

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 27일 (27.06.2019) **WIPO | PCT**



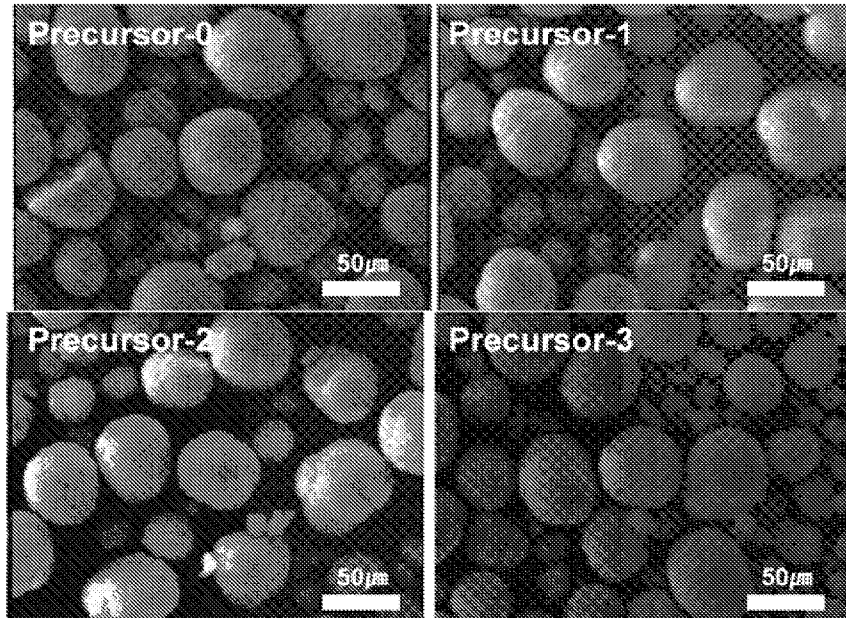
(10) 국제공개번호
WO 2019/124943 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/525* (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016148
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 18일 (18.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0178837 2017년 12월 22일 (22.12.2017)KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR). 주식회사 포스코이에스엠 (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 39171 경상북도 구미시 산동면 첨단기업1로 87, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 민성환 (MIN, Sung Hwan); 39171 경상북도 구미시 산동면 첨단기업1로 87, Gyeongsangbuk-do (KR). 김정한 (KIM, Jeong Han); 39184 경상북도 구미시 옥계북로 76, 영남빌딩 5층, Gyeongsangbuk-do (KR). 송정훈 (SONG, Jung Hoon); 07064 서울시 동작구 여의대방로 10길 38, 102동 701호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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,

(54) Title: POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법, 리튬 이차전지

[도 1]



(57) Abstract: A positive pole active material for a lithium secondary battery comprising a compound represented by the following chemical formula 1 is disclosed. [Chemical formula 1] $Li_{1+m}Ni_{1-w-x-y-z}Co_wMn_xM1_yM2_zO_{2-p}X_p$ (in chemical formula 1, M1 and M2 are different from each other, is any one element selected from a group consisting of Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu and Ga, respectively, X is any one element selected from a group consisting of F, N, S, and P, and w, x, y, z, p, and m are $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w + x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$, respectively.)



WO 2019/124943 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질이 소개된다. [화학식 1] $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Co}_w\text{Mn}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_{2-p}\text{X}_p$ (상기 화학식 1 에서, M1 및 M2 는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이고, X 는 F, N, S, 및 P 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x, y, z, p 및 m 은 각각 $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w+x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.)

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법, 리튬 이차전지

【기술분야】

5 본 개시는 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

 최근, AV기구나 PC 등의 전자기기 포터블화, 무선화가 급속히 진행되고 있어 이들의 구동용 전원으로서 소형, 경량으로 고에너지 밀도를 가지는
10 이차전지로의 요구가 높아지고 있다. 또한 최근 지구 환경을 위해 전기 자동차, 하이브리드 자동차의 개발 및 실용화가 이루어져 중대형으로 저장 특성이 우수한 리튬 이온 이차전지로의 요구가 높아지고 있다. 이러한 상황에서 충방전 용량이 크고 수명 특성이 장점인 리튬 이온 이차전지가 주목되고 있다.

15 총래, 4V급의 전압을 가지는 고에너지형 리튬 이온 이차전지에 유용한 양극 활물질로서는 스피넬형 구조의 LiMn_2O_4 , 지그재그층형 구조의 LiMnO_2 , 층형 압염형 구조의 LiCoO_2 , LiNiO_2 등이 일반적으로 알려져 있으며 그 중에서도 LiNiO_2 를 이용한 리튬 이온 이차전지는 높은 충방전 용량을 가지는 전지로서 주목 받고 있다. 그러나 이 재료는 충전 시의 열안정성 및 충방전
20 사이클 내구성이 떨어지기 때문에, 한층 더 특성 개선이 요구되고 있다.

 즉 LiNiO_2 는 리튬을 뽑아 냈을 때 Ni^{3+} 가 Ni^{4+} 가 되어 얀테라 변형을 일으켜 Li를 0.45몰 뽑아 낸 영역에서 Li을 추가로 뽑아 내면 단사(單斜)정에서 육방정계로 결정 구조가 변화한다.

25 따라서 충방전 반응을 반복함으로써 결정 구조가 불안정하게 되어 사이클 특성이 나빠진다.

 이 과제를 해결하기 위해, LiNiO_2 의 Ni의 일부에 Co 및 Al를 첨가한 재료의 연구가 이루어져 왔지만, 아직도 이러한 과제를 해결한 재료는 얻어지지 않고 있으며, 보다 결정성이 높은 Li-Ni계 복합 산화물이 요구되고 있다.

30 【발명의 내용】

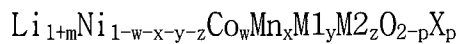
【해결하고자 하는 과제】

실시예들은 표면에 잔류하는 리튬량을 억제하며 이차전지의 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하기 위한 것이다.

5 【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

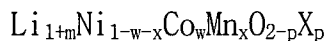
[화학식 1]



- 10 (상기 화학식 1에서, M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이고, X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x, y, z, p 및 m은 각각 0.125<w<0.202, 0.153<x<0.225, 0≤y≤0.1, 0≤z≤0.1, 0.34≤w+x≤0.36, 15 0≤p≤0.1, -0.1≤m≤0.2이다.)

상기 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식 2]



- 20 (상기 화학식 2에서, X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x 및 m은 각각 0.351≤w+x≤0.354, 0≤p≤0.1, -0.1≤m≤0.2이다.)

1.01≤x/w≤1.36일 수 있다.

- 25 상기 양극 활물질의 표면에 잔류하는 Li량은 5000ppm 내지 12000ppm일 수 있다.

상기 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경은 0.1μm 내지 1μm일 수 있다.

상기 양극 활물질은 2차 입자이고,

상기 2차 입자의 D50 입경은 7μm 내지 15μm일 수 있다.

- 30 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지용 양극 활물질

제조방법은 니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질, 망간 원료 물질 및 이중 원소 원료 물질을 공침 반응시켜 전구체를 수득하는 단계; 및 상기 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함한다.

5 [화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이고, X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진
10 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x, y, z, p 및 m은 각각 $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w+x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.)

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서는, 상기 혼합된 전구체 및 리튬 원료 물질을 700°C 내지 900°C에서 소성한 다음 열처리할 수 있다.

15 상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서, 열처리 온도는 250°C 내지 350°C일 수 있다.

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서, 열처리 온도는 280°C 내지 320°C일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지용 양극 활물질을
20 포함하는 리튬 이차전지는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함한다.

【발명의 효과】

망간과 코발트의 함량 제어를 통해 양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬량을 억제하며 초기 효율 및 용량 유지율 등이 우수한 리튬 이차전지의 제조가 가능한 양극 활물질을 기대할 수 있다.

25 열처리 온도를 제어하여 초기 효율 및 용량 유지율 등이 우수한 리튬 이차전지의 제조가 가능한 양극 활물질을 기대할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 및 비교예의 전구체 SEM(scanning electron microscope) 사진을 나타낸 도면이다.

30 도 2는 실시예 및 비교예의 활물질 SEM(scanning electron

microscope) 사진을 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 및 비교예의 전지의 충전 시, 저항에 대한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 및 비교예의 초기 대비 25 사이클 구동 후의 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예의 초기 대비 25 사이클 구동 후의 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

10 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 구현예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예들에 한정되지 않는다.

15 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

20 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 또한, 기준이 되는 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 것은 기준이 되는 부분의 위 또는 아래에 위치하는 것이고, 반드시 중력 반대 방향 쪽으로 "위에" 또는 "상에" 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

30 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고

할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

리튬 이차전지용 양극 활물질

본 발명에 따른 일 구현예로서 리튬 이차전지용 양극 활물질은 하기
5 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진
10 균으로부터 선택된 어느 하나의 원소이다.

X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x, y, z, p 및 m은 각각 $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w+x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.

리튬 니켈계 양극 활물질은 전구체와 리튬 원료 물질의 혼합 후
15 소성하는 방법으로 제조되는데 이와 같은 제조과정에서 Li_2CO_3 , LiOH 등과 같은 리튬 불순물이 양극 활물질의 표면에 잔류하게 된다.

양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬 불순물은 공기 중의 CO_2 나 H_2O 와 반응하여 Li_2CO_3 를 형성한다. 이로 인해 초기 비가역 용량이 형성되고, 양극 활물질 표면의 리튬 이온 이동을 방해하는 등의 문제가 존재한다.

20 이와 같은 문제의 해결을 위해 양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬량을 제어할 필요가 있다. 구체적으로는, 니켈의 함량을 일정 수치 이상으로 유지하되, 망간의 함량을 증대시킴으로써 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬량을 억제할 수 있다.

니켈의 함량은 0.66 이상일 수 있다. 니켈의 함량이 낮을 경우
25 이차전지의 발현 용량이 낮아질 수 있다. 망간의 함량은 0.153 초과, 0.225 미만일 수 있다. 0.153 이하일 경우 고가의 원소인 Co의 함량이 상대적으로 높아지고 구조적 안정성에 영향을 끼칠 수 있다. 반면, 0.225 이상일 경우 상대적으로 코발트 및 도핑 원소들의 함량이 줄어들 수 있기 때문에 이차전지의 초기효율 등과 같은 전기화학적 특성이 좋지 못할 수 있다.

30 코발트의 함량은 0.125 초과, 0.202 미만일 수 있다. 0.125 이하일 경우

이차전지의 초기효율 등과 같은 전기화학적 특성이 좋지 못할 수 있다. 반면, 0.202 이상일 경우 상대적으로 망간의 함량이 줄어들 수 있기 때문에 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬량을 억제시키기 어려울 수 있다.

즉, 니켈의 함량이 일정 수치 이상을 유지하는 상태에서 망간과
5 코발트의 함량 조절을 통해 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬량을 억제시킴과 동시에 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있다.

M1, M2는 양극 활물질에 도핑되는 이종 원소로서, Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga 중에서 서로 상이하게 선택된다. 둘 다 그 함량이 0 이상, 0.1 이하일 수 있다.

10 X는 코팅원소로서 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. m은 $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 를 만족시키는 값이다.

본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 상기 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[화학식 2]

15 $Li_{1+m}Ni_{1-w-x}Co_wMn_xO_{2-p}X_p$

상기 화학식 2에서 X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x 및 m은 각각 $0.351 \leq w+x \leq 0.354$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.

코발트와 망간 함량의 합인 w+x가 0.351 이상, 0.354 이하의
20 수치범위로 제어됨에 따라 니켈의 함량은 0.646 이상, 0.649 이하일 수 있다. 니켈의 함량이 상기 수치범위를 만족함으로써 전기화학적인 성능(용량 및 수명특성)과 구조적 안정성 확보를 기대할 수 있다.

구체적으로는, $1.01 \leq x/w \leq 1.36$ 일 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이
25 니켈의 함량이 일정 수치 이상을 유지하는 상태에서 망간과 코발트의 함량 조절을 통해 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬량을 억제시킴과 동시에 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있다. 따라서 코발트 함량에 대한 망간 함량의 비를 조절한다.

니켈의 함량이 0.646 이상, 0.649 이하인 조건 하에서, 코발트 함량에
30 대한 망간 함량의 비가 1.01 미만일 경우 망간의 함량이 충분하지 못하므로 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬량을 억제시키기 어려울 수 있다. 한편,

1.36을 초과하는 경우 상대적으로 코발트의 함량이 줄어들게 되므로 이차전지의 우수한 전기화학적 특성을 기대하기 어렵다.

구체적으로는, 상기 양극 활물질의 표면에 잔류하는 Li량은 5000ppm 내지 12000ppm일 수 있다.

5 양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬량이 5000ppm 미만일 경우 리튬 함유 불순물이 적어져 전지의 성능이 향상 될 수 있다. 반면, 12000ppm을 초과할 경우 양극 활물질 표면에서 리튬 함유 불순물에 의한 CO₂ gas 발생등의 문제와 리튬 이온 이동이 방해되므로 이차전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있다.

10 상기 양극 활물질의 1차 입자 입경은 0.1 μ m 내지 1 μ m일 수 있다. 1차 입자 입경이 상기 수치범위를 만족함으로써 1차 입자 크기에 따른 리튬 이온의 mobility 향상과 그에 따른 전지 성능 향상의 효과를 기대할 수 있다.

또한, 상기 양극 활물질은 2차 입자이고, 상기 2차 입자의 D50 입경은 15 11 μ m 내지 13 μ m일 수 있다. D50 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다. 2차 입자의 D50 입경이 상기 수치범위를 만족함으로써 Bimodal 제작을 통한 전지 성능 향상과 입자 크기에 따른 전지 성능 향상의 효과를 기대할 수 있다.

리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법

20 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법은 니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질, 망간 원료 물질 및 이종 원소 원료 물질을 공침 반응시켜 전구체를 수득하는 단계; 및 상기 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함한다.

25 먼저, 공침 반응을 통해 니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질, 망간 원료 물질 및 이종 원소 원료 물질과 용매를 혼합하되, 화학양론비를 만족하도록 혼합한다. 침전제가 더 혼합될 수 있다.

니켈 원료 물질은 니켈 양이온 및 임의의 음이온이 이온 결합된 물질로서 물에 용해되어 양이온 및 음이온으로 해리되는 물질이라면 특별히 30 제한되지 않는다. 구체적으로는 니켈 황산염, 니켈 황산염 수화물 또는

이들의 혼합물일 수 있다.

- 또한, 코발트 원료 물질은 코발트 양이온 및 임의의 음이온이 이온 결합된 물질로서 물에 용해되어 양이온 및 음이온으로 해리되는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 코발트 질산염, 코발트 황산염, 코발트 황산염 수화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

망간 원료 물질은 망간 양이온 및 임의의 음이온이 이온 결합된 물질로서 물에 용해되어 양이온 및 음이온으로 해리되는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 망간 질산염, 망간 황산염, 망간 황산염 수화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- 이중 원소 원료물질은 니켈, 코발트 및 망간을 제외한 금속 양이온(예를 들어 Al, Mg, Zr, Ti, Sn, Ca, Ge, Cr, Fe 등의 양이온) 및 임의의 음이온이 이온 결합된 물질로서 물에 용해되어 양이온 및 음이온으로 해리되는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 이중 원소의 질산염, 이중 원소의 황산염, 이중 원소의 황산염 수화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

상기 화학식 1에서 M1 및 M2는 각각 이중 원소이다.

용매는 증류수(Deionized water)가 이용될 수 있다.

침전제의 투입으로 인해 원자 단위에서 원료 물질들이 균일하게 혼합되고, 입자가 침전되며, 잔존 염이 용해된 용액이 포함될 수 있다.

- 침전제는 pH 조절제로서 기능할 수 있다. 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 및 수산화리튬(LiOH) 중에서 선택되는 수산화기를 가진 알칼리 용액이거나, 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

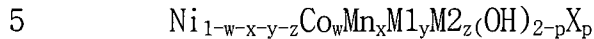
- 구체적으로는, 2.0 내지 4.0 M 농도의 수산화나트륨(NaOH) 수용액이 이용될 수 있다. 최종적으로 수득되는 전구체의 형상 제어에 유리하도록 0.5 내지 2.0M 농도의 암모니아(NH₃) 수용액을 더 첨가될 수 있다.

- 니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질, 망간 원료 물질 및 이중 원소 원료 물질이 용매에 혼합된 용액 중에서 용액 내 금속의 몰 농도가 1.0M 내지 2.5M가 되도록 용매를 제어할 수 있다. 용액 내 금속의 몰 농도가 상기 수치 범위를 만족함으로써 최종 수득되는 전구체의 균형잡힌 비율을 유지할 수 있고 안정적인 형상을 기대할 수 있다.

금속 수산화물 입자의 표면에 코팅층을 형성시킬 수 있다.

상기 전구체를 수득하는 단계를 통해 제조되는 전구체는 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 수산화물을 포함할 수 있다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이다.

X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며, w, x, y, z 및 p는 각각 $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w+x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$ 이다.

다음으로 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합한다. 전구체에 대해 리튬 원료물질을 0.90:1 내지 1.2:1의 몰비(리튬 원료 물질: 전구체)로 혼합할 수 있다. 또한, 리튬 원료 물질로는 일반적으로 양극 활물질의 제조 시 사용되는 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(LiCO₃) 등 리튬 화합물이 사용될 수 있다.

혼합 후 소성함으로써 양극 활물질을 수득한다. 이때 소성 온도는 700°C 내지 900°C일 수 있으며, 승온 속도 1.0 내지 4.0°C/min로 소성할 수 있다. 상기의 조건으로 소성할 경우 1차 입자와 2차 입자의 크기 및 결정성을 향상시킴으로써 전지 성능의 향상을 기대 할 수 있다.

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서는 소성한 다음 열처리할 수 있다.

열처리 온도는 250°C 내지 350°C일 수 있다. 구체적으로는, 280°C 내지 320°C일 수 있다.

열처리 온도가 250°C 미만일 경우 소성 온도가 부족하여 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬이 제대로 휘발되지 않아 잔류 리튬량의 억제가 어려울 수 있다. 반면, 350°C를 초과할 경우 충분한 수준의 잔류 리튬량의 억제는 가능할 수 있으나 양극 활물질의 추가적인 소성으로 인한 부반응을 일으킬 수 있다.

30 리튬 이차전지

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은, 전술한 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

5 상기 양극 활물질과 관련된 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

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

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

상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을
25 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.

상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수
30 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로

사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

10 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진
15 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
20 선택될 수 있다.

상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

25 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머,
30 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴

플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 5
구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 10
수 있다.

상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 균에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 15
아니다.

상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 20
N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 25
폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용한다.

리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 30
비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이

사용된다.

상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 5 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 10 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 15 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염, 규산염 등이 사용될 20 수 있다.

상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 25 사용할 수 있다.

리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 30 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차

전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.

이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

도 6에 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를
5 개략적으로 도시한 것이다.

도 6을 참조하여, 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)와 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고
10 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

상기 리튬 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력 및 고온 구동이
15 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 슈퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

이하 본 발명의 구체적인 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는
20 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예

실시예 1

(1) 양극 활물질의 제조

25 전구체의 함량이 하기의 표 1의 실시예 1과 같도록 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량한 후 증류수에 용해 시킨다. 용해된 금속 수산화물 용액은 반응기에서 암모니아, 가성소다와 함께 반응하여 침전된다.

침전된 슬러리는 압력 여과기(filter press)를 이용하여 수세 및 고액 분리를 하고, 고압의 프레스 에어(Fresh Air)를 이용하여 잔여 수분을
30 제거하였다.

고액 분리된 활물질은 유동층 건조기를 이용하여 150℃로 건조하였다. 건조된 전구체는 Li_2CO_3 와 혼합한 후 혼합된 전구체 4.0kg을 몰라이트(mullite) 재질의 내화갑(saggar)에 충전한 후, 소결로에서 공기(air)분위기로 소성 온도 800℃ 조건에서 승온 속도 3.0℃/min 로 소성한다. 이후 250℃ 내지 350℃ 조건에서 12시간 유지하여 총 30시간 동안 소결한다.

소결된 물질을 분쇄 분급하여, 양극 활물질을 얻었다. 실시예 1의 양극 활물질은 하기의 표 1과 같다.

(2) 리튬 이차전지(Half-cell)의 제조

10 상기에서 제조된 양극 활물질과 도전재(Denka black), 바인더(PVDF)의 질량비가 94:3:3가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매에서 균일하게 혼합하였다. 상기의 혼합물을 알루미늄 호일에 고르게 도포한 후 롤프레스에서 압착하고 150℃ 진공오븐에서 12시간 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 상대 전극으로 Li-metal을 사용하고, 전해액으로 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC) = 1:2인 혼합용매에 1몰의 LiPF_6 용액을 액체 전해액으로 사용하여 통상적인 제조방법에 따라 반쪽 전지(half coin cell)를 제조하였다.

실시예 2

20 전구체의 함량이 하기의 표 1의 실시예 2와 같도록 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량한 후 증류수에 용해 시키는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하여 양극 활물질을 제조하였다. 또한, 실시예 1과 동일한 조건으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

비교예 1

25 전구체의 함량이 하기의 표 1의 비교예 1과 같도록 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량한 후 증류수에 용해 시키는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하여 양극 활물질을 제조하였다. 또한, 실시예 1과 동일한 조건으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

비교예 2

30 전구체의 함량이 하기의 표 1의 비교예 2와 같도록 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량한 후 증류수에 용해 시키는 점을 제외하고는

실시예 1과 동일한 조건으로 진행하여 양극 활물질을 제조하였다. 또한, 실시예 1과 동일한 조건으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[표 1]

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
니켈 함량 (mol%)	65.0	64.6	64.9	64.5
코발트 함량 (mol%)	12.5	15.0	17.4	20.2
망간 함량 (mol%)	22.5	20.4	17.7	15.3
코발트+망간 함량 합(mol%)	35.0	35.4	35.1	35.5
망간/코발트 함량비	1.8	1.36	1.0172	1.3203
D50 입경(μm)	11.9	11.6	12.7	12.3

5

물성 평가

평가예 1 (전구체 및 활물질 SEM)

각각의 전구체 SEM을 도 1에, 각각의 활물질 SEM을 도 2에 나타내었다.

10 도 1 및 2에 따르면, 각각의 전구체 및 활물질(소성체)에 있어서 외관상 차이는 없고, D50 입경만 일부 차이가 있음을 알 수 있다.

Precursor-0은 비교예 1을 나타내고, Precursor-1은 실시예 1을 나타내며, Precursor-2는 실시예 2를 나타내고, Precursor-3은 비교예 2를 나타낸다.

15 평가예 2 (잔류 리튬량)

열처리 온도에 따른 실시예 및 비교예들의 양극 활물질 표면에 잔류하는 Li_2CO_3 양을 하기 표 2에 기록하였다.

[표 2]

열처리 온도	Li ₂ CO ₃ 양(ppm)			
	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
250℃	5177	5577	11965	16029
300℃	4851	5351	11468	15103
350℃	4629	5029	10463	13300

상기 표 2에 따르면 니켈 함량을 동일하게 하되, 더욱 증가된 망간 함량으로 설계할 때, 최종 수득되는 양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬량이 감소됨을 알 수 있다.

다만, 니켈 함량이 동일할 때, 망간 함량이 증가할수록 코발트 함량은 감소하므로 하기의 평가에 3에서 알아보도록 한다.

평가에 3 (코인셀 초기 저항 및 효율 평가)

실시예 및 비교예들의 양극 활물질이 적용된 전지를 하기 조건에서 구동하고, 0.1 C 용량과 초기 효율을 표 3에 기록하였다.

Charge: 1.0C, CC/CV 4.25V, 1/20C cut-off

Discharge: 1.0C, CC, 3.0V cut-off

표 3의 결과 중, 열처리 온도가 300℃인 경우를 도 3으로 도시하였다.

15 [표 3]

구분		비교예 1		실시예 1		실시예 2		비교예 2	
소성 온도	열처리 온도	0.1 C 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	0.1 C 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	0.1 C 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	0.1 C 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)
840℃	250℃	166.8	88.6	172.1	90.5	172.0	89.6	169.9	88.4
840℃	300℃	167.0	88.4	171.5	90.0	172.7	89.6	170.7	88.6
840℃	350℃	166.4	87.4	169.1	88.8	169.7	88.3	168.7	87.7

도 3 및 표 3에 따르면, 표면의 잔류 리튬량이 높은 비교예 2의 경우, 전지의 충전 시 초기 저항이 높은 문제를 확인할 수 있다.

한편, 비교예 1의 경우 표면의 잔류 리튬량은 상대적으로 낮아 초기 저항도 낮지만 코발트 함량이 낮은 만큼 전지의 전기화학적 특성은 좋지 못함을 알 수 있다.

평가예 4 (코인셀 상온 수명 평가)

- 5 상온(25℃)에서 각 활물질(소성 온도: 840℃)을 적용한 전지를 하기 조건에서 구동하고, 그 결과 그래프를 도 4에 나타내고, 초기 대비 25 사이클 구동 후의 용량 유지율을 표 4에 기록하였다.

Charge: 1.0C, CC/CV 4.3V, 1/20C cut-off

Discharge: 1.0C, CC, 3.0V cut-off

10

[표 4]

구분		비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
840℃	25/1 cyc	96.8%	97.8%	97.2%	97.0%

도 4 및 표 4에 따르면, 실시예 중에서도 실시예 1에 따른 성능이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 잔류 리튬량과 코발트 함량에 기인한다.

- 15 평가예 5 (코인셀 고온 수명 평가)

상온보다 고온인 45℃에서, 각 활물질(소성 온도: 840℃)을 적용한 전지를 하기 조건에서 구동하고, 그 결과 그래프를 도 5에 나타내고, 초기 대비 25 사이클 구동 후의 용량 유지율을 표 5에 기록하였다.

Charge: 1.0C, CC/CV 4.3V, 1/20C cut-off

- 20 Discharge: 1.0C, CC, 3.0V cut-off

[표 5]

구분		비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
840℃	25/1 cyc	98.2%	98.6%	98.4%	98.2%

- 25 도 5 및 표 5에 따르면, 실시예 중에서도 실시예 1에 따른 성능이 가장 우수함을 알 수 있다. 마찬가지로 이는 잔류 리튬량과 코발트 함량에 기인한다.

- 본 발명은 상기 구현예 및/또는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및/또는 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.
- 5

【청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

5 [화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택된
10 어느 하나의 원소이고,

X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며,

w, x, y, z, p 및 m은 각각 $0.125 < w < 0.202$, $0.153 < x < 0.225$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.34 \leq w+x \leq 0.36$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.)

15 **【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]

20 $Li_{1+m}Ni_{1-w-x}Co_wMn_xO_{2-p}X_p$

(상기 화학식 2에서,

X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며,

w, x 및 m은 각각 $0.351 \leq w+x \leq 0.354$, $0 \leq p \leq 0.1$, $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 이다.)

25 **【청구항 3】**

제2항에 있어서,

$1.01 \leq x/w \leq 1.36$ 인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

30 상기 양극 활물질의 표면에 잔류하는 Li량은 5000ppm 내지 12000ppm인

리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경은 0.1 μ m 내지 1 μ m인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 2차 입자이고,

상기 2차 입자의 D50 입경은 7 μ m 내지 15 μ m인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 7】

니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질, 망간 원료 물질 및 이종 원소 원료 물질을 공침 반응시켜 전구체를 수득하는 단계; 및

상기 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

M1 및 M2는 서로 상이하며, 각각 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ti, Cr, Fe, Zn, Y, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Sr, Cu 및 Ga으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이고,

X는 F, N, S, 및 P으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 원소이며,

w, x, y, z, p 및 m은 각각 0.125<w<0.202, 0.153<x<0.225, 0≤y≤0.1, 0≤z≤0.1, 0.34≤w+x≤0.36, 0≤p≤0.1, -0.1≤m≤0.2이다.)

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서는,

상기 혼합된 전구체 및 리튬 원료 물질을 700℃ 내지 900℃에서

소성한 다음 열처리하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서,

- 5 열처리 온도는 250℃ 내지 350℃인 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

상기 양극 활물질을 수득하는 단계에서,

- 10 열처리 온도는 280℃ 내지 320℃인 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

【청구항 11】

양극;

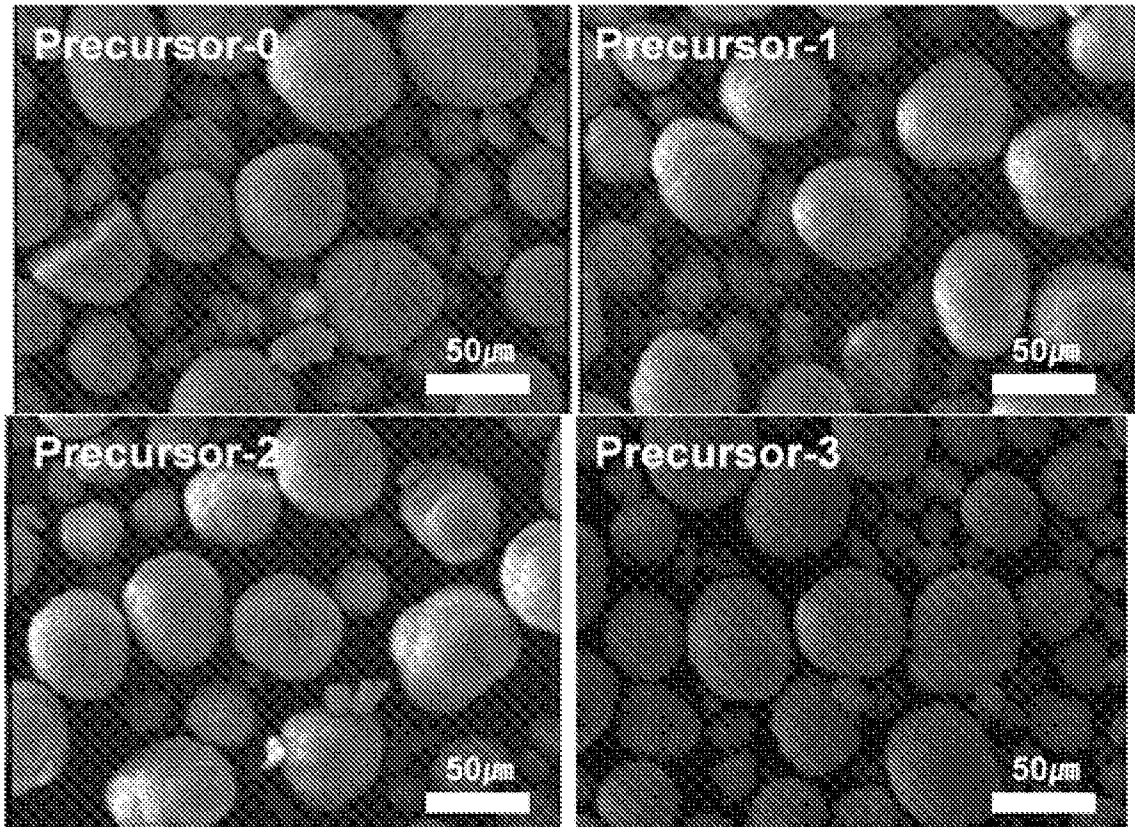
음극; 및

- 15 전해질을 포함하고,

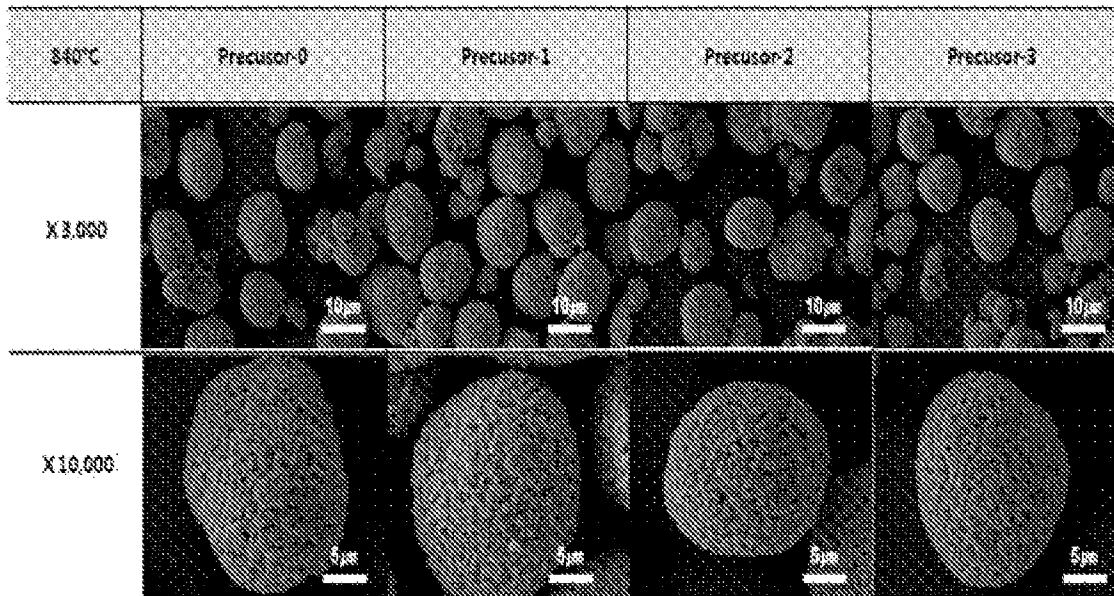
상기 양극은 제1항 내지 제6항 중 어느 하나에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

【도면】

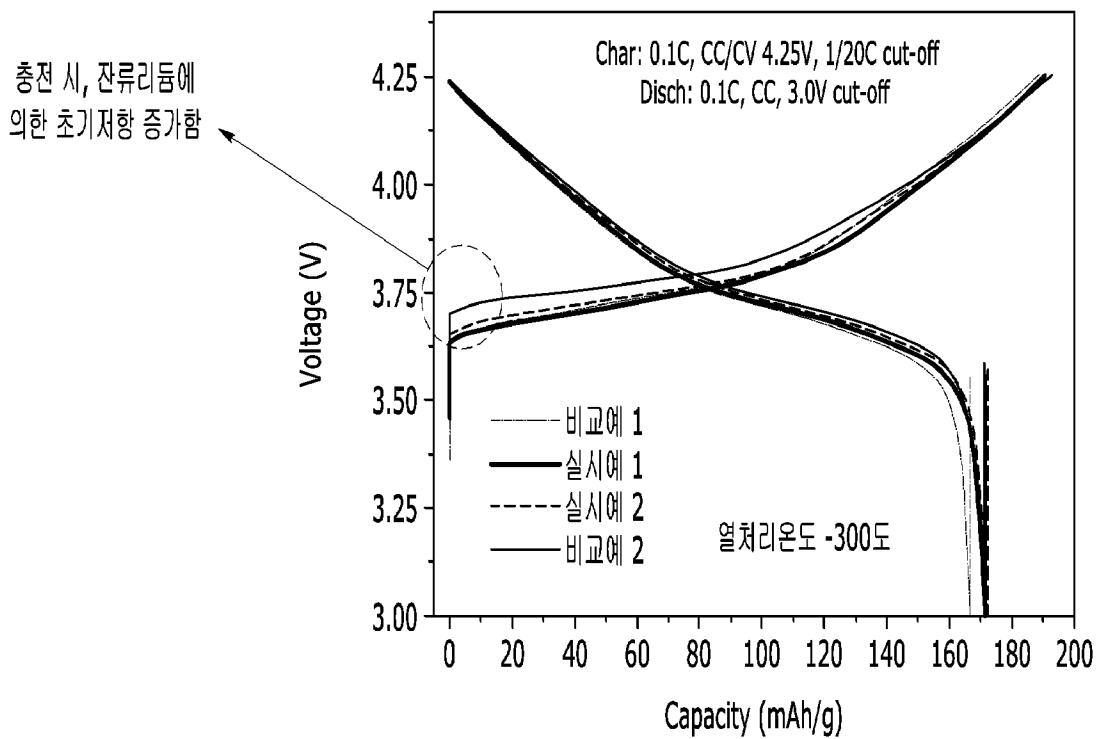
【도 1】



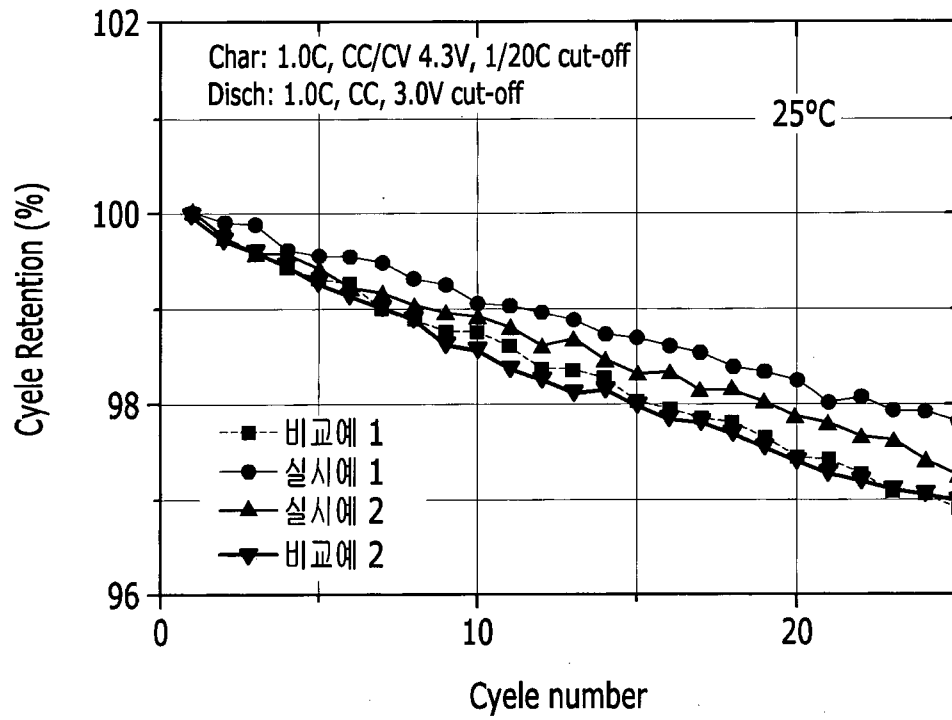
【도 2】



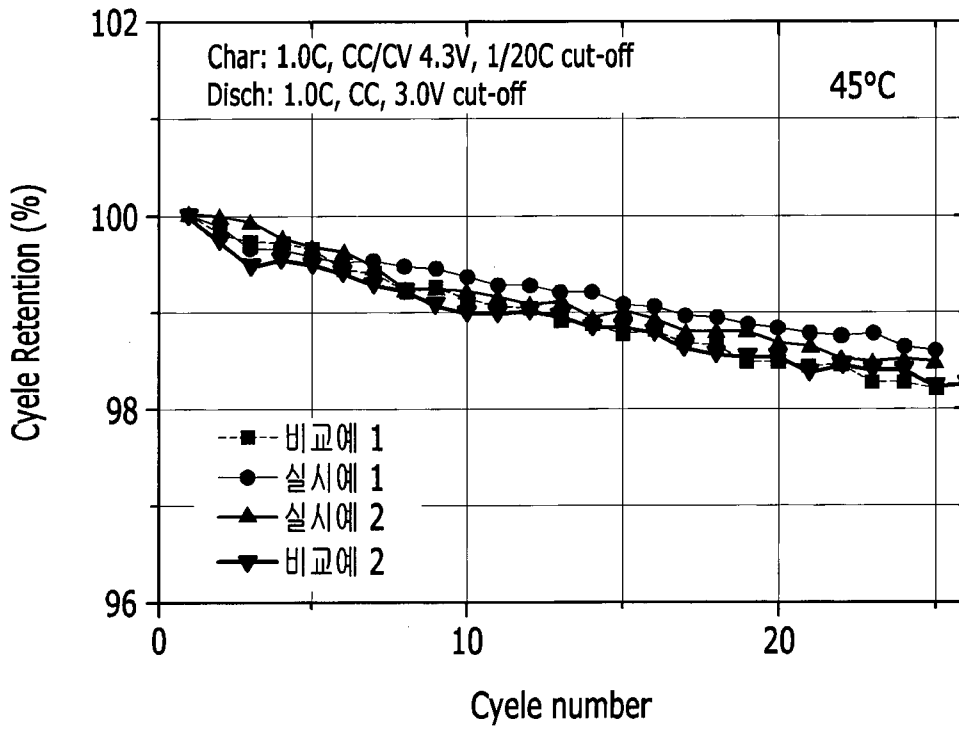
【도 3】



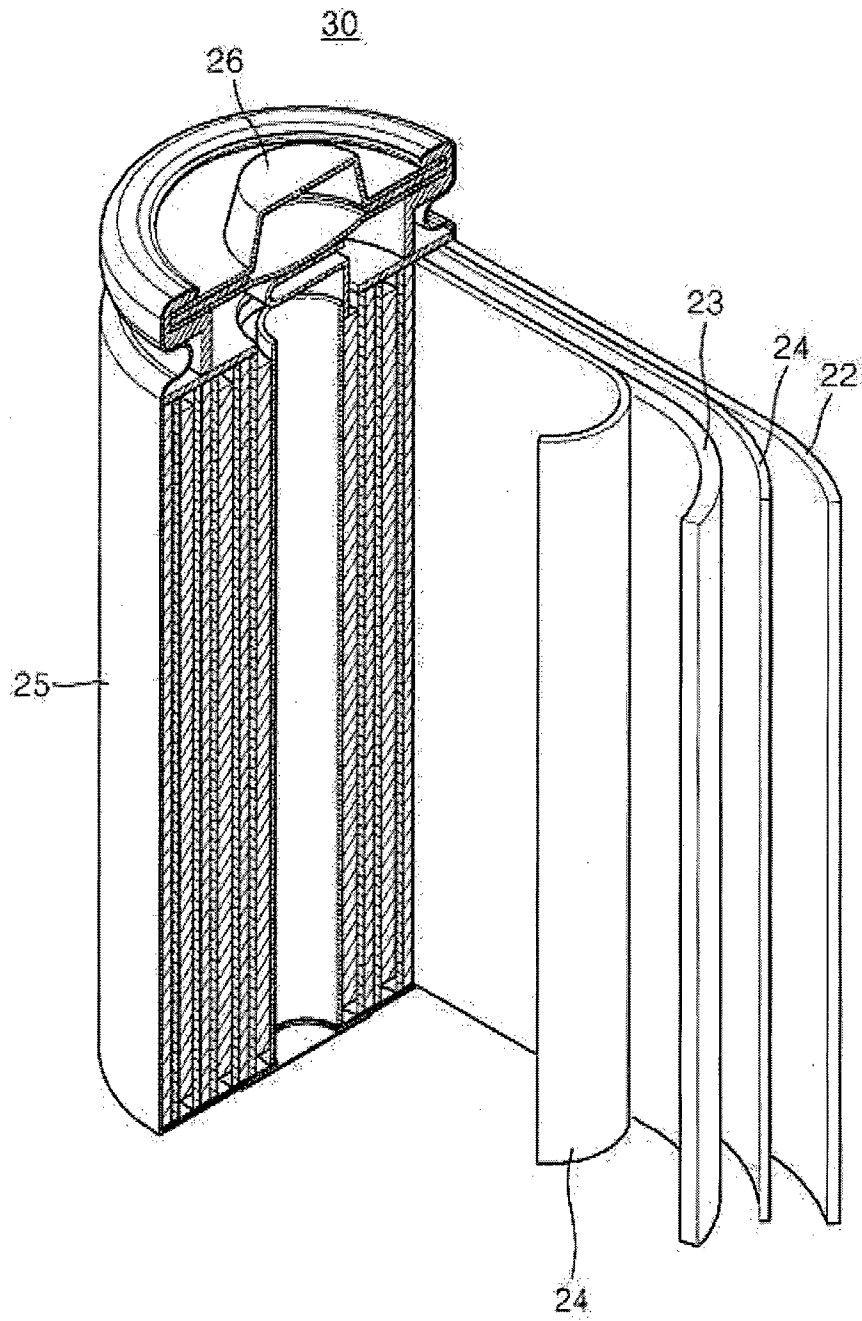
【도 4】



【도 5】



【도 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525; C01G 53/00; H01M 10/052; H01M 4/485; H01M 4/505

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: lithium, nickel cobalt manganese, residual lithium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4595475 B2 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 December 2010 See paragraphs [0010], [0018]-[0022], [0033], [0100], [0110]-[0113].	1,2,5-8,11
Y		4,9,10
A		3
Y	KR 10-2017-0075596 A (POSCO et al.) 03 July 2017 See paragraphs [0008], [0034].	4
Y	KR 10-2017-0063312 A (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 08 June 2017 See paragraphs [0012], [0036]-[0038].	9,10
X	WO 2016-038983 A1 (HITACHI METALS, LTD. et al.) 17 March 2016 See paragraphs [0031], [0052], [0126], [0127].	1,5,6
X	KR 10-1443359 B1 (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 23 September 2014 See paragraph [0050].	1



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

08 APRIL 2019 (08.04.2019)

Date of mailing of the international search report

08 APRIL 2019 (08.04.2019)

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/KR2018/016148

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4595475 B2	08/12/2010	JP 2006-107845 A	20/04/2006
KR 10-2017-0075596 A	03/07/2017	NONE	
KR 10-2017-0063312 A	08/06/2017	NONE	
WO 2016-038983 A1	17/03/2016	NONE	
KR 10-1443359 B1	23/09/2014	KR 10-2014-0012483 A	03/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525; C01G 53/00; H01M 10/052; H01M 4/485; H01M 4/505 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬, 니켈코발트망간, 잔류리튬		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4595475 B2 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2010.12.08 단락 [0010], [0018]-[0022], [0033], [0100], [0110]-[0113] 참조.	1, 2, 5-8, 11
Y A		4, 9, 10 3
Y	KR 10-2017-0075596 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.03 단락 [0008], [0034] 참조.	4
Y	KR 10-2017-0063312 A (주식회사 포스코이에스엠) 2017.06.08 단락 [0012], [0036]-[0038] 참조.	9, 10
X	WO 2016-038983 A1 (HITACHI METALS, LTD. 등) 2016.03.17 단락 [0031], [0052], [0126], [0127] 참조.	1, 5, 6
X	KR 10-1443359 B1 (주식회사 포스코이에스엠) 2014.09.23 단락 [0050] 참조.	1
<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 “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 2019년 04월 08일 (08.04.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 04월 08일 (08.04.2019)
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
JP 4595475 B2	2010/12/08	JP 2006-107845 A	2006/04/20
KR 10-2017-0075596 A	2017/07/03	없음	
KR 10-2017-0063312 A	2017/06/08	없음	
WO 2016-038983 A1	2016/03/17	없음	
KR 10-1443359 B1	2014/09/23	KR 10-2014-0012483 A	2014/02/03