3V 및 4.5V로 충전한 후 단면을 나타낸 SEM 이미지와, dQ/dV 그래프이다.
- [56] 도 16은 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 60°C에서 3일, 7일 15일 동안 고온방치 테스트를 수행하고 완전히 방전시킨 후 SEM 이미지를 확인한 결과이다.
- [57] 도 17는 본 발명의 비교예 1과 실시예 1를 이용하여 파우치형 풀셀(full-cell)로 제조하여 확인한, dQ/dV 그래프, 500사이클 진행 후 단면 SEM 이미지, 및 (003) 피크(reflection)에 대응하도록 선별된 2θ 의 등고도표(Contour Plots)이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [58] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는

개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

- [59] 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.
- [60] 또한, 본 명세서의 다양한 실시예 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 실시예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질의 A-B 단면을 도시한

도면이고, 도 3은 본 발명의 실시예의 변형 예에 따른 양극활물질을 설명하기 위한 도면이다.

- [67] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질은 복수개의 일차입자가 응집된 이차입자(100)를 포함할 수 있는데, 상기 이차입자(100)는, 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 실시예에 따르면, 상기 제1 결정 구조는 스피넬(spinel) 구조와 층상(layered) 구조가 공존하는 구조이고, 상기 제2 결정 구조는 층상 구조일 수 있다.
- [68] 상기 이차입자(100)는, 표면부(110, surface portion) 및 중앙부(120, center portion)을 포함할 수 있다. 상기 표면부(110)는 상기 제1 결정 구조의 비율이 상기 제2 결정 구조의 비율보다 높은 상기 이차입자(100)의 일부분일 수 있다. 상기 중앙부(120)은 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높은 상기 이차입자(100)의 일부분일 수 있다.
- [69] 일 실시예에 따르면, 상기 표면부(110)는, 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 실시예에 따르면, 상기 표면부(110)는 상기 제1 결정 구조만을 가질 수 있다.
- [70] 일 실시예에 따르면, 상기 중앙부(120)는, 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 실시예에 따르면, 상기 중앙부(120)는 상기 제2 결정 구조만을 가질 수 있다.
- [71] 상기 표면부(110)는 상기 중앙부(120)의 적어도 일부를 둘러쌀 수 있다.
- [72] 일 실시예에 따르면, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 표면부(110)는 상기 중앙부(120)를 완전히 둘러싸는 형태로 구비될 수 있다.
- [73] 또는, 다른 실시예에 따르면, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 표면부(110)는 상기 중앙부(120)의 일부를 둘러싸고, 상기 중앙부(120)가 상기 양극활물질(100)의 표면의 일부분을 구성할 수 있다.
- [74] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100)의 표면 및 상기 표면에 인접한 일부분은, 주로 또는 완전히 스피넬 구조와 층상 구조가 공존하는 형태로 구비되고, 상기 이차입자(100)의 중심 및 상기 중심에 인접한 일부분은, 주로 또는 완전히 층상 구조를 가질 수 있다. 다시 말하면, 상기 이차입자(100)의 표면부(110) 및 상기 표면부(110)에 인접한 일부분에서, 스피넬 구조와 층상 구조가 공존하고, 상기 이차입자(100)의 중심 및 상기 중심에 인접한 일부분에서, 층상 구조만이 관찰될 수 있다.
- [75] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100) 내에서, 상기 중앙부(120)의 비율이 상기 표면부(110)의 비율보다 높을 수 있다. 예를 들어, 상기 이차입자(100) 내에서, 상기 제2 결정 구조의 비율이 상기 제1 결정 구조의 비율보다 높을 수

- 있다.
- [76] 상기 이차입자(100)에서 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 표면부(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 중앙부(120))은 서로 동일한 원소로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 이차입자(100)에서, 상기 제1 결정 구조를 갖는 부분(또는, 상기 표면부(110)) 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 부분(또는 상기 중앙부(120))은 리튬, 니켈, 코발트, 망간 및 텅스텐을 포함하는 산화물로 형성될 수 있다.
- [77] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100)는, 니켈, 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나, 리튬, 및 도핑원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도핑원소는 텅스텐(W)을 포함할 수 있다.
- [78] 예를 들어, 상기 이차입자(100)는, 니켈, 코발트, 망간, 리튬, 상기 도핑원소, 및 산소를 포함하는 금속 산화물일 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 기술적 사상은, 다양한 물질을 포함하는 양극활물질에 적용될 수 있다.
- [79] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100) 내에 상기 도핑원소의 농도는 실질적으로(substantially) 일정할 수 있다. 또는, 다른 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100) 내에서, 상기 도핑원소의 농도는 서로 다르거나, 또는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [80] 일 실시예에 따르면, 상기 양극활물질은 아래의 <화학식 1>로 표시될 수 있다.
- [81] <화학식 1>
- [82] $LiM_1M_2M_3M_4O_2$
- [83] 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.
- [84] 상기 <화학식 1>에서 M4가 상기 도핑원소일 수 있다.
- [85] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100) 내에 상기 도핑원소 외에 다른 금속의 농도는 상기 이차입자(100) 내에서 실질적으로 일정할 수 있다. 또는, 다른 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100) 내에서 상기 도핑원소 외에 상기 다른 금속은, 상기 중심에서 상기 표면 방향으로, 입자 전체에서 농도 구배를 갖거나, 또는 입자 일부에서 농도 구배를 가질 수 있다. 또는, 또 다른 실시예에 따르면, 상기 이차입자(100)는 코어부, 및 상기 코어부와 금속의 농도가 다른 셸부를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 기술적 사상은, 다양한 구조 및 형태의 양극활물질에 적용될 수 있다.
- [86] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질에 포함된 이차입자와 상기 이차입자를 구성하는 일차입자를 설명하기 위한 도면이다.
- [87] 도 4를 참조하면, 일 실시예에 따르면, 상기 양극활물질은, 일차입자들(30), 및 상기 일차입자들(30)이 응집된 이차입자를 포함할 수 있다.
- [88] 상기 일차입자(30)들은, 상기 이차입자 내부의 일 영역에서 상기 이차입자의

표면(20)을 향하여 방사(放射, radiate)되는 방향으로 연장할 수 있다. 상기 이차입자 내부의 일 영역은 상기 이차입자의 중심부(10)일 수 있다. 다시 말하면, 상기 일차입자(30)는 플레이크형태(flake type)로 구비될 수 있으며, 상기 일차입자(30)의 단면은 상기 이차입자 내부의 상기 일 영역에서 상기 이차입자의 상기 표면(20)을 향하여 연장되는 로드 웨입(rod shape) 형태일 수 있다.

- [89] 상기 로드 웨입 형태를 갖는 상기 일차입자(30)들 사이, 다시 말하면, 상기 이차입자의 상기 중심부(10)에서 상기 표면부(20) 방향(D)으로 연장된 상기 일차입자(30)들 사이에, 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온) 및 전해질의 이동 경로가 제공될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질은, 이차 전지의 충방전 효율이 향상될 수 있다.
- [90] 일 실시예에 따르면, 상기 이차입자 내부의 상기 중심(10)에 상대적으로 인접한 상기 일차입자(30)보다, 상기 이차입자의 상기 표면(20)에 상대적으로 인접한 상기 일차입자(30)가, 상기 이차입자의 내부의 상기 중심(10)에서 상기 이차입자의 상기 표면(20)을 향하는 방향으로, 더 긴 길이를 가질 수 있다. 예컨대, 상기 이차입자의 상기 중심(10)에서 상기 표면(20)으로 연장하는 상기 이차입자의 적어도 일부분에서, 상기 일차입자(30)들의 길이가, 상기 이차입자의 상기 표면(20)에 인접할수록, 증가될 수 있다.
- [91] 복수의 상기 일차입자(30)는, 상기 제1 결정 구조만을 갖는 제1 타입 입자, 상기 제2 결정 구조만을 갖는 제2 타입 입자, 및 상기 제1 결정 구조를 갖는 상기 제1 부분(30a), 및 상기 제2 결정 구조를 갖는 상기 제2 부분(30b)을 동시에 포함하는 제3 타입 입자를 포함할 수 있다.
- [92] 일 실시예에 따르면, 상술된 바와 같이, 상기 일차입자가 상기 제1 부분(30a) 및 상기 제2 부분(30b)을 동시에 갖는 경우, 상기 일차입자에서, 상기 제1 부분(30a)의 비율이, 상기 상기 제2 부분(30b)의 비율보다 낮을 수 있다.
- [93] 또한, 상기 제1 부분(30a) 및 상기 제2 부분(30b)은 동일한 화학식으로 표현되거나, 또는 상기 제1 부분(30a) 및 상기 제2 부분(30b)은, 서로 동일한 원소를 포함할 수 있다.
- [94] 또한, 일 실시예에 따르면, 상기 제3 타입 입자가 상기 이차입자의 상기 표면(20)에 제공되되, 상기 제3 타입 입자의 상기 제1 부분(30a)이 상기 이차입자의 상기 표면(20)에 위치하여, 상기 제1 부분(30a)이 상기 2차 입자(20)의 상기 표면부(110)를 구성하고, 상기 제3 타입 입자의 상기 제2 부분(30b)이 상기 이차입자(20)의 내부에 위치할 수 있다.
- [95] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차입자와 이차입자를 구성하는 일차입자를 확대한 도면이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예는 복수개의 일차입자의 집단으로 이루어진 이차입자를 포함하는 양극활물질에 대한 것으로, 상기 일차입자는 상기 이차입자의 표면부에 구비되고, 말단에 스피넬(spinel) 구조를 갖는 제1 일차입자를 포함하고, 상기 일차입자는 리튬(Ni), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)으로 이루어지는

- 리튬이차전지용 양극활물질을 포함한다.
- [96] 상기 이차입자는 복수개의 일차입자 집단으로 이루어질 수 있는데, 상기 일차입자 중 상기 이차입자의 표면에 구비되는 일차입자 중에서는 말단부에 스피넬 구조를 갖는 제1 일차입자를 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 일차입자는 층상 구조로 이루어지되, 상기 제1 일차입자의 말단인 제1 영역에는 스피넬 구조를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제1 영역에 구비되는 스피넬 구조는 최초충전을 수행하기 전에 형성될 수 있다.
- [97] 상기 이차입자는 화학식 2인 $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y-z}\text{W}_z)\text{O}_2$ 로 이루어지고, 상기 화학식에서 M은 Co 및 Mn이고, x는 0.9~1.2이고, y는 0.85~0.95이고, z는 0.005~0.02일 수 있다. 예컨대, M은 Mn, Co을 의미할 수 있고, M_{1-y-z} 이 Mn_{a1} 이고 Co_{a2} 이면, (1-y-z)는 (a1+a2)와 같은 값일 수 있다.
- [98] 상기 이차입자를 이용한 양극으로, 상기 양극을 4.4V cut-off로 정전류 충전 후, 시차주사열량계(DSC) 분석시 190°C 내지 220°C의 발열피크를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 상기 발열피크는 195°C 내지 220°C일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 195°C 내지 200°C일 수 있다.
- [99] 통상, 니켈계 복합 화합물은 층상 구조만으로 이루어져 있고, 충방전을 진행하는 구조에서 존재하지 않았던 스피넬 구조가 형성이 되면서 기존 존재하는 층상 구조와 사이클 진행하는 과정에서 불규칙하게 형성되는 스피넬 구조 사이의 불균일에 의하여 양극활물질을 구성하는 이차입자의 마이크로 구조의 안정성이 감소되고, 이에 의하여 사이클 특성, 안정성 등이 저하되는 문제가 있었다.
- [100] 반면, 본 실시예에 따른 양극활물질은 전술한 화학식 2와 같은 구조로 이루어져, 도핑원소인 텅스텐(W)을 소정 범위로 포함하고, 신규한 제조방법을 적용함으로써 이차입자의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 양극활물질은 최초 충방전을 하기 이전부터 상기 양극활물질의 표면에 스피넬 구조를 구비할 수 있다.
- [101] 예컨대, 상기 양극활물질은 복수개의 일차입자의 집단이 응집되어 형성된, 대략 구형인 이차입자로 이루어질 수 있으며, 상기 일차입자 중 이차입자의 표면부에 위치하고, 동시에 말단에 스피넬 구조를 갖는 제1 일차입자를 포함할 수 있다.
- [102] 별법으로, 상기 제1 일차입자는 이차입자의 표면에 구비되는 일차입자 중 80% 이상에 해당할 수 있으며, 바람직하게는 90% 이상이고, 보다 바람직하게는 상기 이차입자의 표면에 구비되는 일차입자 전체가 모두 제1 일차입자의 형태로 구비될 수 있다.
- [103] 상기 제1 일차입자는 이차입자의 표면에 구비되면서, 동시에 스피넬 구조를 갖는 제1 영역이 상기 이차입자의 표면에 구비되도록 정렬될 수 있다. 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 최외면에서 내측으로 5nm 내지 50nm 깊이만큼 형성될 수 있다. 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 최외면에서 내측으로

대략 수직한 깊이로 5nm 내지 50nm로 형성될 수 있다.

- [104] 상기 제1 영역의 깊이가 5nm 미만인 경우, 스피넬 구조와 층상 구조가 혼합된 부분이 구성하는 이차입자의 표면의 두께가 너무 얇아 이차전지의 사이클을 진행하는 과정에서 전해액의 침투에 의하여 마이크로 크랙이 형성되고 이에 의하여 사이클 및 열안정성 특성이 저하될 수 있다. 반면, 상기 제1 영역의 깊이가 50nm 초과인 경우, 층상 구조와 스피넬 구조가 혼합된 부분이 너무 두꺼워 리튬 이온, 전하의 이동시 장애물로 작용하여 방전용량을 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 영역은 제1 일차입자의 최외면에서 내측으로 대략 수직한 깊이로 10nm 내지 50nm로 형성될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 20nm 내지 30nm로 형성될 수 있다.
- [105] 상기 이차입자는 구형으로 형성되고, 상기 이차입자의 평균반지름에 대해서 상기 제1 영역은 상기 이차입자의 최외면에서 중심방향으로 0.2% 내지 1.3%일 수 있다. 상기 제1 영역이 상기 이차입자의 최외면에서 중심방향으로 0.2% 미만으로 형성되는 경우, 이차전지의 사이클 특성이 저하되고 1.3% 초과인 경우에는 리튬이온 이동 효율이 저하되어 초기 충방전 효율이 저하될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2 영역은 상기 일차입자의 최외면에서 중심방향으로 0.2% 내지 0.9%이고, 더욱 바람직하게는 0.4% 내지 0.7%일 수 있다.
- [106] 별법으로, 상기 제1 일차입자는 횡단면이 장축 및 단축을 갖는 플레이크형(flake type)으로 형성되고, 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 장축의 평균길이에 대하여 0.5% 내지 4%일 수 있다. 상기 제1 영역이 상기 제1 일차입자의 장축의 평균길이에 대해서 0.5% 미만인 경우에는 상기 제1 영역이 상기 제1 일차입자에서 전체적으로 균일한 두께로 형성되기 어렵고, 사이클 성능이 저하되어 문제될 수 있고 4% 초과인 경우에는 상기 제1 영역의 두께가 증가되어 용량이 저하될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 장축의 평균길이에 대해서 1% 내지 4%이고, 더욱 바람직하게는 1% 내지 3%일 수 있다.
- [107] 상기 제1 일차입자는 도핑원소의 함량이 증가할수록 제1 영역이 증가하고, 상기 제1 일차입자의 격자 파라미터(lattice parameters) a의 길이는 증가하고, c의 길이는 감소할 수 있다. 본 실시예에 따른 양극활물질은 층상 구조 화합물일 수 있으며, 상기 제1 일차입자는 도핑원소인 텅스텐(W)의 함량이 증가할수록, 스피넬 구조와 층상 구조가 혼합된 제1 영역이 증가하는 경향을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 제1 일차입자는 상기 도핑원소에 의하여 플레이크 형상이 보다 날렵하도록 제어될 수 있다. 구체적으로는 상기 제1 일차입자의 격자 파라미터 a는 이차입자의 중심을 향하는 방향에 나란한 것으로, a는 증가하되 c는 감소하는 형태로 형성될 수 있다. 상기 제1 일차입자의 격자 파라미터에서, a가 증가함으로써, 리튬이온이 상기 이차입자의 중심으로 이동이 보다 용이해지고 이에 의하여 충방전 효율이 향상될 수 있다.
- [108] 또한, 상기 이차입자의 BET 비표면적은 0.15m²/g 내지 0.6m²/g이고, 상기

도핑원소의 함량이 증가할수록 상기 BET 비표면적이 증가할 수 있다. 본 실시예에 따른 양극활물질은 상기 양극활물질을 구성하는 이차입자의 BET 비표면적은 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 상기 BET 비표면적은 상기 도핑원소의 함량이 증가함에 따라 전술한 범위 내에서 증가할 수 있다. 상기 BET 비표면적이 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 미만이면 전해액의 접촉면적이 적어 충방전시 리튬이온의 이동 효율이 저하될 수 있고, $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 초과이면 접촉면적이 증가되어 플래쉬한 이차전지에는 유리할 수 있으나, 이차전지의 사이클을 진행하는 과정에서 전해액의 침투와 표면 사이의 관계에서 스트레인이 형성되어 마이크로 구조를 변형시키거나 혹은 이차입자의 표면부에서 중심부까지 연결되는 마이크로크랙의 형성을 촉진시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 BET 비표면적은 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[109] 상기 제1 영역에 구비되는 스피넬 구조는 최초충전을 수행하기 전에 형성될 수 있다. 일반적으로 알려진 스피넬 구조는 층상 구조 화합물에서 충전하기 전에는 발견되지 않은 구조이다. 반면, 본 실시예에 따른 이차전지에서는, 상기 스피넬 구조는 최초충전을 수행하기 전에 이미 형성되어 구비될 수 있다.

[110] 상기 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)의 총량에 대해서, 상기 니켈(Ni)은 85mol% 이상으로 구비되고, 상기 도핑원소인 텅스텐(W)은 0.1mol% 내지 2mol%로 구비될 수 있다. 상기 텅스텐(W)의 함량이 0.1mol% 미만인 경우에는 텅스텐(W)의 첨가에 의한 제1 영역이 충분하게 형성되지 않아 수명특성 등의 향상이 미미하고, 2mol% 초과인 경우에는 초기용량 등이 저하되어 문제될 수 있다. 바람직하게는, 상기 니켈(Ni)은 90mol% 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 상기 니켈(Ni)은 90mol% 내지 95mol%일 수 있다. 또한, 바람직하게는, 상기 도핑원소인 텅스텐(W)은 0.5mol% 내지 2mol%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 텅스텐(W)은 0.5mol% 내지 1mol%일 수 있다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극활물질은 층상 구조의 리튬이차전지에 사용되는 양극활물질일 수 있으며, 상기 니켈은 90mol% 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)이 8.5:0.75:0.75의 몰비로 구비되고 여기에 도핑원소를 더 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)이 9:0.5:0.5의 몰비로 구비되고, 여기에 도핑원소를 더 포함할 수 있다.

[112]

[113] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[114]

[115] 1. 양극활물질의 제조

[116]

[117] 실시예 1 (W1-NCM90)

[118] 공침 반응기(용량 40L)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 40°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액 (NiSO₄·6H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄·7H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄·H₂O, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 90:5:5가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

[119] 제조된 2M 농도의 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH₄OH, JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 연속적으로 투입하였다. 공침 반응과정에서 반응기 내의 pH를 확인하였고, 반응기 내에 pH가 11.4가 유지되도록 NaOH(aq.) 용액을 첨가하여 조절하였다.

[120] 반응기 내에서는 공침반응이 수행되었으며, 반응과정에서 나노파티클 수산화물이 최초로 형성되고, 그 후 니켈-코발트-망간-텅스텐 수산화물이 상기 나노파티클 수산화물의 표면에 천천히 축적되어, 마이크로 크기의 전구체를 형성하였다. 이어서, 제조된 전구체를 증류수를 이용하여 수회 세척하고, 필터를 이용하여 여과한 후 110°C의 드라이 오븐에서 12시간 동안 건조하여 [Ni_{0.89}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.01}](OH)₂ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[121] 제조된 [Ni_{0.89}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.01}](OH)₂ 금속 복합 수산화물과 LiOH·H₂O을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 770°C에서 10시간 소성시켜 Li[Ni_{0.89}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.01}]O₂ (이하, W1-NCM90) 양극활물질 분말을 얻었다.

[122]

[123] 실시예 2(W0.5-NCM90)

[124] 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.01M이 되도록 용해하여 제조된 도핑원소 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 [Ni_{0.895}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.005}](OH)₂의 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[125] 제조된 [Ni_{0.895}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.005}](OH)₂의 금속 복합 수산화물과 LiOH·H₂O을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 770°C에서 10시간 소성시켜 Li[Ni_{0.895}Co_{0.05}Mn_{0.05}W_{0.005}]O₂ (이하, W0.5-NCM90) 양극활물질 분말을 얻었다.

[126]

[127] 실시예 3(W1- NCM85)

[128] 황산니켈 수용액 (NiSO₄·6H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄·7H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄·H₂O, 삼전화학)을 Ni:Co:Mn = 85:7.5:7.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용한 것을 제외하고는

실시에 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.01}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[129] 제조된 $[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.01}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 790°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$ (이하, W1-NCM85) 양극활물질 분말을 얻었다.

[130]

[131] 실시에 4(W0.5- NCM85)

[132] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)의 수용액을 Ni:Co:Mn = 85:7.5:7.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용하고, 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.01M이 되도록 용해하여 제조된 도핑원소 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.005}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[133] 제조된 $[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.005}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 790°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (이하, W0.5-NCM85) 양극활물질 분말을 얻었다.

[134]

[135] 실시에 5(W1- NCM95)

[136] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)의 수용액을 Ni:Co:Mn = 95:2.5:2.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용한 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.01}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[137] 제조된 $[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.01}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 730°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$ (이하, W1-NCM95) 양극활물질 분말을 얻었다.

[138]

[139] 실시에 6(W0.5- NCM95)

[140] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)의 수용액을 Ni:Co:Mn = 95:2.5:2.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용하고, 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.01M이 되도록 용해하여 제조된 도핑원소 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.005}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[141] 제조된 $[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.005}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li :

(Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 730°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (이하, W0.5-NCM95) 양극활물질 분말을 얻었다.

[142]

[143] 비교예 1(NCM90)

[144] 도평원소 용액을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[145] 제조된 $[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 750°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ (이하, NCM90) 양극활물질 분말을 얻었다.

[146]

[147] 비교예 2(NCM85)

[148] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)의 수용액을 Ni:Co:Mn = 85:7.5:7.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용하는 것과, 도평원소 용액을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[149] 제조된 $[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 770°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}]\text{O}_2$ (이하, NCM85) 양극활물질 분말을 얻었다.

[150]

[151] 비교예 3(NCM95)

[152] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)의 수용액을 Ni:Co:Mn = 35:2.5:2.5의 몰비로 혼합하여 금속 황화물 수용액을 제조하여 이용하는 것과, 도평원소 용액을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 $[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[153] 제조된 $[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}](\text{OH})_2$ 금속 복합 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 700°C에서 10시간 소성시켜 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}]\text{O}_2$ (이하, NCM95) 양극활물질 분말을 얻었다.

[154]

[155] 2. 양극활물질 입자 특성 평가

[156]

[157] (1) 화학조성

[158] 전술한 바와 같이 제조된 실시예 및 비교예를 ICP-OES (OPTIMA 8300, Perkin

Elmer)를 이용하여 따른 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)의 함량을 확인하였다.

[159]

[160] (2) 입자형태

[161] 제조된 실시예 1, 2와 비교예 1의 양극활물질은 파우더의 입자 형태로 SEM (Nova Nano SEM 450, FEI)으로 확인하였다.

[162]

[163] (3) 결정구조

[164] 제조된 실시예 1, 2와 비교예 1의 양극활물질은 포항 가속기연구소(PAL, 한국, 포항)에서 9B HRPD(High-Resolution Powder Diffraction, $\lambda = 1.51770 \text{ \AA}$)로 이루어진 입자가속 XRD(synchrotron XRD)를 이용하여 XRD 패턴을 확인하였다. 입자가속 XRD 데이터는 상온에서 0.02° 간격으로 2θ 에서 $10\text{-}130^\circ$ 범위로 측정하였다. 입사빔의 파장($\lambda = 0.65303 \text{ \AA}$)과 샘플, 및 검출기 사이의 거리는 CeO_2 스탠다드를 이용하여 조정하였다. 중심부에 3mm 직경의 홀이 형성되어 캡톤 윈도우(Kapton window)가 있는 수정된 2032 코인형 하프셀을 X-레이 빔 경로에 두었다. 40 mA/g의 정전류 밀도로 하프셀을 충전하면서, 트랜스미션 모드에서 이차원 충전-결합 장치 검출기(Rayonix MX225-HS)로 3.5분 간격으로 연속적으로 XRD 데이터를 측정하였다. 단순 비교를 위하여, in-situ XRD 패턴용 2θ 각도를 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu K_α)의 범용 X-레이 튜브의 2θ 각도로 전환하였다.

[165]

풀셀을 이용한 in-situ XRD 데이터는 트랜스미션 모드(Empyrean, PANalytical)를 사용하여 측정하였다. 트랜스미션 모드를 사용하기 위하여, 실시예 1, 2, 및 비교예 1에 의하여 제조된 파우치형 풀셀을 분해하거나 해체하지 않고 분석하였다. 파우치형 풀셀은 정전류 밀도 10 mA/g (0.05C)로 충전하였다. XRD 패턴은 검출기(PIXcel 1D, PANalytical)로 매 40분마다 연속적으로 검출하였다. XRD 데이터는 0.0263° (입사빔의 파장 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu K_α)))의 간격(step width)에서 2θ 에서 $16\text{-}70^\circ$ 범위로 측정하였다.

[166]

[167] (4) 미세구조

[168] 제조된 실시예 1, 2와 비교예 1의 양극활물질의 미세구조는 TEM (JEOL 2100F, JEOL)으로 확인하였다. TEM 샘플은 집속 이온빔 방식(focused ion beam method)(FIB, SCIOS, FEI)으로 준비하였다. SEM으로 양극활물질 입자의 횡단면을 측정하기 위하여, 다른 충전 상태로 충전된 양극을 디메틸 카보네이트를 이용하여 즉시 세척하고, 아르곤 조건의 글로브 박스내에서 진공상태에서 건조시켰다. 전극은 이온빔 단면 가공기(cross-sectional polisher) (CP, JEOL SM-09010)를 이용하여 절단하였다.

[169]

[170] 3. 양극, 하프셀 및 풀셀의 제조 및 평가

[171]

[172] (1) 양극, 하프셀 및 풀셀의 제조

[173] N-메틸피롤리딘(*N*-methyl pyrrolidone) 0.6g 중에 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 파우더 형태의 양극활물질, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride)) 및 카본블랙을 각각 90:4.5:5.5의 중량비로 균일하게 혼합하여 양극 슬러리(slurry)로 제조하였다. 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고, 롤 프레스 후 진공건조 하여 양극을 제조하였다. 이때, 하프셀의 양극으로 이용하는 경우에는 양극활물질의 로딩레벨(*loading level*, 양극활물질이 코팅된 알루미늄 호일을 1cm²의 정사각형으로 샘플링하였을 때 양극활물질의 무게가 5mg인 것을 의미함)이 5mg/cm²되도록 제조하고, 풀셀의 양극으로 이용하는 경우에는 양극활물질의 로딩레벨이 8.5mg/cm²가 되도록 하였다. 전해액은 에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카르보네이트(ethyl methyl carbonate)(EC:EMC = 3:7 v/v), 첨가제로 비닐렌 카르보네이트(vinylene carbonate, VC) 2wt%와, 리튬염 1.2mol/L LiPF₆을 이용하였다.

[174] 하프셀은 Li를 음극으로 이용한 2032-코인형 하프셀(이하, 코인셀)로 제조하였다. 풀셀은 그래파이트를 음극으로 이용하고, N/P 비는 1.15 내지 1.20가 되도록 제조하였다.

[175]

[176] (2) 충방전 조건 및 임피던스 측정

[177] 제조된 하프셀과 풀셀은 30°C에서 90mA/g (0.5C)의 정전류로 4.3V로 충전 및 2.7V로 방전하여 충방전을 테스트를 하거나(이하, 2.7V-4.3V), 또는 4.4V로 충전 및 2.7V로 방전하여 충방전을 테스트를 수행하였다(이하, 2.7V-4.4V). 또한, 제조된 코인셀로 1.0mHz 내지 1.0MHz의 주파수 범위에서 10mV의 전압진폭으로 다채널 전위가변기(Bio-Logic, VMP3)를 이용하여 전기화학적 임피던스 측정을 수행하였다.

[178]

[179] (3) 시간별 고온방치 테스트

[180] 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 니켈-리치 양극활물질의 열화를 분석하기 위하여, 시간별 고온방치 테스트(*accelerated calendar aging test*)를 수행하였다. 실시예 1, 2 및 비교예 1를 이용하여 각각 제조된 코인셀은 18mA/g (0.1C)로 1차 포메이션 사이클을 수행한 후, 4.4V까지 만충전시킨 후(4.4V vs. Li), 만충전된 양극을 분리하였다. 이때, 분리된 양극이 오염되는 것을 방지하기 위하여 아르곤 기체 조건의 글로브 박스 내에서 20mL의 전해액이 구비된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 용기 중에 보관하였다. 분리된 양극을 구비한 PTFE 용기는 60°C의 챔버 내에 보관하여 시간별 고온방치 테스트를 수행하였다. 테스트가 완료된 양극을 새로운 전해액으로 여러 번 세척한 후, 전기화학 테스트(0.1 C-rate)를 위하여 새로운 전극 부품을 이용하여 코인셀로 다시 제조하였다.

[181]

[182] (4) 사이클 테스트

[183] 실시예 1, 2 및 비교예에 따라 제조된 양극을 이용하여 장기간 사이클 성능을 확인하기 위하여 메조카본 마이크로빈 그래파이트(Mesocarbon microbead graphite (Osaka Gas))를 음극으로 이용한 라미네이트 파우치형 풀셀을 제조하였다. 이때, 풀셀의 N/P 비는 1.15 내지 1.20이었다. 양극활물질의 로딩레벨은 대략 8.5mg/cm²였다. 셀은 25°C에서 200mA/g (1C)의 정전류로 4.3V로 충전하고 3.0V로 방전하여 충방전을 수행하였다(이하, 3.0V-4.3V).

[184]

[185] 4. 결과

[186]

[187] 하기 표 1은 실시예 1 내지 실시예 6과, 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 양극활물질을 유도결합플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES))를 이용하여 화학성분을 확인하고, 2.7V-4.4V로 하프셀을 이용하여 용량특성을 확인한 결과이다.

[188]

[189] [표1]

	Chemical composition by ICP-OES	W doping amount [mol%]	Firing temperature [°C]	(2.7- 4.4 V) 0.1C discharge capacity[mAh g ⁻¹]	(2.7- 4.4 V) Initial coulombic Efficiency[%]	(2.7- 4.4 V) 0.5C discharge capacity[mAh g ⁻¹]	(2.7- 4.4 V) Capacity retention after 50 cycles [%]	(2.7- 4.4 V) Capacity retention after 100 cycles [%]
실시예 1	Ni _{0.896} Co _{0.0} ₄₇ Mn _{0.047} W _{0.01}	1.0	770	234.8	95.1	221.4	97.6	94.5
실시예 2	Ni _{0.899} Co _{0.0} ₄₈ Mn _{0.048} W _{0.005}	0.5	770	234.2	95.8	224.5	94	90
실시예 3	Ni _{0.846} Co _{0.0} ₇₂ Mn _{0.072} W _{0.01}	1.0	790	229.9	95.2	215.9	98.3	96.7
실시예 4	Ni _{0.849} Co _{0.0} ₇₃ Mn _{0.073} W _{0.005}	0.5	790	230.1	95.9	216.4	96	92.1
실시예 5	Ni _{0.946} Co _{0.0} ₂₂ Mn _{0.022} W _{0.01}	1.0	730	238.4	95.7	225.4	95.8	92.1
실시예 6	Ni _{0.949} Co _{0.0} ₂₃ Mn _{0.023} W _{0.005}	0.5	730	239.2	96	225.4	92.4	88
비	Ni _{0.902} Co _{0.0}	0	750	236.4	96.1	220.7	89.2	81

교 예 1	${}_{49}\text{Mn}_{0.049}$							
비 교 예 2	$\text{Ni}_{0.852}\text{Co}_{0.0}$ ${}_{74}\text{Mn}_{0.074}$	0	770	231.2	96	215.7	91.3	84.2
비 교 예 3	$\text{Ni}_{0.952}\text{Co}_{0.0}$ ${}_{24}\text{Mn}_{0.024}$	0	700	240.6	96.2	225.6	88.7	79

- [190] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 6, 비교예 1 내지 비교예 3에서 모두 설계한 바와 같이 제조되었음을 ICP-OES 결과에 따른 화학조성에 의하여 확인할 수 있었다. 실시예 1 내지 실시예 6과 비교예 1 내지 비교예 3에서 최초 용량특성은 텅스텐(W)이 첨가된 양과 무관하게 거의 유사함을 확인할 수 있었다. 반면, 50사이클, 100사이클을 진행한 결과, 실시예 1 내지 실시예 6이 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 우수한 사이클 성능을 가짐을 확인할 수 있었다. 특히, 텅스텐(W)이 1mol% 첨가된 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 5 각각은 텅스텐(W)이 0.5mol% 첨가된 실시예 2, 실시예 4 및 실시예 6과 비교했을 때, 동일한 니켈(Ni) 함량에서 사이클 성능을 보다 우수함을 확인할 수 있었다.
- [191] 이하에서는, 텅스텐(W)이 첨가된 실시예가 텅스텐(W)이 첨가되지 않은 비교예에 비하여 수명특성이 우수한 이유를 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3을 기준으로 검토하겠다. 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3에서의 니켈(Ni) 함량은 실시예 3 내지 실시예 6과, 비교예 2 및 비교예 3에 대해서 중간값에 대응하므로, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3에 의한 하기 결과가 이들 나머지 실시예 및 비교예에 대해서도 유사하게 거동할 것이다.
- [192]
- [193] 하기 표 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질을 유도결합플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES))를 이용하여 평균 화학조성을 분석한 결과이다.
- [194]

[195] [표2]

구분	실시예 1(W1-NCM90)	실시예 2(W0.5-NCM90)	비교예 (NCM90)	
Ni	Concent ration (ppm)	55744.64	63318.44	66987.14
	RSD (%)	1.106	4.186	1.499
	Chemical Composition (mol%)	89.6	89.9	90.2
Co	Concent ration (ppm)	2936.05	3394.55	3653.86
	RSD (%)	3.009	1.271	3.357
	Chemical Composition (mol%)	4.7	4.8	4.9
Mn	Concent ration (ppm)	2737.01	3164.43	3406.16
	RSD (%)	1.433	2.098	3.166
	Chemical Composition (mol%)	4.7	4.8	4.9
W	Concent ration (ppm)	1948.70	1103.04	-
	RSD (%)	2.667	1.250	-
	Chemical Composition (mol%)	1.0	0.5	-

[196] ICP-OES로 분석된 화학조성은 각각 실시예 1(W1.0-NCM90)은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.896}\text{Co}_{0.047}\text{Mn}_{0.047}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$, 실시예 2(W0.5-NCM90)은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.899}\text{Co}_{0.048}\text{Mn}_{0.048}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$, 비교예 1(NCM90)은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.902}\text{Co}_{0.049}\text{Mn}_{0.049}]\text{O}_2$ 로 확인되었으며, 이에 의하여 각각 양극활물질이 설계값이 잘 맞도록 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[197]

[198] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 표면에 위치한 1차 입자의 결정 구조를 투과전자현미경(TEM)을 촬영한 것이고, 도 7은 도 6의 a, b, c, d 영역을 확대하여 HR TEM으로 관찰한 결과이다. 도 8은 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질의 TEM 이미지이고, 도 9는 도 8의 a, b, c 영역에 대한 HR TEM 이미지를 FFT(fourier filtered transformation) 변환한 회절 패턴으로 나타내었다.

[199] 도 6 및 도 7을 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 TEM 이미지를 확인하고, 도 6의 a 내지 d 영역에 대해서 HR TEM 이미지를 FFT(fourier filtered transformation) 변환한 회절 패턴으로 나타내었다. 이차입자를 구성하는 일차입자 중에 표면부에 위치하는 일차입자에서 스피넬 구조와 층상 구조가

공존하는 것을 확인할 수 있었다.

[200] 도 6 및 도 7은 실시예 1의 충전하기 전 상태를 확인한 것으로, 일반적으로 층상 구조의 양극활물질과는 다른 양상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 일반적인 층상 구조의 양극활물질의 경우에는 충전된 상태에서 Li⁺ 빈자리(vacancy)가 존재할 때, 충방전 사이클을 진행한 경우, 고온에서 방치한 경우 등에서 스피넬 구조가 국부적으로 형성되거나 아무것도 수행하지 않은 경우에는 스피넬 구조가 발견되지 않는다. 반면, 본 실시예 1의 경우에는 제조한 직후의 프레쉬(fresh)한 상태에서 스피넬 구조가 발견되었고, 이는 불규칙적으로 형성된 것이 아닌 특정위치로 이차입자의 표면부에 존재하는 일차입자 중 말단에 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 의하여, 실시예 1의 경우에는, 전체적으로는 층상 구조로 형성되며, 표면부에는 층상 구조와 스피넬 구조가 공존하는 부분이 형성됨을 확인할 수 있었다. 반면, 도 8 및 도 9를 참조하면, 비교예 1의 경우에는 스피넬 구조가 발생하지 않고, 층상 구조로만 이루어짐을 확인할 수 있었다.

[201] 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 하프셀을 제조하고, 전압 컷오프를 2.7V-4.3V로, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, 전압 컷오프를 2.7-4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 사이클을 확인하고 그 결과를 표 3, 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[202]

[203] [표3]

	0.1C, 1st Dis-Ca pa (mAh/ g)	1st Effici ency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0 .1C	Cycle number	0.5C Cycle Retention
실시예 1	225.8	95.3 %	218.7	96.8%	205.8	91.1%	100	97.8%
실시예 2	230.6	96.2 %	226.0	98.0%	216.8	94.0%	100	94.1%
비교예 1	227.3	95.8 %	223.0	98.1%	214.6	94.4%	100	84.8%

[204] [표4]

	Initial discharge capacity[mA h g ⁻¹]	(2.7- 4.3 V) Initial coulombic efficiency[%]	(2.7- 4.3 V) 0.5 C discharge capacity[mA h g ⁻¹]	(2.7- 4.3 V) Capacity retention after 50 cycles [%]	(2.7- 4.3 V) Capacity retention after 100 cycles [%]
실시예 1	225.8	94.4	205.8	98.9	97.8
실시예 2	226.7	95.2	216.8	97.3	94.1
비교예 1	228.2	96.2	214.6	92.4	84.8

[205] [표5]

	(2.7- 4.4 V) 0.1 C discharge capacity[mA h g ⁻¹]	(2.7- 4.4 V) Initial coulombic Efficiency[%]	(2.7- 4.4 V) 0.5 C discharge capacity[mA h g ⁻¹]	(2.7- 4.4 V) Capacity retention after 50 cycles [%]	(2.7- 4.4 V) Capacity retention after 100 cycles [%]
실시예 1	234.8	95.1	221.4	97.6	94.5
실시예 2	234.2	95.8	224.5	94	90
비교예 1	236.4	96.1	220.7	89.2	81

[206] 표 3 내지 표 5에서 알 수 있듯이, 비교예 1에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 하프셀과 비교하여, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극활물질을 이용하여 제조된 하프셀의 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[207] 표 4는 2.7V-4.3V로 사이클을 진행한 결과이고, 표 5는 2.7V-4.4V로 사이클을 진행한 결과로, 실시예 1, 2는 4.3V까지 충전하여 진행한 사이클과 4.4V까지 충전하여 진행한 사이클 양극 모두 비교예 1에 비하여 우수함을 확인할 수 있었다.

[208] 도 10a 내지 도 10c는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 입자의 SEM 이미지이다. 도 10a 내지 도 10c를 참조하면, 비교예 1에서, 실시예 2, 실시예 1의 순으로 도핑원소인 텅스텐(W)이 첨가되면서 일차입자의 두께가 얇아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, BET를 이용한 표면적을 분석한 결과, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 각각의 비표면적은 0.388m²/g, 0.351m²/g 및 0.315m²/g임을 확인할 수 있었다. 즉, 텅스텐이 가장 많이 도핑된 실시예 1의 비표면적이 가장 큰 값을 나타내고, 비교예 1의 비표면적이 가장 작음을 확인할 수 있었다.

[209] 도 11은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 XRD 그래프로 35°에서 45°의 영역을 나타내었다. 도 11에서 첫번째 그래프는 실시예

1(W1.0-NCM90), 실시예 2(W0.5-NCM90) 및 비교예 1(NCM90)의 (003)/(104) 강도비를 나타낸 XRD 패턴이고 두번째 그래프는 35°에서 45°의 범위를 선택하여 확대한 도면이다.

[210] 도 11을 참조하면, 도핑원소인 텅스텐(W)의 함량이 늘어남에 따라 (003)/(104) 비율이 1.89→1.60→1.27으로 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, XRD 피크에서 (018)과 (110)에서는, 비교예 1인 NCM90의 경우 두개의 피크가 선명하게 스플릿(splitting)되었고, 이에 의하여 층상(layered 상)이 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 1과 실시예 2와 같이 텅스텐(W)을 도핑하는 경우, 그 현상이 사라짐을 확인할 수 있었다. 이는 실시예 1, 실시예 2가 텅스텐(W)의 도핑에 의하여 층상 구조가 아닌 다른 상으로 변형됨을 의미하기보다는 이차입자를 구성하는 일차입자의 두께가 얇아지면서 XRD 분석시 나타나는 부수적인 효과로 판단된다.

[211] 구체적으로, 실시예 1, 2 및 비교예 1의 각각의 양극활물질의 XRD 패턴은 불순물 상(impurity phases)은 나타나지 않았고, $R3m$ 공간군(space group)을 갖는 육면체 결정구조가 나타났다. 도 12의 첫번째 그래프에서 XRD 패턴의 (108)/(110) 피크가 선명하게 분리된 것으로 보아, 비교예 1은 높은 결정성을 나타낸다. 반면, 실시예 1, 2의 경우에는 (108) 및 (110) 피크가 점차적으로 합쳐지는 경향을 나타내었다. 또한, LiNiO_2 와는 다른 니켈-리치 NCM 양극활물질에서 양극의 혼합정도를 나타내는 (003)/(104) 피크 강도비가 비교예는 1.89, 실시예 2는 1.60, 실시예 1은 1.27로 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 이는 양이온의 혼합정도(cation mixing)가 텅스텐(W)이 도핑된 정도와 유사하게 증가하였음을 나타내었다. 전이금속 자리(3b)에 독점적으로 차지한 텅스텐(W)을 나타내는 XRD 패턴의 리트벨트법(Rietveld refinement)은 양이온의 혼합정도가 실시예 1, 2 및 비교예 1(비교예 1은 1.77%, 실시예 2는 2.50%, 실시예 1은 4.44%이다)의 (003)/(104) 피크 강도비의 감소에 대응함을 나타낸다.

[212] 이와 같이, 텅스텐(W) 도핑에 의하여 양극활물질에서 전이금속 자리에 W^{6+} 가 도입되고, 이에 의하여 충전 균형을 유지하기 위하여 필수적으로 Ni^{2+} 를 생성한다. Ni^{2+} 는 Li^+ ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56\text{\AA}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69\text{\AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.72\text{\AA}$)와 유사한 이온반경으로 구비되고, 니켈-리치 양극활물질의 경우에 상대적으로 높은 함량으로 형성되는 Ni^{2+} 가 Li층으로 이동된다. 또한, 전이금속 자리에서 Ni^{3+} 보다 큰 이온반경을 갖는 Ni^{2+} 는 단위셀 부피를 증가시키게 된다.

[213] 도 11의 두번째 그래프에서 나타난 바와 같이, 확대된 XRD 패턴은 피크가 양측으로 확장됨을 확인할 수 있었고, 이는 텅스텐(W)이 도핑된 분율에 비례하여 확장됨을 나타낸다.

[214] 도 12는 본 발명의 실시예 1의 STEM 이미지(상단 왼쪽), TEM 이미지(상단 가운데), HR-TEM 이미지(하단 왼쪽) 및 FT 이미지(상단 오른쪽, 하단 오른쪽)이다. 도 12는 XRD에서 관찰했던 실시예 1에서 제1 일차입자의 결정성을

좀 더 구체적으로 확인하고자 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 진행하였다. 이차입자 중 최외면에 구비되는 일차입자를 선택한 후, SAED 패턴을 통하여 선택한 일차입자 전체의 결정성을 확인하였다.

- [215] 실시예 1의 STEM 이미지는 일차입자는 이차입자의 표면부보다는 중심부에서 상당히 작고 조밀하게 응집됨을 나타내고, 이는 SEM 및 XRD 결과에 대응된다. 실시예 1의 이차입자의 표면부에서의 일차입자의 TEM 이미지와 표시된 영역의 SAED(100-zone selected-area electron diffraction) 패턴은 일차입자는 가늘고 긴 형태이고, 일차입자의 길이방향의 축이 단위 셀의 a-방향에 나란한 방향임을 나타낸다. SAED 패턴은 $R3m$ 공간군에서는 나타나지 않은 희미한 추가의 점(노란색 원으로 표시)이 나타났다. 희미하게 나타난 추가의 회절점은 강한 양이온 정렬(strong cation ordering) 또는 결정 대칭 변화 중 하나가 국부적으로 존재함을 나타낸다.
- [216] 도 12의 하단 왼쪽에 표시된 영역을 100-존 고해상 TEM으로 확인한 결과, 이차입자 표면부에서 나타난 격자 프린지(lattice fringe)는 일반적인 층상구조의 100-존 이미지와는 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 실시예 1의 표면부의 FT(Fourier-transformed) 이미지로 하단 왼쪽의 첫번째 이미지(I 영역)는 $Fd3m$ 스피넬 구조로 나타남을 확인할 수 있었다. I 영역에 근접한 위치의 II 영역의 FT 이미지는 I 영역보다는 약한 회절점이 나타났고, 더 하부측에 위치한 III 영역에서는 추가 피크가 완벽하게 사라지고, $R3m$ 회절패턴만이 나타남을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1의 일차입자에서 말단에는 텅스텐(W) 도핑에 의하여 구조적으로 변형된 부분을 포함하고, 대략 일차입자의 말단에서 30nm의 깊이까지 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [217] 일반적으로, 실시예 1에서 확인한 바와 같이 층상 구조에서는 구조의 붕괴에 의하여 스피넬 구조가 부분적으로 형성되고, 이는 산소 발생에 따른 산소 자리 결함으로부터 주로 나타난다고 알려져 있다. 또한, 이와 같은 층상 구조에서 스피넬 구조가 형성되는 것은, 니켈-리치 NCM의 양극활물질을 이용한 이차전지를 고율로 사이클을 진행한 경우에 발생한다. 이와 같이, 층상 구조에서 부분적으로 스피넬 구조가 형성되는 것은 양극의 구조적인 열화를 의미한다.
- [218] 반면, 본 실시예 1과 같은 양극활물질에서 관찰된 스피넬 구조는 사이클 전에 발생된 것으로 통상의 층상 구조인 니켈-리치 NCM의 양극활물질의 구조적 열화에 의하여 나타나는 상과는 다른 것으로, 층상 구조와 락솔트(rocksalt) 구조 사이의 중간 상태로 리튬(Li) 이온과 니켈(Ni) 이온이 부분적으로 내부에서 혼합되어 발생한 것으로 판단된다.
- [219] 즉, 실시예 1에서 이차입자의 표면에 구비되고, 말단에 스피넬 구조를 구비한 제1 일차입자는 전체적으로는 층상 구조이면서 동시에 말단인 제1 영역에는 스피넬 구조가 균일하게 존재함이 확인할 수 있었다. 상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 최외면에서 길이방향으로 대략 30nm에 구비됨을 확인하였다.
- [220] 도 13은 전자회절패턴(Electron diffraction pattern)을 이용한 각 구조를 나타낸

도면이다. 도 13을 참조하면, 스피넬 구조, 또는 락솔트 구조(rocksalt phase)는 양이온 내부혼합(cation intermixing)에서 발생할 수 있는데, 이와 같은 양이온 내부혼합의 정도에 따라서 층상 구조를 갖는 양극활물질의 구조는 층상 구조(layer)→양이온정렬 구조(cation-ordered)→스피넬 구조→락솔트 구조로 상이 변화한다.

- [221] 도 13의 하단 왼쪽에 도시된 층상 구조는 리튬과 전이금속이 각각 구별되어 존재함을 나타내었고, 도 13의 하단 오른쪽에 나타난 락솔트 구조는 리튬과 전이금속이 불규칙적으로 내부에서 혼합됨을 나타내고 있다. 본 실시예 1과 같이 이차입자의 표면부에 위치하고, 일차입자의 말단에 형성된 스피넬 구조는 도 13의 상단과 같이 독립적으로 형성된 층상 구조보다는 락솔트 구조에 근접한 구조로, 리튬 이온과 전이금속 이온이 부분적으로 혼합된 형태로, 이차입자의 표면을 안정화하여 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.
- [222] 도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 양극활물질의 4.4V에서의 충방전 특성에서 dQ/dV 그래프 및 셀 전압에 따른 부피변화를 나타낸 그래프이다.
- [223] 도 14는 하프셀로 평가한 결과로, 30°C에서 2.7V 방전, 4.3V 또는 4.4V 충전 조건으로, 0.1C 정전류로 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1에 대한 1차 충방전을 진행하여 용량을 확인하였고, 0.5 C (90 mA)로 사이클을 진행하여 사이클 특성을 확인하였다. 표 6에서는 실시예 1, 비교예 1에서의 in-situ XRD로 측정된 충전 전압에 따른 격자상수를 나타내었다.
- [224]

[225] [표6]

Lattice parameter	3.6 V [Å]	3.8 V [Å]	Lattice parameter deviation when charged to 3.8 V [%]	4.0 V [Å]	Lattice parameter deviation when charged to 4.0 V [%]	4.2 V [Å]	Lattice parameter deviation when charged to 4.2 V [%]	4.4 V [Å]	
사 a-axis	2.87518	2.84517	-1.0	2.8269	-1.7	2.81734	-2.0	2.81371	-2.1
c-axis	14.19807	14.31773	0.8	14.41172	1.5	14.26993	0.5	13.78072	-2.9
unit cell volume	101.6459	100.4801	-1.1	99.74165	-1.9	98.09141	-3.5	94.48464	
카 a-axis	2.87273	2.84135	-1.1	2.8229	-1.7	2.81351	-2.1	2.81193	-2.1
c-axis	14.1984	14.36301	1.2	14.4507	1.8	14.07451	-0.9	13.68187	-3.6
unit cell volume	101.4751	100.4213	-1.0	99.7258	-1.7	96.48509	-4.9	93.68811	

[226] 도 14를 참조하면, 4.4V가 4.3V보다 높은 용량을 나타낼 수 있으며, 사이클 특성은 4.4V 및 4.3V 양측 모두 텡스텐(W)의 함량을 증가할수록 우수함을

- 확인할 수 있었다. 또한, dQ/dV 그래프를 참조하면, 실시예 1에서는 1회 용량(1cycle)와 100회 용량(1cycle)을 확인할 때 H2-H3상 전이가 거의 유사하는데 반하여, 비교예 1에서는 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 또한, in situ-XRD에서, 주로 마이크로크랙이 발생하여 수명저하가 시작된다고 볼 수 있는 4.2V 영역에서, 실시예 1의 셀 수축이 비교예 1에 비하여 감소됨을 확인할 수 있었다.
- [227] 구체적으로, 4.3V에서는 실시예 1, 2 및 비교예 1에서, 도핑된 텅스텐(W) 분율이 증가할수록 0.1C 방전용량이 약간 감소하고, 사이클 특성은 실시예 1, 2가 비교예 1에 비하여 우수함을 확인할 수 있었다. 또한, 100사이클 후 실시예 1, 2는 각각 96.0% 및 93.0%의 용량유지율을 나타낸 반면, 비교예 1은 86.0%을 나타내었다.
- [228] 도 14의 4.4 V에서는 텅스텐이 도핑된 정도와는 무관하게 양극은 235 mAh/g의 방전용량을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 4.4V 사이클 특성에서는 100사이클 후 비교예 1은 81.0%의 용량유지율을 나타낸 반면, 실시예 1은 94.5%, 실시예 2는 90.0%를 각각 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [229] 일반적으로, 사이클을 진행하는 과정에서 발생하는 니켈-리치 층상 구조의 양극활물질의 급격한 용량감소의 주 원인 중 하나는 이차입자 내에서 마이크로크랙이 증가되는 현상이고, 이러한 마이크로크랙은 충전시 마지막 단계에서 갑작스러운 이방성 부피변화에 의하여 기인한다고 알려져 있다.
- [230] 이를 확인하기 위하여, 비교예 1과 실시예 1, 2의 상전이 형태(특히, H2->H3)를 비교하고자 dQ/dV 그래프에서 충방전 곡선의 차이를 계산하였다. 비교예 1은 충전과정에서 H1 (hexagonal 1) -> M (monoclinic) -> H2 (hexagonal 2) -> H3 (hexagonal 3)와 같은 연속적인 상변화를 겪는다. 여기서, 마지막 H2 -> H3는 갑작스런 이방성의 부피변화에 큰 영향을 미치게 된다. 사이클을 진행하는 과정에서 H2 -> H3 상전을 나타내는 피크의 강도가 급격하게 감소되는 모습을 나타내는 비교예 1의 경우는 NCM90 양극활물질이 이방성 부피 변화에 의한 비가역적인 구조적 손상을 의미한다. 반면, 실시예 1(W1.0-NCM90)은 100사이클 동안 H2 -> H3 상전이 피크의 강도가 거의 변화없이 일정함을 확인할 수 있다.
- [231] 충전 과정에서 이와 같은 양극활물질의 격자 부피 변화를 정량화하기 위하여, 0.2C 정전류로 4.4V까지 실시예 1, 비교예 1의 양극을 충전하는 과정에서 in-situ XRD 실험을 수행하였다. in-situ XRD 데이터를 사용하여 계산된 단위 셀 부피(unit cell volume) 변화를 확인하면(도 14의 왼쪽), 비교예 1 및 실시예 1에서, 단위 셀 부피는 H2 -> H3 상전이가 시작하기 전 전압인 4.15V까지는 완만하게 진행되다가, H2 -> H3 상전이가 시작되는 4.2V부터는 비교예 1, 실시예 1의 양극 양극활물질의 단위 셀 부피는 급격히 감소한다. 비교예 1의 경우는, 단위 셀 부피는 H2 -> H3 상전이(4.15V)의 시작에서 4.4 V의 만충전까지 -5.2% 감소하고, 동일한 상태에서 실시예 1의 경우는 -4.4%로 상대적으로 작게 부피가 감소한다.
- [232] 이와 같이, 단위 셀 부피의 수축 거동을 확인한 것으로, a 및 c 축의 수축 및 팽창 거동을 통해 부피로 환산되어 나타낸 것으로, 비교예 1 및 실시예 1에서,

갑작스러운 부피 감소는 양극의 기계적 안정성에 큰 스트레인(strain)을 주고, 이는 해소되지 않으며, 국부적인 스트레스 집중이 형성되어 이방성 부피 변화의 원인이 된다. 이는 결국 마이크로크랙의 원인이 되는 것으로, 실시예 1의 경우는 비교예 1에 비하여, 기계적 스트레인의 원인이 되는 H2 -> H3 상전이가 감소되고, 이에 의하여 많은 사이클 이후에도 높은 용량유지율 등을 가질 수 있다. 또한, 비교예 1과 실시예 1에서, 실시예 1의 경우에는 높은 컷오프 전압인 4.4V에서도 부피 변화가 보다 유리함을 확인할 수 있었다.

- [233] 도 15는 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 4.11V, 4.3V 및 4.5V로 충전한 후 단면을 나타낸 SEM 이미지와, dQ/dV 그래프이다.
- [234] 도 15는 1차 충전한 후 준비된 샘플을 이용하였다. 도 16을 참조하면, 전위를 4.11V, 4.3V 및 4.5V로 높이면서 충전하여 비교예 1(상단 이미지)과 실시예 1(하단 이미지)을 확인한 결과, 비교예 1은 4.3V에서 마이크로크랙이 발생하였고, 4.5V에서는 마이크로크랙이 증가함을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 1의 경우에는 4.3V, 4.5V에서 모두 마이크로크랙이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [235] H2 -> H3 상전이 전인 4.11V에서는, 비교예 1은 이차입자 중심으로부터 발생하는 미세한 헤어라인이 미세하게 보이긴 하였으나, 비교예 1, 실시예 1 양측 모두 마이크로크랙은 발생하지 않았다. 반면, H2 -> H3 상전이 이후인 4.3V에서는, 비교예 1은 마이크로크랙이 발생하였으나, 실시예 1은 마이크로크랙이 발생되지 않았다. 실시예 1과 비교하면, 비교예 1의 경우에는 이차입자의 전체적으로 마이크로크랙이 발생하며, 중심부에서는 특히 심한 마이크로크랙이 형성된다. 이와 같이, 비교예 1에서, 중심부에서 심하게 발생한 마이크로크랙은 이차입자의 표면으로 전파되고, 이에 의하여 전해액이 이차입자의 중심부로 침투할 수 있는 마이크로채널을 형성시켰다. 이러한 마이크로채널에 의하여 전해액이 침투하게 되고, 침투된 전해액은 이차입자의 내부면까지 공격하여 사이클을 진행하는 과정에서 높은 저항의 불순물층을 형성시켜 전자전도도를 감소시킨다.
- [236] 4.5V로 충전된 비교예 1에서는, 마이크로크랙에 의하여 이차입자가 거의 파괴되는 형태이나, 실시예 1의 경우에는 마이크로크랙이 여전히 관찰되지 않았다. 즉, 실시예 1은, 텅스텐(W) 도핑에 의하여 H2 -> H3 상전이를 감소시키고 이에 의하여 스트레인이 국소로 집중되는 것을 최소화하며 이는 곧 마이크로크랙의 형성을 억제함을 확인할 수 있었다.
- [237] 표 7은 충방전 전압 및 사이클 회수에 따른 실시예 1, 비교예 1의 저항값을 나타낸 그래프이다.
- [238]

[239] [표7]

	Cut-off voltage [V]	Resistance	1 th [Ω]	25 th [Ω]	50 th [Ω]	75 th [Ω]	100 th [Ω]
실시예 1	2.7V-4.3V	Rsf	6.22	6.37	6.35	6.4	7
		Rct	3.67	7.67	14.39	18.82	24.27
	2.7V-4.4V	Rsf	6.23	6.37	6.58	7.03	7.35
		Rct	3.72	13.33	19.26	23.19	29.82
비교예 1	2.7V-4.3V	Rsf	8.31	7.59	8.11	8.31	8.2
		Rct	14.13	32.38	48.12	62.08	74.91
	2.7V-4.4V	Rsf	6.01	6.17	6.33	6.4	6.44
		Rct	43.43	64.16	77.03	86.45	102.4

[240] 표 7에서는, 비교예 1과 실시예 1을 이용한 양극활물질을 사이클을 진행하면서 25사이클 간격으로 저항을 측정하였다. 표 6에서 나이퀴스트 플롯을 기반으로 Rsf, Rct를 계산한 결과로, Rct값은 4.3V로 충전하여 사이클을 수행한 경우에도 비교예 1과 실시예 1 사이의 성능차이가 있었으나, 4.4V에서는 더 크게 차이가 남을 확인할 수 있었다. 반면, Rsf값은 크게 차이가 나지 않음을 확인할 수 있었다.

[241] 실시예 1의 경우에는 텅스텐(W)이 도핑되어, 4.3V 및 4.4V에서 양극의 임피던스가 크게 감소됨을 확인할 수 있었다. 실시예 1과 비교예 1을 비교하면, 컷-오프 전압이 4.3V에서 4.4V로 증가하면, 상대적인 임피던스 차이는 더 커짐을 확인할 수 있다.

[242] 즉, 사이클이 진행되는 과정에서, 실시예 1과 비교예 1의 양극의 표면막 저항인 저항 Rsf는 거의 일정한 반면, 전하 이동 저항 Rct은 크게 변함을 확인할 수 있었다. 4.3V 사이클에서 비교예 1의 Rct은 60.8 Ω (14.1 Ω -> 74.9 Ω)만큼 증가한 반면, 실시예 1의 Rct은 시작부터 비교예 1보다 낮고 사이클 이후에도 20.6 Ω (3.7 Ω -> 24.3 Ω)로 변화량이 상대적으로 작음을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1은 4.3V에 비하여 4.4V에서 5.6 Ω 정도만 증가한 데 반하여, 비교예 1은 27.5 Ω 가 증가한 것으로 크게 차이가 나고 사이클 내내 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

[243] 전술한 바와 같이, 실시예 1은 사이클 과정에서 마이크로크랙이 억제되고 이에 의하여 전해액의 침투를 방지하여 이차입자의 내부 손상이 발생되지 않는데, 반면, 비교예 1은 사이클 과정에서 마이크로크랙이 점차 커지고, 이를 통하여 전해액이 침투되면 이에 의하여 임피던스 점점 커지게 된다. 또한, 사이클 초기 단계에서 실시예 1의 상대적으로 낮은 Rct는 충전 전 이전에 이미 형성된

이차입자의 표면부에 형성된 스피넬 구조에 의하여 전해액의 영향을 최소화하고 표면화학의 안정화에 기여함을 확인할 수 있다.

[244] 표 8은 본 발명의 비교예 1과, 실시예 1의 DSC(differential scanning calorimetry) 결과이다.

[245]

[246] [표8]

	Cut-off voltage [V]	Peak temperature [°C]	Enthalpy [J/g]
실시예 1	2.7-4.3	201.9	1027
	2.7-4.4	198.6	1442
비교예 1	2.7-4.3	191.2	1243
	2.7-4.4	186.8	1865

[247] 표 8에서는, 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2를 전해액 1.2 M LiPF₆, EC/EMC (3:7 v:v), 및 2wt% VC를 이용하여 확인하였으며, 각각 4.3V, 4.4V로 충전하여 확인하였다. 4.3V에 비하여 4.4V로 충전한 경우 열안전성이 저하됨을 확인할 수 있었고, 실시예 1이 비교예 1보다 더 열안전성이 저하되는 정도가 낮음을 확인할 수 있었다. 즉, 텡스텐(W)이 첨가된 실시예 1의 경우에는 비교예 1보다 열안전성이 우수하며, 또한 고전압으로 충전한 경우에도 그 열안전성이 저하되는 정도가 덜함을 확인할 수 있었다.

[248] 구체적으로, 4.3V에서, 비교예 1은 1243J/g의 발열과 함께 191.2°C의 높은 발열 피크를 나타낸 반면, 실시예 1은 1027J/g의 매우 낮은 반응열과 함께 열반응의 시작도 201.9°C로 상대적으로 지연되어 나타났다.

[249] 4.4V에서, 비교예 1의 발열 피크는 186.8°C(1865J/g)이고, 실시예 1은 198.6°C(1442J/g)로 4.3V에서보다 차이가 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 발열반응이 주로 전해질에 노출된 이차입자의 표면부에서 유발되는 데 실시예 1은 이차입자의 표면부에 형성된 스피넬 구조에 의하여 열안정성이 향상된 것으로 판단된다. 또한, 실시예 1의 스피넬 구조는 마이크로크랙을 억제하여 전해액이 이차입자의 내부로 침투하는 것을 방지하고, 이에 전해액과의 이차입자의 접촉을 감소시킨다. 이와 같은 열안정성은 실시예 1의 스피넬 구조가 화학적 안정성뿐 아니라 기계적 안정성도 향상시킴을 의미한다.

[250] 표 9는 본 발명의 비교예 1과 실시예 1을 각각 60°C에서 3일, 7일 15일 동안 고온방치 테스트를 수행하고 용량을 확인한 결과이고, 도 16은 이를 완전히 방전시킨 후 SEM 이미지를 확인한 결과이다.

[251]

[252] [표9]

	Capacity before storage [mAh g ⁻¹]	Capacity after 7 days of storage [mAh g ⁻¹]	Capacity retention after 7 days of storage [%]	Capacity after 15 days of storage [mAh g ⁻¹]	Capacity retention after 15 days of storage [%]
실시예 1	234.8	208.1	88.7	178.5	76.1
비교예 1	236.4	190.1	80.4	143.2	60.5

[253] 표 9 및 도 16을 참조하면, 시간별 고온방치 테스트(accelerated thermal aging test)를 수행하여 실시예 1과 비교예 1의 화학적 안정성을 확인하였다. 비교예 1과 실시예 1에서 함침시킨 시간이 3일, 7일 15일로 증가함에 따라서 용량은 감소하나, 그 감소하는 정도가 실시예 1이 비교예 1보다 적음을 확인할 수 있었다. 또한, 방전 후 찍은 단면 SEM 이미지를 참조하면, 비교예 1은 시간이 증가할수록 마이크로크랙이 증가하는 반면, 실시예 1에서는 시간이 증가하여도 마이크로크랙이 거의 발생하지 않음을 확인할 수 있었다.

[254] 통상, 니켈-리치 층상 구조의 양극은 고온방치 테스트에서 방치시간이 증가할수록 용량도 비례적으로 감소하고, 니켈-유사 불순물상과 산소 방출이 증가되어 구조적인 문제가 발생한다.

[255] 완전 충전되어 심하게 탈리튬화된 비교예 1 및 실시예 1의 양극을 사이클에서 사용한 전해액과 동일한 전해액 중에 함침시켜 60°C에서 3일, 7일 15일로 보관하였다. 이후, 비교예 1 및 실시예 1을 새로운 음극 등의 부품을 이용하여 코인형 하프셀로 제조하고 용량을 확인한 결과, 비교예 1은 최초 용량대비 7일 후 19.6%, 15일 후 39.5%의 용량손실을 나타낸 반면, 실시예 1은 최초 용량대비, 7일 후 11.3%, 15일 후 23.9%의 용량손실만 있었다.

[256] 시간별 고온방치 테스트에 의한 실시예 1과 비교예 1의 SEM 이미지를 참조하면, 3일 후 비교예 1은 이차입자 표면부를 가로지르는 마이크로크랙이 나타나고, 이차입자 내부는 일차입자의 경계를 따라서 헤어라인(hair line)과 같은 마이크로크랙이 미세하게 나타났다. 반면, 7일 후에는 비교예 1은 마이크로크랙이 발생하였고, 일차입자는 서로 분리되었고, 15일 후에는 결국, 이차입자는 표면부와 중심부가 모두 큰 마이크로크랙이 형성되어 거의 파괴된 형태로 관찰되었다.

[257] 높은 온도의 전해액 중에서 비교예 1에 대한 저장기간이 증가함에 따라, 양극의 구조적인 안정성을 지속적으로 감소시키고 이에 의하여 기계적 안정성도 감소시킨다. 반면, 실시예 1의 경우에는 텅스텐(W)이 도핑되어 높은 온도의 전해액 중에 장기간 노출되어도 화학적 안정성을 유지하여 이차입자의 표면부를 안정적으로 보호할 수 있고, 이에 15일 후에도 처음 상태가 거의

보전됨을 확인할 수 있었다.

[258] 표 10은 본 발명의 비교예 1과 실시예 1를 이용하여 파우치형 풀셀(full-cell)로 제조하여 확인한, 4.3V에서의 사이클에 따른 용량을 확인한 결과와, dQ/dV 그래프, 500사이클 진행 후 단면 SEM 이미지 및 (003) 피크(reflection)에 대응하도록 선별된 2θ 의 등고도표(Contour Plots)이다.

[259]

[260] [표10]

	(2.7- 4.3V) 1.0 C discharge capacity[m Ah g ⁻¹]	(2.7- 4.3V) Capacity retention after 250 cycles [%]	(2.7- 4.3V) Capacity retention after 500 cycles [%]	Nominal voltage at 1 st cycle [V]	Nominal voltage at 250 th cycle [V]	Nominal voltage at 500 th cycle [V]
실시예 1	195.8	95.3	88.9	3.69	3.7	3.67
비교예 1	202	81.2	55.8	3.71	3.61	3.43

[261] 표 10을 참조하면, 높은 전위인 Li+/Li인 코인셀에서는 4.4V에 해당하는 4.3V(음극 그래파이트)에서 풀셀(full cell)로 충방전을 확인한 결과, 실시예 1은 500사이클까지 우수한 수명특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이와 유사하게, 실시예 1은 H2 -> H3 상전이라도 500사이클 후에도 변화없이 유지되었으며, 마이크로크랙 또한 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1은 실시예 1과는 다르게, 충방전을 진행할수록 셀이 열화되어 수명특성이 저하되고, 500사이클 이후 SEM 이미지에서 마이크로크랙이 다수 발생함을 확인할 수 있었다.

[262] 형광색 커브는 각각의 1사이클, 250사이클 및 500사이클을 진행한 후 실시예 1 및 비교예 1에 대해서 인시튜 XRD로 측정된 것으로, 실시예 1은 사이클을 진행하여도 (003) 피크가 쉬프트되는 거동은 있으나 사이클이 진행됨에 피크가 희미해지지 않고 유지됨을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1은 상전이가 원활하게 유지되고 있는 것으로, 수명특성이 우수함을 나타낸다.

[263] 도 17는 본 발명의 비교예 1과 실시예 1를 이용하여 파우치형 풀셀(full-cell)로 제조하여 확인한, dQ/dV 그래프, 500사이클 진행 후 단면 SEM 이미지, 및 (003) 피크(reflection)에 대응하도록 선별된 2θ 의 등고도표(Contour Plots)이다.

[264] 도 17에서는, (003) 피크에 해당하는 선택된 2θ 에 대한 컨투어 플롯을 나타내었다. 충전과정에서, (003) 피크는 처음에는 왼쪽으로 이동하고, H2 -> H3 상전이가 시작하는 4.0V (~18.3°) 이상에서 비교예 1의 (003)_{H2} 피크는 대략 1.4° 높은 각도로 (003)_{H3} 피크로 이동한다. 충전 후, (003)_{H3} 피크(~19.7°)는 초기위치(~18.7°)로 대칭적으로 되돌아 가고, 1차 사이클에서는 가역적으로 상변화가 이루어짐을 의미한다. 반면, 사이클을 진행하는 동안 비교예 1에서

(003)_{H2} 피크의 이동은 점차 사라지고 500사이클에는 거의 사라지게 되는데, 이는 양이온의 H2 → H3 상전이 피크 강도가 급격히 감소함을 의미한다. 이와 같은 (003)_{H3} 피크의 거동은 용량손실과 함께 H2 → H3 상전이의 손실로 해석될 수 있다. 이와 같은 이방성 부피변화의 반복에 의하여 비교예 1의 양극은 이차입자 상에 다수의 마이크로크랙이 형성되었고, 이는 거의 분쇄되기 직전처럼 나타났다.

[265] 실시예 1의 경우, 강도 감소없이 H2 → H3 상전이 피크가 18.3°에서 19.7°로 이동하고, 피크 이동의 쇠퇴는 관찰되지 않았다. 즉, 실시예 1은 장기간 사이클을 진행하여도 우수한 기계적 안정성을 나타냄을 확인할 수 있으며, 500사이클 후 이차입자의 횡단면에서도 마이크로크랙이 발생하지 않은 것과 유사하게 해석되며, 이는 텅스텐(W) 도핑의 효과로 판단된다.

[266] 표 11은 본 발명의 비교예 1과, 실시예 1, 실시예 2의 XRD 결과이다.

[267]

[268] [표11]

	a-axis [Å]	c-axis [Å]	volume [Å ³]	Li1 (3a) occupanc y [%]	Ni2 (3a) occupanc y [%]	Ni1 (3b) occupanc y [%]	R _p [%]	R _{wp} [%]	R _{exp} [%]	Chi ²
실 시 예 1	2.8766 8 (8)	14.198 6 (4)	101.75 5 (5)	0.9556	0.0444	0.8456	7.43	10.3	4.16	6.2 3
실 시 예 2	2.8752 6 (0)	14.199 2 (30)	101.65 9 (9)	0.975	0.025	0.87	7.33	9.94	4.12	6.2 3
비 교 예 1	2.8742 3 (2)	14.201 8 (1)	101.60 5 (5)	0.9823	0.0177	0.8823	7.86	10.7	4.35	6.2 3

[269] 표 11을 참조하면, 텅스텐(W)의 함량이 증가할수록, a의 길이는 점점 증가하는 반면, c의 길이는 점점 감소하는 경향을 보임을 확인할 수 있었고, 단위셀의 부피는 점점 증가하는 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 양이온 혼합정도(Cation mixing) 수치로, Ni²⁺ 이온이 3b 사이트(site)가 아닌 3a 사이트에 있는 비율을 확인한 결과, 텅스텐(W)의 함량이 증가할수록, 1.77%(비교예 1), 2.50%(실시예 2), 4.44%(실시예 1) 순으로 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 XRD 피크에서 (003)/(104) 강도비율(intensity ratio)이 비교예 1에서 실시예 2, 및

실시에 1로 감으로써, 점차적으로 감소하는 거동과 유사한 것으로, (003)/(104) 강도비율이 감소할수록, 양이온 혼합정도가 증가함을 나타낸다.

[270] 즉, 전술한 바와 같이, 본 실시예에 따른 텅스텐(W)이 첨가되고, 제1 일차입자의 말단에 스피넬 구조를 포함하는 층상 구조의 리튬이차전지 양극활물질에서, 고온에서 유지, 수명특성, 열특성이 비교예에 비하여 모두 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 충방전이 진행함에 따라, 비교예 1의 경우에는 H2-H3 상전이가 비가역적이고, 마이크로크랙 등이 형성되어 수명열화 등이 발생하는 반면, 실시예 1, 실시예 2의 경우에는 높은 전압, 4.4V에서 진행되는 경우에도 H2-H3 상전이가 가역적으로 진행되며, 마이크로크랙이 형성되지 않은 안정된 현상을 나타남을 확인할 수 있었다.

[271]

[272] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 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.

[273]

[274] <부호의 설명?

[275] 100: 양극활물질

[276] 110: 표면부

[277] 120: 중앙부

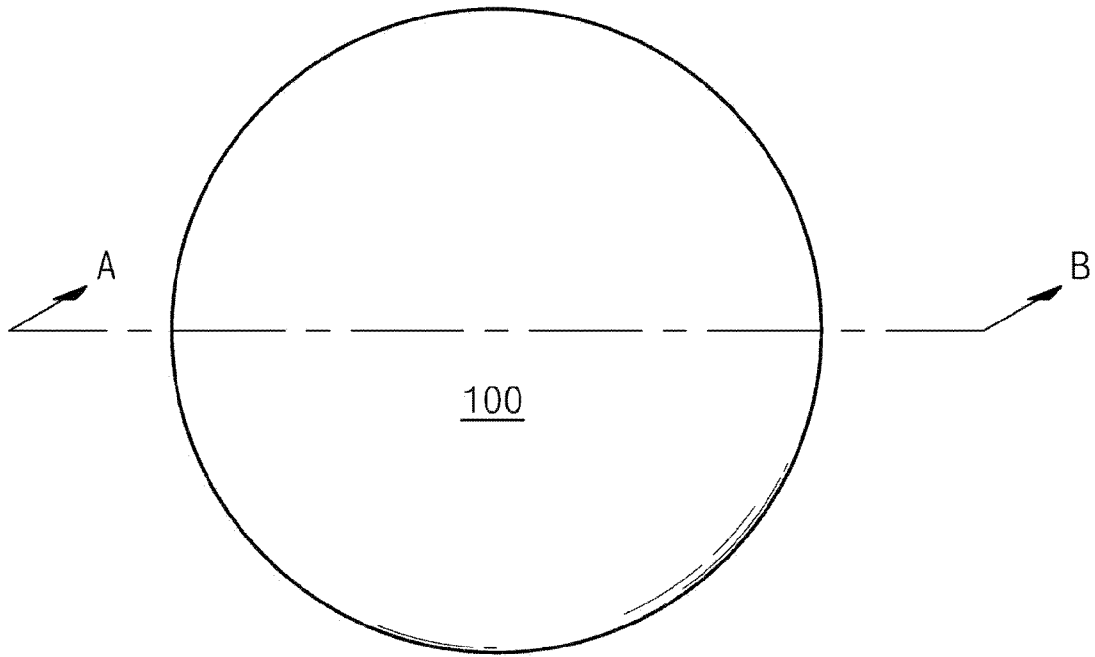
[278]

청구범위

- [청구항 1] 복수개의 일차입자의 집단으로 이루어진 이차입자를 포함하는 양극활물질에서,
상기 일차입자는 상기 이차입자의 표면부에 구비되고, 말단에 스피넬(spinel)구조를 갖는 제1 일차입자를 포함하고,
상기 일차입자는 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑원소인 텅스텐(W)으로 이루어지는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 일차입자는 층상 구조로 이루어지되, 상기 제1 일차입자의 말단인 제1 영역에는 스피넬 구조를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 최외면에서 내측으로 5nm 내지 50nm의 깊이만큼 형성되는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 이차입자는 구형으로 형성되고,
상기 이차입자의 평균반지름에 대해서 상기 제1 영역은 상기 이차입자의 최외면에서 중심방향으로 0.2% 내지 1.3%인 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 제1 일차입자는 횡단면이 장축 및 단축을 갖는 플레이크형(flake type)으로 형성되고,
상기 제1 영역은 상기 제1 일차입자의 장축의 평균길이에 대하여 0.5% 내지 4%인 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 제1 일차입자는 도핑원소의 함량이 증가할수록 제1 영역이 증가하고, 격자 파라미터(lattice parameters) a의 길이는 증가하고, c의 길이는 감소하는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 이차입자의 BET 비표면적은 0.15m²/g 내지 0.6m²/g이고, 상기 도핑원소의 함량이 증가할수록 상기 BET 비표면적이 증가하는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
CuK α 1선을 사용한 분말 X선 회절장치(XRD)에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, (104)면 유래의 피크의 적분 강도에 대한 (003)면 유래의 피크의 적분 강도의 비율 (003)/(104)이 1.05 내지 1.75로 이루어지고,
상기 도핑원소의 첨가량이 증가할수록 (003)/(104)의 비가 감소하는 리튬이차전지용 양극활물질.

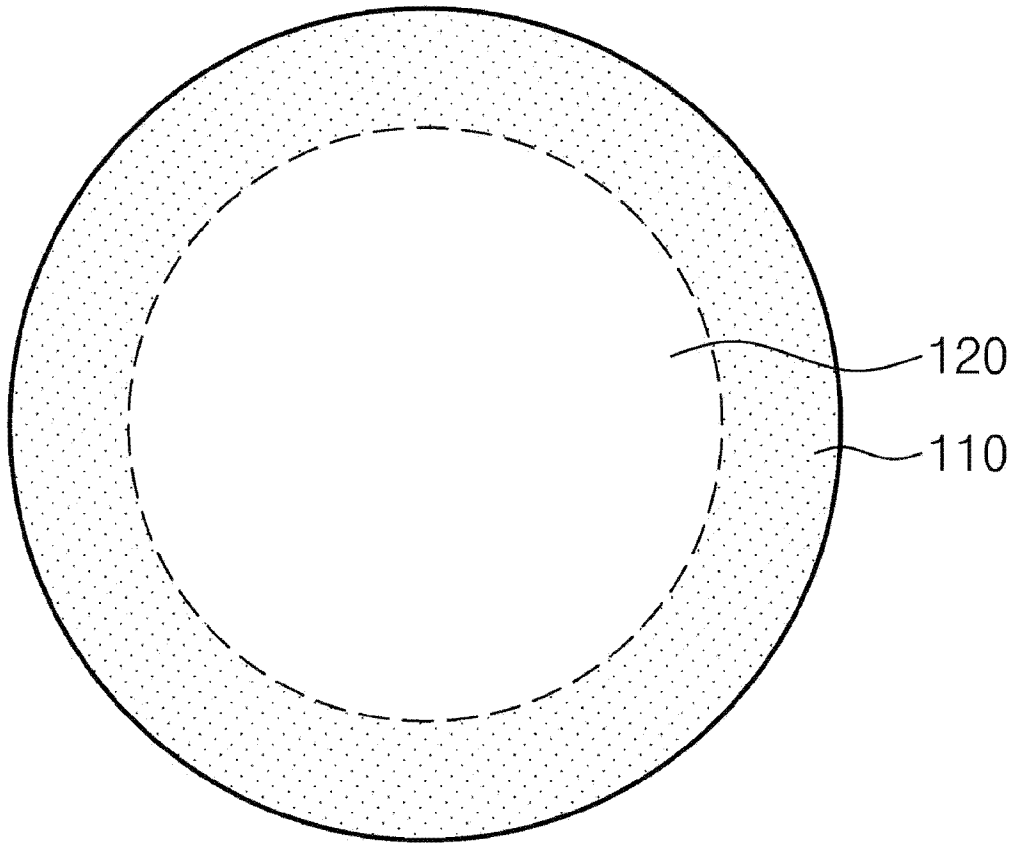
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 이차입자는 화학식 $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y-z}\text{W}_z)\text{O}_2$ 로 이루어지고,
 (상기 화학식에서 M은 Co 및 Mn이고, x는 0.9~1.2이고, y는 0.85~0.95이고, z는 0.005~0.02이다.)
 4.4V cut-off로 정전류 충전 후, 시차주사열량계(DSC) 분석시 190°C 내지 220°C의 발열피크를 나타내는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 10] 제2항에 있어서,
 상기 제1 영역에 구비되는 스피넬 구조는 최초충전을 수행하기 전에 형성되는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑 원소인 텅스텐(W)의 총량에 대해서,
 상기 니켈(Ni)는 85mol% 이상으로 구비되고, 상기 도핑 원소인 텅스텐(W)은 0.1mol% 내지 2mol%로 구비되는 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
 상기 니켈(Ni)은 90mol% 이상인 리튬이차전지용 양극활물질.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지용 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극.
- [청구항 14] 제13항에 따른 양극; 그래파이트 또는 리튬메탈로 이루어지는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 음극이 그래파이트인 경우, 상온에서 3.0V 내지 4.3V로 충방전을 수행하여 500사이클 진행 후, 초기 용량대비 용량유지율은 80% 이상인 리튬이차전지.
- [청구항 16] 제14항에 따른 리튬이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 17] 제16항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩으로,
 상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되고,
 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그 인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩.

[도1]

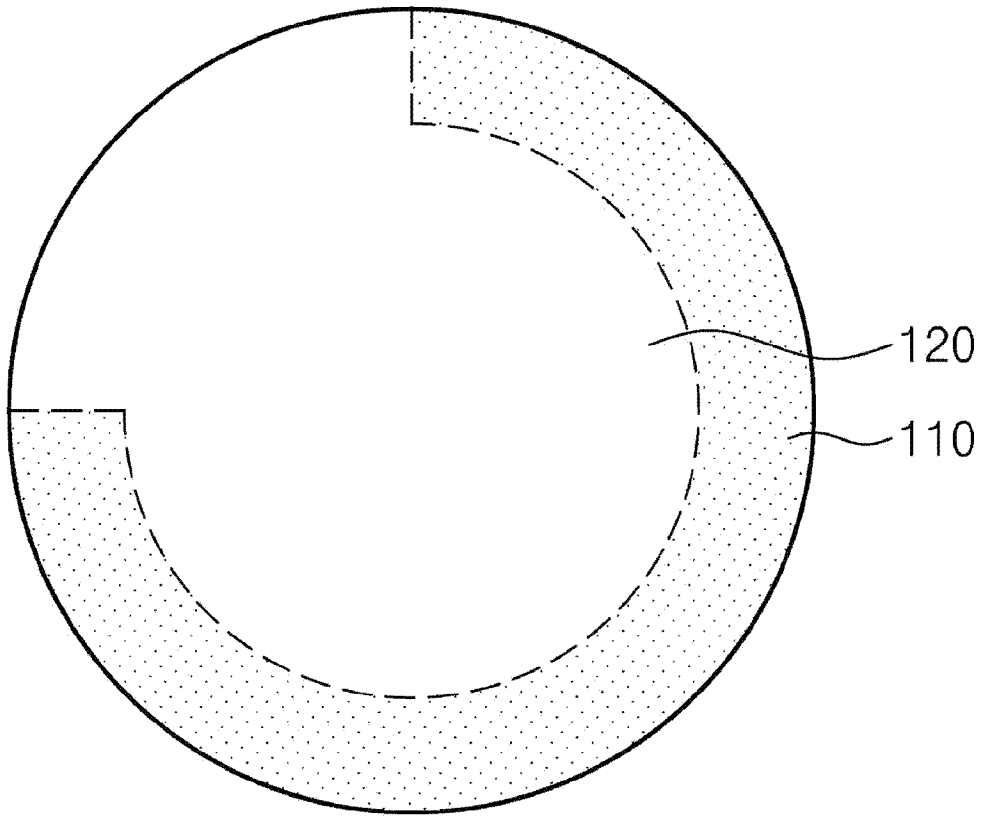


[도2]

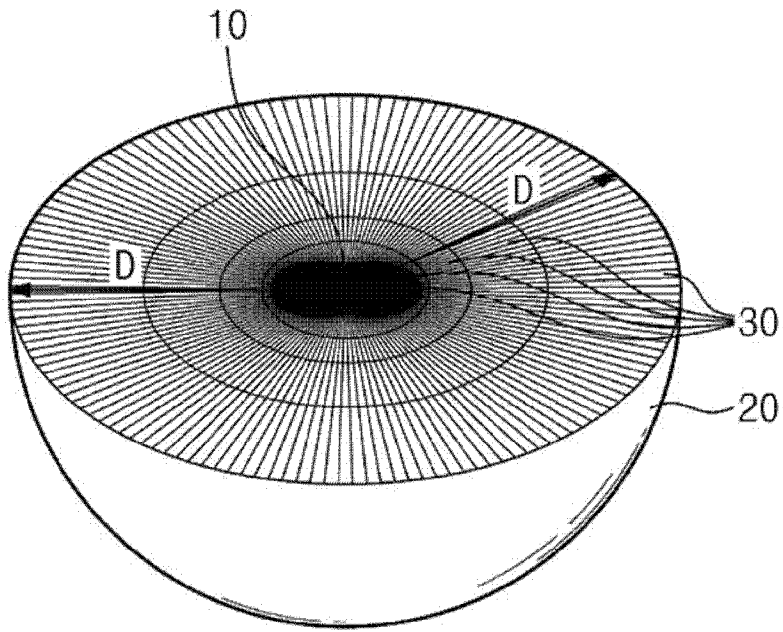
100



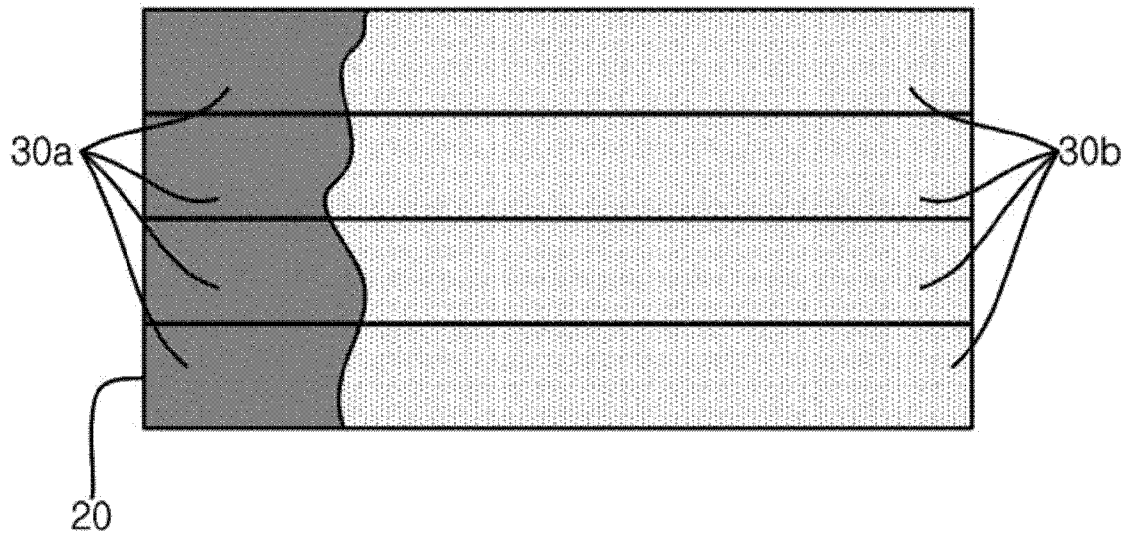
[도3]

100

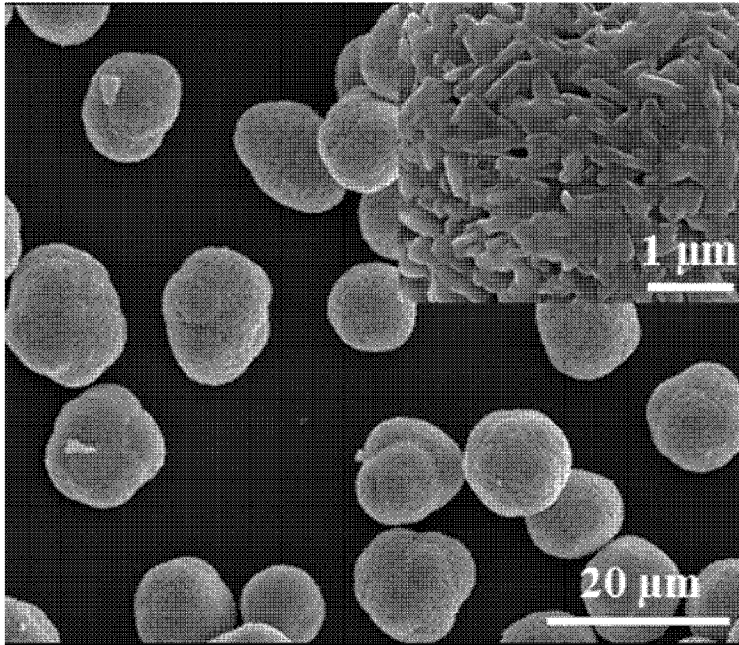
[도4]



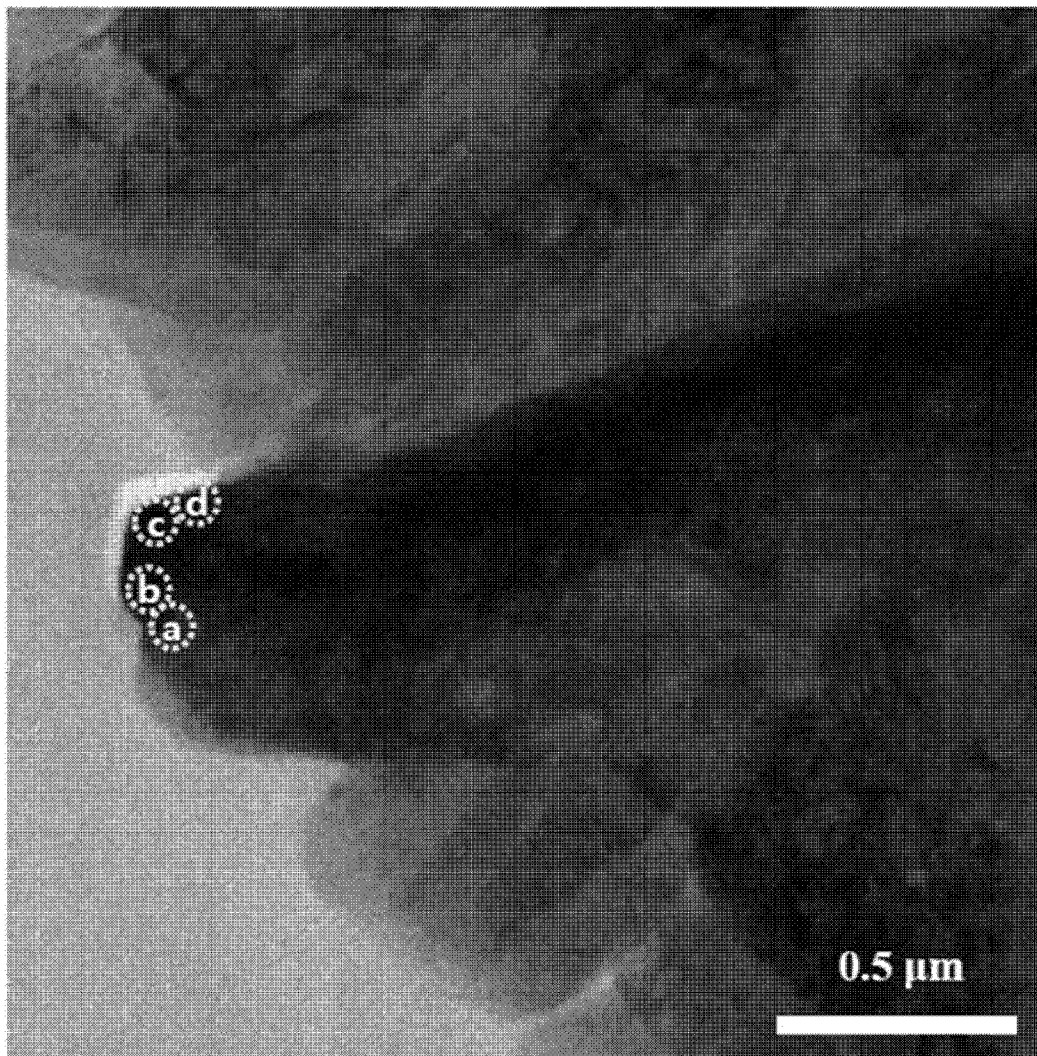
30



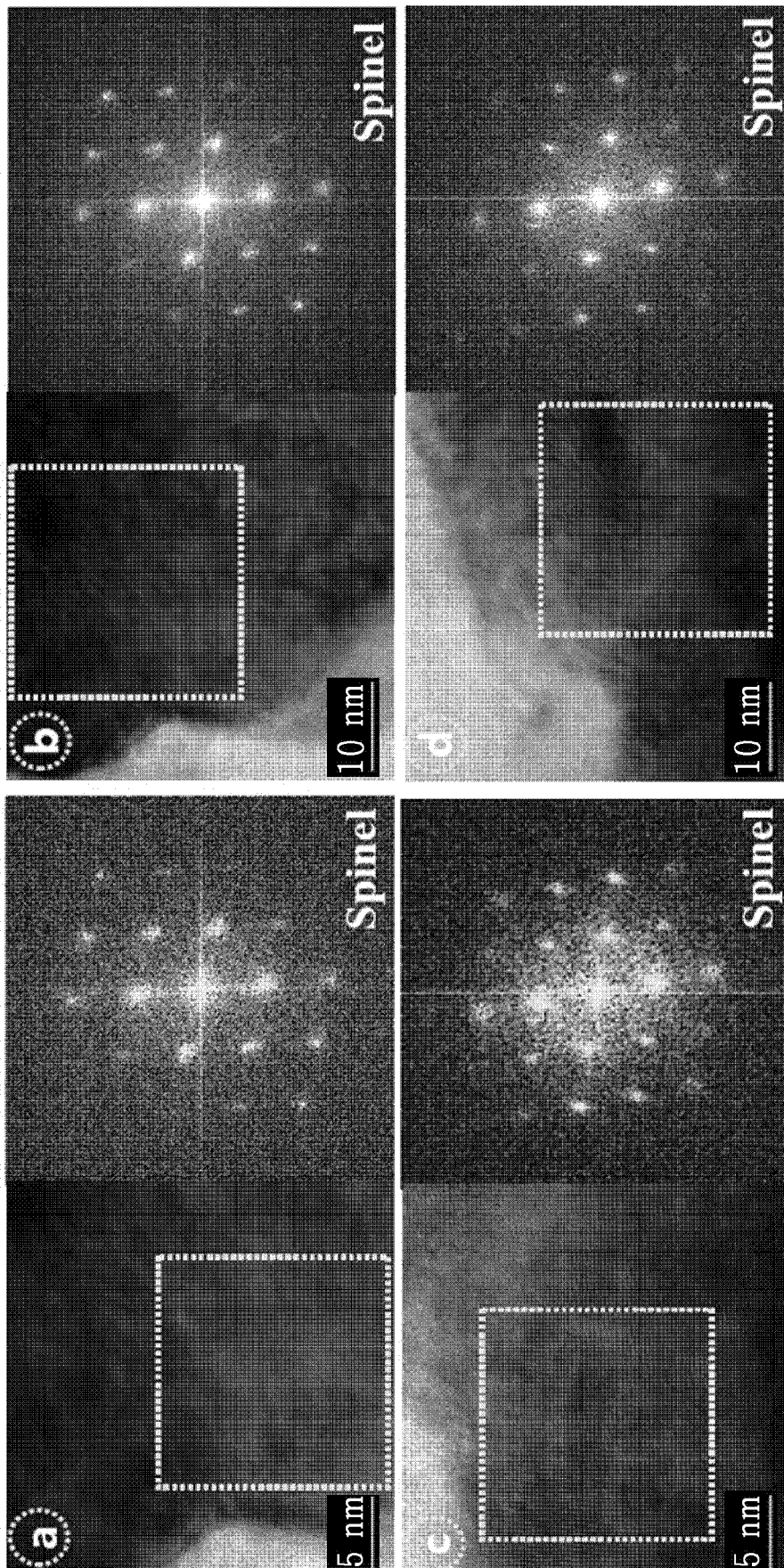
[도5]



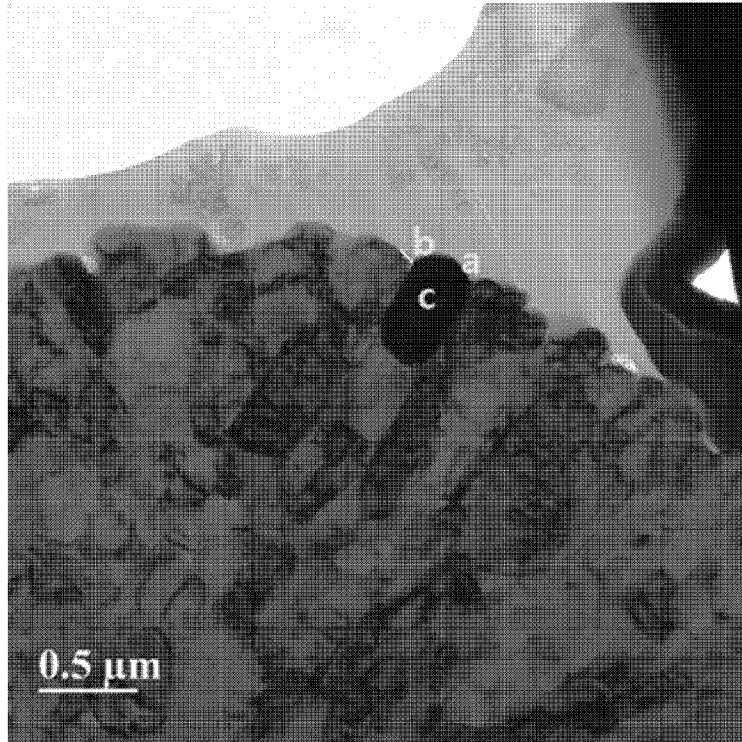
[도6]



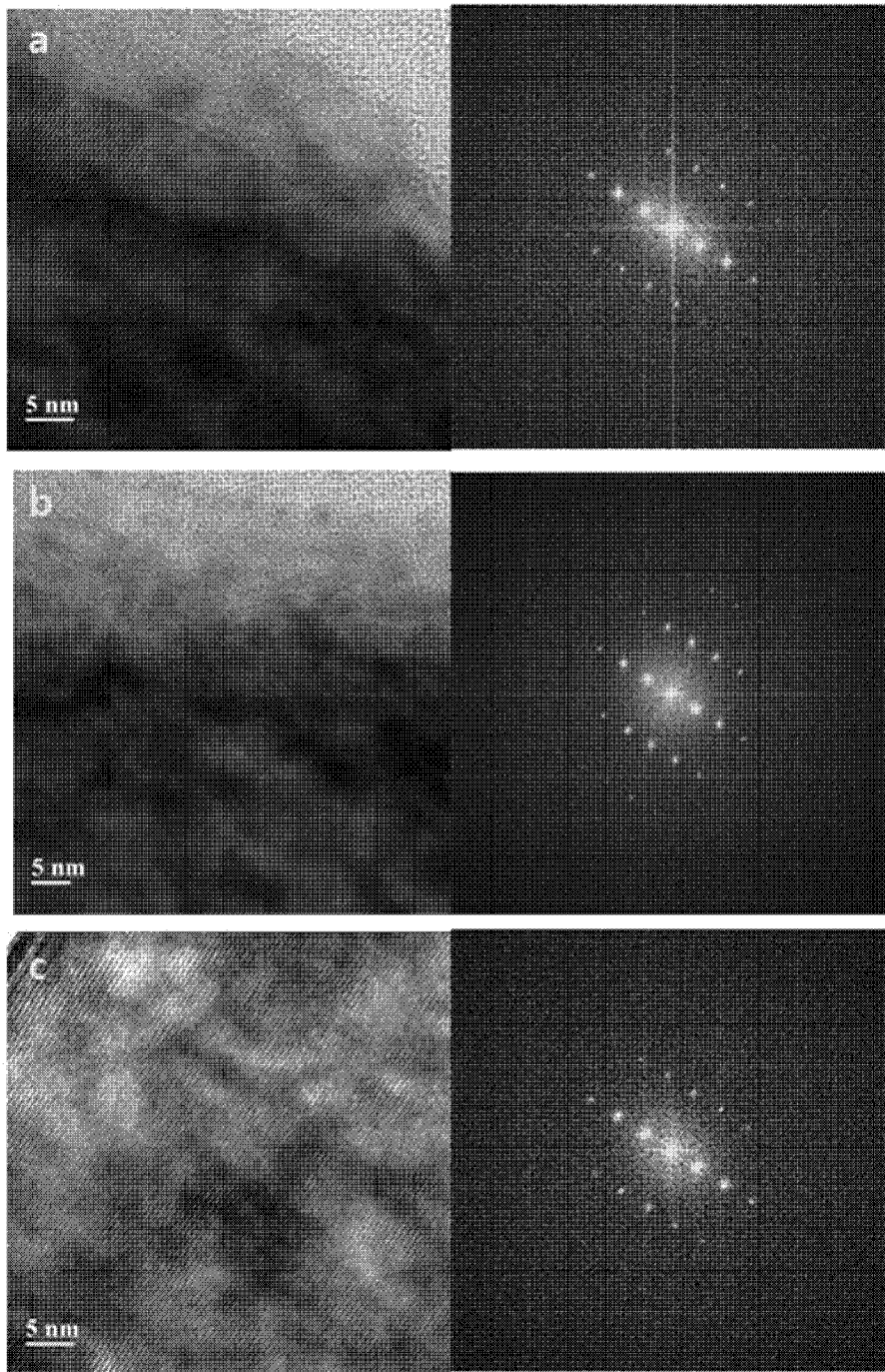
[도7]



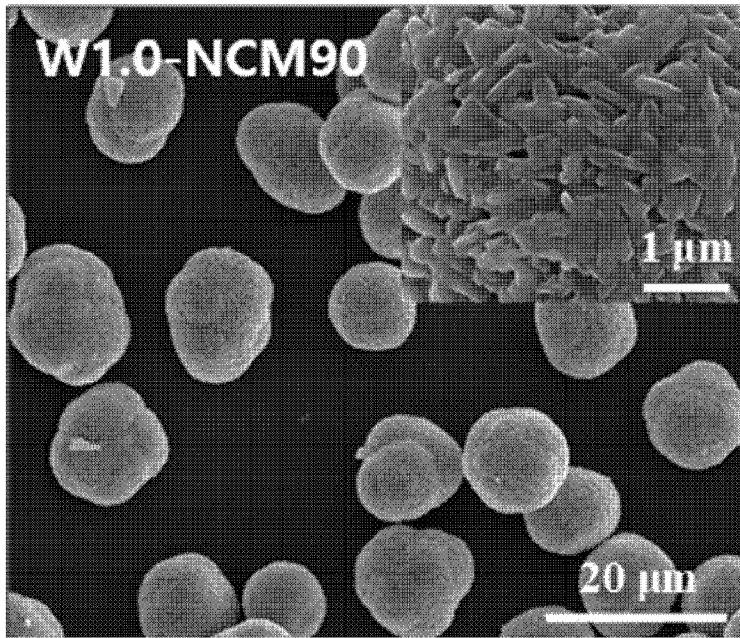
[도8]



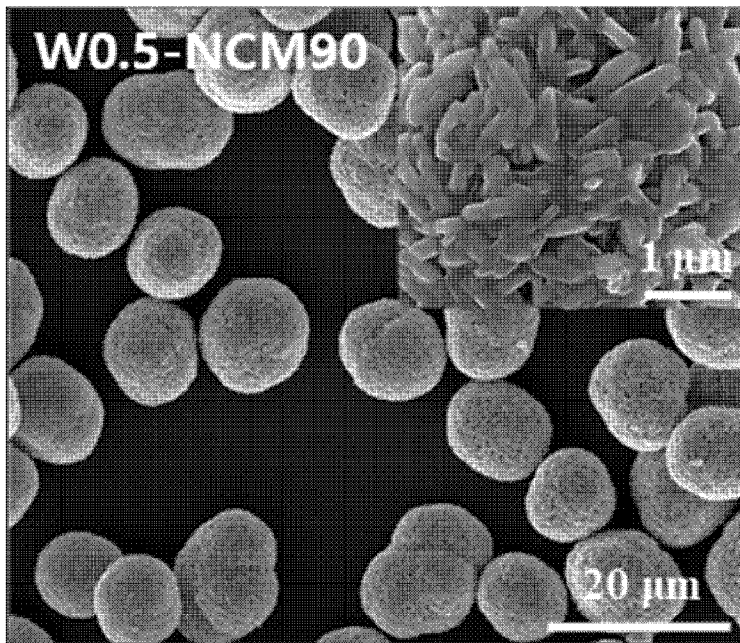
[도9]



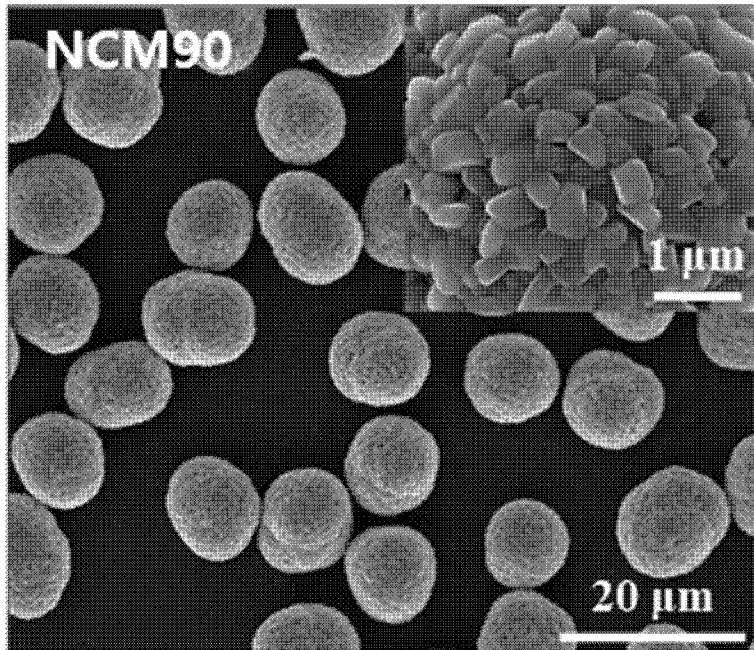
[도 10a]



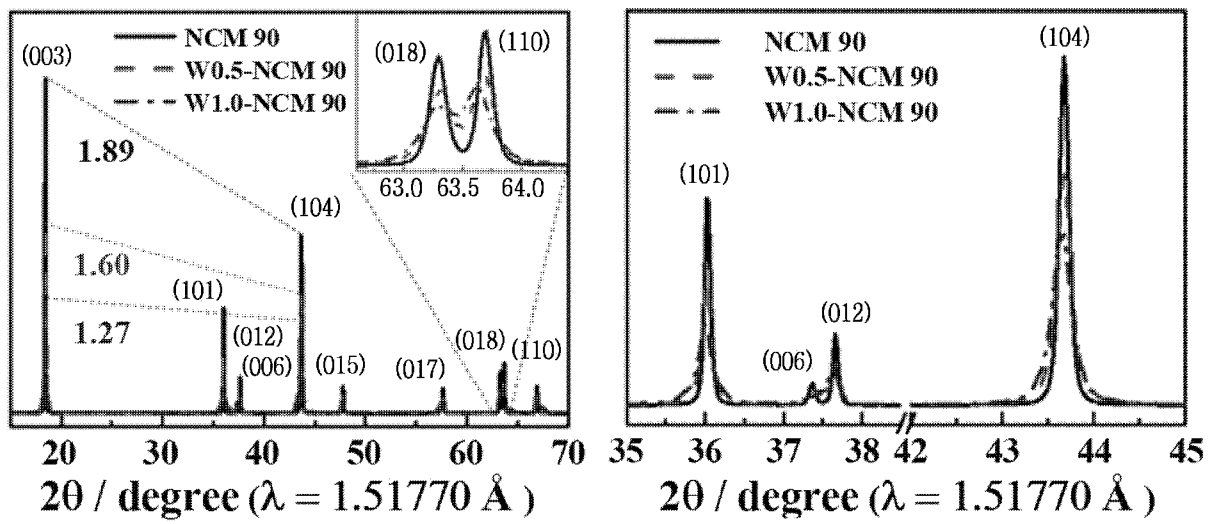
[도 10b]



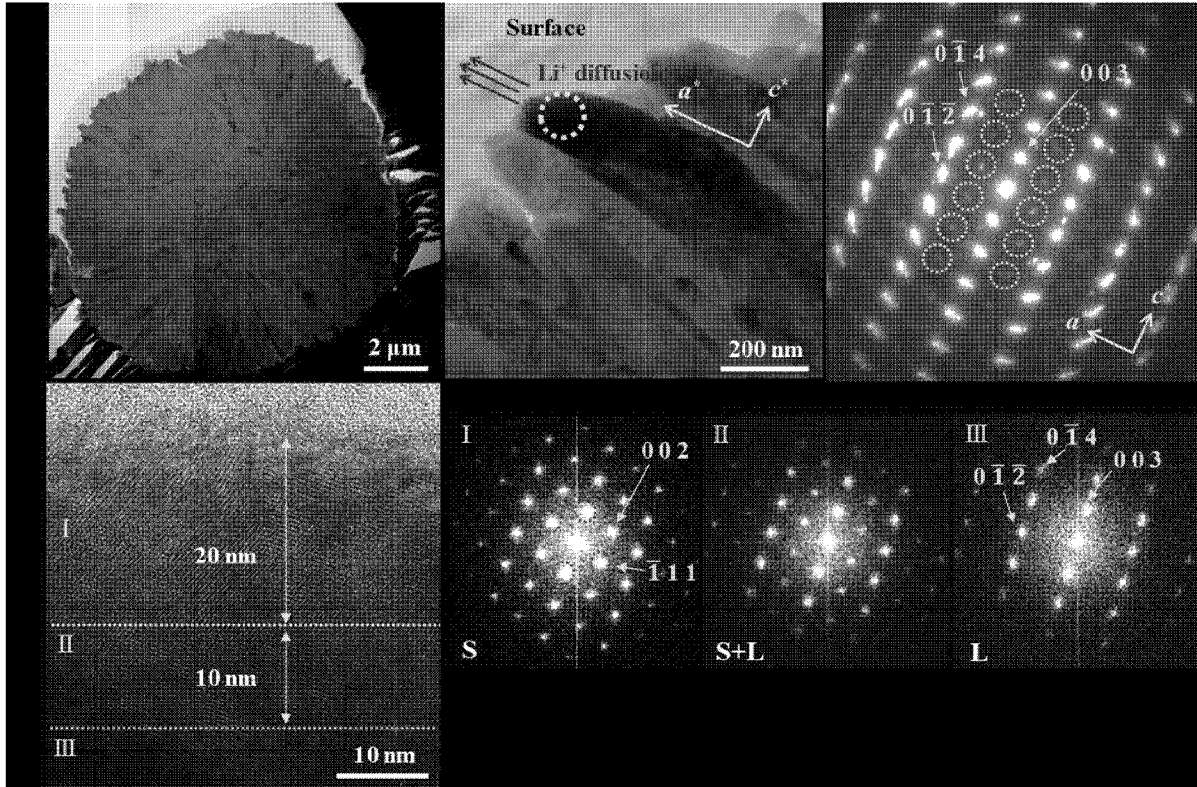
[도10c]



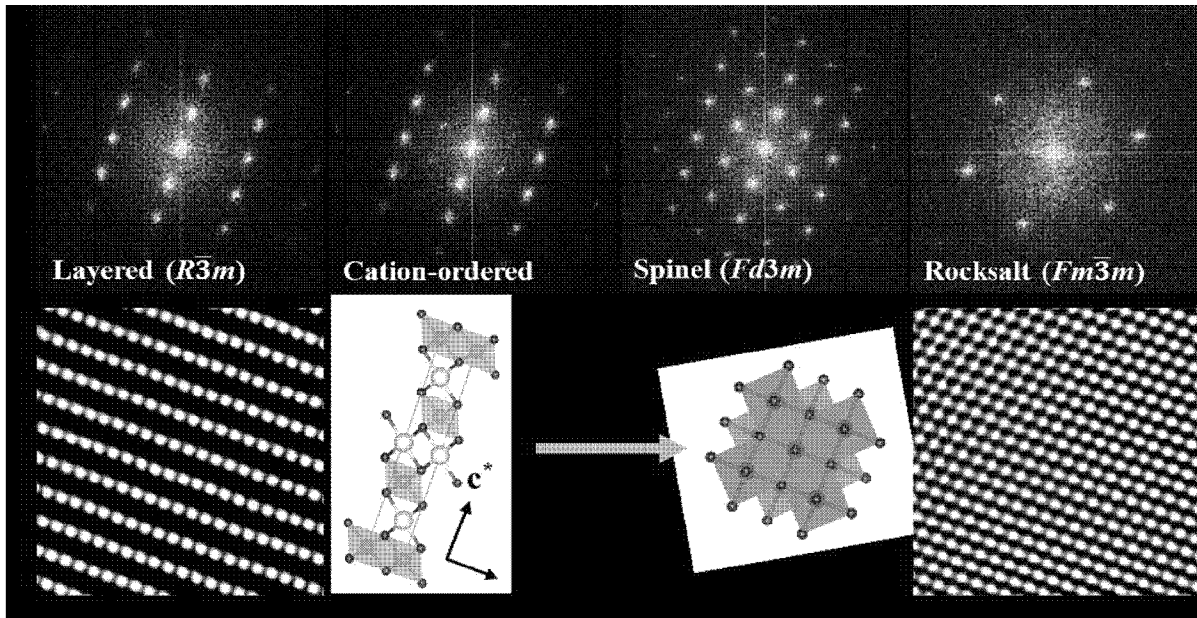
[도11]



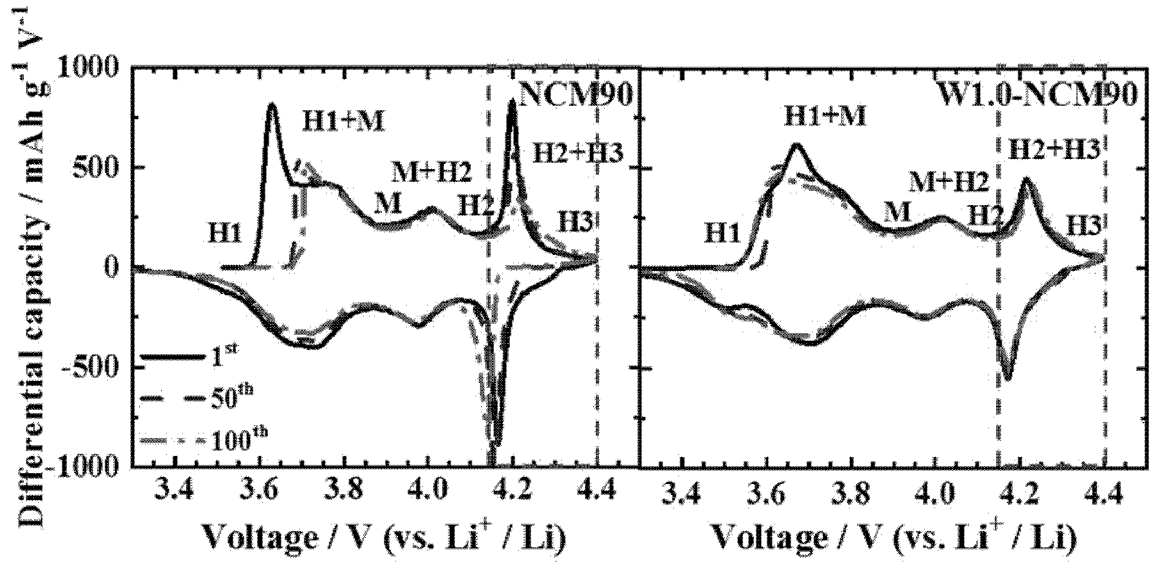
[도 12]



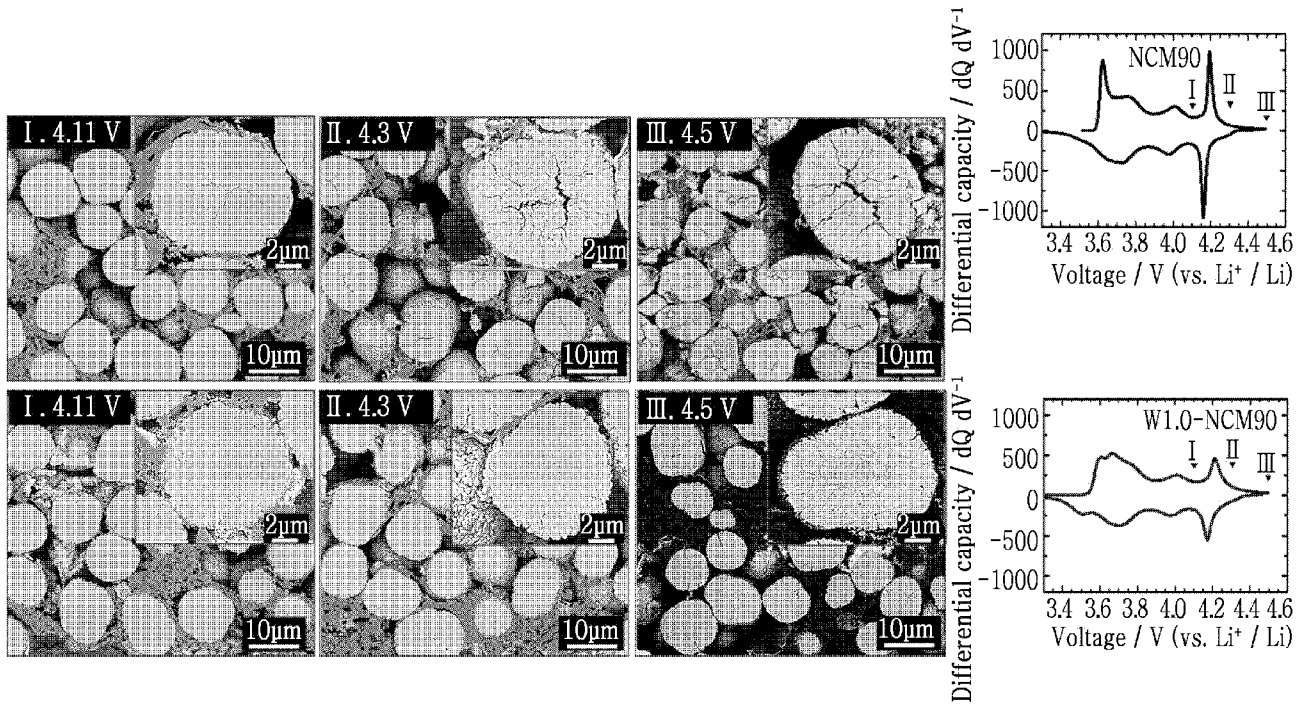
[도 13]



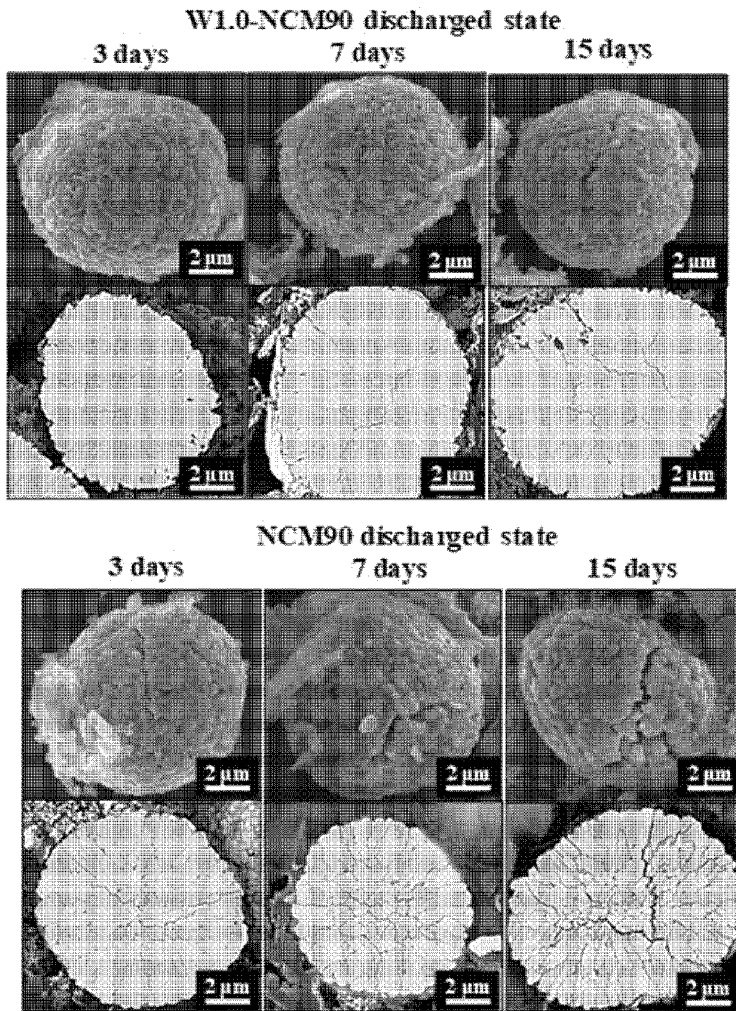
[도14]



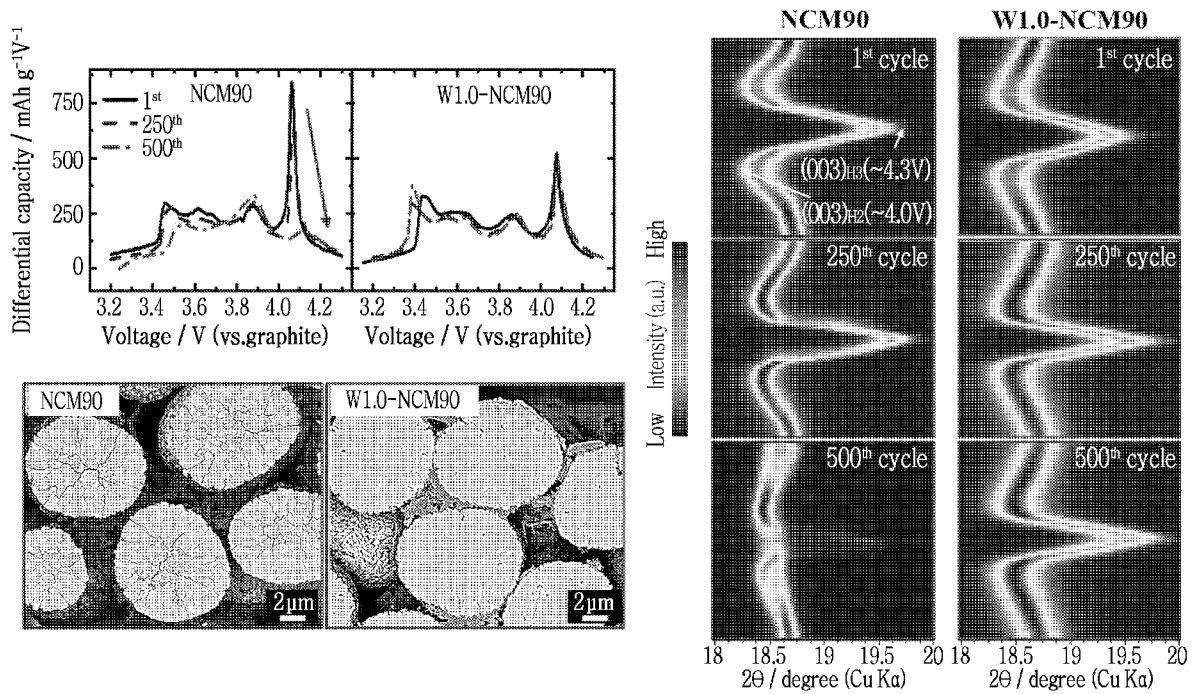
[도15]



[도16]



[도17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)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 4/525; H01M 10/052; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/88; H01M 4/505; C01G 53/00

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: primary particle, secondary particle, surface, spinel structure, doping element, tungsten, lithium secondary battery, positive active material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012-148157 A2 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 01 November 2012 See paragraphs [0079]-[0252]; and figures 1-3.	1-17
A	US 2011-0076564 A1 (YU, Denis Yau Wai et al.) 31 March 2011 See paragraphs [0021]-[0058]; and figures 1-4.	1-17
A	KR 10-2017-0115939 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 18 October 2017 See paragraphs [0036]-[0071]; and figures 2, 3.	1-17
A	KR 10-2014-0034606 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 March 2014 See paragraphs [0025]-[0108]; and figure 1.	1-17
A	JP 2017-084513 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18 May 2017 See paragraphs [0015]-[0128]; and figure 1.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

25 FEBRUARY 2020 (25.02.2020)

Date of mailing of the international search report

25 FEBRUARY 2020 (25.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer


Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-148157 A2	01/11/2012	CN 103620833 A	05/03/2014
		EP 2704236 A2	05/03/2014
		JP 2014-515171 A	26/06/2014
		KR 10-1316053 B1	11/10/2013
		KR 10-2012-0121235 A	05/11/2012
		US 2014-0045067 A1	13/02/2014
		WO 2012-148157 A3	25/04/2013
		WO 2012-148157 A9	21/02/2013
US 2011-0076564 A1	31/03/2011	CN 102034976 A	27/04/2011
		CN 102034976 B	26/11/2014
		JP 2011-096626 A	12/05/2011
		JP 5791877 B2	07/10/2015
		US 8557440 B2	15/10/2013
KR 10-2017-0115939 A	18/10/2017	CN 108883949 A	23/11/2018
		CN 109071265 A	21/12/2018
		CN 109415224 A	01/03/2019
		EP 3441364 A1	13/02/2019
		EP 3441365 A1	13/02/2019
		EP 3441366 A2	13/02/2019
		KR 10-2017-0115938 A	18/10/2017
		KR 10-2017-0116569 A	19/10/2017
		US 2019-0044140 A1	07/02/2019
		US 2019-0044141 A1	07/02/2019
		US 2019-0044142 A1	07/02/2019
		WO 2017-175977 A1	12/10/2017
		WO 2017-175978 A1	12/10/2017
		WO 2017-175979 A2	12/10/2017
		WO 2017-175979 A3	02/08/2018
		KR 10-2014-0034606 A	20/03/2014
US 10079384 B2	18/09/2018		
US 2014-0072874 A1	13/03/2014		
JP 2017-084513 A	18/05/2017	CN 108352524 A	31/07/2018
		EP 3370285 A1	05/09/2018
		KR 10-2018-0067558 A	20/06/2018
		US 2018-0337403 A1	22/11/2018
		WO 2017-073246 A1	04/05/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/88; H01M 4/505; C01G 53/00 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: 일차입자(primary particle), 이차입자(secondary particle), 표면부(surface), 스핀넬 구조(spinel structure), 도핑원소(doping element), 텅스텐(tungsten), 리튬이차전지(lithium secondary battery), 양극활물질(positive active material)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2012-148157 A2 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 2012.11.01 단락 [0079]-[0252]; 및 도 1-3 참조.	1-17
A	US 2011-0076564 A1 (YU, DENIS YAU WAI 등) 2011.03.31 단락 [0021]-[0058]; 및 도 1-4 참조.	1-17
A	KR 10-2017-0115939 A (한양대학교 산학협력단) 2017.10.18 단락 [0036]-[0071]; 및 도 2, 3 참조.	1-17
A	KR 10-2014-0034606 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.03.20 단락 [0025]-[0108]; 및 도 1 참조.	1-17
A	JP 2017-084513 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2017.05.18 단락 [0015]-[0128]; 및 도 1 참조.	1-17
<input 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 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 02월 25일 (25.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 25일 (25.02.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-148157 A2	2012/11/01	CN 103620833 A EP 2704236 A2 JP 2014-515171 A KR 10-1316053 B1 KR 10-2012-0121235 A US 2014-0045067 A1 WO 2012-148157 A3 WO 2012-148157 A9	2014/03/05 2014/03/05 2014/06/26 2013/10/11 2012/11/05 2014/02/13 2013/04/25 2013/02/21
US 2011-0076564 A1	2011/03/31	CN 102034976 A CN 102034976 B JP 2011-096626 A JP 5791877 B2 US 8557440 B2	2011/04/27 2014/11/26 2011/05/12 2015/10/07 2013/10/15
KR 10-2017-0115939 A	2017/10/18	CN 108883949 A CN 109071265 A CN 109415224 A EP 3441364 A1 EP 3441365 A1 EP 3441366 A2 KR 10-2017-0115938 A KR 10-2017-0116569 A US 2019-0044140 A1 US 2019-0044141 A1 US 2019-0044142 A1 WO 2017-175977 A1 WO 2017-175978 A1 WO 2017-175979 A2 WO 2017-175979 A3	2018/11/23 2018/12/21 2019/03/01 2019/02/13 2019/02/13 2019/02/13 2017/10/18 2017/10/19 2019/02/07 2019/02/07 2019/02/07 2017/10/12 2017/10/12 2017/10/12 2018/08/02
KR 10-2014-0034606 A	2014/03/20	KR 10-1975394 B1 US 10079384 B2 US 2014-0072874 A1	2019/05/07 2018/09/18 2014/03/13
JP 2017-084513 A	2017/05/18	CN 108352524 A EP 3370285 A1 KR 10-2018-0067558 A US 2018-0337403 A1 WO 2017-073246 A1	2018/07/31 2018/09/05 2018/06/20 2018/11/22 2017/05/04