

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023 년 10 월 12 일 (12.10.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

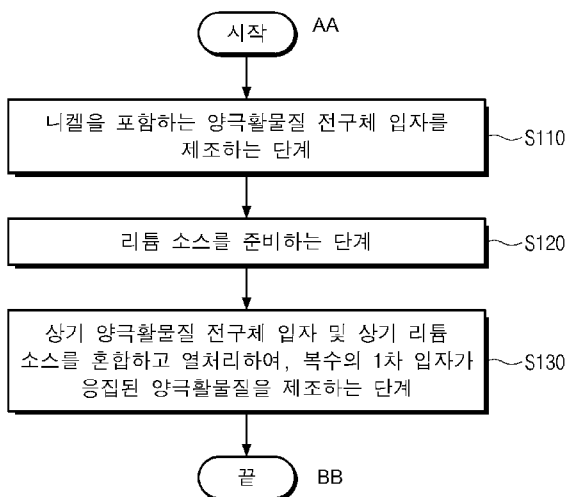
WO 2023/195751 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/004547
- (22) 국제출원일: 2023 년 4 월 5 일 (05.04.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0042978 2022 년 4 월 6 일 (06.04.2022) KR
10-2023-0033088 2023 년 3 월 14 일 (14.03.2023) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 에리카산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) [KR/KR]; 15588 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 방진호 (BANG, Jin Ho); 15588 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55, 제1과학기술폭 437호, Gyeonggi-do (KR). 정우원 (CHUNG, Woo Won); 15588 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55, 제1과학기술폭 404-2호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 박상열 (PARK, Sang Youl); 08505 서울특별시 금천구 가산디지털2로 123, 1403, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 양극활물질 및 그 제조 방법



- S110 ... Step of constructing positive electrode active material precursor particles containing nickel
- S120 ... Step of preparing lithium source
- S130 ... Step of mixing positive electrode active material precursor particles and lithium source, followed by heat treatment to produce positive electrode active material in which a plurality of primary particles are agglomerated
- AA ... Start
- BB ... End

(57) Abstract: The method for manufacturing a positive electrode active material according to the present invention comprises the steps of: constructing positive electrode active material precursor particles containing nickel; preparing a lithium source; and mixing the positive electrode active material precursor particles and the lithium source, followed by heat treatment to produce a positive electrode active material in which a plurality of primary particles are agglomerated, wherein the generation rate of the primary particles of the positive electrode active material is controlled by controlling the sizes of the positive electrode active material precursor particles during the heat treatment step.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계, 리튬 소스를 준비하는 단계 및 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하여, 복수의 1차 입자가 응집된 상기 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자의 생성속도를 제어하는 것을 포함할 수 있다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극활물질 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 양극활물질 및 그 제조 방법에 관련된 것으로 보다 상세하게는, 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 양극활물질의 크기를 제어하는 것을 포함하는 양극활물질 및 그 제조 방법에 관련된 것이다.

배경기술

- [2] 양극활물질은, 이차전지의 양극재 내에 존재하여 전기화학적으로 전기 에너지를 생산하는 활성 물질을 의미한다.
- [3] 양극재 내에 존재하는 양극활물질은, 초기 상태에서 리튬이온을 가지고 있다가, 이차전지의 충전과정에서 음극으로 리튬이온을 제공하는 역할을 한다.
- [4] 이에 따라서, 양극활물질은, 리튬금속전지, 리튬공기전지, 리튬이온폴리머 전지 등 다양한 산업에 활용되고 있다.
- [5] 활용분야가 증가함에 따라, 다양한 양극활물질이 연구되고 있다. 예를 들어, 대한민국 특허 등록공보 10-0815583에는, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조 방법에 있어서, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 제1 금속, 및 선택적으로 제2 금속을 함유하는 금속염 수용액, 킬레이팅제 및 염기성 수용액을 혼합하여 공침 화합물을 제조하는 단계, 상기 공침 화합물을 건조하거나 열처리하여 활물질 전구체를 제조하는 단계, 및 상기 활물질 전구체와 리튬염을 혼합하여 소성하여 리튬 복합 금속 산화물을 제조하는 단계로 이루어지고, 상기 리튬 복합금속 산화물은, 층상 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조 방법이 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 율속특성이 향상된 양극활물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상된 양극활물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 공정 비용이 양극활물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 시간이 단축된 양극활물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 대량 생산이 용이한 양극활물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [13] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계, 리튬 소스를 준비하는 단계, 및 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하여, 복수의 1차 입자가 응집된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자의 생성속도를 제어하는 것을 포함할 수 있다.
- [14] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자의 생성속도가 빨라지는 것을 포함할 수 있다.
- [15] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자의 크기의 균일성이 감소되고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 중심부의 밀도가 감소되는 것을 포함할 수 있다.
- [16] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기는, 8 μm 초과 16 μm 미만인 것을 포함할 수 있다.
- [17] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 단계에서, 산소 분압은 0.3 L/min 초과 1.0 L/min 미만으로 제어되고, 상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 비율이 1.74를 초과하는 것을 포함할 수 있다.
- [18] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈 및 상기 리튬 소스의 리튬의 몰 비율이 1:1.01 초과 1:1.05 미만이 되도록 혼합되고, 상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 비율이 1.74를 초과하는 것을 포함할 수 있다.
- [19] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계는, 니켈을 포함하는 전구체 소스, 환원제 및 pH 조절제를 준비하는 단계, 및 상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 반응기에 제공하고 공침하여 상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [20] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계에서, 상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 혼합하는 교반속도를 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하는 것을 포함할 수 있다.
- [21] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계, 리튬 소스를 준비하는 단계, 및 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하여, 복수의 1차 입자가 응집된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합레벨을 제어하는 것을 포함할 수 있다.

- [22] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합 레벨이 높아지는 것을 포함할 수 있다.
- [23] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질의 grain size를 제어하는 것을 포함할 수 있다.
- [24] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 grain size가 커지는 것을 포함할 수 있다.
- [25] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 상술된 양극활물질의 제조 방법으로 제조된 양극활물질을 제공한다.
- [26] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 복수의 상기 1차 입자들이 응집된 2차 입자를 포함하는 상기 양극활물질에 있어서, 상기 양극활물질에 대해서 XRD 측정 시, (003)면에 대응하는 피크 값 I_{003} 과 (104)면에 대응하는 피크 값 I_{104} 의 비율인 I_{003}/I_{104} 이 1.74를 초과하는 것을 포함할 수 있다.
- [27] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 입자 크기가 8 μm 초과 16 μm 미만인 것을 포함할 수 있다.
- [28] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 아래의 <화학식 1>의 조성을 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [29] <화학식>
- [30] LiNiO_2
- [31] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 grain size가 105.0 nm 초과 158.2 nm 미만인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 양극활물질의 제조 방법은, 전구체 소스, 상기 환원제, 및 pH 조절제를 반응기에 제공하고 공침하는 단계, 및 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [33] 따라서, 상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 상기 반응기에 제공하고 공침하는 단계에서, 상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 혼합하는 교반속도, 교반시간, 및 pH를 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 제어될 수 있다.
- [34] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질의 1차 입자의 크기의 균일성 및 생성속도, 상기 양극활물질의 grain size, 중심부 밀도, 혼합레벨이 제어될 수 있다. 뿐만 아니라, 산소 분압 및 상기 리튬 소스의 물 비율을 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자의 결정구조가 제어될 수 있다.
- [35] 이에 따라서, 제조된 본 발명의 상기 양극활물질은, I_{003}/I_{104} 이 1.74(기준 I_{003}/I_{104})를 초과할 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, Layered

Structure Phase이 증가되어 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 양극활물질을 리튬이차전지에 적용한 경우, 상기 양극활물질의 안정적인 결정구조로 인해 리튬이온의 탈/삽입이 용이할 수 있다. 이로 인해, 상기 리튬이차전지의 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [37] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질 전구체 입자의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [38] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 전구체 소스, 환원제, pH 조절제를 설명하기 위한 도면이다.
- [39] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 전구체 소스, 환원제, pH 조절제를 반응기에 제공하고 공침하여 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [40] 도 5는 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하여 양극활물질을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [41] 도 6은 양극활물질 및 양극활물질의 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.
- [42] 도 7A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이다.
- [43] 도 7B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이다.
- [44] 도 7C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이다.
- [45] 도 7D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD를 이용하여 분석한 그래프이다.
- [46] 도 7E는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 분석한 그래프이다.
- [47] 도 8A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이다.
- [48] 도 8B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이다.
- [49] 도 8C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이다.
- [50] 도 8D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이다.

- [51] 도 9의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [52] 도 9의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [53] 도 9의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [54] 도 9의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [55] 도 10A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이다.
- [56] 도 10B는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 XRD로 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이다.
- [57] 도 10C는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 XRD 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이다.
- [58] 도 10D는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 XRD로 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이다.
- [59] 도 10E는, 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XRD 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이다.
- [60] 도 11은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XPS로 분석한 그래프이다.
- [61] 도 12A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Full Cell의 율속 특성을 비교하기 위한 그래프이다.
- [62] 도 12B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [63] 도 12C는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Full Cell의 장기 안정성을 비교하기 위한 그래프이다.
- [64] 도 13A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 초기상태에서 R_{ct} 값을 비교하기 위한 그래프이다.
- [65] 도 13B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 100사이클 충/방전을 수행한 상태에서 R_{ct} 값을 비교하기 위한 그래프이다.
- [66] 도 14A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 초기상태에서 리튬이온 확산저항을 비교하기 위한 그래프이다.
- [67] 도 14B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 100사이클 충/방전을 수행한 상태에서 리튬이온 확산저항을 비교하기 위한 그래프이다.
- [68] 도 15의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [69] 도 15의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [70] 도 15의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이다.

- [71] 도 15의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [72] 도 16의 (A) 및 (B)는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 공극률을 BET로 측정한 그래프이다.
- [73] 도 17은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질의 산소 공극을 비교하기 위한 XPS 그래프이다.
- [74] 도 18A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 충전과정에서 양극활물질의 결정구조의 a축 변화량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [75] 도 18B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 충전과정에서 양극활물질의 결정구조의 c축 변화량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [76] 도 18C는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 방전과정에서 양극활물질의 격자구조의 a축 변화량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [77] 도 18D는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 방전과정에서 양극활물질의 격자구조의 c축 변화량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [78] 도 19의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [79] 도 19의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [80] 도 19의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [81] 도 19의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [82] 도 20의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [83] 도 20의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [84] 도 20의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [85] 도 20의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [86] 도 21의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이다.

- [87] 도 21의 (B)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [88] 도 21의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질의 (003)면 및 (104)면의 비율을 비교하기 위한 그래프이다.
- [89] 도 21의 (D)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [90] 도 22의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 물 비율을 제어하여 제조된 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이다.
- [91] 도 22의 (B)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 물 비율을 제어하여 제조된 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [92] 도 22의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 물 비율을 제어하여 제조된 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [93] 도 23A 내지 도 23D는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 과정에서 승온속도 별로 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 무게 변화를 TGA로 비교하기 위한 그래프이다.
- [94] 도 23E는 도 23A 내지 도 23D의 I 구간에 대한 활성화 에너지를 나타낸 그래프이다.
- [95] 도 23F는 도 23A 내지 도 23D의 II 구간에 대한 활성화 에너지를 나타낸 그래프이다.
- [96] 도 24A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이다.
- [97] 도 24B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이다.
- [98] 도 24C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이다.
- [99] 도 24D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이다.
- [100] 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자를 Hand Mixing 한 후 SEM 사진이다.
- [101] 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 리튬 소스를 Hand Mixing 한 후 SEM 사진이다.
- [102] 도 25의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자를 Mechanical Mixing 한 후 SEM 사진이다.
- [103] 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 리튬 소스를 Mechanical Mixing 한 후 SEM 사진이다.

- [104] 도 26A는 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [105] 도 26B는 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [106] 도 26C는 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [107] 도 26D는 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [108] 도 27의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이다.
- [109] 도 27의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이다.
- [110] 도 27의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이다.
- [111] 도 27의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [112] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [113] 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.
- [114] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [115] 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 것이

지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

[116] 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.

[117]

[118] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질 전구체 입자의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 전구체 소스, 환원제, pH 조절제를 설명하기 위한 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 전구체 소스, 환원제, pH 조절제를 반응기에 제공하고 공침하여 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 5는 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하여 양극활물질을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 6은 양극활물질 및 양극활물질의 1차 입자를 설명하기 위한 도면이다.

[119] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자(100)가 제조된다(S110).

[120] 상기 양극활물질 전구체 입자(100)를 제조하는 단계는, 니켈을 포함하는 전구체 소스(110), 환원제 (120), 및 pH 조절제(130)를 준비하는 단계(S112), 및 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 반응기(140)에 제공하고 공침하는 단계(S140)를 포함할 수 있다.

[121] 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 준비하는 단계(S112)에서, 예를 들어, 상기 전구체 소스(110)는, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 환원제(120)은, NH_4OH 일 수 있다. 예를 들어, 상기 pH 조절제(130)은, NaOH 일 수 있다.

[122] 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 반응기 (140)에 제공하고 공침하는 단계에서, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반속도, 교반시간, 및 pH가 제어될 수 있다.

[123] 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반속도에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 제어될 수 있다. 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반속도가 빠를수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반속도가 느릴수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 증가될 수 있다.

- [124] 그리고, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반시간에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 제어될 수 있다. 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반시간 짧을수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반시간이 길수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 증가될 수 있다. 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 pH에 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 제어될 수 있다.
- [125] 또한, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 pH 높을수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 pH가 낮을수록, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 증가될 수 있다.
- [126] 결론적으로, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 상기 반응기(140)에 제공하고 공침하는 단계에서, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 혼합하는 교반속도, 교반시간, 및 pH를 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 제어될 수 있다. 후술되는 바와 같이, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기는, 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어될 수 있다.
- [127] 도 1 및 도 5를 참조하면, 니켈을 포함하는 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 리튬 소스(200)가 준비된다(S120).
- [128] 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 준비하는 단계에서, 예를 들어, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 소스(200)는, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 일 수 있다.
- [129] 후술되는 바와 같이, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율은, 1:1.01 초과 1:1.05 미만으로 제어될 수 있다.
- [130] 도 1 및 도 5를 참조하면, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 리튬을 포함하는 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하여 복수의 1차 입자(310)가 응집된 양극활물질(300)이 제조된다(S130).
- [131] 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 크기의 균일성을 제어할 수 있다. 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 크기의 균일성이 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 클수록, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 크기의 균일성이 증가될 수 있다.
- [132] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 중심부의 밀도를 제어할 수 있다. 상기 양극활

물질 전구체 입자(100)의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질(300)의 중심부의 밀도가 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 클수록, 상기 양극활물질(300)의 중심부의 밀도가 증가될 수 있다.

- [133] 또한, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 grain size를 제어할 수 있다. 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질(300)의 grain size가 증가될 수 있다. 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 클수록, 상기 양극활물질(300)의 grain size가 감소될 수 있다. 후술되는 바와 같이, 상기 양극활물질(300)의 grain size는, 105.0 nm 초과 158.2 nm 미만으로 제어될 수 있다.
- [134] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 과정에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 화학적 조성, 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에서 NiO 로 변화될 수 있다. 이 경우, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200) 사이에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈의 양이온(Ni^{2+}) 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 양이온(Li^+)이 혼합될 수 있다. 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온이 혼합되는 정도를 혼합레벨이라고 정의한다.
- [135] 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질(300)에서 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬 소스(200)의 상기 리튬의 양이온의 혼합레벨이 제어될 수 있다. 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질(300)에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합레벨이 높아질 수 있다. 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 클수록, 상기 양극활물질(300)에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합레벨이 낮아질 수 있다.
- [136] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 제어될 수 있다. 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 빨라질 수 있다. 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기가 클수록, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 느려질 수 있다.
- [137] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 8 μm 이하로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 기준 생성속도를 초과할 수 있다. 이 경우, 상기 양극활물질(300)의 입자 크기는 8 μm 이하로 제어되고, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 일부가 분해될

수 있다. 이로 인해, 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.

- [138] 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 기준 생성속도일 수 있다. 이 경우, 상기 양극활물질(300)의 입자 크기는, 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어되고, 상기 양극활물질(300)은 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.
- [139] 반면에, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 16 μm 이상으로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)의 생성속도가 기준 생성속도 미만일 수 있다. 이 경우, 상기 양극활물질(300)의 입자 크기는 16 μm 이상으로 제어되고, 상기 양극활물질(300) 내에, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)가 반응되지 않은 상기 1차 입자(310)가 존재할 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.
- [140] 따라서, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기는, 상술된 바와 같이, 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어될 수 있다. 이에 따라, 상기 양극활물질(300)의 입자 크기는 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어되고, 상기 양극활물질(300)은 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.
- [141] 또한, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 제공되는 산소 분압을 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 결정구조가 제어될 수 있다.
- [142] 상기 양극활물질(300)의 결정구조는, (003)면 및 (104)면을 포함할 수 있다. 상기 (003)면은, Layered Structure Phase이고, 상기 (104)면은, Layered Structure Phase 및 Rock Salt Type Phase가 혼합된 Phase이다. 상기 양극활물질(300)이 상기 (003)면의 Layered Structure Phase를 많이 포함할수록, 상기 양극활물질(300)은 안정적인 결정구조를 가질 수 있다.
- [143] 상기 양극활물질(300)의 상기 (003)면 및 상기 (104)면은, XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 분석될 수 있다. XRD에서 상기 (003)면에 대응하는 피크 값은 I_{003} 이고, 상기 (104)면에 대응하는 피크 값은 I_{104} 이다. 따라서, I_{003}/I_{104} 의 비율을 통해, 상기 양극활물질(300)의 결정구조를 파악할 수 있다.
- [144] 상술된 바와 같이, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기는 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어될 수 있다.
- [145] 일 실시 예에 따르면, 상기 산소 분압을 0.3 L/min 이하로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104}) 미만 일 수 있다. 따라서, 상기 양

극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 감소되어 불안정한 결정구조로 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.

- [146] 이와 달리, 상기 산소 분압을 0.3 L/min 초과 1.0 L/min 미만으로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104})을 초과할 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 증가되어 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.
- [147] 반면에, 상기 산소 분압을 1.0 L/min 초과로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104}) 미만일 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 감소되어 불안정한 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.
- [148] 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 산소 분압은 0.3 L/min 초과 1.0 L/min 미만으로 제어될 수 있다. 이에 따라, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 증가되어 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.
- [149] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율을 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 결정구조가 제어될 수 있다.
- [150] 상술된 바와 같이, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기는 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어될 수 있다.
- [151] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율을 1:1.01 이하로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104}) 미만 일 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 감소되어 불안정한 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.
- [152] 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율을, 상술된 바와 같이, 1:1.01 초과 1.05 미만으로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104})을 초과할 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 증가되어 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 후술되는 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.

- [153] 반면에, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율을 1.1.05 이상으로 제어하는 경우, 상기 양극활물질(300)의 I_{003}/I_{104} 은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104})미만일 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다, 상기 Layered Structure Phase이 감소되어 불안정한 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 감소될 수 있다.
- [154] 따라서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 니켈 및 상기 리튬 소스(200)의 리튬의 몰 비율이, 1:1.01 초과 1.05 미만으로 제어될 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이로 인해, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다. 뿐만 아니라,
- [155] 결론적으로, 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 열처리하는 단계에서, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질(300)의 1차 입자의 크기의 균일성 및 생성속도, 상기 양극활물질(300)의 grain size, 중심부 밀도, 혼합레벨이 제어될 수 있다. 뿐만 아니라, 산소 분압 및 상기 리튬 소스(200)의 몰 비율을 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 결정구조가 제어될 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 상기 양극활물질(300)의 제조 방법은, 후술되는 상기 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상된 양극활물질(300)을 제공할 수 있다.
- [156] 또한, 본 발명에 따른 상기 양극활물질(300)의 제조 방법은, 상기 전구체 소스(110), 상기 환원제(120), 및 상기 pH 조절제(130)를 상기 반응기(140)에 제공하고 공침하는 단계, 및 상기 양극활물질 전구체 입자(100) 및 상기 리튬 소스(200)를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이로 인해, 상기 양극활물질(300)의 제조 시간이 단축될 수 있고, 제조 비용이 감소되어, 상기 양극활물질(300)이 용이하게 대량생산될 수 있다.
- [157] 도 6을 참조하면, 상기 양극활물질(300) 및 상기 양극활물질(300)의 상기 1차 입자(310)가 설명된다.
- [158] 상기 양극활물질(300)은, 복수의 상기 1차 입자(310)들이 응집된 구형 형태의 2차 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질(300)의 화학적 조성은, LiNiO_2 일 수 있다.
- [159] 상기 양극활물질(300)의 상기 2차 입자의 크기는, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기로부터 파생될 수 있다. 다시 말하면, 상기 양극활물질(300)의 상기 2차 입자의 크기는, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기와 실질적으로 동일할 수 있다. 따라서, 상술된 바와 같이, 상기 양극활물질 전구체 입자(100)의 크기를 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어한 경우, 상기 양극활물질(300)의 상기 2차 입자의 크기는, 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어될 수 있다. 이로 인해, 상기 양극활

물질(300)의 상기 2차 입자의 grain size는, 상술된 바와 같이, 105.0 nm 초과 158.2 nm 미만일 수 있다.

[160] 그리고, 상기 양극활물질(300)의 상기 (003)면 및 상기 (104)면의 피크 세기를 측정한 결과, 상기 양극활물질(300)은, 1.74(기준 I_{003}/I_{104})을 초과할 수 있다. 따라서, 상기 양극활물질(300)은, 기준 I_{003}/I_{104} 보다 상기 Layered Structure Phase이 증가되어 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 이에 따라서, 상기 양극활물질(300)을 상기 리튬이차전지에 적용한 경우, 상기 양극활물질(300)의 안정적인 결정구조로 인해 리튬이온의 탈/삽입이 용이할 수 있다. 이로 인해, 상기 리튬이차전지의 리튬이차전지의 율속특성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상될 수 있다.

[161]

[162] 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 구체적인 실험 예 및 특성 평가 결과가 설명된다.

[163]

[164] 실험 예 1에 따른 양극활물질 제조

[165] 니켈을 포함하는 전구체 소스로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2M), 환원제로 NH_4OH (3M), pH 조절제로 NaOH (5M), 리튬 소스로 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 준비하였다.

[166] 상기 전구체 소스($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2M)), 상기 환원제(NH_4OH (3M)), 및 상기 pH 조절제(pH 조절제로 NaOH (5M))를 2 L의 Volumetric Flask에 제공하고 혼합하여, 양극활물질 전구체 소스 용액을 제조하였다.

[167] 상기 양극활물질 전구체 소스 용액을 10 L의 Batch Reactor에 제공하고, 질소분위기에서, pH 11.1, 교반속도 900 RPM, 교반시간 24시간 조건으로, 공침 공정을 수행하였다.

[168] 상기 양극활물질 전구체 소스 용액에 생성된 입자를 원심분리기를 이용하여 회득하고, D.I water로 washing 한 후, 60°C에서 12시간 이상을 건조하여, 4 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질 전구체 입자($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -4)를 제조하였다.

[169] 그리고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈 및 상기 리튬 소스의 리튬의 몰 비율이 1:1.03이 되도록, 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하여 산소 분위기의 튜브 퍼니스에 제공하였다.

[170] 상기 튜브 퍼니스의 온도를 상온에서 500°C까지 2°C/min으로 승온시킨 후, 5시간 동안 1차 열처리하였고, 500°C에서 650°C까지 2°C/min으로 승온시킨 후, 10시간 동안 2차 열처리를 하여, 4 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질(LNO-4)을 제조하였다.

[171]

[172] 실험 예 2에 따른 양극활물질 제조

[173] 양극활물질 전구체 소스 용액을 10L의 Batch Reactor에 제공하고, 질소분위기에서, pH 11.1, 45°C, 교반속도 900 RPM, 교반시간 48시간 조건으로, 공침 공정을 수행하여, 8 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질 전구체 입자($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -8)를 제조

한 것을 제외하고, 실험 예 1과 동일한 양극활물질의 제조 방법을 수행하여, 8 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질(LNO-8)을 제조하였다.

[174]

[175] 실험 예 3에 따른 양극활물질 제조

[176] 양극활물질 전구체 소스 용액을 10L의 Batch Reactor에 제공하고, 질소분위기에서, pH 11.1, 45°C, 교반속도 700 RPM, 교반시간 44시간 조건으로, 공침 공정을 수행하여, 12 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질 전구체 입자($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -12)를 제조한 것을 제외하고, 실험 예 1과 동일한 양극활물질의 제조 방법을 수행하여, 12 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질(LNO-12)을 제조하였다.

[177]

[178] 실험 예 4에 따른 양극활물질 제조

[179] 양극활물질 전구체 소스 용액을 10L의 Batch Reactor에 제공하고, 질소분위기에서, pH 11.0, 45°C, 교반속도 700 RPM, 교반시간 44시간 조건으로, 공침 공정을 수행하여, 16 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질 전구체 입자($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -16)를 제조한 것을 제외하고, 실험 예 1과 동일한 양극활물질의 제조 방법을 수행하여, 16 μm 의 입자 크기를 갖는 양극활물질(LNO-16)을 제조하였다.

[180]

[181] [표1]

구 분	양극활물질 전구체 입자 크기	양극활물질 입자 크기	공침 공정 조건		
			pH	교반속도	교반시간
실험 예 1	4 μm ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -4)	4 μm (LNO-4)	11.1	900 RPM	24 시간
실험 예 2	8 μm ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -8)	8 μm (LNO-8)	11.1	900 RPM	48 시간
실험 예 3	12 μm ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -12)	12 μm (LNO-12)	11.1	700 RPM	44 시간
실험 예 4	16 μm ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ -16)	16 μm (LNO-16)	10.5	700 RPM	44 시간

[182]

[183] 도 7A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 7B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 7C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 7D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 XRD를

이용하여 분석한 그래프이고, 도 7E는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 열처리되는 과정을 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 분석한 그래프이다.

- [184] 도 7A 내지 도 7D를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스가, 열처리 조건(300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 500°C 5시간, 500°C 5시간 + 550°C, 500°C 5시간 + 600°C, 500°C 5시간 + 650°C) 별로 열처리되는 과정을 XRD를 이용하여 분석하였다. 도 7E를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스가 열처리되는 과정을 DSC를 이용하여 분석하였다.
- [185] 도 7A 내지 도 7E에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스는, 흡열반응 하는 것을 알 수 있다.
- [186] 그리고, 도 7E에서 빨간색 음영 영역을 참조하면, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 빠른 것을 알 수 있다.
- [187]
- [188] 도 8A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이고, 도 8B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이고, 도 8C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이고, 도 8D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질의 단면 SEM 사진 및 양극활물질의 1차 입자의 단면적 분포를 나타낸 그래프이다.
- [189] 도 8A 내지 도 8D를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 입자를 Cross Cut하여, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 입자의 단면을 SEM을 이용하여 사진 촬영하였다. 그리고, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자의 단면적 크기를 측정하여 단면적 분포를 그래프로 나타내었다.
- [190] 도 8A 내지 도 8D에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질의 중심부의 1차 입자가, 상기 양극활물질의 주위부의 1차 입자보다, 크기가 작은 것을 알 수 있다.
- [191] 이와 달리, 실험 예 3 및 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 중심부의 1차 입자 및 상기 양극활물질의 주위부의 1차 입자의 크기는, 실질적으로 유사한 것을 알 수 있다.
- [192] 이로 인해, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질의 중심부의 밀도가, 실험 예 3 및 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 중심부의 밀도보다 낮은 것을 알 수 있다.
- [193] 따라서, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 커질수록, 양극활물질의 크기가 균일해지는 것을 알 수 있고, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 커질수록, 양극활물질의 중심부의 밀도가 높아지는 것을 알 수 있다.

- [194] 이와 같은 요인은, 양극활물질의 전구체인 양극활물질 전구체 입자의 크기에 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 제어되는 점이 기인된 것으로 판단된다.
- [195] 이로 인해, 상기 양극활물질의 전구체 입자의 크기가 커질수록, 양극활물질의 크기가 균일해지고, 상기 양극활물질의 중심부의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [196]
- [197] 도 9의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 9의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 9의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 9의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [198] 도 9의 (A) 내지 (D)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 표면을 SEM을 이용하여 사진 촬영하였다.
- [199] 도 9의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 실험 예 2 및 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자들 사이의 경계가, 실험 예 1 및 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자들 사이의 경계보다, 명확하게 관찰되는 것을 알 수 있다.
- [200] 이와 같은 요인은, 양극활물질 전구체 입자의 크기에 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 제어되는 점이 기인된 것으로 판단된다.
- [201] 이와 관련하여, 도 7E에서 빨간색 음영 영역을 참조하면, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 빠른 것을 알 수 있다.
- [202] 따라서, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 가장 빠른 것을 알 수 있다. 하지만, 기준속도 보다 빠른 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도 인해, 상기 양극활물질의 1차 입자의 분해가 발생되어, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자들 사이의 경계 구분이 어려운 것을 알 수 있다.
- [203] 이와 달리, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 가장 느린 것을 알 수 있다. 이에 따라서, 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 반응되지 않은 부분이 존재하여, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자들 사이의 경계 부분이 어려운 것을 알 수 있다.
- [204]
- [205] 도 10A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 10B는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 XRD로 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이고, 도 10C는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 XRD 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이고, 도 10D는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 XRD로 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이고, 도 10E는, 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XRD 분석하여 Rietveld Refinement한 그래프이다.

- [206] 도 10A를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 XRD를 이용하여 분석하였다. 도 10B 내지 도 10E, 및 아래의 <표 2>를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 XRD 분석하여 Rietveld Refinement한 결과를 아래의 <표 2>에 정리하였다.
- [207] 도 10A 내지 도 10E, 및 아래의 <표 2>에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 입자의 크기가 작을수록, LiNiO_2 의 결정구조와 관련된 피크의 세기가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 양극활물질의 입자의 크기가 작을수록, 양극활물질의 결정성이 커지는 것을 알 수 있다.
- [208] 이와 같은 요인은, 양극활물질 전구체 입자의 크기에 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 제어되는 점이 기인된 것으로 판단된다.
- [209] 이와 관련하여, 도 7E에서 빨간색 음영 영역을 참조하면, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 빠른 것을 알 수 있다.
- [210] 따라서, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 빨라서, 양극활물질의 결정성이 커지는 것을 알 수 있다.

[211]

[212] [표2]

구분	Lattice Parameter		c/a	Grain size (nm)	GOF	Li/Ni	$\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$
	A	c					
실험 예 1 (LNO-4)	2.8765	14.1938	4.9344	160.4	3.40	0.868	$\text{Li}_{0.934}\text{Ni}_{1.066}\text{O}_2$
실험 예 2 (LNO-8)	2.8749	14.1888	4.93551	158.2	3.25	0.976	$\text{Li}_{0.988}\text{Ni}_{1.012}\text{O}_2$
실험 예 3 (LNO-12)	2.8728	14.1894	4.93921	116.3	3.38	0.987	$\text{Li}_{0.993}\text{Ni}_{1.007}\text{O}_2$
실험 예 4 (LNO-16)	2.8755	14.1971	4.9373	105.0	3.58	0.874	$\text{Li}_{0.937}\text{Ni}_{1.063}\text{O}_2$

[213]

[214] 도 11은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 XPS로 분석한 그래프이다.

[215] 도 11을 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 표면의 $\text{Ni}^{2+} 2p^{3/2}$, 및 $\text{Ni}^{3+} 2p^{3/2}$ 를 XPS를 이용하여 분석하였다.

[216] 도 11에서 알 수 있듯이, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질은, 실험 예들 중에서, 가장 빠른 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도로 인해, 상기 양극활물질이 Li_2O 로 일부 분해되어, Ni^{2+} 비율이 14%인 것을 알 수 있다.

[217] 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질은, Ni^{2+} 비율이 13.6%인 것을 알 수 있다.

- [218] 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질은, 상기 양극활물질의 표면에서 산소와의 반응으로 인해 NiO가 생성되어, Ni^{2+} 비율이 16.4%로 가장 높은 것을 알 수 있다.
- [219] 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질은, 실험 예들 중에서, 가장 느린 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도로 인해, 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 반응되지 않은 부분이 존재하여, Ni^{2+} 비율이 11.3%인 것을 알 수 있다.
- [220]
- [221] 도 12A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Full Cell의 율속 특성을 비교하기 위한 그래프이고, 도 12B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이고, 도 12C는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Full Cell의 장기 안정성을 비교하기 위한 그래프이다.
- [222] 도 12A를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 Full Cell에 적용하여, 충/방전 속도(0.2C, 0.3C, 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C) 별로 비용량을 측정하였다. 도 12B를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 Half Cell에 적용하여, 100사이클 동안 비용량을 측정하였다. 도 12C를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 Full Cell에 적용하여, 500사이클 동안 비용량을 측정하였다.
- [223] 도 12A 내지 도 12C에서 알 수 있듯이, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Full Cell의 비용량 유지율 및 장기 안정성을 가장 우수한 것을 알 수 있다.
- [224] 이와 같은 요인은, 도 11의 XPS 분석 결과에서, 실험 예들 중에서, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질이, 가장 높은 Ni^{2+} 비율을 갖는 점이 기인한 것으로 판단된다. 이로 인해, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Full Cell의 율속 특성 및 장기 안정성 테스트 시, Pillar Effect 가져, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Full Cell의 비용량 유지율 및 장기 안정성이 가장 우수한 것을 알 수 있다.
- [225]
- [226] 도 13A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 초기상태에서 R_{ct} 값을 비교하기 위한 그래프이고, 도 13B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 100사이클 충/방전을 수행한 상태에서 R_{ct} 값을 비교하기 위한 그래프이다.
- [227] 도 13A를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 초기상태에서, 인가전압 별로 충/방전 R_{ct} 값을 측정하였다. 도 13B를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 100사이클 충/방전을 수행한 상태에서, 인가전압 별로 충/방전 R_{ct} 값을 측정하였다.

- [228] 도 13A 및 도 13B에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 상기 양극 활물질을 적용한 Half Cell은, 100사이클 충/방전을 수행한 후, R_{ct} 값이 유사한 것을 알 수 있다.
- [229] 이와 달리, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell은, 100사이클 충/방전을 수행한 후, R_{ct} 값이, 실험 예 1 내지 실험 예 3의 R_{ct} 값보다, 증가한 것을 알 수 있다.
- [230] 이와 같은 요인은, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가, 실험 예들 중에서, 가장 느린 점이 기인한 것으로 판단된다.
- [231] 이로 인해, 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 반응하지 않은 부분이 존재하여, 100사이클 충/방전을 수행한 후, R_{ct} 값이 실험 예 1 내지 실험 예 3보다, 증가한 것을 알 수 있다.
- [232]
- [233] 도 14A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 초기상태에서 리튬이온 확산저항을 비교하기 위한 그래프이고, 도 14B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 100 사이클 충/방전을 수행한 상태에서 리튬이온 확산저항을 비교하기 위한 그래프이다.
- [234] 도 14A를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 초기상태에서, 인가전압 별로 충/방전 리튬이온 확산저항을 측정하였다. 도 14B를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 100사이클 충/방전을 수행한 상태에서, 인가전압 별로 충/방전 리튬이온 확산저항을 측정하였다.
- [235] 도 14A에서 알 수 있듯이, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell의 리튬이온 확산저항이, 초기 상태에서, 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이와 달리, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell의 리튬이온 확산저항이, 가장 높은 것을 알 수 있다. 이와 같은 요인은, 도 11의 XPS 분석 결과에서, 실험 예들 중에서, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질이 가장 낮은 Ni^{2+} 비율을 갖는 점과 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질이 가장 높은 Ni^{2+} 비율을 갖는 점이 기인한 것으로 판단된다.
- [236] 도 14B에서 알 수 있듯이, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell의 리튬이온 확산저항이 100사이클 충/방전 후 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이와 같은 요인은, 도 11의 XPS 분석 결과에서, 실험 예들 중에서, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질이 가장 높은 Ni^{2+} 비율을 갖는 점이 기인한 것으로 판단된다.
- [237]
- [238] 도 15의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 15의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생

성되는 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 15의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 15의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 조건별 생성되는 양극활물질의 SEM 사진이다.

[239] 도 15의 (A) 내지 (D)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를, 열처리 조건(300°C, 500°C 5시간 + 550°C, 500°C 5시간 + 600°C, 500°C 5시간 + 650°C, 500°C 5시간 + 650°C 10시간) 별로 열처리하여 양극활물질을 제조하여 SEM으로 사진 촬영하였다.

[240] 도 15의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 상기 열처리 조건에서, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스가, 가장 구형 형태의 양극활물질로 제조되는 것을 알 수 있다.

[241]

[242] 도 16의 (A) 및 (B)는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 공극률을 BET로 측정한 그래프이다.

[243] 도 16의 (A)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 기공의 직경을 BET를 이용하여 측정하였다. 도 16의 (B)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 질소 흡착정도를 BET를 이용하여 측정하였다.

[244] 도 16의 (A) 및 (B)에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 공극률은 유사한 것을 알 수 있다.

[245]

[246] 도 17은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질의 산소 공공을 비교하기 위한 XPS 그래프이다.

[247] 도 17을 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 산소 공공을 XPS를 이용하여 측정하였다.

[248] 도 17에서 알 수 있듯이, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질, 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질, 실험 예 4에 따른 양극활물질, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질 순서로, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질의 산소 공공이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

[249]

[250] 도 18A는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 충전과정에서 양극활물질의 결정구조의 a축 변화량을 비교하기 위한 그래프이고, 도 18B는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 충전과정에서 양극활물질의 결정구조의 c축 변화량을 비교하기 위한 그래프이고, 도 18C는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 방전과정에서 양극활물질의 격자구조의 a축 변화량을 비교하기 위한 그래프이고, 도 18D는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른

양극활물질을 적용한 Half Cell의 방전과정에서 양극활물질의 결정구조의 c축 변화량을 비교하기 위한 그래프이다.

- [251] 도 18A 및 도 18B를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 충전과정에서, XRD를 이용하여 Rietveld Refinement로 분석하여, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 결정구조에서 a축 및 c축 변화량을 계산하였다. 도 18C 및 도 18D를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell의 방전과정에서, XRD를 이용하여 Rietveld Refinement로 분석하여, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질의 결정구조에서 a축 및 c축 변화량을 계산하였다.
- [252] 도 18A 내지 도 18D에서 알 수 있듯이, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell이, 충/방전 과정에서, 상기 양극활물질의 a축 및 c축의 변화량이 가장 작은 것을 알 수 있다.
- [253] 이와 같은 요인인, 실험 예들 중에서, 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 크기가 가장 커서, 상기 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 가장 느린 점이 기인한 것으로 판단된다. 이에 따라서, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스가 반응되지 않은 부분이 존재하여, 충/방전 과정에서, 상기 양극활물질의 a축 및 c축 변화량이 가장 작은 것을 알 수 있다.
- [254]
- [255] 도 19의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 19의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 19의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 19의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 1사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 20의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 20의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 20의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이고, 도 20의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질을 적용한 Half Cell을 100사이클 충/방전한 후에 양극활물질의 단면 SEM 사진이다.
- [256] 도 19의 (A) 내지 (D)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 1사이클 충/방전을 수행한 후, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 Cross Cut하여, 상기 양극활물질의 단면을 SEM으로 사진 촬영하였다. 도 20의 (A) 내지 (D)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell을, 100사이클 충/방전을 수행한 후, 실험

험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질을 Cross Cut하여, 상기 양극활물질의 단면을 SEM으로 사진 촬영하였다.

[257] 도 19의 (A) 내지 (D) 및 도 20의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell에서만, 100사이클 충/방전을 수행한 후, 실험 예 3에 따른 양극활물질의 단면에서 크랙이 발견되지 않은 것을 알 수 있다.

[258] 따라서, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질이, 실험 예들 중에서, 충/방전 사이클에 대한 가장 안정적인 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[259] 이와 같은 요인은, 양극활물질의 전구체 입자의 크기에 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 제어되는 점이 기인한 것으로 판단된다.

[260] 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 생성속도를 기준속도로 제어하기 위해, 양극활물질의 전구체 입자의 크기를 8 μm 초과 16 μm 미만으로 제어하는 방법은, 충/방전 사이클에 대한 안정성이 향상된 양극활물질을 제공하는 방법임을 알 수 있다.

[261]

[262] 도 21의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 21의 (B)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 21의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질의 (003)면 및 (104)면의 비율을 비교하기 위한 그래프이고, 도 21의 (D)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 산소유량을 제어하여 제조된 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이다.

[263] 도 21의 (A)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 각각 0.3 L/min, 0.6 L/min, 1.0 L/min으로 제어하여, 제조된 양극활물질의 결정구조를 XRD로 분석하였다. 도 21의 (B)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 각각 0.3 L/min, 0.6 L/min, 1.0 L/min으로 제어하여, 제조된 양극활물질을 SEM으로 사진 촬영하였다. 도 21의 (C)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 각각 0.3 L/min, 0.6 L/min, 1.0 L/min으로 제어하여, 제조된 양극활물질을, XRD로 분석하여 (003)면 및 (104)면의 비율인 I_{003}/I_{104} 의 비율을 계산하였다. 도 21의 (D)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 각각 0.3 L/min, 0.6 L/min, 1.0 L/min으로 제어하여, 제조된 양극활물질을 Half Cell에 적용하여, 1사이클은 충/방전속도 0.1C로 비용량을 측정하였고, 나머지 49사이클은 충/방전속도 0.5 C로 Half Cell의 비용량을 측정하였다.

- [264] 도 21의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 산소유량을 0.3 L/min으로 제어하여, 제조된 상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 가 1.84로 가장 높은 것을 알 수 있다.
- [265] 따라서, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 0.3 L/min으로 제어하여 제조된 상기 양극활물질에, I_{104} (Layered Structure Phase 및 Rock Salt Type Phase)의 결정구조보다, I_{003} (Layered Structure Phase)의 결정구조가 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다.
- [266] 이로 인해, 산소유량을 0.3 L/min으로 제어하여, 제조된 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell이 50사이클 동안 비용량 유지율이 가장 안정적인 것을 알 수 있다.
- [267] 결론적으로, 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 산소유량을 0.3 L/min 초과 1.0 L/min으로 제어하는 방법은, 양극활물질의 결정구조의 안정성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성을 향상시키는 방법임을 알 수 있다.
- [268]
- [269] 도 22의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 몰 비율을 제어하여 제조된 양극활물질을 XRD로 분석한 그래프이고, 도 22의 (B)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 몰 비율을 제어하여 제조된 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 22의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서 리튬 소스의 몰 비율을 제어하여 제조된 양극활물질을 적용한 Half Cell의 사이클별 비용량을 비교하기 위한 그래프이다.
- [270] 도 22의 (A)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 상기 리튬 소스의 리튬 몰 비율을, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 대비, 각각 1%, 3%, 5% 많게 제어하여 제조된 양극활물질의 결정구조를 XRD로 분석하였다. 도 22의 (B)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 상기 리튬 소스의 리튬 몰 비율을, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 대비, 각각 1%, 3%, 5% 많게 제어하여 제조된 양극활물질을 SEM으로 사진 촬영하였다. 도 22의 (C)를 참조하면, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 상기 리튬 소스의 리튬 몰 비율을, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 대비, 각각 1%, 3%, 5% 많게 제어하여 제조된 양극활물질을 XRD로 분석하여 (003)면 및 (104)면의 비율인 I_{003}/I_{104} 의 비율을 계산하였다. 도 21의 (D)를 참조하면, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 상기 리튬 소스의 리튬 몰 비율을, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 대비, 각각 1%, 3%, 5% 많게 제어하여 제조된 양극활물질을 Half Cell에 적용하여, 1 사이클은 충/방전속도 0.1C로 비용량을 측정하였고, 나머지 49사이클은 충/방전속도 0.5 C로 Half Cell의 비용량을 측정하였다.

- [271] 도 22의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 대비, 리튬 소스의 몰 비율을 3%로 많이 제어하여 제조된 상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 가 1.85로 가장 높은 것을 알 수 있다.
- [272] 따라서, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 및 상기 리튬 소스의 몰 비율을 1:1.03으로 제어하여 제조된 양극활물질에, I_{104} (Layered Structure Phase 및 Rock Salt Type Phase)의 결정구조보다, I_{003} (Layered Structure Phase)의 결정구조가 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다.
- [273] 이로 인해, 상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈의 몰 비율 및 상기 리튬 소스의 몰 비율을 1:1.03으로 제어하여, 제조된 상기 양극활물질을 적용한 Half Cell이 50 사이클 동안 비용량 유지율이 가장 안정적인 것을 알 수 있다.
- [274] 결론적으로, 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스를 열처리하는 과정에서, 양극활물질 전구체 입자의 니켈 및 상기 리튬 소스의 리튬의 몰 비율을 1:1.01 초과 1:1.05 미만으로 제어하는 방법은, 양극활물질의 결정구조의 안정성 및 충/방전 사이클에 대한 안정성을 향상시키는 방법임을 알 수 있다.
- [275]
- [276] 도 23A 내지 도 23D는 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리 과정에서 승온속도 별로 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 무게 변화를 TGA로 비교하기 위한 그래프이고, 도 23E는 도 23A 내지 도 23D의 I 구간에 대한 활성화 에너지를 나타낸 그래프이고, 도 23F는 도 23A 내지 도 23D의 II 구간에 대한 활성화 에너지를 나타낸 그래프이다.
- [277] 도 23A 내지 도 23D를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스의 열처리 과정에서 승온 속도(5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min, 25 °C/min) 별로, TGA를 이용하여 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스의 무게변화를 측정하였다. 도 23E를 참조하면, 도 23A 내지 도 23D의 I 구간 (양극활물질 전구체 입자의 화학적 조성이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에서 NiO 로 변하는 구간)의 활성화 에너지를 아래의 <식 1>을 이용하여 계산하였다. 도 23F를 참조하면, 도 23A 내지 도 23D의 II 구간 (양극활물질 전구체 입자 (NiO) 및 리튬 소스의 양이온인 Ni^{2+} 및 Li^+ 가 혼합되는 구간)의 활성화 에너지를 아래의 <식 1>을 이용하여 계산하였다.
- [278] 도 23A 내지 도 23F에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스는, 상기 I 구간에서의 활성화에너지가 유사한 것을 알 수 있다.
- [279] 이와 달리, 상기 II 구간에서의 활성화에너지는, 양극활물질 전구체 입자의 크기가 커질수록, 활성화에너지가 높아지는 것을 알 수 있다.
- [280] 따라서, 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자는, 가장 높은 활성화에너지로 인해, 실험 예 4에 따른 양극활물질의 1차 입자의 생성속도가 가장 느려,

상기 양극활물질의 1차 입자의 일부에 Rack Salt Type Phase가 존재하는 것을 알 수 있다.

- [281] 결론적으로, 양극활물질 전구체 입자의 크기를 8um 초과 16 um 미만으로 제어하는 방법은, 양극활물질의 1차 입자에 Rack Salt Type Phase보다 Layered Structure Phase가 많이 존재하여, 양극활물질의 구조적인 안정성을 향상시키는 방법임을 알 수 있다.

[282]

[283] <식 1>

[284] $\ln(B/T_f^{1.92}) = -1.0008(E/RT_f) + C_6$.

[285]

- [286] 도 24A는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이고, 도 24B는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이고, 도 24C는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이고, 도 24D는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 사진이다.

- [287] 도 24A 내지 도 24D를 참조하면, 양극활물질 전구체 입자의 제조 공정(공침 공정)에서, 교반속도, 교반시간, 및 pH를 제어하여, 크기가 상이한 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하여 사진 촬영하였다.

- [288] 도 24A 내지 도 24D에서 알 수 있듯이, 양극활물질 전구체 입자의 제조 공정(공침 공정)에서, 교반시간이 증가할수록, 제조되는 양극활물질 전구체 입자의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 또한, 교반속도가 감소할수록, 제조되는 양극활물질 전구체 입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[289]

- [290] 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자를 Hand Mixing 한 후 SEM 사진이고, 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 리튬 소스를 Hand Mixing 한 후 SEM 사진이고, 도 25의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자를 Mechanical Mixing 한 후 SEM 사진이고, 도 25의 (A)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 리튬 소스를 Mechanical Mixing 한 후 SEM 사진이다.

- [291] 도 25의 (A) 및 (B)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자를 Mortar 및 Pestle을 이용하여 Hand Mixing 하였고, 실험 예 3에 따른 상기 리튬 소스를 Mortar 및 Pestle을 이용하여 Hand Mixing 하여 SEM으로 사진 촬영하였다.

- [292] 도 25의 (C) 및 (D)를 참조하면, 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자를 Thinky Mixer를 이용하여 Mechanical Mixing을 하였고, 실험 예 3에 따른 상기 리튬소스를 Thinky Mixer를 이용하여 Mechanical Mixing을 하여 SEM으로 사진 촬영하였다.

- [293] 도 25의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬 소스를 각각 Hand Mixing하는 경우, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬 소스가 손상되는 것을 알 수 있다.
- [294] 이와 달리, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬 소스를 각각 Mechanical Mixing하는 경우, 상기 양극활물질 전구체 및 상기 리튬 소스가 손상되지 않는 것을 알 수 있다.
- [295] 따라서, 양극활물질 전구체 및 상기 리튬 소스를 혼합하는 과정에서, 원심력을 이용하여 교반하는 Mechanical Mixing을 이용하는 방법이, 양극활물질 전구체 및 리튬 소스의 손상을 방지하는 방법임을 알 수 있다.
- [296]
- [297] 도 26A는 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이고, 도 26B는 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이고, 도 26C는 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이고, 도 26D는 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 SEM 사진 및 양극활물질 전구체 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- [298] 도 26A 내지 도 26D를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자를 SEM을 이용하여 사진 촬영하였고, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자 100개의 직경을 ImageJ 프로그램을 이용하여 측정하였다.
- [299] 도 26A 내지 도 26D에서 알 수 있듯이, 실험 예 1에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 평균 크기는 4.698 μm 이고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기에 대한 표준편차는 0.361인 것을 알 수 있다.
- [300] 실험 예 2에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 평균 크기는 8.419 μm 이고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기에 대한 표준편차는 0.625인 것을 알 수 있다.
- [301] 실험 예 3에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 평균 크기는 12.249 μm 이고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기에 대한 표준편차는 0.782인 것을 알 수 있다.
- [302] 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 평균 크기는 16.379 μm 이고, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기에 대한 표준편차는 1.041인 것을 알 수 있다.
- [303]
- [304] 도 27의 (A)는 본 발명의 실험 예 1에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이고, 도 27의 (B)는 본 발명의 실험 예 2에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이고, 도 27의 (C)는 본 발명의 실험 예 3에 따른 양극활물질 전구체 입자의

단면 사진이고, 도 27의 (D)는 본 발명의 실험 예 4에 따른 양극활물질 전구체 입자의 단면 사진이다.

- [305] 도 27의 (A) 내지 (D)를 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자를 Cross Cut하여 단면을 사진 촬영하였다.
- [306] 도 27의 (A) 내지 (D)에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 4에 따른 상기 양극활물질 전구체 입자의 중심부 및 주위부에 공극이 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- [307] 따라서, 도 8A 내지 도 8D의 SEM 사진에서, 실험 예 1 내지 실험 예 2에 따른 양극활물질의 중심부의 1차 입자 및 주위부의 1차 입자의 밀도차이는, 양극활물질 전구체 입자 및 리튬 소스의 열처리과정에서 기인된 것을 알 수 있다.
- [308]
- [309] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [310] 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질은, 리튬 이차 전지, 전기 자동차, 모바일 디바이스, ESS 등 다양한 장치에 이용될 수 있다.

청구범위

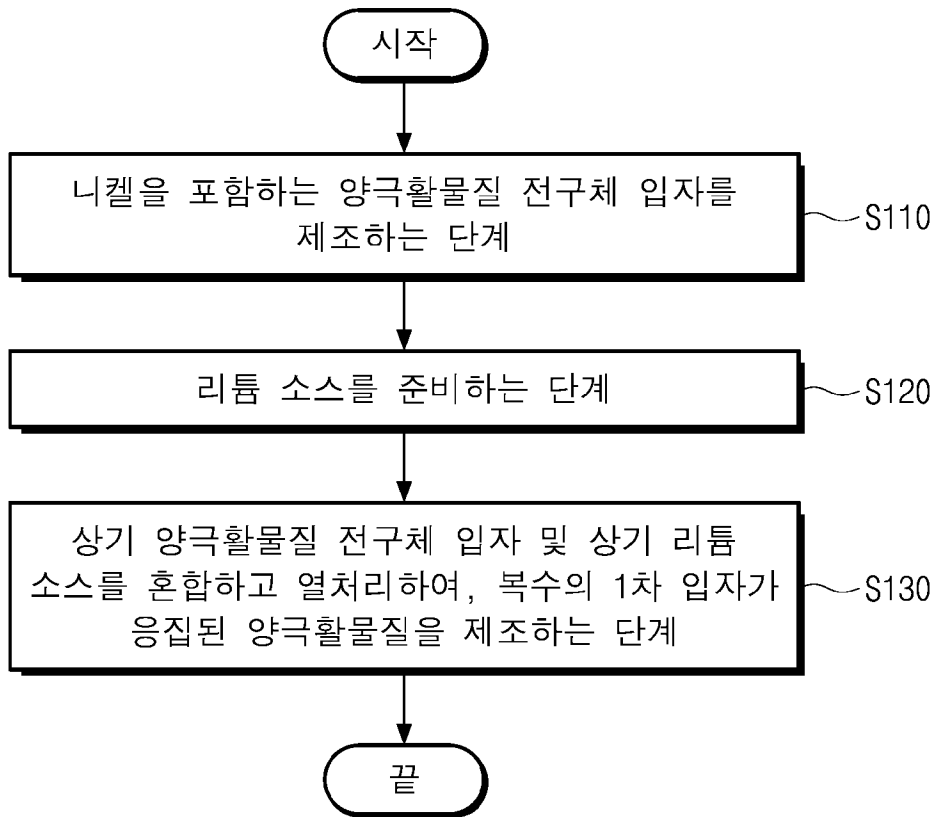
- [청구항 1] 양극활물질의 제조 방법에 있어서,
니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계;
리튬 소스를 준비하는 단계; 및
상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하여,
복수의 1차 입자가 응집된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하되,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 열처리하는 단계
에서, 상기 양극활물질의 상기 1차 입자의 생성속도를 제어하는 것을 포
함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 상
기 1차 입자의 생성속도가 빨라지는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방
법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 상
기 1차 입자의 크기의 균일성이 감소되고,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 중
심부의 밀도가 감소되는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기는, 8 μm 초과 16 μm 미만인 것을 포
함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 단계에서,
산소 분압은 0.3 L/min 초과 1.0 L/min 미만으로 제어되고,
상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 비율이 1.74를 초과하는 것을 포함하는 양극활
물질의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 열처리하는 단계에서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 니켈 및 상기 리튬 소스의 리튬의 몰 비율
이 1:1.01 초과 1:1.05 미만이 되도록 혼합되고,
상기 양극활물질의 I_{003}/I_{104} 비율이 1.74를 초과하는 것을 포함하는 양극활
물질의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계는,
니켈을 포함하는 전구체 소스, 환원제 및 pH 조절제를 준비하는 단계; 및

상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 반응기에 제공하고 공침하여 상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

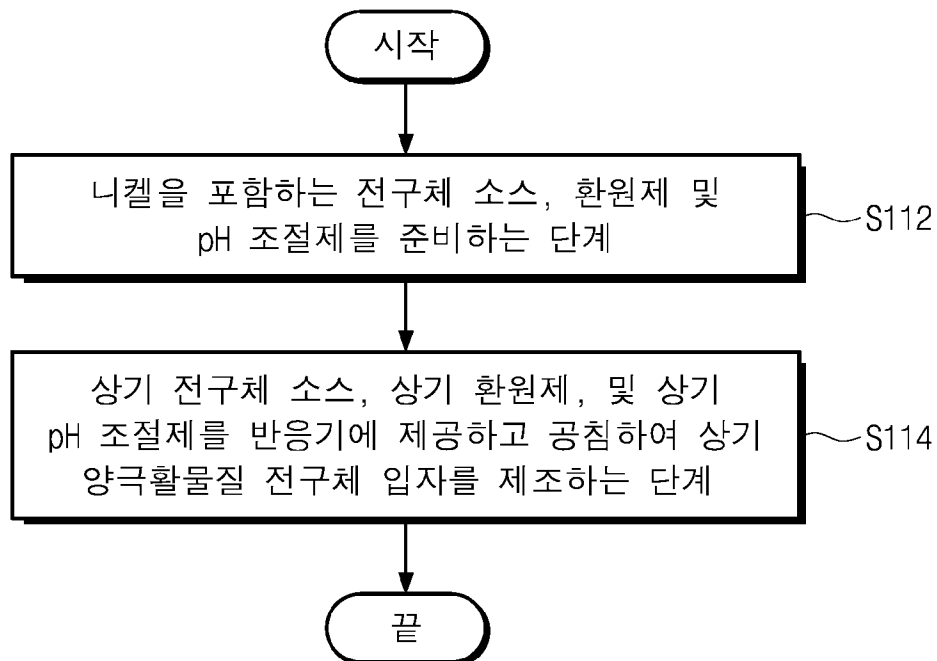
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계에서,
상기 전구체 소스, 상기 환원제, 및 상기 pH 조절제를 혼합하는 교반속도를 제어하여, 상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 9] 양극활물질의 제조 방법에 있어서,
니켈을 포함하는 양극활물질 전구체 입자를 제조하는 단계;
리튬 소스를 준비하는 단계; 및
상기 양극활물질 전구체 입자 및 상기 리튬 소스를 혼합하고 열처리하여, 복수의 1차 입자가 응집된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하되,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합레벨을 제어하는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질에서, 상기 니켈의 양이온 및 상기 리튬의 양이온의 혼합 레벨이 높아지는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기를 제어하여, 상기 양극활물질의 grain size를 제어하는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체 입자의 크기가 작을수록, 상기 양극활물질의 grain size가 커지는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 13] 복수의 상기 1차 입자들이 응집된 2차 입자를 포함하는 양극활물질에 있어서,
상기 양극활물질에 대해서 XRD 측정 시, (003)면에 대응하는 피크 값 I_{003} 과 (104)면에 대응하는 피크 값 I_{104} 의 비율인 I_{003}/I_{104} 이 1.74를 초과하는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 양극활물질의 입자 크기가 8 μm 초과 16 μm 미만인 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 15] 제 13항에 있어서,
아래의 <화학식 1>의 조성을 갖는 양극활물질.
<화학식 1>
 LiNiO_2

[청구항 16] 제 13항에 있어서,
상기 양극활물질의 grain size가 105.0 nm 초과 158.2 nm 미만인 것을 포함
하는 양극활물질.

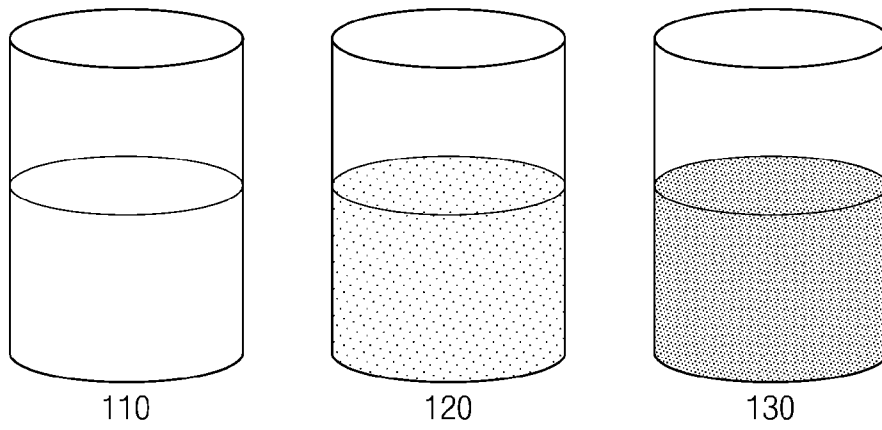
[도1]



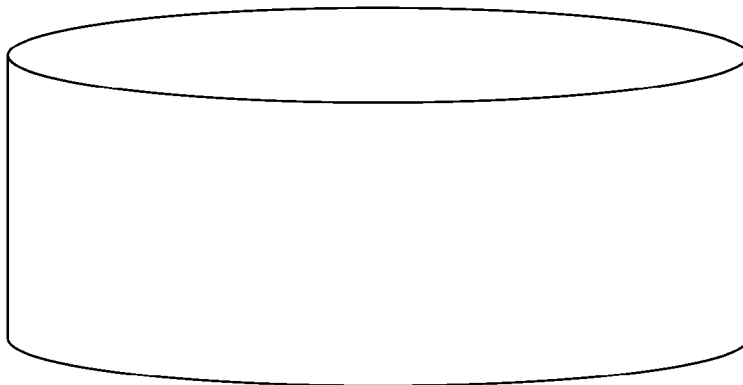
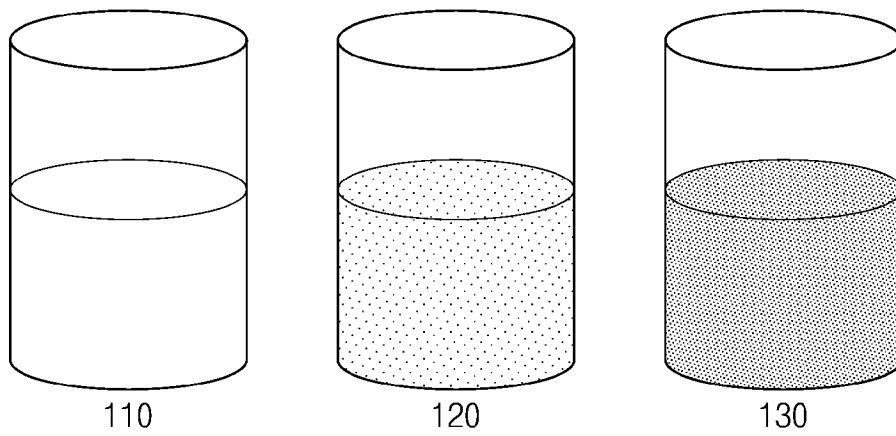
[도2]



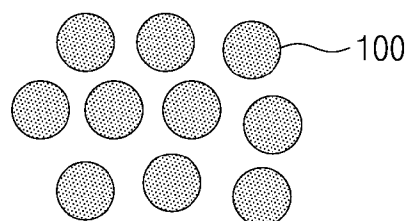
[도3]



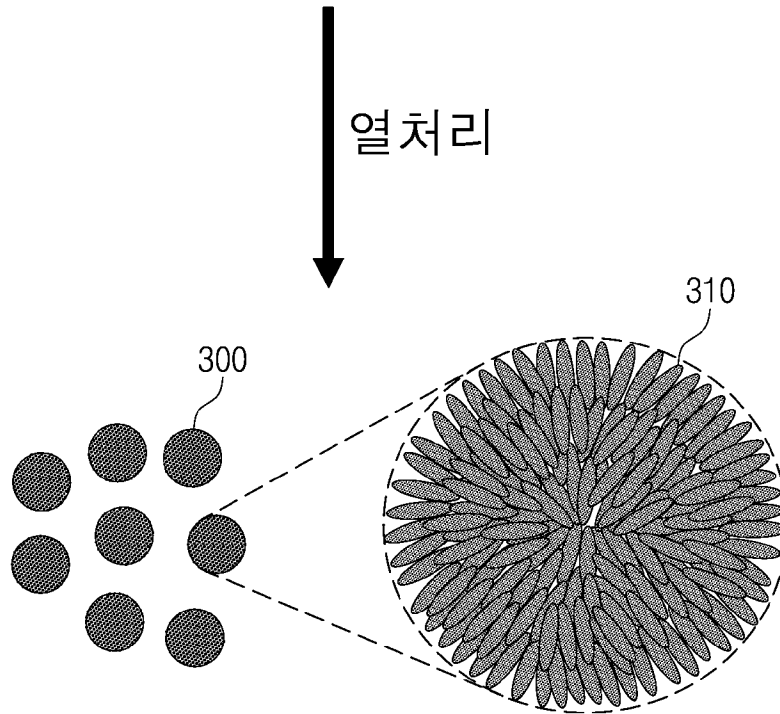
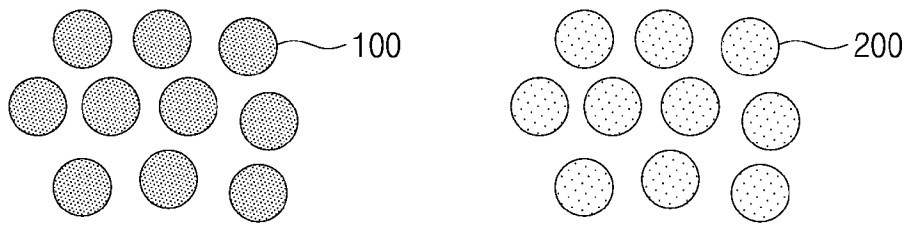
[도4]



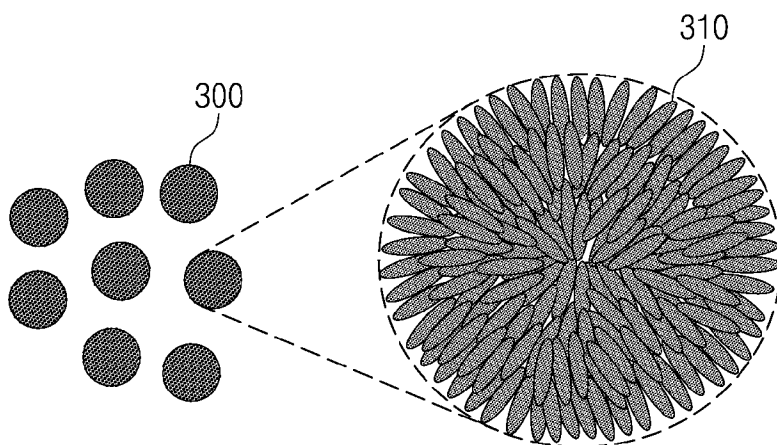
140



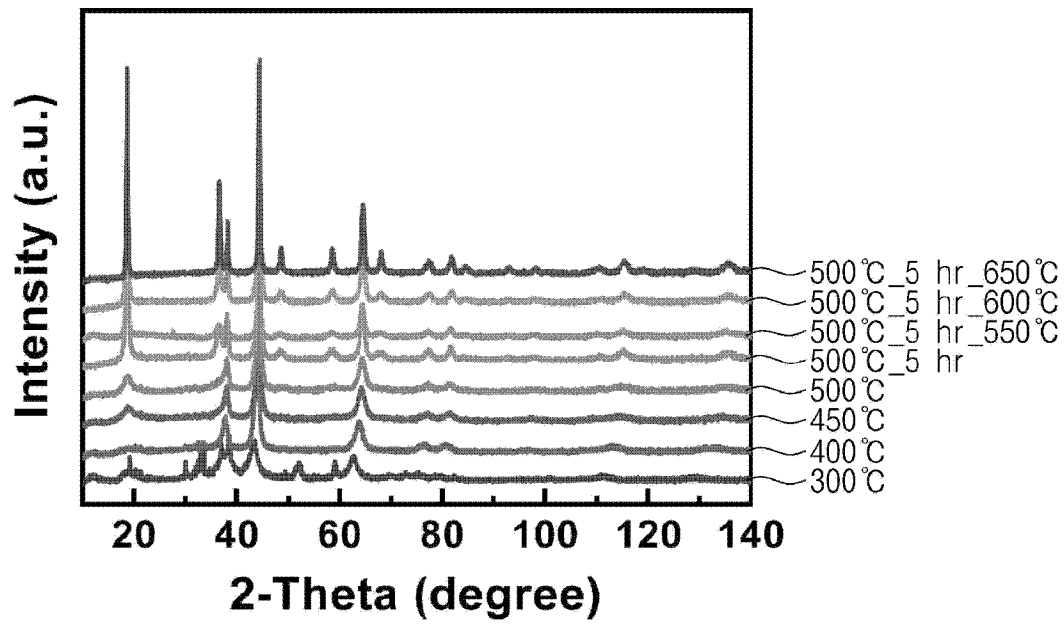
[도5]



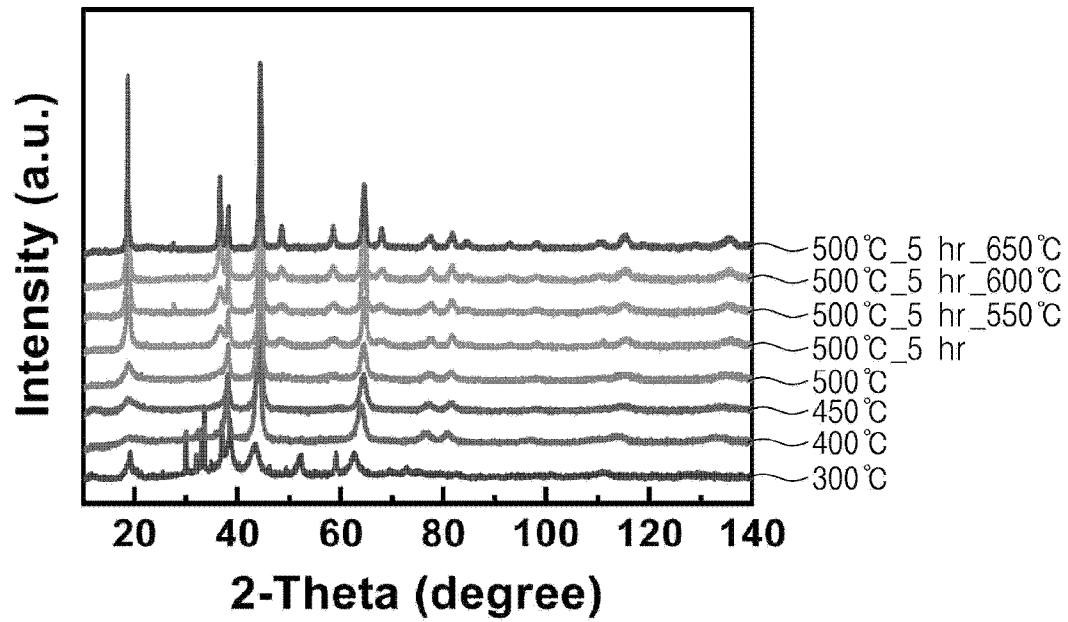
[도6]



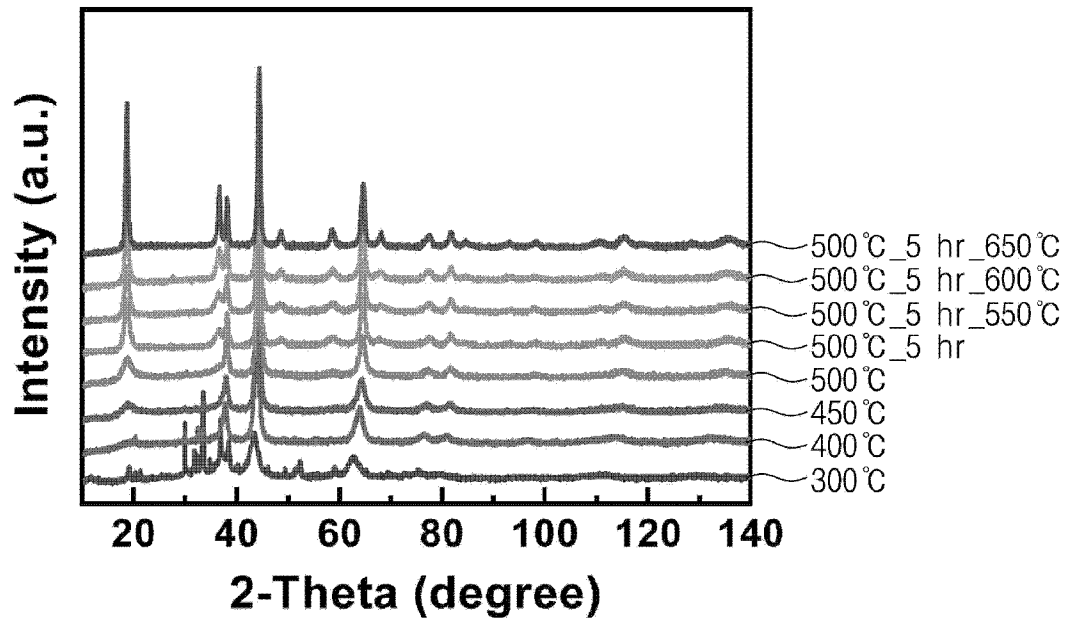
[도7a]



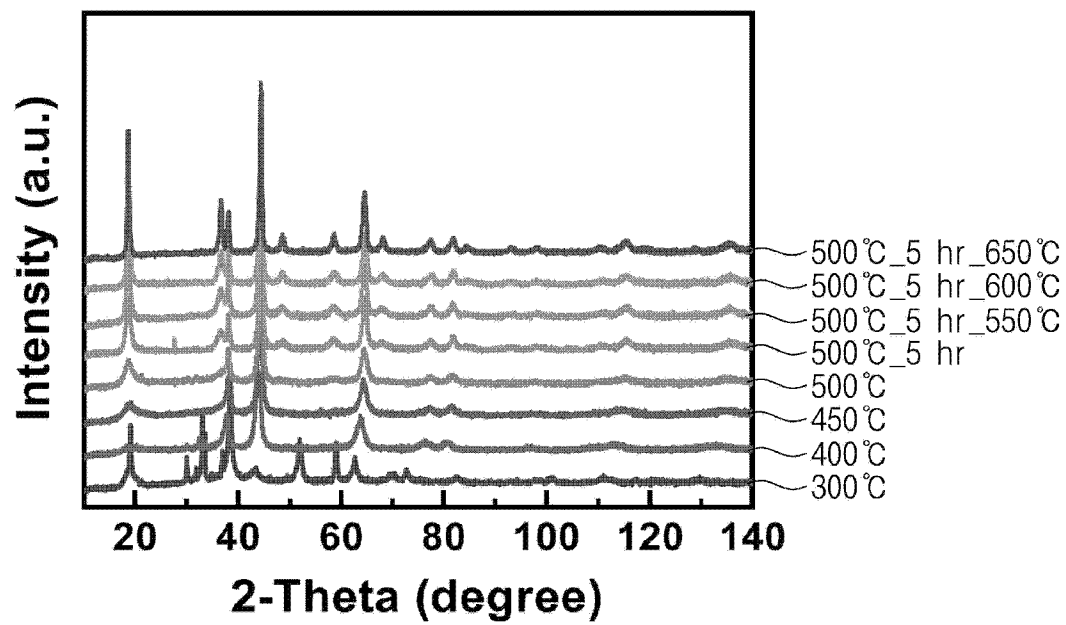
[도7b]



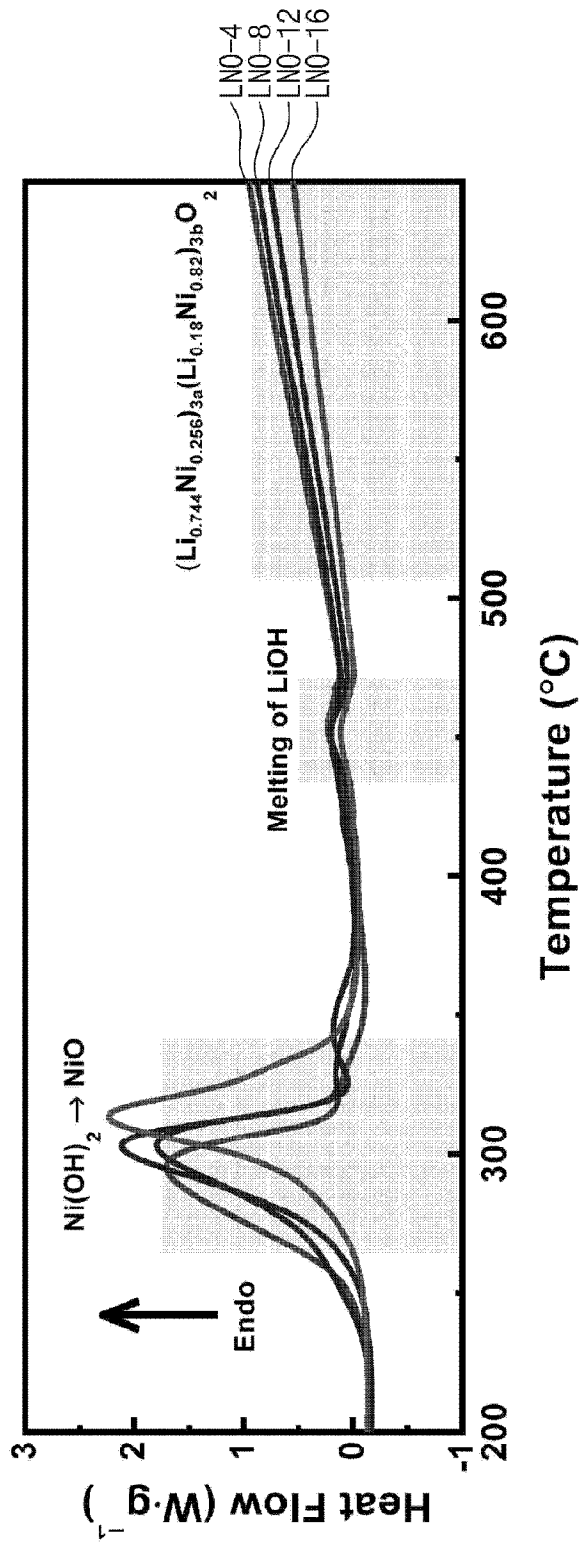
[도7c]



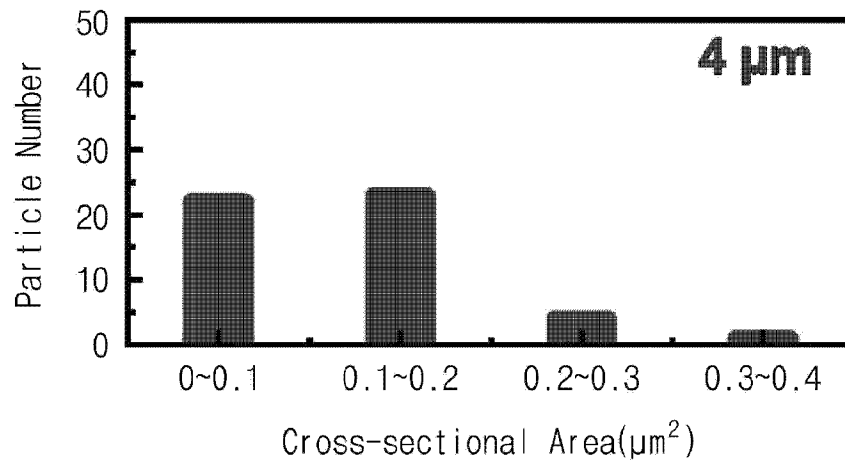
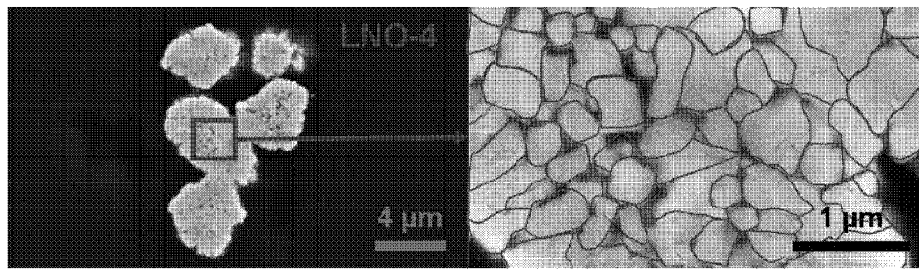
[도7d]



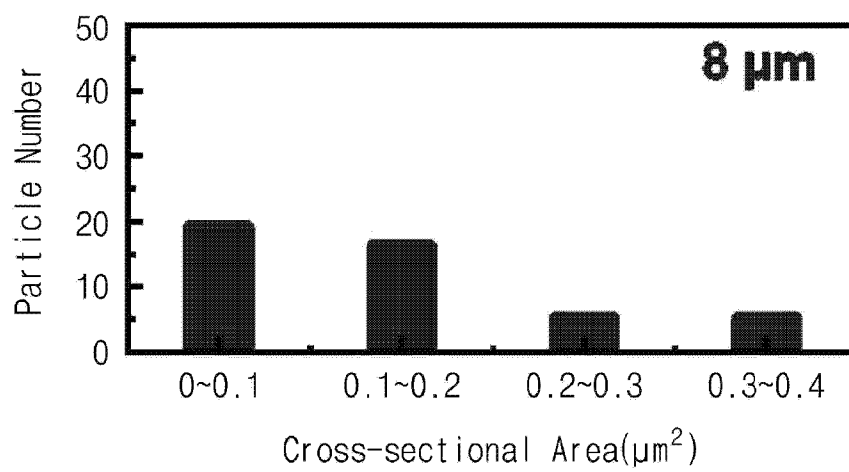
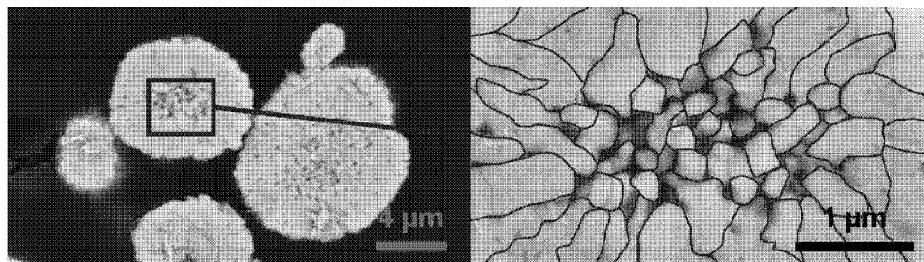
[도7e]



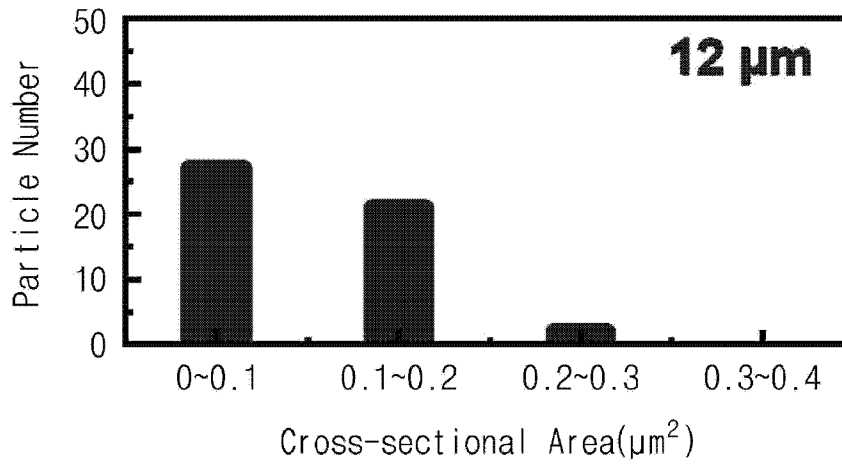
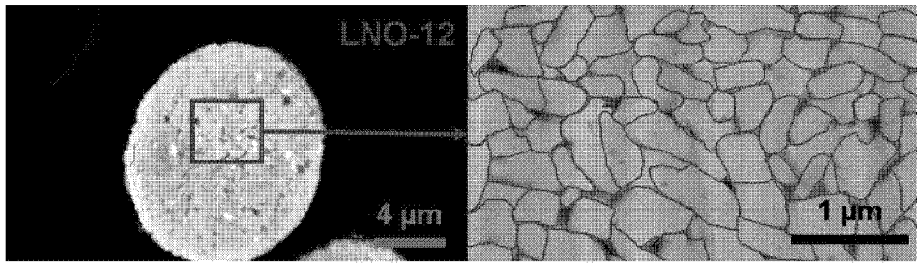
[도8a]



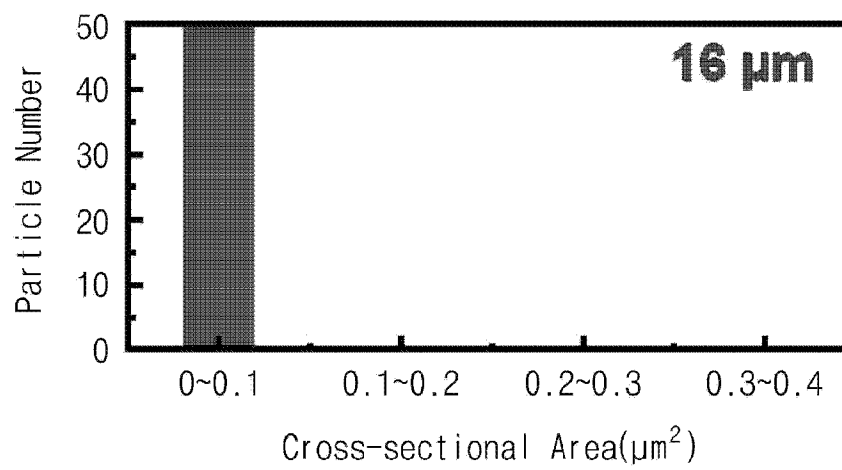
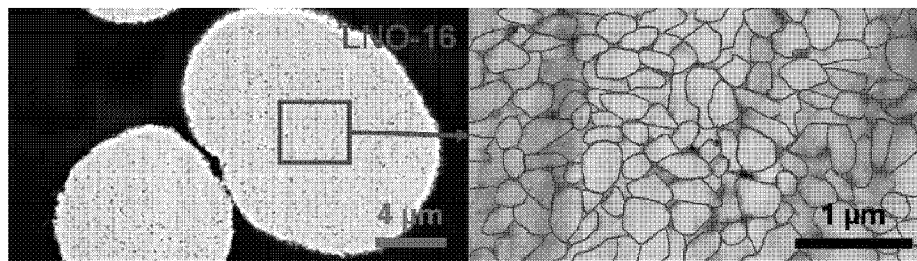
[도8b]



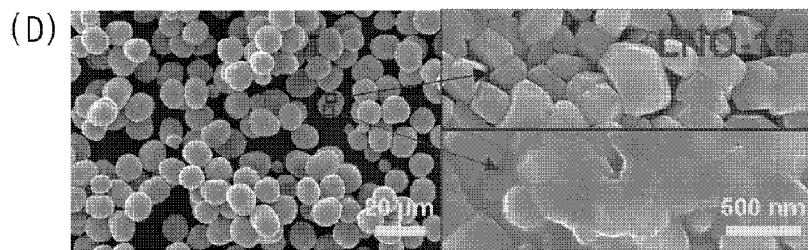
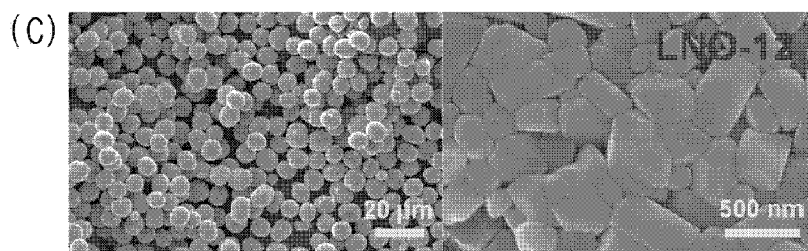
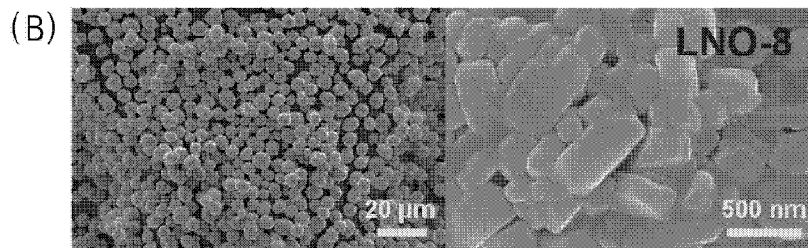
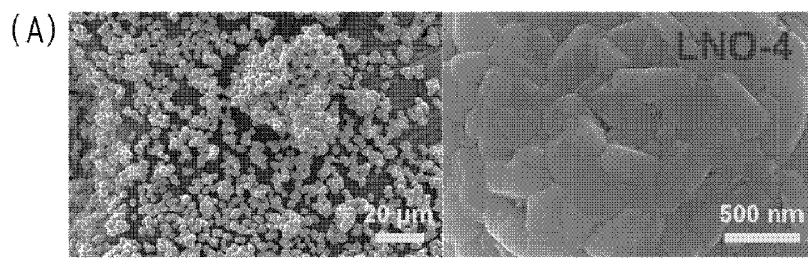
[도8c]



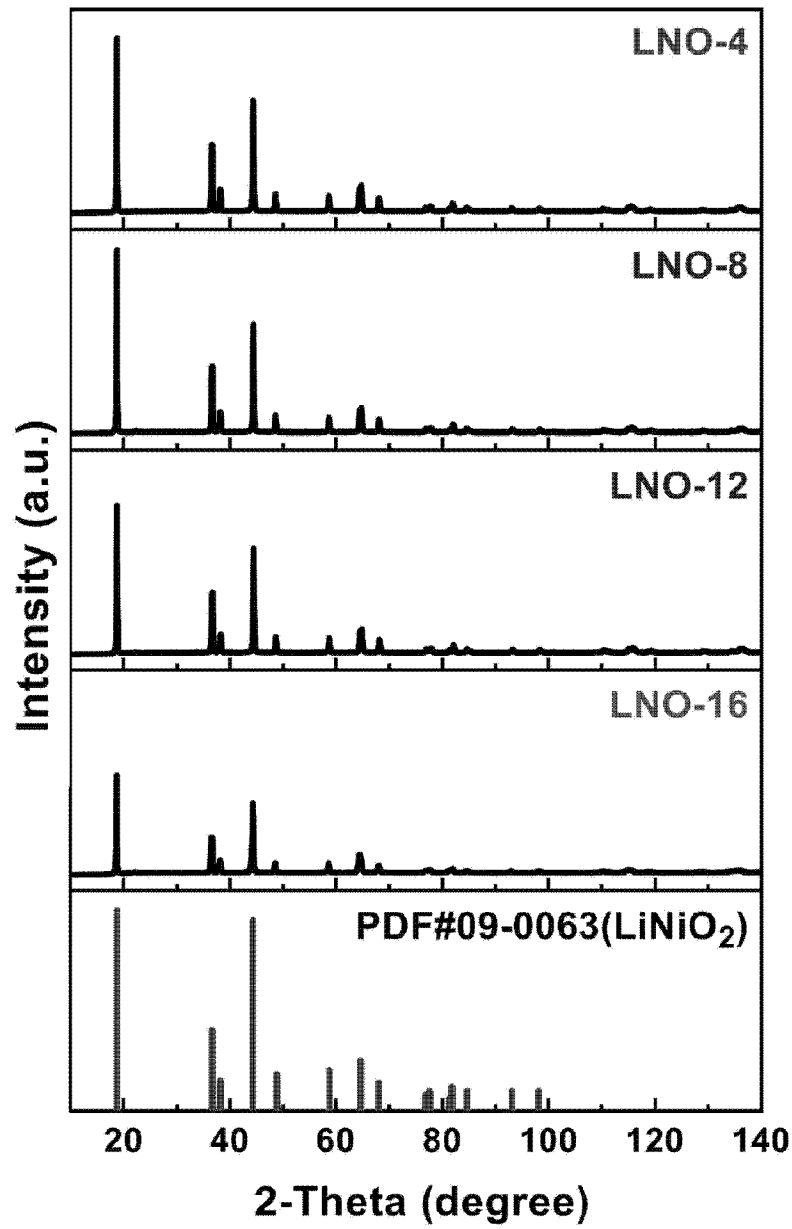
[도8d]



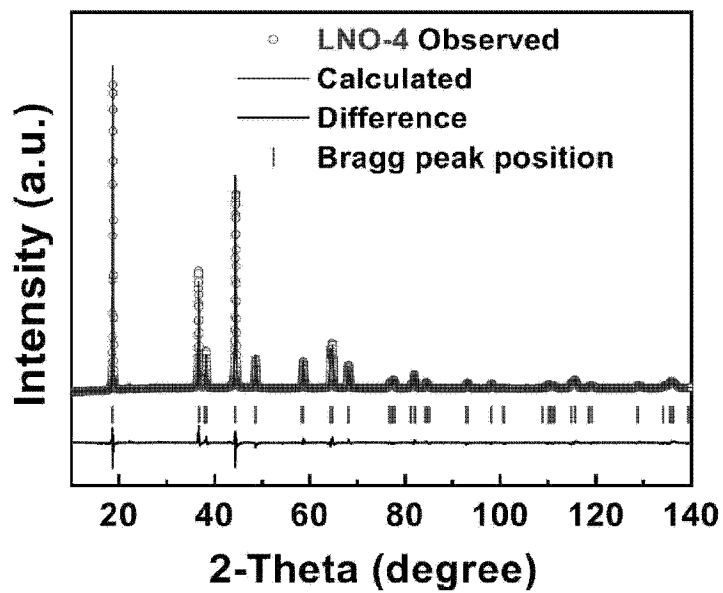
[도9]



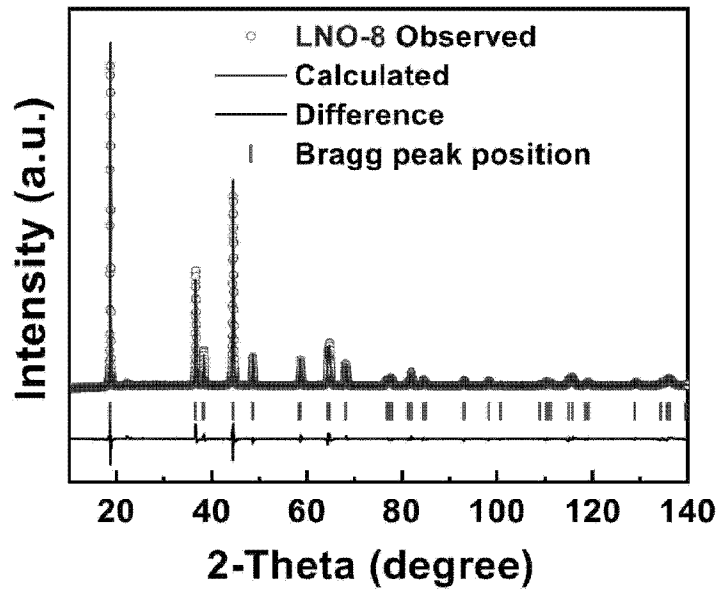
[도10a]



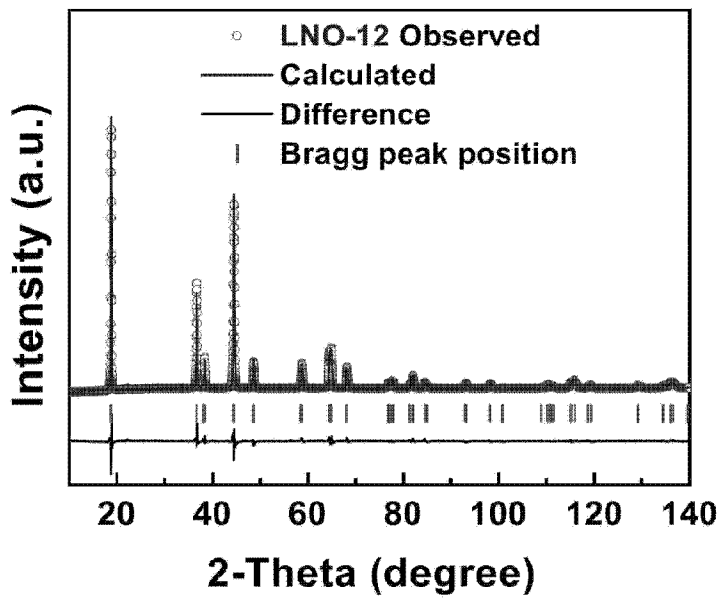
[도10b]



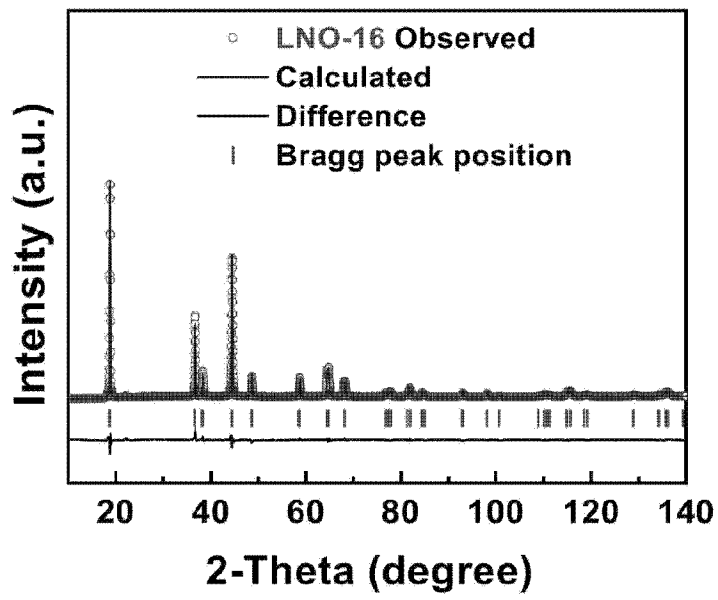
[도10c]



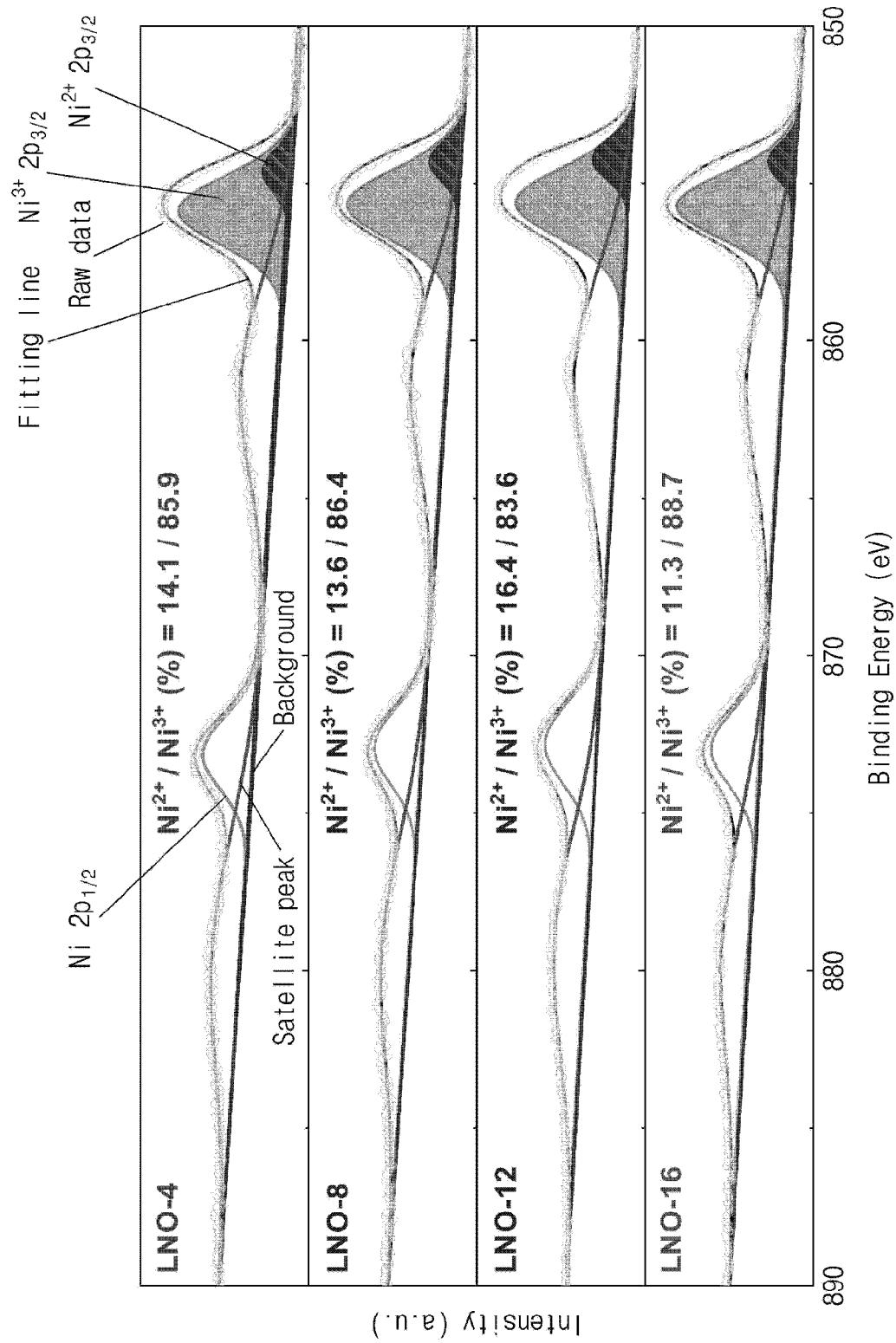
[도10d]



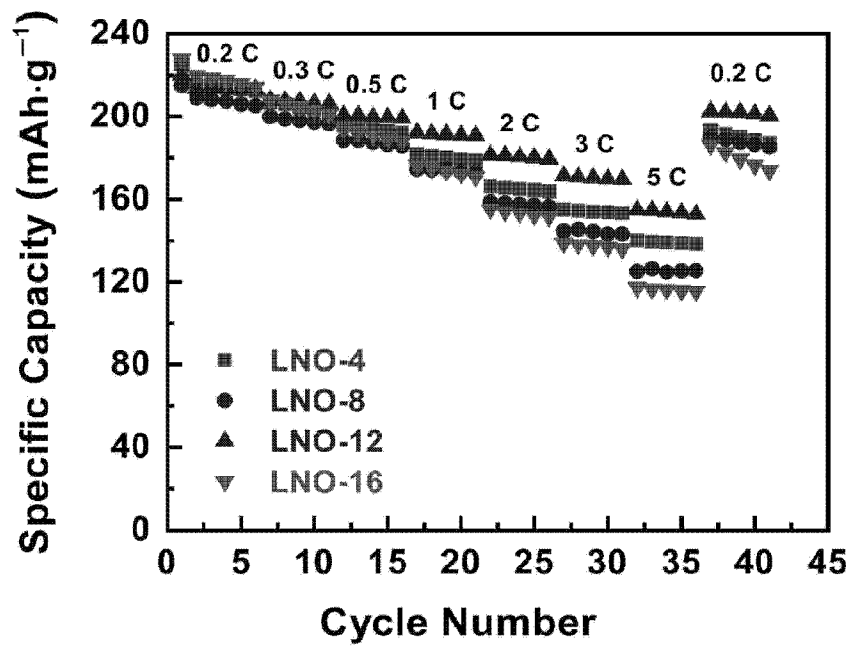
[도 10e]



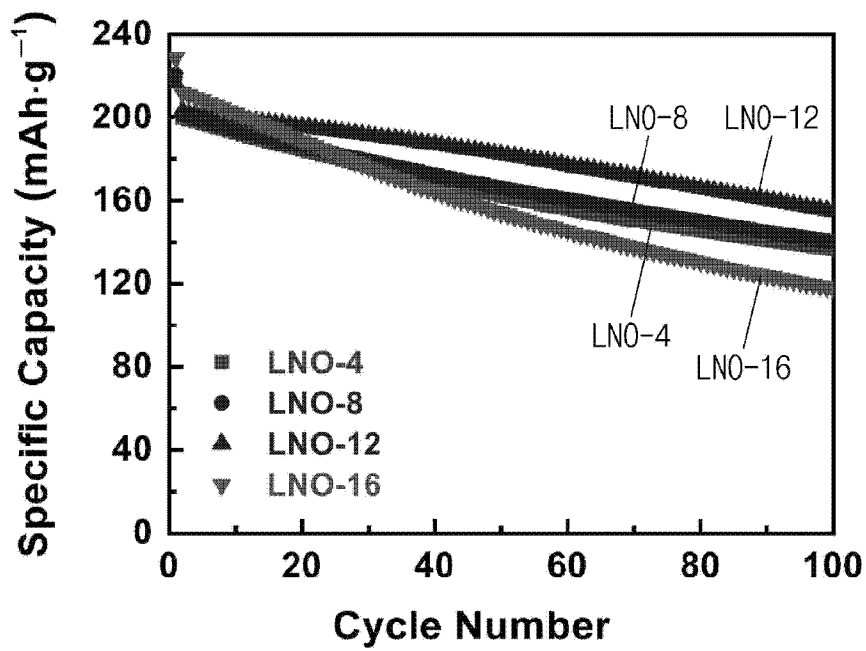
[Figure 11]



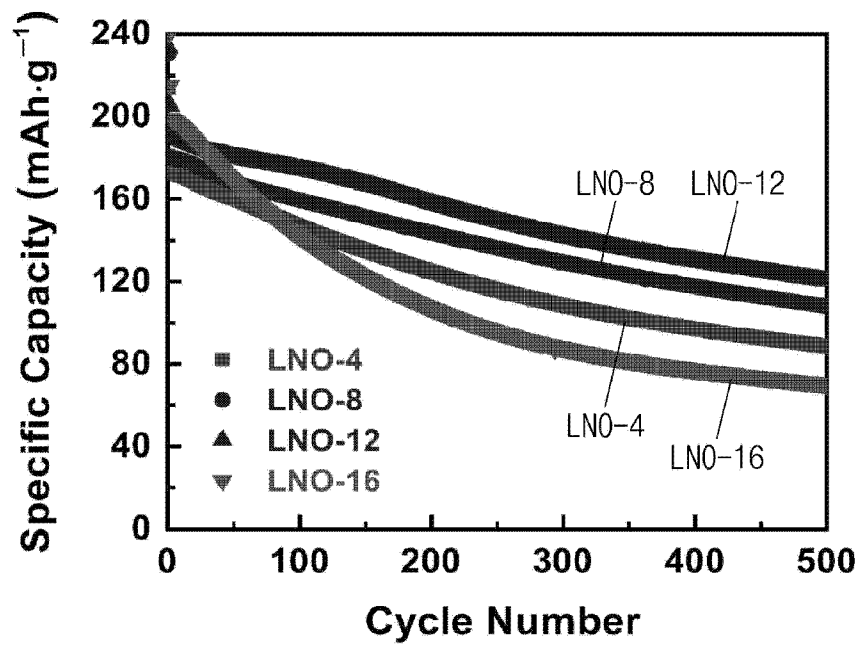
[도 12a]



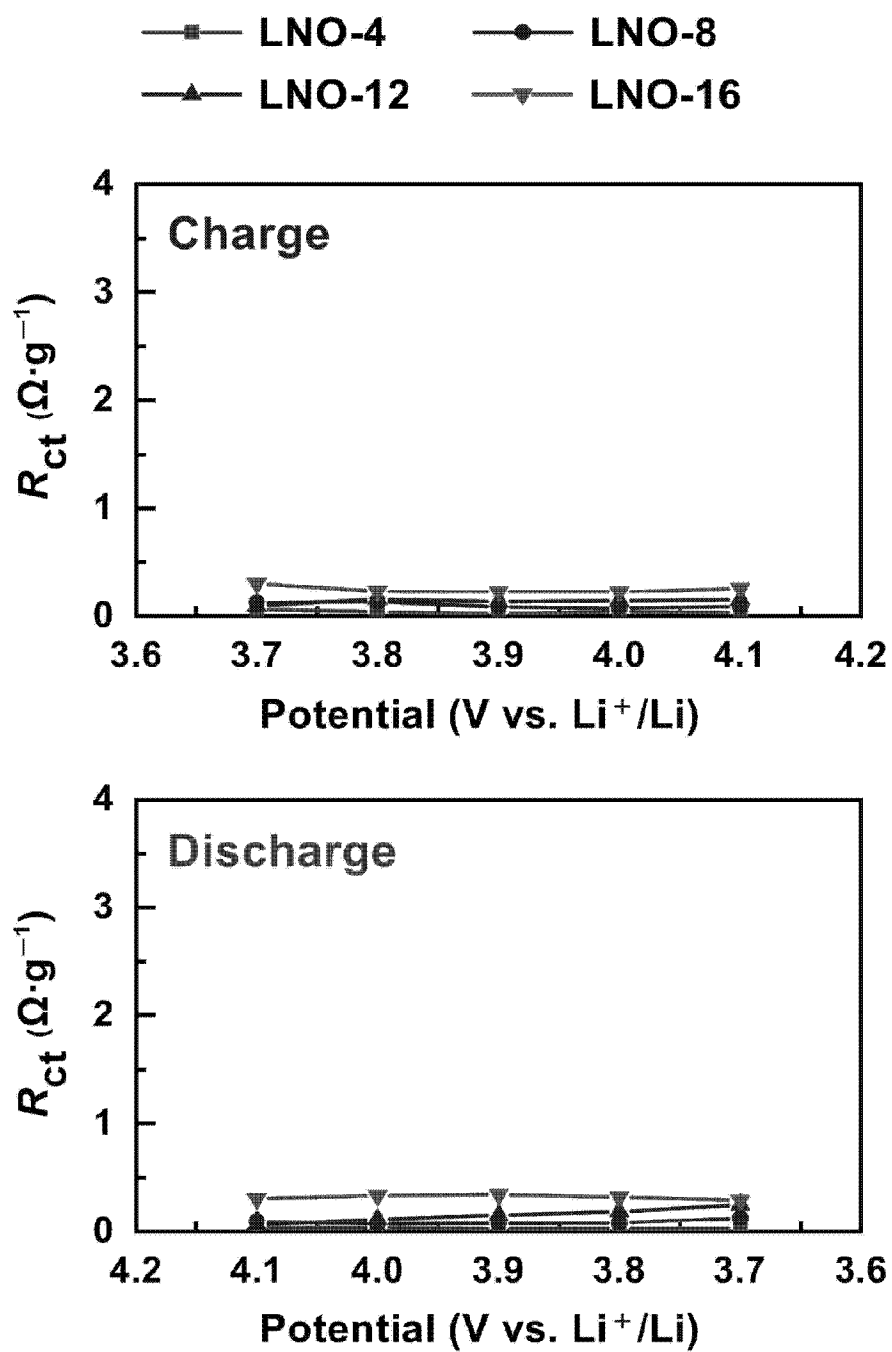
[도 12b]



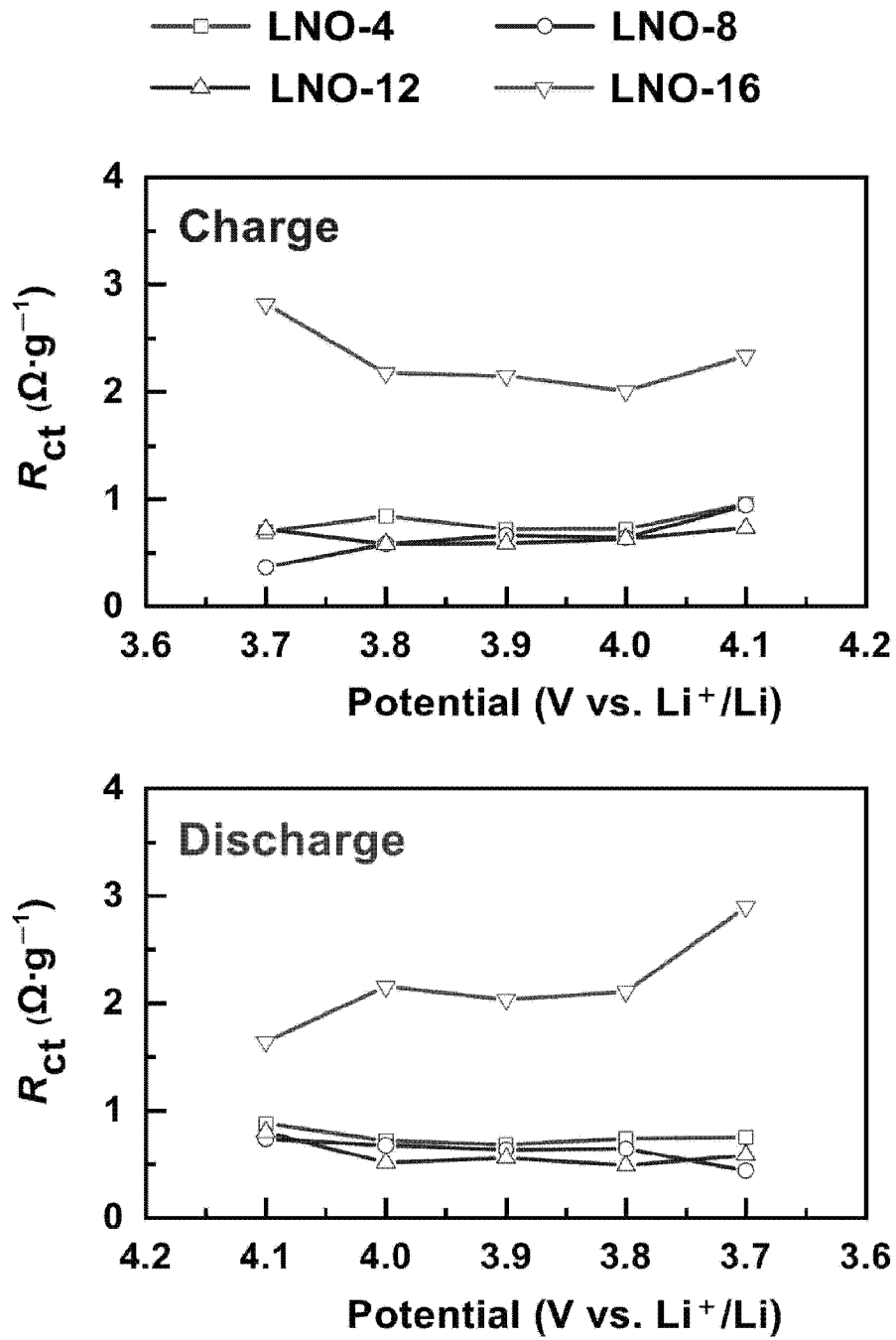
[도 12c]



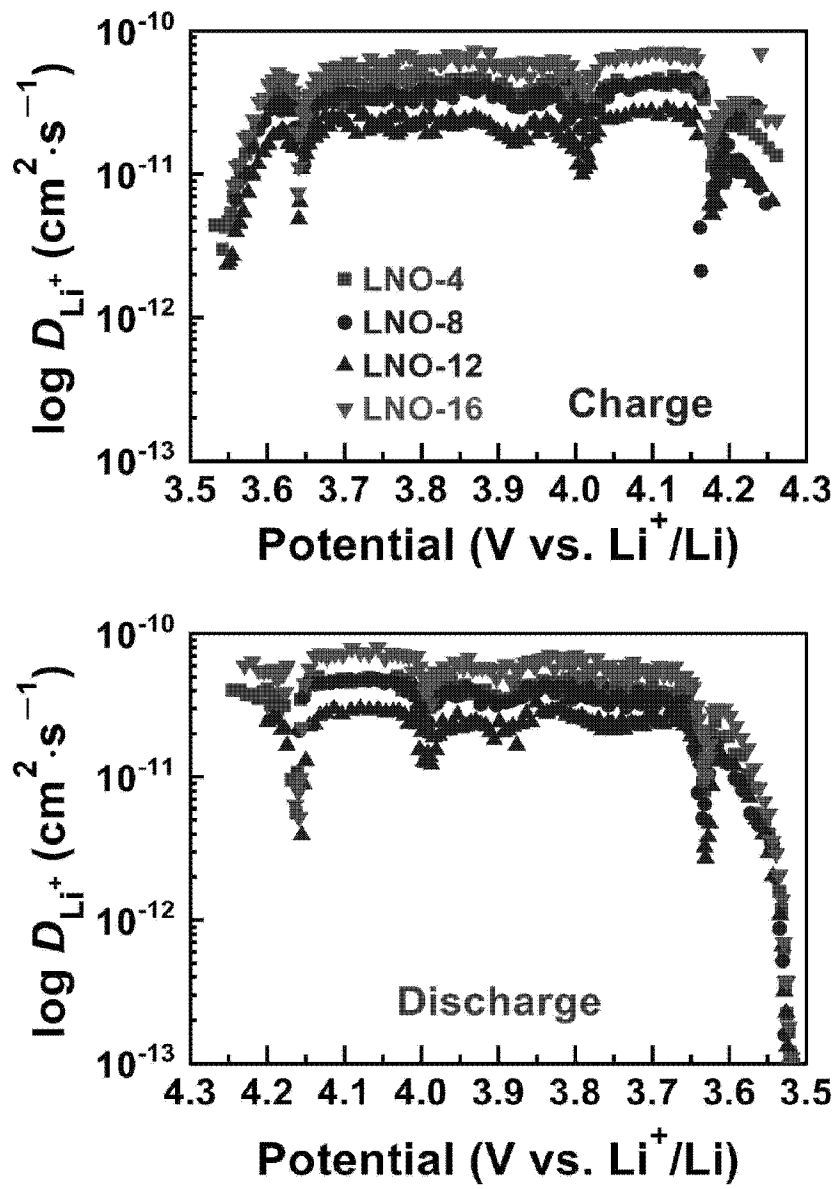
[도 13a]



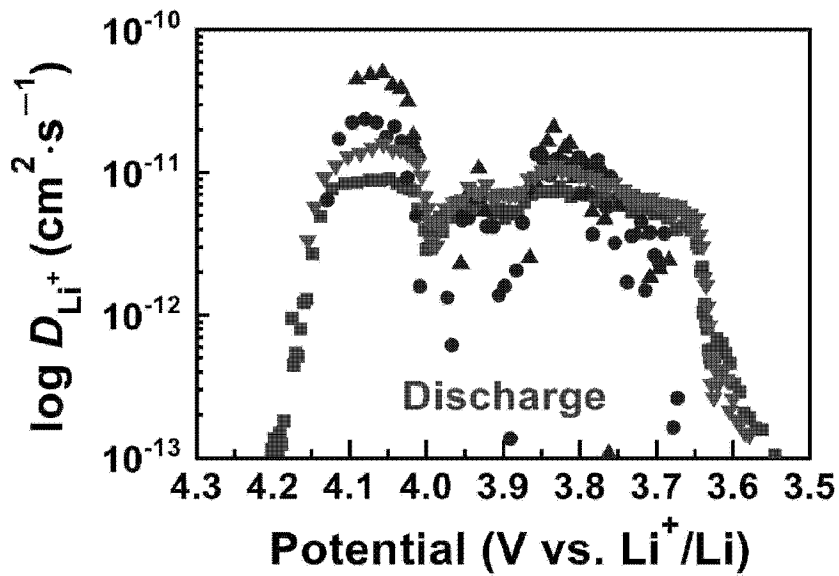
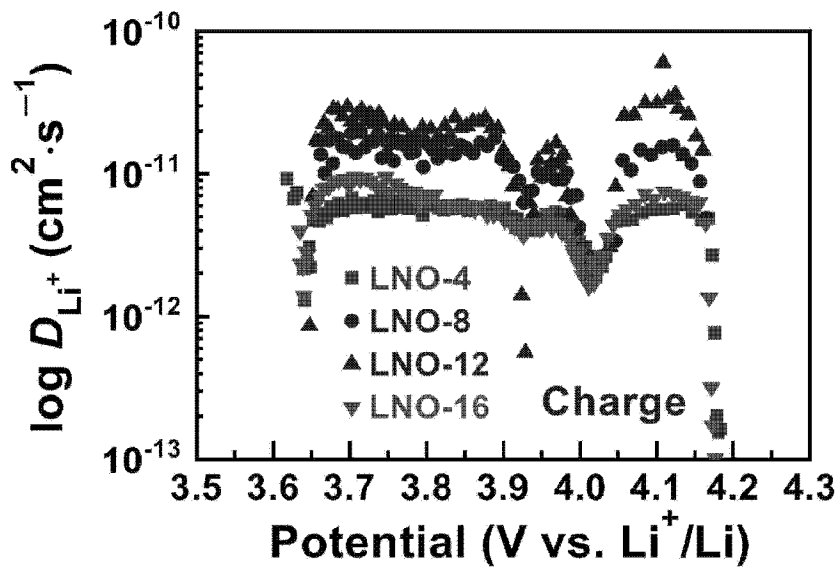
[도 13b]



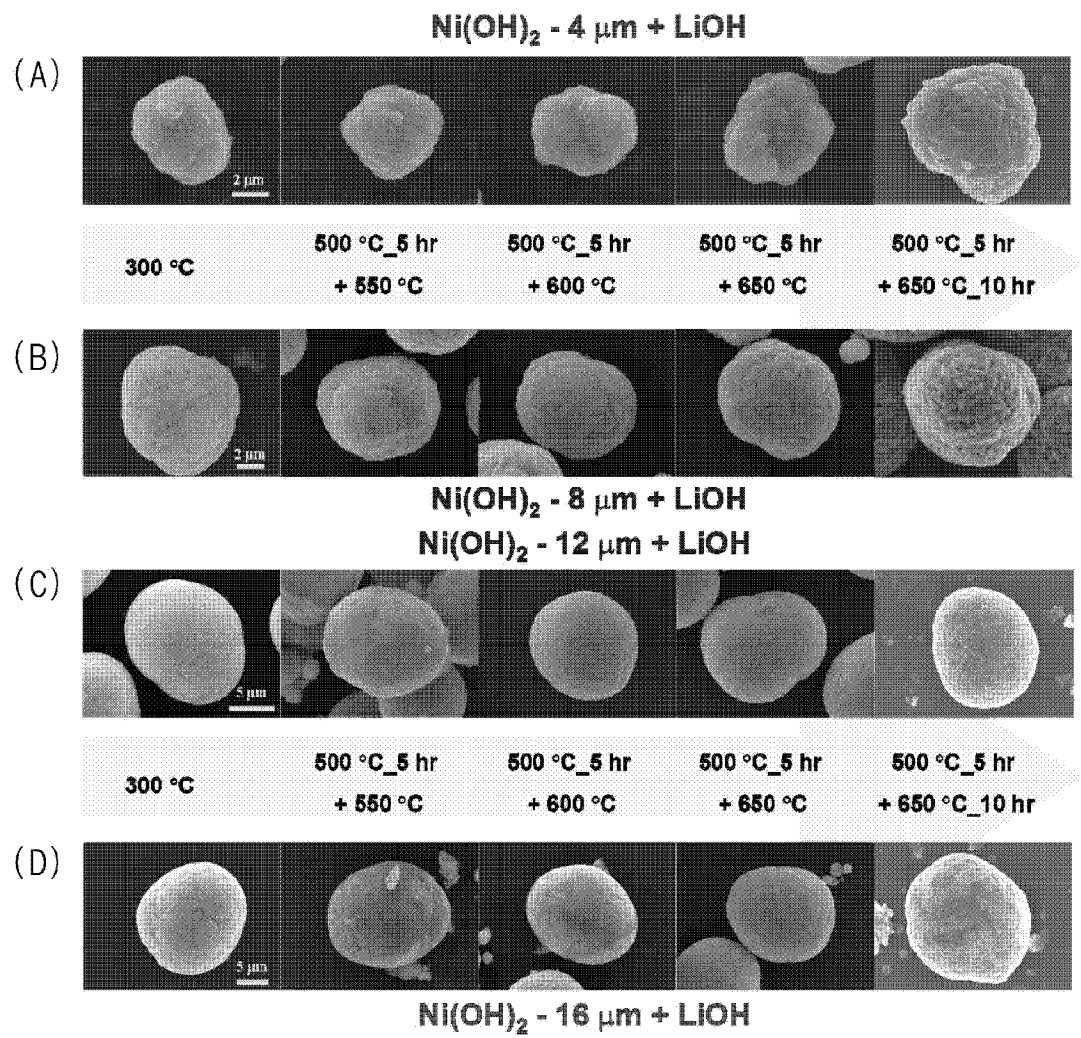
[도 14a]



[도 14b]

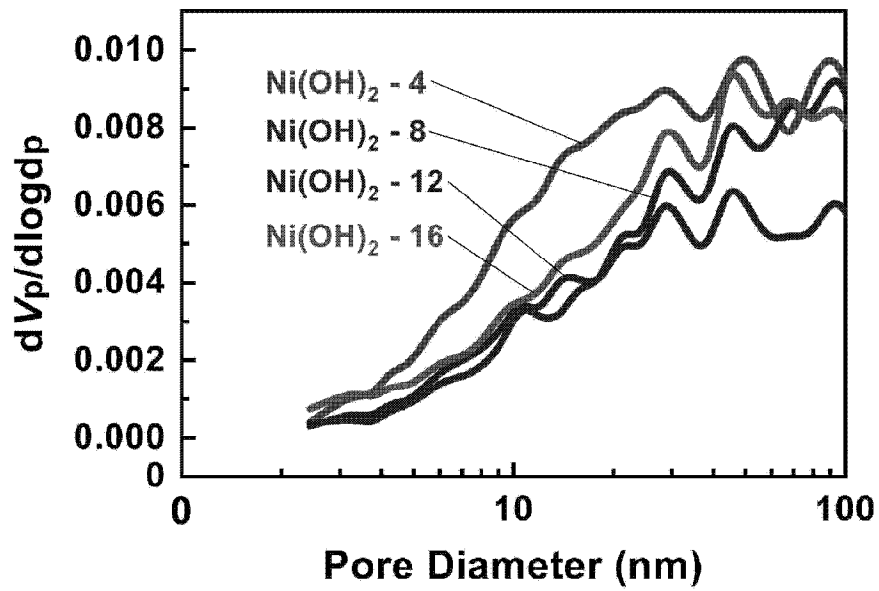


[도15]

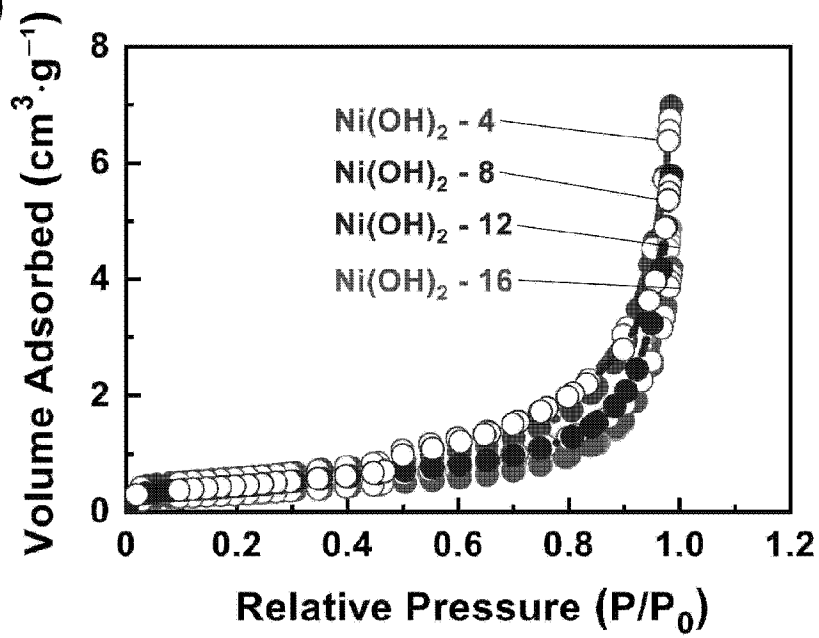


[도16]

(A)



(B)

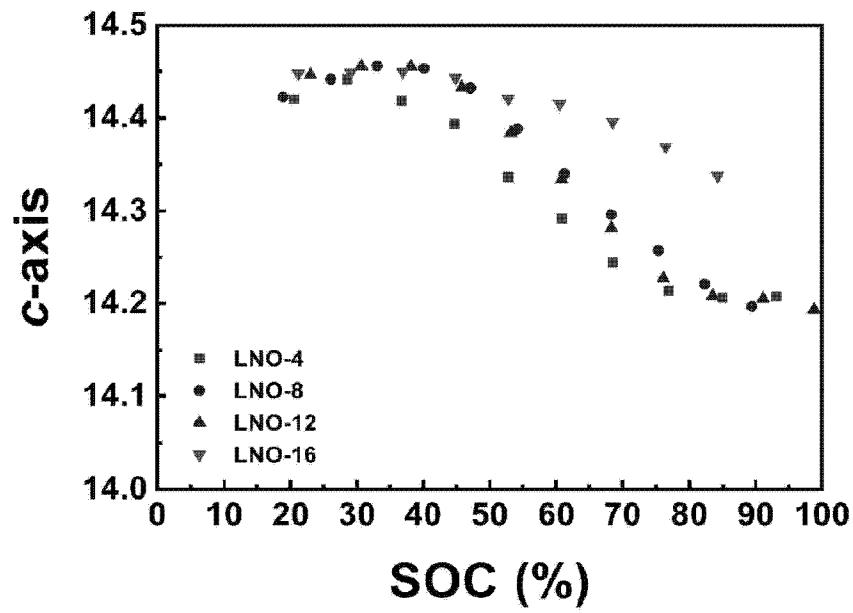


The figure displays four stacked XPS spectra of the O 1s region for LNO-4, LNO-8, LNO-12, and LNO-16. The x-axis represents Binding Energy (eV) from 540 to 524, and the y-axis represents Normalized Intensity. The legend indicates the following components: Raw data (open circles), Fitting data (solid line), Li_2CO_3 (dotted), Metal-O (dashed), Oxygen vacancy (dash-dot), and Background (solid line). The deconvoluted peaks and their corresponding percentages are summarized in the table below:

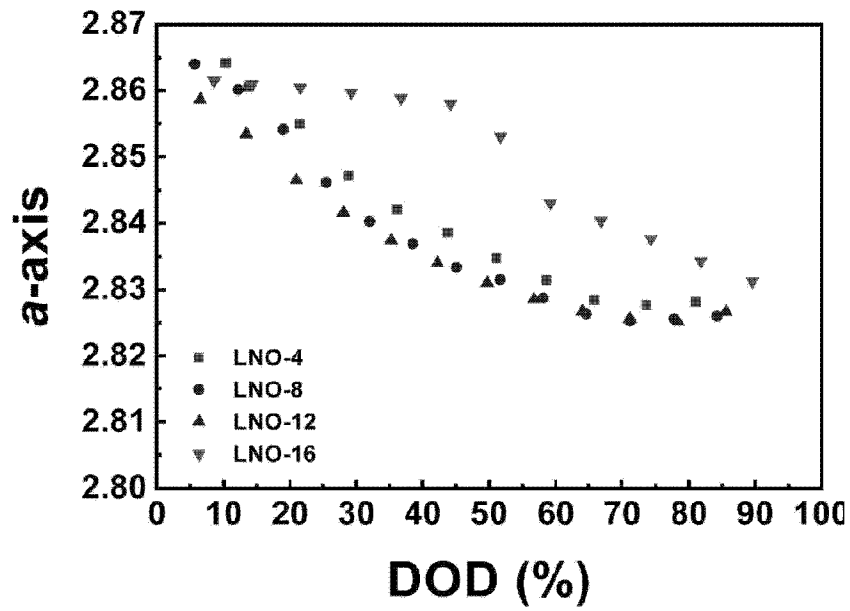
Sample	Li_2CO_3 (%)	Metal-O (%)	Oxygen vacancy (%)
LNO - 4	81.74	12.87	5.59
LNO - 8	80.32	16.06	3.62
LNO - 12	77.48	20.41	2.11
LNO - 16	82.27	13.51	4.22

SOC (%)	LNO-4 (a-axis)	LNO-8 (a-axis)	LNO-12 (a-axis)	LNO-16 (a-axis)
15			2.835	
20		2.827		
22	2.828			2.827
25		2.825	2.825	
30	2.828			2.825
35		2.826	2.826	
40		2.827		2.827
45	2.831	2.829		2.829
50		2.831	2.831	
55	2.834			2.830
60		2.833	2.834	2.831
65	2.838	2.836		2.833
70		2.837	2.838	2.833
75		2.838	2.841	2.834
80	2.846			2.835
85		2.842	2.847	
90		2.849		2.849
95	2.858		2.855	
100			2.858	

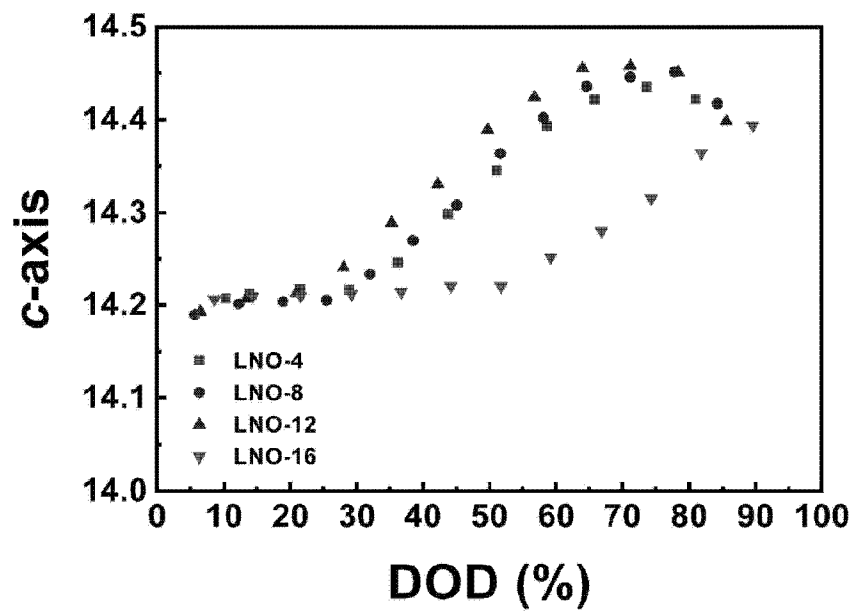
[도18b]



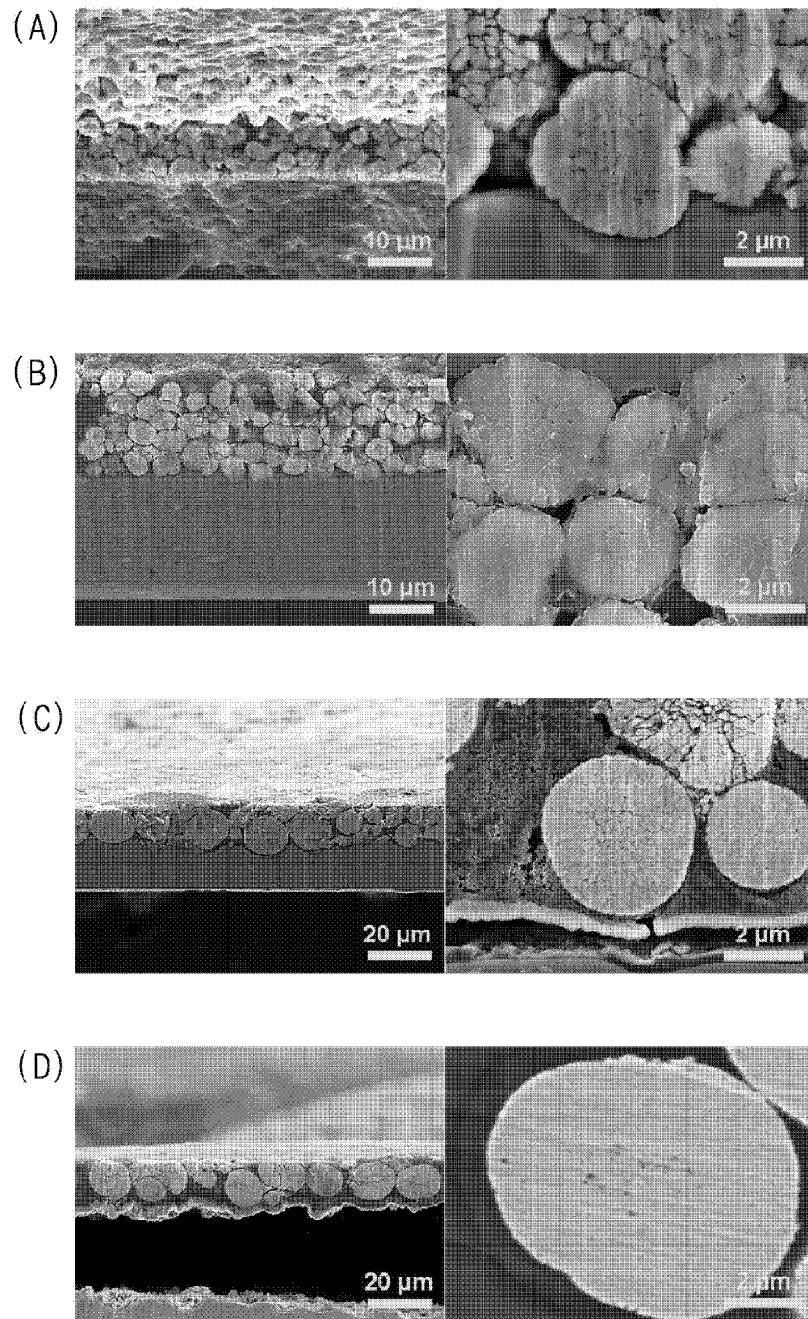
[도18c]



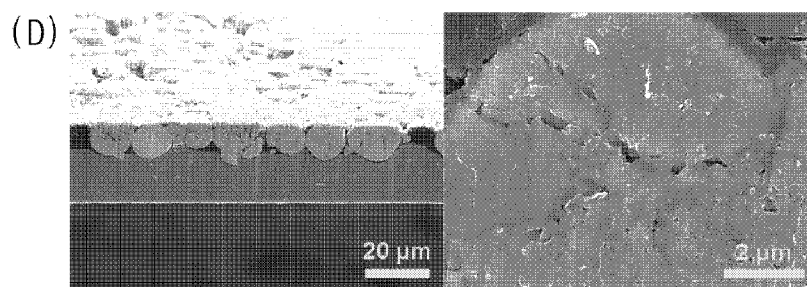
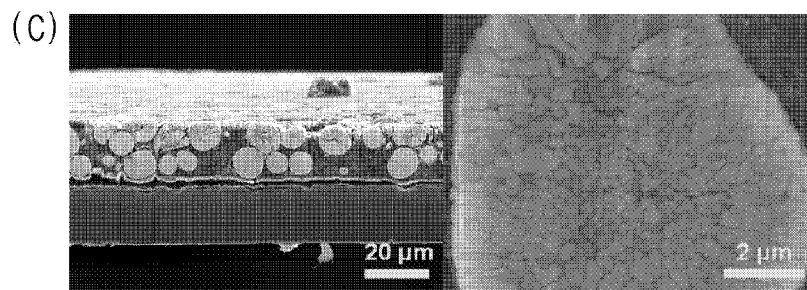
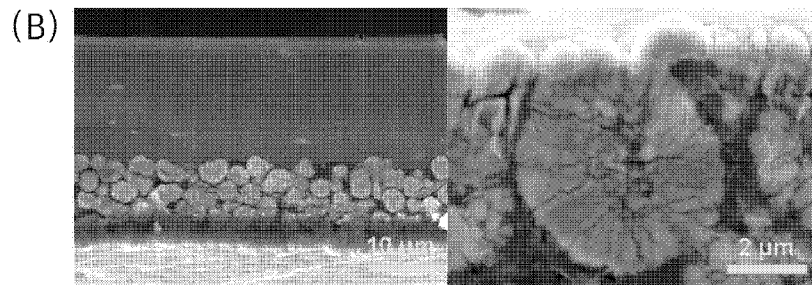
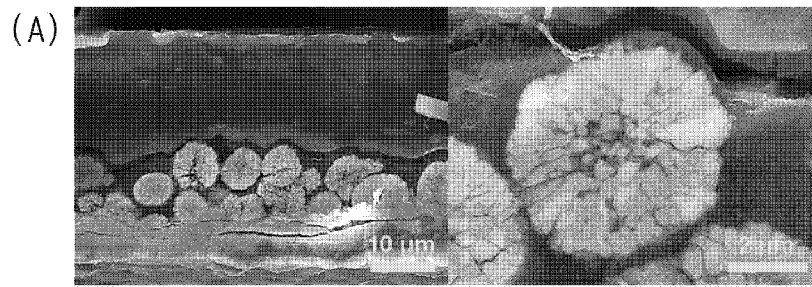
[도18d]



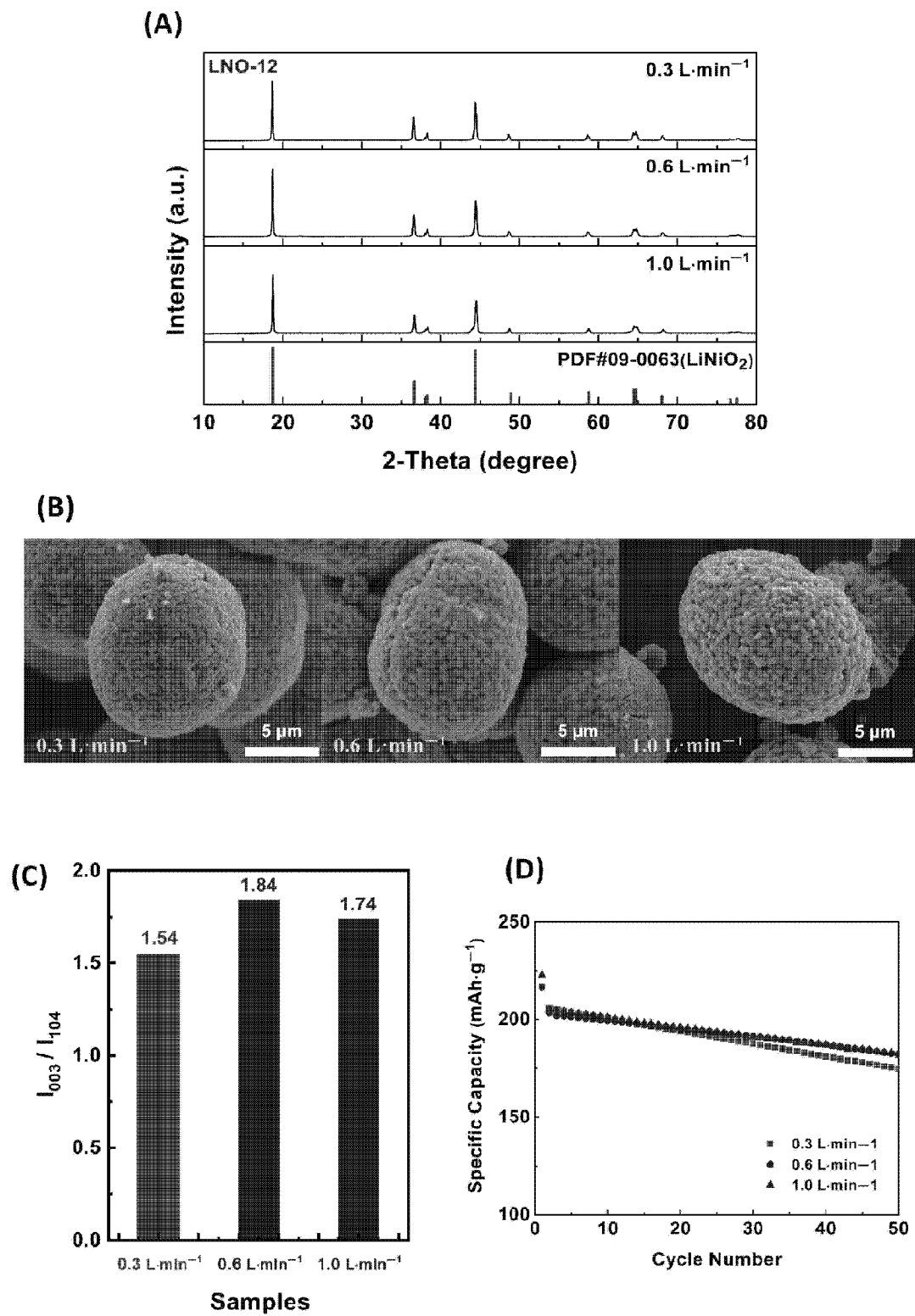
[도 19]



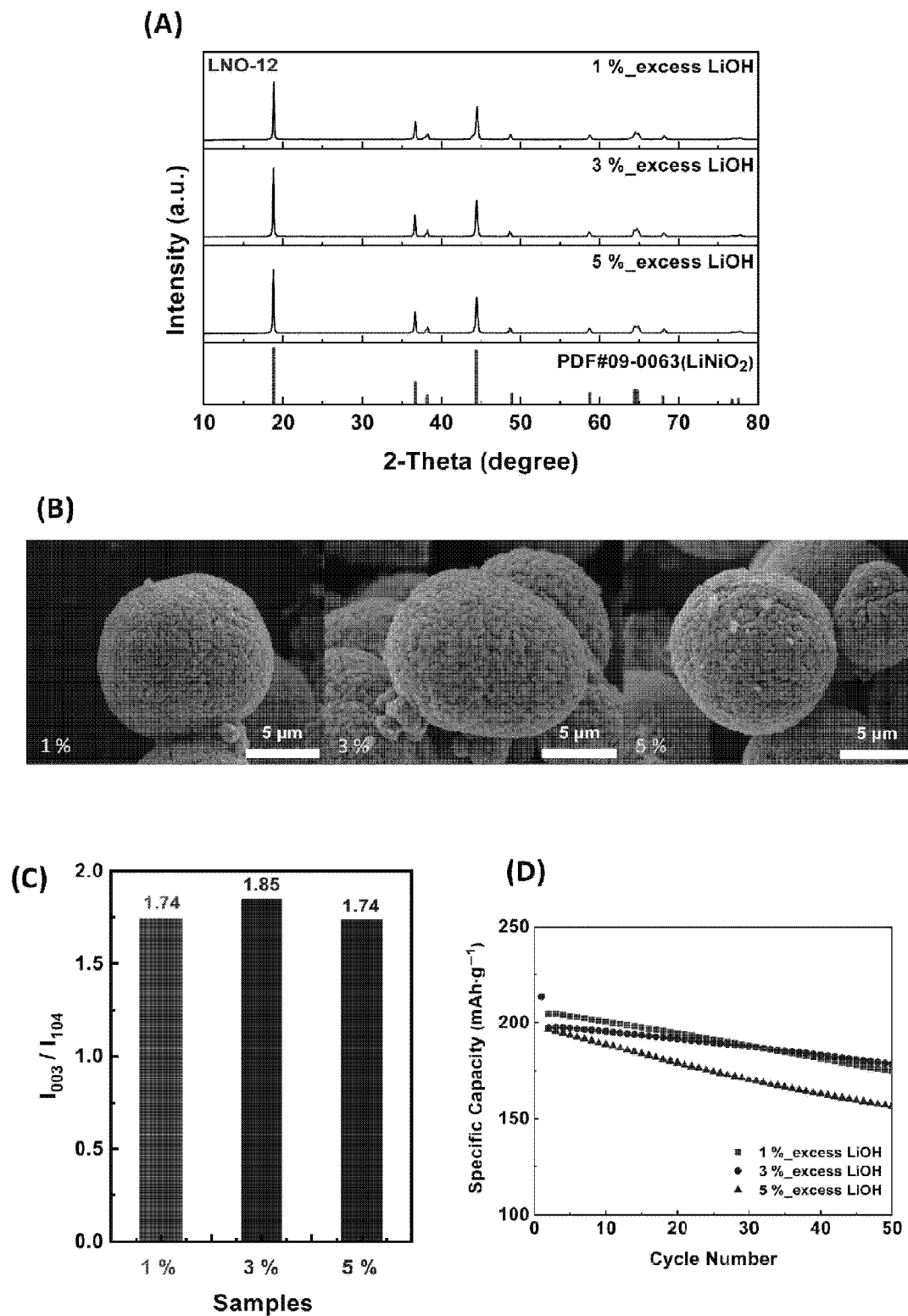
[도20]



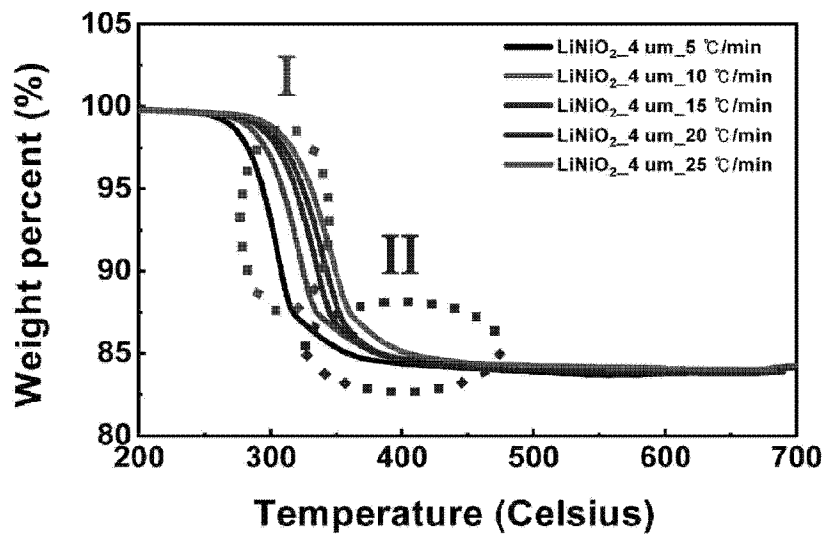
[도21]



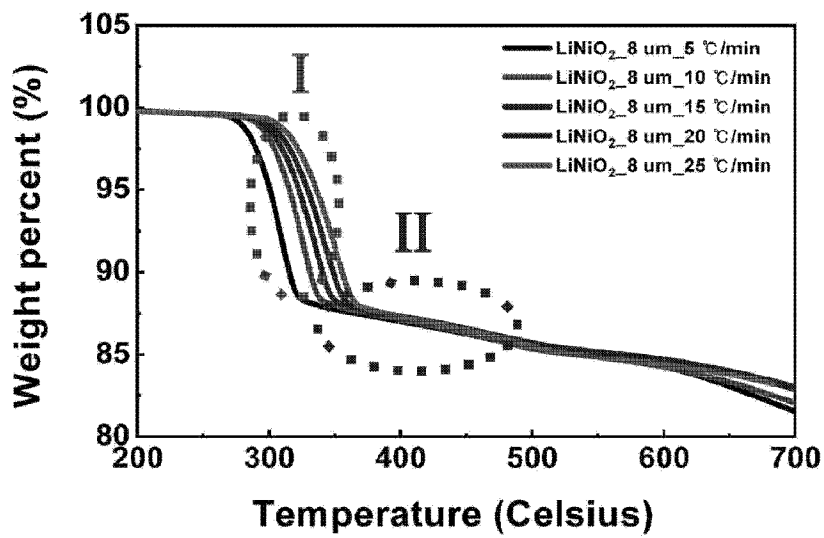
[도22]



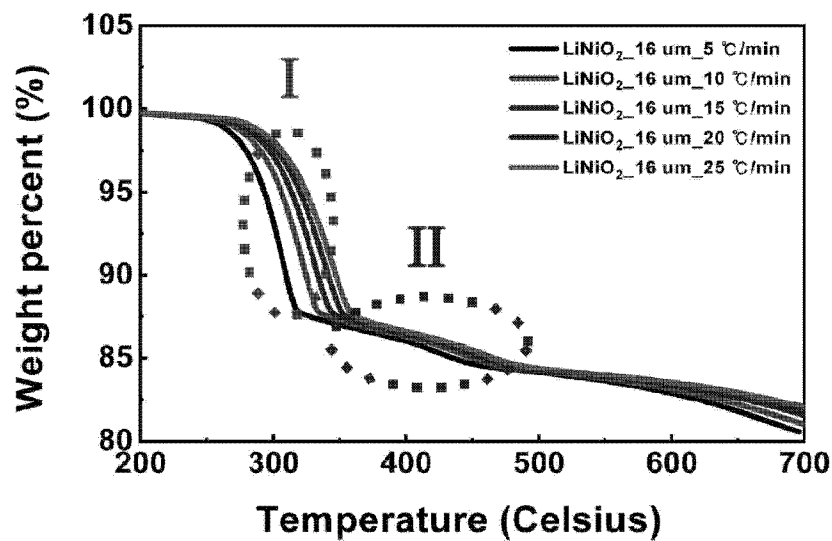
[도23a]



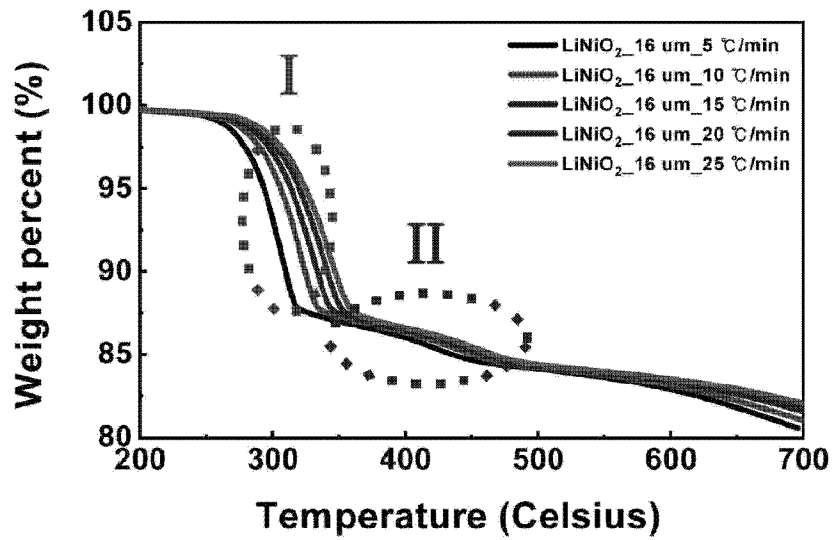
[도23b]



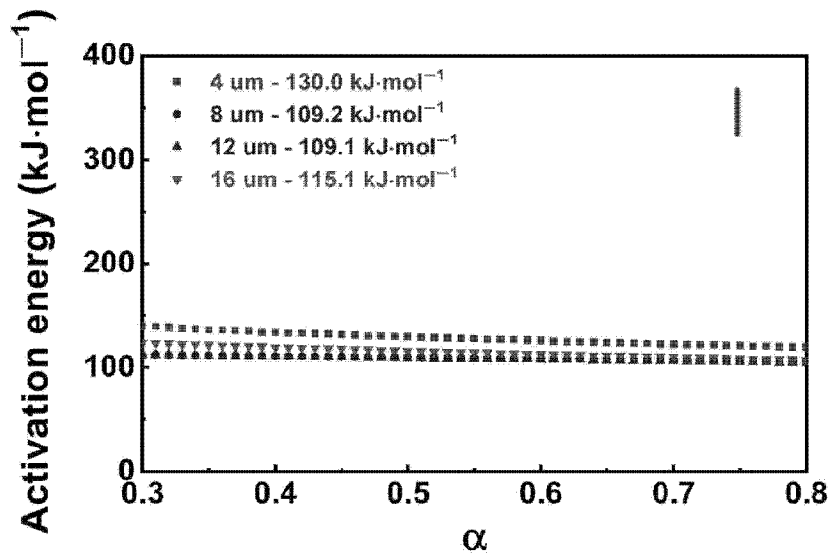
[도23c]



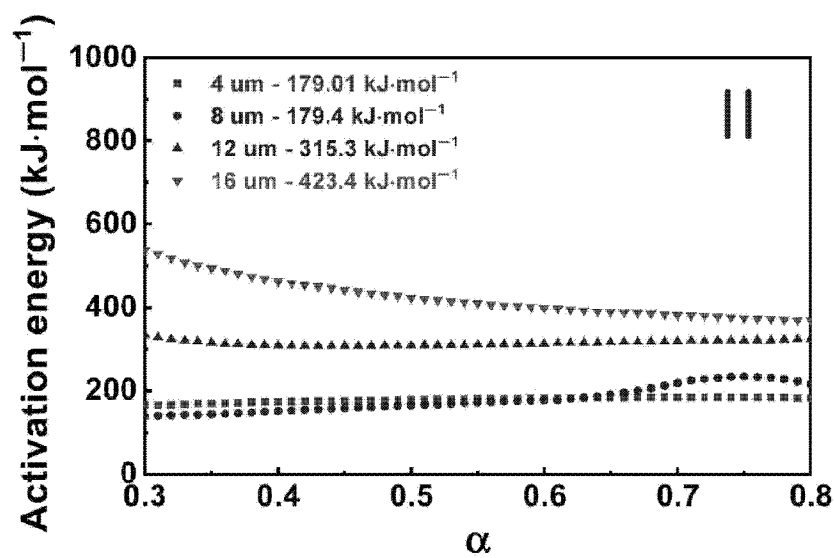
[도23d]



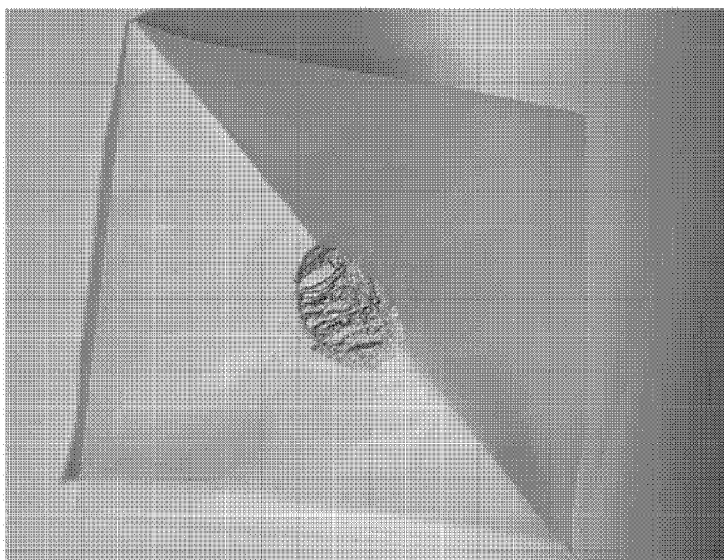
[도23e]



[도23f]

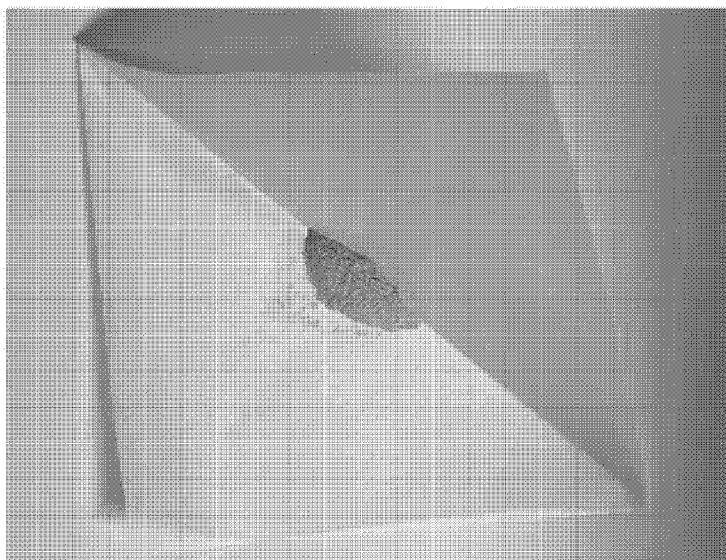


[도24a]



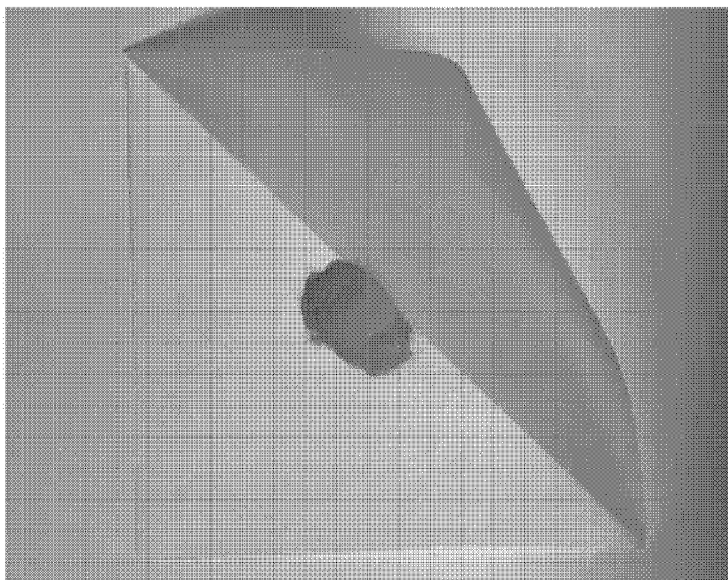
	Ni(OH) ₂ 4 μm
Base	H ₂ O 1.6 L, NH ₄ OH 80 ml
Metal Sulfate	2 M, 2 L
NH ₄ OH	3 M, 2 L
RPM	900 rpm
pH(5 M NaOH)	11.1
Stirring time	24 hr
Temperature	45.5 °C

[도24b]



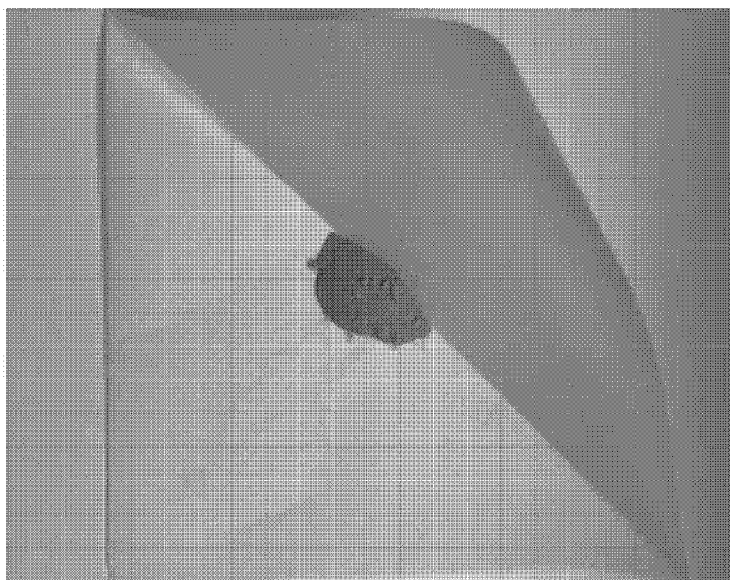
	Ni(OH) ₂ 8 um
Base	H ₂ O 1.6 L, NH ₄ OH 80 ml
Metal Sulfate	2 M, 2 L
NH ₄ OH	3 M, 2 L
RPM	900 rpm
pH(5 M NaOH)	11.1
Stirring time	48 hr
Temperature	45.5 °C

[도24c]



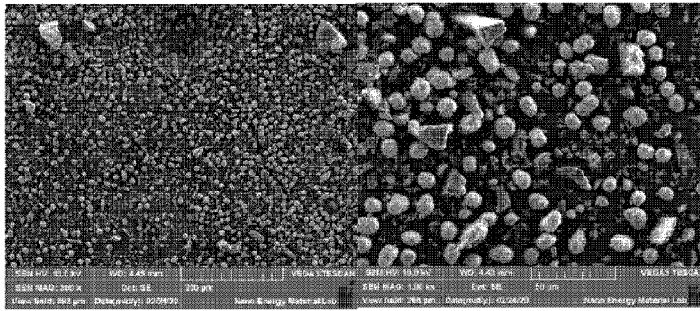
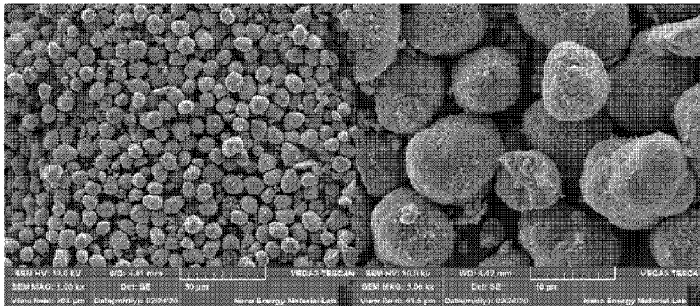
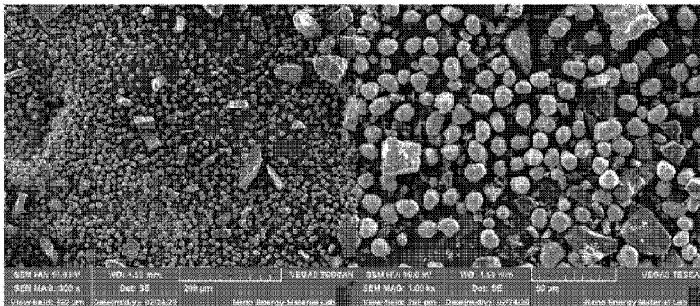
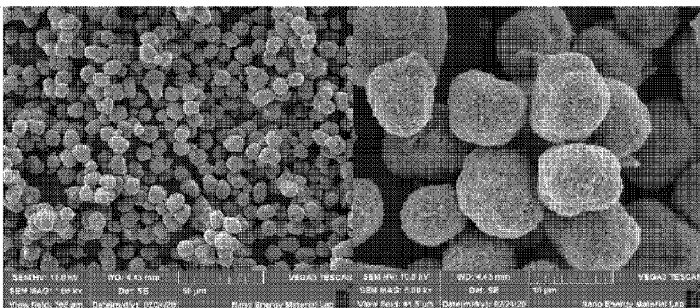
	Ni(OH) ₂ _12 um
Base	H ₂ O 1.6 L, NH ₄ OH 80 ml
Metal Sulfate	2 M, 2 L
NH ₄ OH	3 M, 2 L
RPM	700 rpm
pH(5 M NaOH)	11.1
Stirring time	44 hr
Temperature	45.5 °C

[도24d]

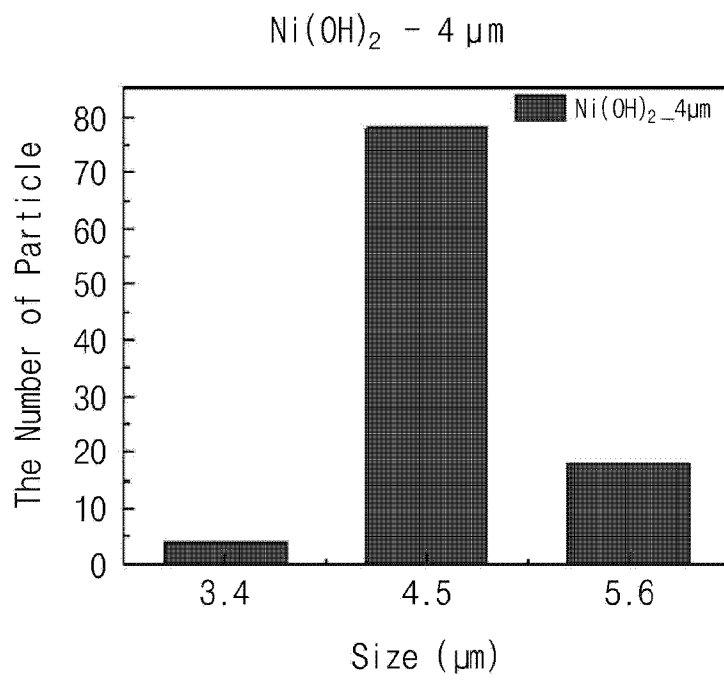
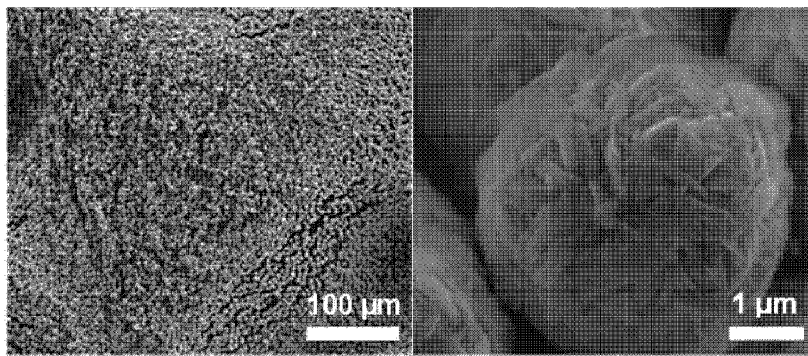


	Ni(OH) ₂ _16 um
Base	H ₂ O 1.6 L, NH ₄ OH 80 ml
Metal Sulfate	2 M, 2 L
NH ₄ OH	3 M, 2 L
RPM	700 rpm
pH(5 M NaOH)	10.5
Stirring time	44 hr
Temperature	45.5 °C

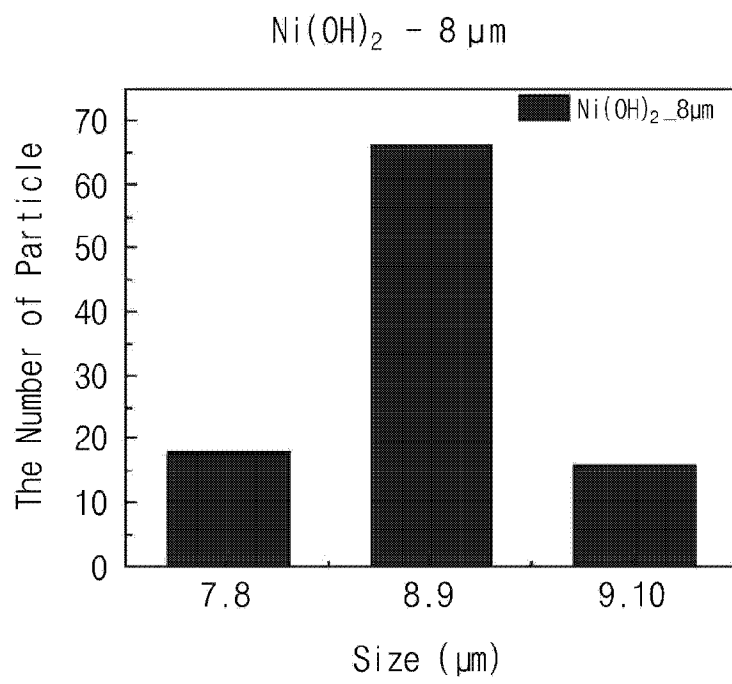
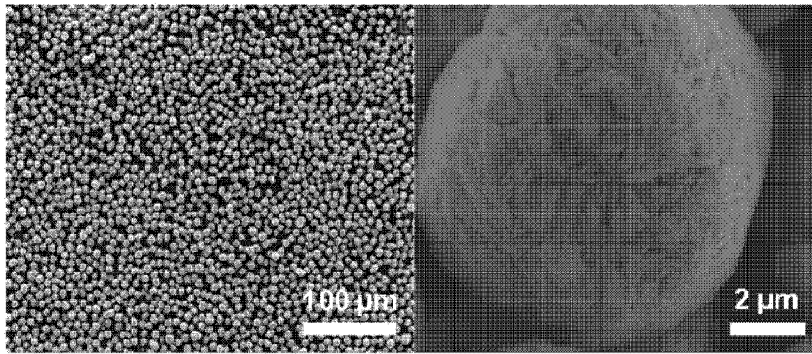
[도25]

Ni(OH)₂ _ 12 um_ 0.6 l/min_ Hand mix**(A)****LiNiO₂ _ 12 um_ 0.6 l/min_ Hand mix****(B)****Ni(OH)₂ _ 12 um_ 0.6 l/min_ Mechanical mix****(C)****LiNiO₂ _ 12 um_ 0.6 l/min_ Mechanical mix****(D)**

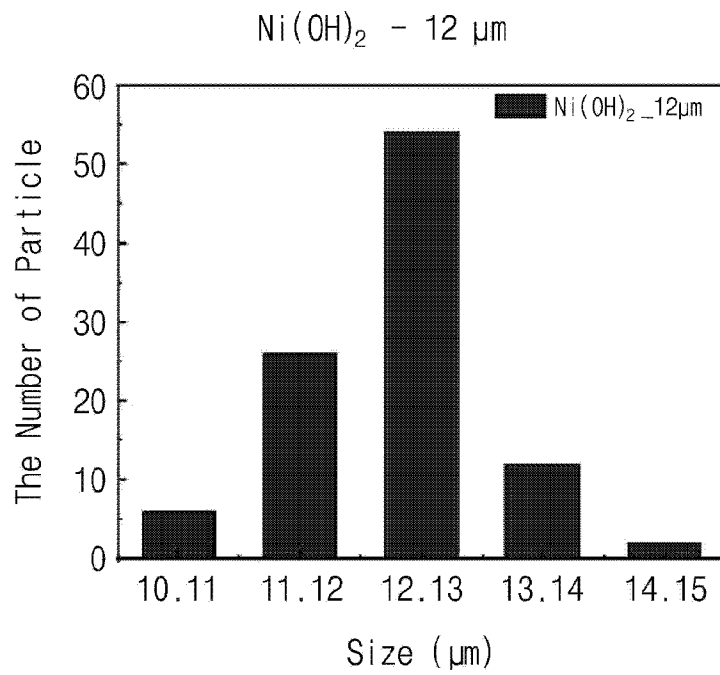
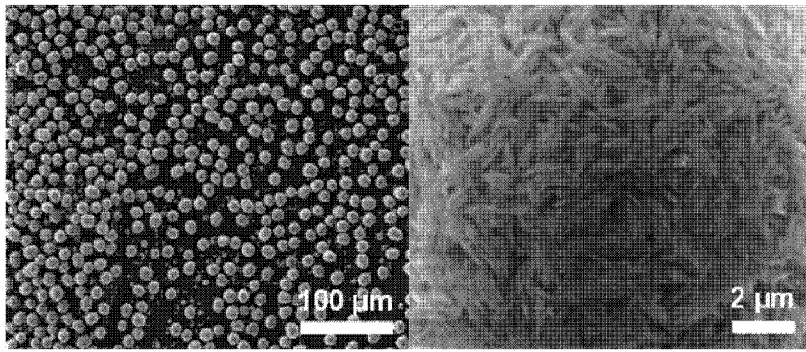
[도26a]



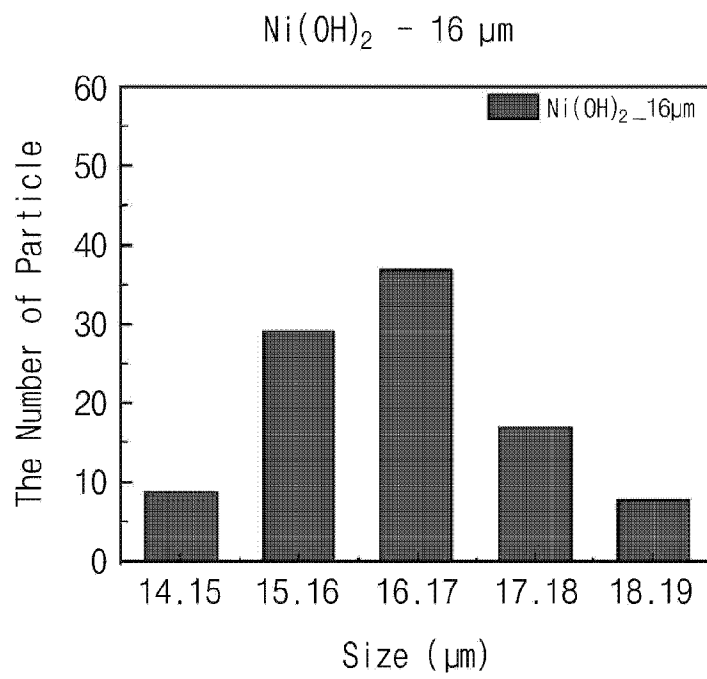
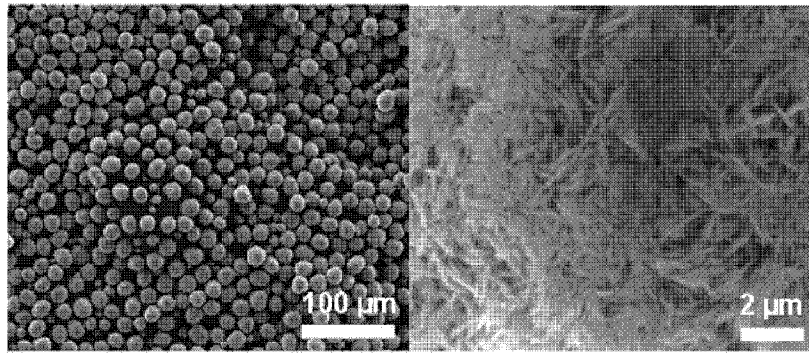
[도26b]



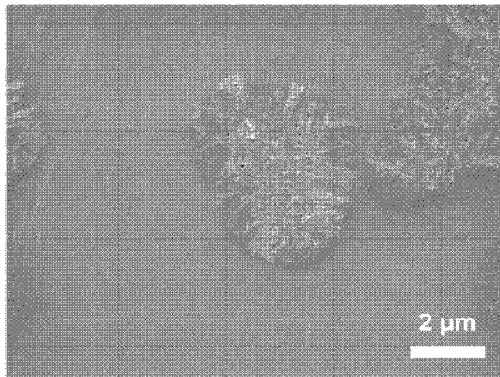
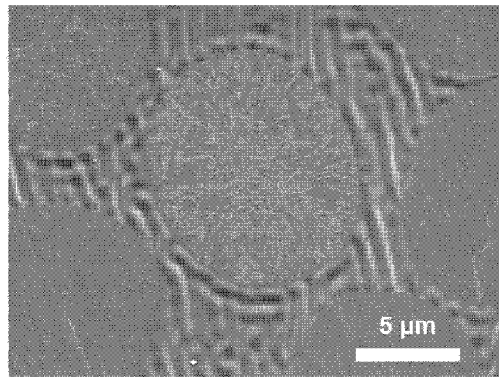
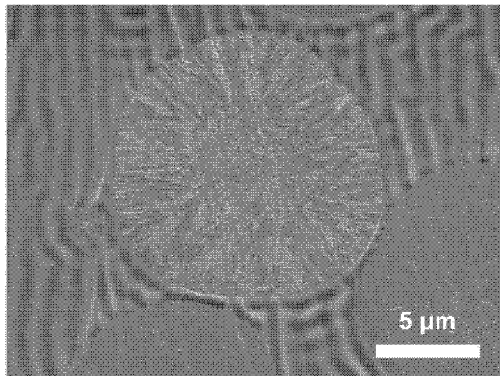
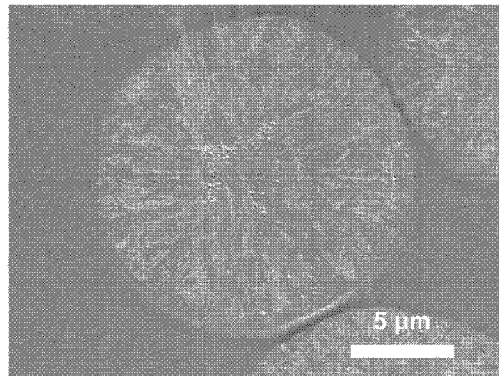
[도26c]



[도26d]



[도27]

(A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 4 μm _CP**(B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 8 μm _CP****(C) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 12 μm _CP****(D) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 16 μm _CP**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/004547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극활물 질(cathode active material), 니켈(nickel), 리튬(lithium), 입자(particle), 열처리(heat treatment), 그레인(grain), 크기(size), 제어(control), 생성속도(formation rate), 산소(oxygen), 혼합(mixing)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0015707 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS) 10 February 2021 (2021-02-10) See paragraphs [0033]-[0047], [0050]-[0055], [0057], [0058], [0060], [0061], [0063], [0064], [0066], [0067], [0069], [0070], [0078]-[0082], [0084], [0085], [0088] and [0089]; table 1; and figures 1, 4-6 and 8.	13-16
A		1-12
A	KR 10-2011-0063360 A (L&F MATERIAL CO., LTD.) 10 June 2011 (2011-06-10) See paragraphs [0021]-[0054].	1-16
A	KR 10-2021-0039962 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2021 (2021-04-12) See claims 1-13.	1-16
A	KR 10-2020-0042868 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 April 2020 (2020-04-24) See claims 1-24.	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 28 June 2023		Date of mailing of the international search report 28 June 2023
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/KR2023/004547

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019-044734 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07) See claims 1-12.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/004547

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0015707	A	10 February 2021	KR	10-2397512	B1	13 May 2022
KR	10-2011-0063360	A	10 June 2011	KR	10-1264363	B1	14 May 2013
KR	10-2021-0039962	A	12 April 2021	CN	113784927	A	10 December 2021
				EP	3950600	A1	09 February 2022
				JP	2022-530869	A	04 July 2022
				KR	10-2463235	B1	07 November 2022
				US	2022-0209232	A1	30 June 2022
				WO	2021-066576	A1	08 April 2021
KR	10-2020-0042868	A	24 April 2020	CN	111056577	A	24 April 2020
				EP	3640215	A1	22 April 2020
				JP	2020-064858	A	23 April 2020
				JP	6932168	B2	08 September 2021
				US	11444281	B2	13 September 2022
				US	11677076	B2	13 June 2023
				US	2020-0119351	A1	16 April 2020
				US	2022-0376245	A1	24 November 2022
				US	2023-0020658	A1	19 January 2023
WO	2019-044734	A1	07 March 2019	CN	111033830	A	17 April 2020
				EP	3678233	A1	08 July 2020
				JP	6864104	B2	21 April 2021
				KR	10-2020-0022490	A	03 March 2020
				KR	10-2363650	B1	17 February 2022
				US	2021-0159496	A1	27 May 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극활물질(cathode active material), 니켈(nickel), 리튬(lithium), 입자(particle), 열처리(heat treatment), 그레인(grain), 크기(size), 제어(control), 생성속도(formation rate), 산소(oxygen), 혼합(mixing)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0015707 A (한양대학교 에리카산학협력단) 2021.02.10 단락 [0033]-[0047], [0050]-[0055], [0057], [0058], [0060], [0061], [0063], [0064], [0066], [0067], [0069], [0070], [0078]-[0082], [0084], [0085], [0088], [0089]; 표 1; 및 도 1, 4-6, 8	13-16
A		1-12
A	KR 10-2011-0063360 A (주식회사 엘엔에프신소재) 2011.06.10 단락 [0021]-[0054]	1-16
A	KR 10-2021-0039962 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.12 청구항 1-13	1-16
A	KR 10-2020-0042868 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.04.24 청구항 1-24	1-16
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 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 2023년06월28일(28.06.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년06월28일(28.06.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2019-044734 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.) 2019.03.07 청구항 1-12	1-16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0015707 A	2021/02/10	KR 10-2397512 B1	2022/05/13
KR 10-2011-0063360 A	2011/06/10	KR 10-1264363 B1	2013/05/14
KR 10-2021-0039962 A	2021/04/12	CN 113784927 A	2021/12/10
		EP 3950600 A1	2022/02/09
		JP 2022-530869 A	2022/07/04
		KR 10-2463235 B1	2022/11/07
		US 2022-0209232 A1	2022/06/30
		WO 2021-066576 A1	2021/04/08
KR 10-2020-0042868 A	2020/04/24	CN 111056577 A	2020/04/24
		EP 3640215 A1	2020/04/22
		JP 2020-064858 A	2020/04/23
		JP 6932168 B2	2021/09/08
		US 11444281 B2	2022/09/13
		US 11677076 B2	2023/06/13
		US 2020-0119351 A1	2020/04/16
		US 2022-0376245 A1	2022/11/24
		US 2023-0020658 A1	2023/01/19
WO 2019-044734 A1	2019/03/07	CN 111033830 A	2020/04/17
		EP 3678233 A1	2020/07/08
		JP 6864104 B2	2021/04/21
		KR 10-2020-0022490 A	2020/03/03
		KR 10-2363650 B1	2022/02/17
		US 2021-0159496 A1	2021/05/27