

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 6월 20일 (20.06.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/128866 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/020783

(22) 국제출원일:

2023년 12월 15일 (15.12.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0176301 2022년 12월 15일 (15.12.2022) KR

10-2023-0182958 2023년 12월 15일 (15.12.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 노은솔 (LHO, Eun Sol); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 황진태 (HWANG, Jin Tac); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 오수연 (OH, Su Yeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박병천 (PARK, Byung Chun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박상민 (PARK, Sang Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이상욱 (LEE, Sang Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김슬기 (KIM, Seul Ki); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김형일 (KIM, Hyeong Il); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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 역내 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE ELECTRODE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 및 이를 포함하는 양극

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material which comprises: a nickel-based lithium composite metal oxide in a single-particle or quasi-single-particle form, wherein the content of Ni among transition metals other than lithium is 80 atm% or more; and a coating layer positioned on the surface of the nickel-based lithium composite metal oxide and containing cobalt, and which satisfies expression 1. [Expression 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$, wherein, in expression 1, X is the number of moles (mol%) of Co in the coating layer with respect to 100 moles of the nickel-based lithium composite metal oxide, Y is an average particle diameter (μm) of nodules of the nickel-based lithium composite metal oxide, Z is $D_{50}(\mu\text{m})$ of the positive electrode active material, and Z is 5-12 μm .

(57) 요약서: 본 발명은 리튬을 제외한 전이금속 중 Ni의 함유량이 80 atm% 이상이고, 단일자 또는 유사-단입자 형태인 니켈계 리튬 복합금속 산화물; 및 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 위치하고, 코발트를 함유하는 코팅층을 포함하고, 하기 식 1을 만족하는 양극 활물질에 관한 것이다. [식 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$ 상기 식 1에서, X는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100 몰에 대한 코팅층 내 Co의 몰수(mol%)이고, Y는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노듈의 평균 입경(μm)이며, Z는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이고, Z는 5 μm 내지 12 μm 이다.



WO 2024/128866 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 및 이를 포함하는 양극

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
[2] 본 출원은 2022년 12월 15일에 출원된 한국특허출원 제10-2022-0176301 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
[3] [기술분야]
[4] 본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 양극에 관한 것이다.
[5]

배경기술

- [6] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또한, 최근 전기 자동차 등의 기술 발전에 따라 고용량 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있다.
[7] 리튬 이차 전지를 구동하여 사이클 진행시 부피 팽창-축소가 반복됨에 따라 양극이 퇴화되어 크랙이 발생하고 이로 인해 셀의 용량이 감소하고 저항이 증가하게 된다. 특히 이차 전지의 용량을 증가시키기 위해 Ni 함량이 80atm% 이상인 하이-니켈 양극 활물질을 사용하는 경우 구조적 안정성이 떨어져 크랙 발생이 많으므로 사이클 진행에 따른 수명 저하가 심각하다.
[8] 이러한 단점을 개선하기 위해, 단입자 또는 유사-단입자가 사용될 수 있다. 단입자 또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 사용하는 경우, 전해질과의 접촉 계면이 감소되어, 종래 2차 입자 형태의 양극 활물질에 비해 리튬 이온 확산 경로가 길고 과소성으로 인한 표면 암염 구조 형성 등으로 출력 성능이 열등한 문제가 있다. 이와 같은 출력 성능 열위는 단입자 또는 유사-단입자의 크기를 증가시킬수록 심해지는 경향이 있다.
[9] 이에, 단입자의 상기 문제점을 보완하기 위해 종래에는 소입경 단입자와 2차 입자를 바이모달로 혼합하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 그러나, 이와 같이 바이모달 양극 활물질을 적용하는 경우에는 상대적으로 강도가 약한 2차 입자의 깨짐이 더 증가하여 오히려 전해질과의 부반응이 증가하는 문제점이 존재한다.
[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 이에, 본 발명은 수명 특성이 우수하면서도 용량 및 출력 특성 등의 제반 특성이 우수한 단입자 또는 유사 단입자 형태의 하이-니켈 양극 활물질 및 이를 적용한 이차 전지를 제공하고자 한다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 발명자들은 거듭된 실험을 통해 단입자 또는 유사 단입자 형태의 하이-니켈 양극 활물질에서 양극 활물질의 D_{50} , 노듈의 평균 입경 및 양극 활물질 표면에 형성되는 코팅층에 포함된 Co의 함량을 적절한 비율로 조절함으로써 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내었다.

[14] 구체적으로, 리튬을 제외한 전이금속 중 Ni의 함유량이 80 atm% 이상이고, 단입자 또는 유사-단입자 형태인 니켈계 리튬 복합금속 산화물; 및 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 위치하고, 코발트를 함유하는 코팅층을 포함하고, 하기 식 1을 만족하는 양극 활물질을 제공한다.

[15] [식 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$

[16] 상기 식 1에서, X는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 대한 코팅층 내 Co의 몰수(mol%)이고, Y는 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노듈 평균 입경(μm)이며, Z는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이고, Z는 $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다.

[17]

[18] 본 발명은, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제공한다.

[19]

발명의 효과

[20] 본 발명은 단입자 또는 유사 단입자 형태의 하이-니켈 양극 활물질에서 양극 활물질의 D_{50} , 노듈의 평균 입경 및 양극 활물질 표면에 형성되는 코팅층에 포함된 Co의 함량을 적절한 비율로 조절함으로써 표면 저항이 작으면서도 크랙 발생이 저감되는 효과가 있다.

[21] 즉, 본 발명의 발명자들은 양극 활물질 입자당 내부의 노듈의 개수와 코발트 코팅량이 특정 식을 만족하는 범위로 조절되어야 양극 활물질의 계면 저항을 최소화할 수 있다는 점을 알아냈다.

[22] 즉, 본 발명의 양극 활물질을 적용한 양극을 포함하는 리튬 이차 전지는 사이클 진행시 수명 특성이 개선되고, 저항이 낮고 출력 특성이 우수한 효과가 있다.

[23]

발명의 실시를 위한 형태

[24] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[25] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법

으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[26]

[27] 본 발명에서, “단입자”는 1개의 단일 노듈(nodule)로 이루어진 입자이다. 본 발명에서, “유사-단입자”는 10개 이하의 노듈로 형성된 복합체인 입자를 의미한다.

[28]

본 발명에서, “노듈(nodule)”은 단입자 및 유사-단입자를 구성하는 입자 단위체(particle unit body)를 의미하는 것으로, 상기 노듈은 결정립계(crystalline grain boundary)가 결여된 단결정이거나, 또는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계(grain boundary)가 존재하지 않는 다결정일 수 있다.

[29]

본 발명에서 “2차 입자”는 수십 ~ 수백 개의 복수의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자를 의미한다. 더 구체적으로는, 2차 입자는 40개 이상의 1차 입자들의 응집체이다.

[30]

본 발명에서 사용되는 “입자”라는 표현은, 단입자, 유사-단입자, 1차 입자, 노듈, 및 2차 입자 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[31]

[32]

본 발명에서 양극 활물질의 “D_n”은, 입경에 따른 체적 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D₅₀은 입경에 따른 체적 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D₉₀은 입경에 따른 체적 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D₁₀은 입경에 따른 체적 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다. 상기 D_n은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저 빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 체적 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀을 측정할 수 있다.

[33]

[34]

본 발명에 있어서, “노듈”은 주사전자현미경(SEM)을 통해 양극 활물질의 단면을 관찰하였을 때 1개의 덩어리로 구별되는 최소 입자 단위를 의미하는 것으로, 하나의 결정립으로 이루어질 수도 있고, 복수개의 결정립으로 이루어질 수도 있다. 상기 노듈의 평균 입경은, 양극 활물질 입자의 단면 SEM 이미지에서 구별되는 각각의 입자 크기를 측정한 후 이들의 산술 평균값을 구하는 방법으로 측정될 수 있다.

[35]

[36]

본 발명에서 “평균 결정립 크기”는 양극 활물질 분말을 X-선 회절분석하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정하였다. 이때, 상기 X선 회절 분석은 LynxEye XE-T-position sensitive detector가 장착된 Bruker D8 Endeavor(광원: Cu-K α , $\lambda=1.54\text{\AA}$)를 이용하여, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈

에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 하고, 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충진한 다음, FDS 0.5° , $2\theta=15^\circ \sim 90^\circ$ 영역에 대하여 스텝 사이즈(step size)= 0.02° , total scan time=약 20분 조건으로 측정하였다. 측정된 데이터에 대하여 각 사이트(site)에서의 charge(전이금속 사이트에서의 금속들은 +3, Li 사이트의 Ni은 +2)와 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 구체적으로는, 결정립 크기 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에서 구현되는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하였으며, 피팅(fitting) 시 측정 범위의 전체 피크들을 사용하였다. 피크 형태(Peak shape)은 TOPAS에서 사용가능한 피크 타입(peak type) 중 FP(First Principle)로 Lorentzian contribution만 사용하여 피팅(fitting)하였고, 스트레인(strain)은 고려하지 않았다.

[37]

[38]

본 발명에서 “스트레인(strain)”은 결함(defect)으로 인해 생기는 격자의 뒤틀림, 즉 미세 변형을 의미한다. 상기 스트레인은 양극 활물질 분말을 X-선 회절 분석하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정하였다. 이때, 상기 X선 회절 분석은 LynxEye XE-T-position sensitive detector가 장착된 Bruker D8 Endeavor(광원: Cu-K α , $\lambda=1.54\text{\AA}$)를 이용하여, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 하고, 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충진한 다음, FDS 0.5° , $2\theta=15^\circ \sim 90^\circ$ 영역에 대하여 스텝 사이즈(step size)= 0.02° , total scan time=약 20분 조건으로 측정하였다. 측정된 데이터에 대하여 각 사이트(site)에서의 charge(전이금속 사이트에서의 금속들은 +3, Li 사이트의 Ni은 +2)와 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 구체적으로는, 스트레인 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에서 구현되는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하였으며, 피팅(fitting) 시 측정 범위의 전체 피크들을 사용하였다. 피크 형태(Peak shape)은 TOPAS에서 사용가능한 피크 타입(peak type) 중 FP(First Principle)로 Lorentzian contribution만 사용하여 피팅(fitting)하였다.

[39]

[40]

양극 활물질

[41]

본 발명의 양극 활물질은 하기 식 1을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[42]

$$[\text{식 1}] \quad 1 \leq XY/Z \leq 3$$

[43]

일반적으로, 코발트는 층상 구조 형성을 원활하게 하기 때문에, 코발트 함량이 높을 경우 양극 활물질의 저항이 감소되는 것으로 알려져 있다. 또한, 양극 활물질이 다수의 1차 입자들의 응집체로 구성되는 경우, 1차 입자와 1차 입자들 사이의 계면이 리튬 이온의 이동 통로가 되기 때문에, 1차 입자들 사이의 계면이 많을수록 리튬 이동성이 높아져 저항이 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 단입자 또는 유사 단입자 형태의 하이-니켈 양극 활물

질의 경우에는 코발트 함량과 활물질 입자 내의 노듈 간의 계면의 수가 특정 관계를 만족하는 경우에만 저항 개선 효과가 있는 것으로 나타났다. 이때, 상기 입자 내 노듈 간의 계면의 수는 노듈의 평균 입경(Y)에 대한 양극 활물질의 D50(Z)의 비로 정의될 수 있다. 구체적으로는, 단입자 또는 유사 단입자 형태의 하이-니켈 양극 활물질의 경우 Co 함량이 높더라도 Z/Y 값이 특정 범위를 만족하지 않는 경우에는 저항이 증가하고, Z/Y 값이 증가하더라도 Co 함량이 특정 범위를 만족하지 않으면 저항이 증가하는 것으로 나타났다.

[44]

[45] 상기 식 1에서, X는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 대한 코팅층 내 Co의 몰수(mol%)이다. 상기 X는 1 내지 5 mol%일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3mol%일 수 있다. 코팅층 내 코발트의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 단입자 및/또는 유사 단입자 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 미세 구조가 안정화되어 크랙 발생이 줄어들게 되므로 사이클이 진행되어도 양극 활물질의 붕괴가 억제된다.

[46]

[47] 상기 식 1에서, Y는 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노듈 평균 입경(μm)이다. 상기 Y는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 바람직하게는 6 내지 $8\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 2 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있다. 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노듈 평균 입경(μm)이 상기 범위를 만족하는 경우 비표면적이 줄어들어 고온 내구성이 우수하고, 입자 깨짐이 감소하여 리튬 이차 전지 구동시 가스가 저감된다.

[48]

[49] 상기 식 1에서, Z는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이다. 상기 Z는 $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 일 수 있고, 바람직하게는 6 내지 $10\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $6.2\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 D_{50} 이 종래 단입자 또는 유사 단입자보다 크므로 탭 밀도 및 압연 밀도가 우수하며 BET가 작기 때문에 슬러리 공정성 및 열 안정성 개선 효과가 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질은 상기 범위의 D_{50} 을 가짐으로써 슬러리 응집 문제를 야기시키지 않고, 전해질 함침성이 우수하여, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 출력 및 수명특성이 우수한 효과가 있다.

[50]

[51] 식 1에서 Z/Y는 양극 활물질 입자 하나에 포함되는 노듈의 개수 또는 활물질 입자 내의 노듈 간의 계면의 수를 대변하는 의미를 갖는다.

[52]

본 발명의 양극 활물질에서 상기 Z/Y는 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 2, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.5일 수 있다. 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노듈 평균 입경과 양극 활물질의 D_{50} 이 상기 범위를 만족하는 경우 입자 강도가 높으면서도 압연밀도가 높아 고에너지밀도 전극 조성에 적합하며, 압연율이 높더라도 입자 깨짐이 적어 수명 특성 및 고온 저장 특성이 향상된다.

- [53] 본 발명의 양극 활물질은 전체 양극 활물질 중 $5\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 양극 활물질의 비율이 80 부피% 이상일 수 있다.
- [54]
- [55] 본 발명의 양극 활물질은 리튬 부산물을 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물에 대해 1 내지 5 mol%의 양으로 포함할 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3 mol%의 양으로 포함할 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 단입자를 포함하기 위해 과소성을 하였음에도 리튬 부산물 양이 적은 것을 특징으로 한다.
- [56]
- [57] 본 발명의 양극 활물질은 리튬을 제외한 전이금속 중 Ni의 함유량이 80 atm% 이상이고, 단입자 또는 유사-단입자 형태인 니켈계 리튬 복합금속 산화물; 및 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 위치하고, 코발트를 함유하는 코팅층을 포함한다.
- [58] 본 발명의 양극 활물질에 포함되는 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 리튬을 제외한 전이금속 중 니켈 함유량이 80atm% 이상으로 포함할 수 있고, 바람직하게는 85atm% 이상으로 포함할 수 있다. 상기 니켈이 80atm% 미만인 경우, 양극활물질의 용량이 감소하여 고용량을 필요로 하는 전기화학소자에 적용할 수 없는 문제가 있다.
- [59] 구체적으로, 본 발명의 양극 활물질에 포함되는 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가지는 것일 수 있다.
- [60] [화학식 2]
- [61] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}'_d\text{M}''_e\text{O}_2$
- [62] 상기 화학식 2에서, M' 은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M'' 는 Zr, W, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [63] 상기 a는 니켈계 리튬 복합금속 산화물 내 리튬의 몰비를 나타내는 것으로, $0.80 \leq a \leq 1.2$, 바람직하게는 $0.95 \leq a \leq 1.08$, 더 바람직하게는 $1 \leq a \leq 1.08$ 일 수 있다.
- [64] 상기 b는 니켈계 리튬 복합금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소들 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0.80 \leq b \leq 0.95$, 또는 $0.83 \leq b \leq 0.93$ 일 수 있다. 니켈 함유량이 상기 범위를 만족할 경우, 고용량 특성을 구현할 수 있다.
- [65] 상기 c는 니켈계 리튬 복합금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소들 중 코발트의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < c < 0.20$, $0 < c \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq c \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [66] 상기 d는 니켈계 리튬 복합금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소들 중 M' 의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < d < 0.20$, $0 < d \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq d \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [67] 상기 e는 니켈계 리튬 복합금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소들 중 M'' 의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq e \leq 0.10$, 또는 $0 \leq e \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [68]
- [69] 종래에는 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 수십 ~ 수백개의 1차 입자들이 응집된 구형의 2차 입자를 사용하는 것이 일반적이었다. 그러나 이와 같이 많은 1차

입자들이 응집된 2차 입자 형태의 양극 활물질의 경우, 양극 제조 시에 압연 공정에서 1차 입자들이 떨어져나가는 입자 깨짐이 발생하기 쉽고, 충방전 과정에서 입자 내부에 크랙이 발생한다는 문제점이 있다. 양극 활물질의 입자 깨짐이나 입자 내부의 크랙이 발생할 경우, 전해질과의 접촉 면적이 증가하게 되기 때문에 전해질과의 부반응으로 인한 가스 발생이 증가한다는 문제점이 있다.

[70] 이에 비해, 1개의 1차 입자로 이루어진 단입자나 1차 입자가 10개 이하로 응집된 유사-단입자 형태의 양극 활물질은 1차 입자가 수십~수백개 응집되어 있는 기존의 2차 입자 형태의 양극 활물질에 비해 입자 강도가 높기 때문에 압연 시의 입자 깨짐이 거의 발생하지 않는다. 또한, 단입자 또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질의 경우, 입자를 구성하는 1차 입자들의 개수가 적기 때문에 충방전 시에 1차 입자들의 부피 팽창, 수축에 따른 변화가 적고, 이에 따라 입자 내부의 크랙 발생도 현저하게 감소한다.

[71] 따라서, 단입자 및/또는 유사-단입자로 이루어진 양극 활물질을 사용할 경우, 입자 깨짐 및 내부 크랙 발생으로 인한 수명 특성 감소를 현저하게 억제할 수 있다.

[72]

[73] 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 평균 결정립 크기(Crystalite size)가 170 내지 300 nm, 바람직하게는 170 내지 250 nm, 가장 바람직하게는 180 내지 230nm일 수 있다. 상기 평균 결정립 크기를 만족하는 경우 적절한 정도로 소성이 이루어져 표면 압연 구조 형성이 적으므로 출력 성능이 우수한 효과가 있다.

[74]

[75] 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 스트레인(strain) 값이 200×10^{-6} 내지 380×10^{-6} , 바람직하게는 210×10^{-6} 내지 370×10^{-6} 일 수 있다. 상기 스트레인 범위를 만족하는 경우 결정구조 완성도가 높아 양극 활물질이 안정적인 결정구조를 가지며 수명 성능이 우수하다.

[76]

[77] 본 발명의 양극 활물질은 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 위치하는 코팅층을 포함한다. 상기 코팅층은 양극 활물질의 표면 및 노듈의 일부 또는 전부의 표면에 형성되며, 코발트를 함유할 수 있다.

[78] 구체적으로, 상기 코팅층은 하기 화학식 3으로 표현되는 조성을 가질 수 있다.

[79] [화학식 3]

[80] $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$

[81] 상기 x 는 코팅층 내 리튬의 몰비를 나타내는 것으로, $0.8 \leq x \leq 1.2$, 바람직하게는 $1.00 \leq x \leq 1.02$ 일 수 있다.

[82] 상기 y 는 코팅층 내 Co의 몰비를 나타내는 것으로, $0.5 \leq y \leq 1.5$, 바람직하게는 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 일 수 있다.

[83]

- [84] 상기 코팅층에 의해 상기 양극 활물질과 리튬 이차전지에 포함되는 전해질과의 접촉을 차단하여 부반응 발생을 억제함으로써 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 더불어 양극 활물질의 충전 밀도를 증가시킬 수 있다.
- [85] 상기 코팅층은 상기 양극 활물질의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 구체적으로, 상기 코팅층이 상기 양극활물질의 표면에 부분적으로 형성될 경우, 상기 양극 활물질 전체 면적 중 20% 이상으로 형성될 수 있다. 상기 코팅층의 면적이 20% 미만일 경우, 상기 코팅층의 형성에 따른 수명 특성 향상 및 충전 밀도 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [86] 또한, 상기 코팅층은 상기 양극 활물질 입자의 평균 입자직경에 대하여 1 / 10000 내지 1/100 의 두께비로 형성될 수 있다. 상기 양극활물질의 입자에 대한 상기 코팅층의 두께비가 1 / 10000 미만이면, 상기 코팅층의 형성에 따른 수명 특성 향상 및 충전 밀도 향상 효과가 미미하고, 두께비가 1 / 100을 초과할 경우, 전지 특성이 저하될 우려가 있다.
- [87]
- [88] 양극 활물질의 제조방법
- [89] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 리튬을 제외한 전이금속 중 Ni의 함량이 80 atm% 이상인 니켈계 리튬 복합금속 산화물을 준비하는 단계; 및 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물과, 코발트 원료물질을 포함하는 용액을 혼합한 후 제1열처리하여, 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [90]
- [91] 먼저, 단입자, 유사-단입자 또는 이들의 조합 형태이고, 리튬을 제외한 금속 원소 중 니켈의 함량이 80atm% 이상인 니켈계 리튬 복합금속 산화물을 준비할 수 있다.
- [92] 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수도 있고, 당해 기술 분야에 알려져 있는 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 제조 방법을 이용하여 제조할 수도 있다. 예를 들면, 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 리튬 원료물질과 니켈계 리튬 복합금속 산화물 전구체를 혼합한 후 소성하여 제조될 수 있다.
- [93]
- [94] 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 전구체는, 예를 들면, 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 것일 수 있다.
- [95]
- [96] [화학식 A]
- [97] $[\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{M}^1_r\text{M}^2_s](\text{OH})_2$
- [98] [화학식 B]
- [99] $[\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{M}^1_r\text{M}^2_s]\text{O}\cdot\text{OH}$

- [100] 상기 화학식 A 및 화학식 B에서, M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Mn 또는 Mn 및 Al의 조합일 수 있다.
- [101] 상기 화학식 A 및 화학식 B에서, M^2 는 Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, F, P, S 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [102] 상기 p는 전구체 내 금속 원소 중 니켈의 몰비를 의미하는 것으로, $0.80 \leq p < 1.0$, $0.80 \leq p \leq 0.98$, 또는 $0.80 \leq p \leq 0.95$ 일 수 있다.
- [103] 상기 q는 전구체 내 금속 원소 중 코발트의 몰비를 의미하는 것으로, $0 < q \leq 0.2$, $0 < q \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq q \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [104] 상기 r는 전구체 내 금속 원소 중 M^1 원소의 몰비를 의미하는 것으로, $0 < r \leq 0.2$, $0 < r \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq r \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [105] 상기 s는 전구체 내 금속 원소 중 M^2 원소의 몰비를 의미하는 것으로, $0 \leq s < 0.1$, 또는 $0 \leq s \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [106] 상기 리튬 원료 물질은, 예를 들면, 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$), 수산화리튬 무수화물($LiOH$), $LiNO_3$, CH_3COOLi 및 $Li_2(COO)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [107] 양극 활물질 제조 시에 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 전구체와 리튬 원료 물질은 Li: 전이금속의 몰비가 1:1 ~ 1.3:1, 바람직하게는 1:1 ~ 1.1:1이 되도록 혼합할 수 있다. 니켈계 리튬 복합금속 산화물 전구체와 리튬 원료 물질의 배합비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 결정 구조 발달이 원활하게 이루어지고, 물성이 우수한 양극 활물질을 제조할 수 있다. 리튬 원료 물질의 함량이 너무 작은 경우에는 결정 구조가 제대로 발달하지 못하고, 너무 많은 경우에는 미반응된 Li이 부산물로 남게 되며, 이로 인해 용량 저하 및 가스 발생 등이 유발될 수 있다.
- [108]
- [109] 소성 온도 및 시간 등의 조건을 적절히 조절하는 경우에 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 노들 크기 및 평균 입경 크기를 적절한 범위로 조절할 수 있다.
- [110] 상기 소성은 700°C 내지 1000°C, 바람직하게는 700°C 내지 900°C, 더 바람직하게는 700°C 내지 850°C의 온도에서 수행할 수 있다. 소성 온도가 700°C 미만일 경우 불충분한 반응으로 인해 입자 내에 원료 물질이 잔류하게 되어 전지의 고온 안정성을 저하시킬 수 있으며, 부피 밀도 및 결정성이 저하되어 구조적 안정성이 떨어질 수 있다. 한편, 소성 온도가 1000°C를 초과할 경우 입자의 불균일한 성장이 발생할 수 있으며, 입자 해체가 어려워 용량 저하 등이 발생할 수 있다.
- [111] 상기 소성은 5 내지 24시간, 바람직하게는 10 내지 24시간 동안 수행할 수 있다. 소성 시간이 5시간 미만일 경우 반응 시간이 너무 짧아 고결정성의 양극 활물질을 얻기 어려울 수 있으며, 24시간을 초과할 경우 입자의 크기가 지나치게 커질 수 있고, 생산 효율이 저하될 수 있다.

[112]

[113] 다음으로, 준비된 니켈계 리튬 복합금속 산화물과, 코발트 원료물질들을 포함하는 용액을 혼합한 후 열처리하여, 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성할 수 있다.

[114] 구체적으로, 니켈계 리튬 복합금속 산화물과, 코발트 원료물질들을 포함하는 용액을 혼합한 후 교반하고, 이를 여과하여 분리한 후 산소 분위기에서 열처리하는 방법으로 수행될 수 있다.

[115] 상기 코발트 원료물질은 각각 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100 중량부에 대해 0.8 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 4 중량부, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3 중량부가 되도록 혼합될 수 있다. 코발트 원료물질의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 노들간 계면에서의 크랙 발생을 억제하여 안정성과 초기 용량이 개선될 수 있다.

[116]

[117] 상기 코발트 원료물질로는, 예를 들면, 아세트산 코발트, 황산 코발트, 염화 코발트, 질산 코발트 등을 사용할 수 있다.

[118] 한편, 상기 코발트 원료물질들을 포함하는 용액은 상기 코발트 원료 물질을 물, 에탄올 등의 용매 중에 용해시켜 제조될 수 있다.

[119]

[120] 상기 코발트 원료물질들을 포함하는 용액에 니켈계 리튬 복합금속 산화물을 투입하여 혼합한 후 교반하면 상기 용액에 포함된 코발트가 니켈계 리튬 복합금속 산화물 표면에 존재하는 리튬 부산물과 반응하여 표면에 코팅층을 형성한다.

[121] 이를 여과하여 분리한 후 열처리하여 코팅층이 형성된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 분말을 얻는다.

[122] 이때, 상기 여과는 여과 플라스크에 여과지를 넣고 진공 감압하는 방법으로 수행될 수 있으며, 상기 건조는 100 내지 180 °C, 바람직하게는 120 내지 160 °C에서 10 내지 24 시간, 바람직하게는 12 내지 22 시간 동안 수행될 수 있다.

[123] 상기 열처리는 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 코발트를 고착화하여 코팅층을 형성하기 위한 것으로, 630 내지 800 °C의 온도, 바람직하게는 650 내지 750 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 상기 범위 내인 경우, 코발트 원료 물질이 표면의 리튬 부산물과 충분히 반응하여 코팅층이 잘 형성된다.

[124] 상기 열처리는 3 내지 8 시간 동안, 바람직하게는 4 내지 7 시간 동안 수행할 수 있다. 열처리 시간이 상기 범위 내인 경우, 적절한 두께의 코팅층이 형성될 수 있으며 생산 효율이 개선될 수 있다.

[125]

[126] **양극**

[127] 본 발명에 따른 양극은 상술한 본 발명의 양극 활물질들을 포함한다. 구체적으로, 상기 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함한다. 양극 활물

질에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[128]

[129] 본 발명의 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착하되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[130]

[131] 본 발명의 양극 활물질층에 포함되는 양극 활물질은 상기 양극 활물질층에 포함된 전체 양극 활물질의 중량을 기준으로 95중량% 내지 100중량%, 바람직하게는 98중량% 내지 100중량%, 더 바람직하게는 99중량% 내지 100중량%의 양으로 포함될 수 있다. 가장 바람직하게는 단일자 또는 유사 단일자 형태의 양극 활물질 100% 단독으로 포함될 수 있다. 본 발명의 양극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 충분한 수명 특성을 얻을 수 있다. 2차 입자 형태의 양극 활물질이 전체 양극 활물질 중 5중량%를 초과하는 양으로 포함될 경우, 전극 제조 및 충방전 시에 2차 입자로부터 발생한 미분으로 인해 전해질과의 부반응이 증가하여 가스 발생 억제 효과가 떨어지기 때문이다.

[132]

[133] 본 발명의 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전제, 및 바인더를 포함할 수 있다.

[134] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[135]

[136] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[137]

[138] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[139]

[140] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질을 준비하고, 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전제, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 준비할 수 있다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포한 후 건조 및 압연하여 양극을 제조할 수 있다.

[141]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[142]

[143] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[144]

[145] 전기 화학 소자

[146] 다음으로, 본 발명에 따른 전기 화학 소자에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 전기 화학 소자는 상술한 본 발명의 양극을 포함하는 것으로, 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차 전지일 수 있다.

- [147] 상기 리튬 이차 전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [148] 또한, 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [149]
- [150] 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [151] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [152]
- [153] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [154] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; $\text{SiO}\beta$ ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시 흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [155] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[156]

[157] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[158] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[159]

[160] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[161]

[162] 한편, 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[163]

- [164] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [165] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [166] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.
- [167]
- [168] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiCl$, LiI , 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[169]

[170] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[171]

[172]

[173] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[174] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[175] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[176] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[177] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[178] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[179]

[180] 실시예[181] 실시예 1

[182] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 5.69 μm 였다.

- [183] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 0.67몰 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $6.25\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 1.82 였다.
- [184] 상기 양극 활물질과, 탄소나노튜브 및 PVdF 바인더를 97.5:1.0:1.5의 중량비로 NMP 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체(두께 $12\mu\text{m}$)의 일면에 도포하고, 130°C 에서 건조하여 상기 알루미늄 집전체 상에 양극 활물질층을 형성한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [185] 한편, 음극 활물질로서 흑연, 카본 도전재(SuperC65), 카르복시메틸셀룰로오즈(Daicell 2200) 및 스티렌-부타디엔 고무 바인더(BM-L302)를 96:20.5:21:2.5의 중량비로 혼합하여 용매인 물에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 두께가 $8\mu\text{m}$ 인 구리 호일 상에 도포하고, 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [186] 상기에서 제조한 양극과 음극을 폴리올레핀 분리막과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌카보네이트: 디에틸카보네이트를 3:7로 혼합한 혼합 용매 100 중량부에 대하여 1M의 LiPF_6 를 용해시킨 전해질을 주입하여, 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [187]
- [188] **실시예 2**
- [189] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C 에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 $5.56\mu\text{m}$ 였다.
- [190] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 1 몰 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $5.96\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 2.80 였다.
- [191] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [192]
- [193] **실시예 3**
- [194] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C 에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 $4.18\mu\text{m}$ 였다.

- [195] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰 에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 0.5 몰 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $5.86\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 1.07였다.
- [196] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [197]
- [198] **비교예 1**
- [199] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH 와 $\text{Li/Me}(\text{Ni, Co, Mn})$ 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 920°C 에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 수개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 $2.15\mu\text{m}$ 였다.
- [200] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰 에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 0.67몰 을 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $7.93\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 0.54 였다.
- [201] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [202]
- [203] **비교예 2**
- [204] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH 와 $\text{Li/Me}(\text{Ni, Co, Mn})$ 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 920°C 에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 수개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 $1.1\mu\text{m}$ 였다.
- [205] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 1몰 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $6.38\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 0.52 였다.
- [206] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [207]
- [208] **비교예 3**
- [209] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH 와 $\text{Li/Me}(\text{Ni, Co, Mn})$ 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 920°C 에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 수개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 $1.1\mu\text{m}$ 였다.
- [210] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 2몰 투입하고, 700°C 에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 $3.15\mu\text{m}$ 이고, XY/Z 값은 4.305 였다.

[211] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[212]

[213] **비교예 4**

[214] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 3.05 μm 였다.

[215] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰 에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 0.67몰 투입하고, 700°C에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 3.50 μm 이고, XY/Z 값은 1.726였다.

[216] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[217]

[218] **비교예 5**

[219] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 1.69 μm 였다.

[220] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰 에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 1 몰 투입하고, 700°C에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 5.76 μm 이고, XY/Z 값은 0.88였다.

[221] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 6**

[224] $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni, Co, Mn) 몰비가 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 900°C에서 10시간 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다. 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 1 내지 3개의 노들로 이루어진 유사-단입자 형태였으며, 노들 평균 입경(μm)은 2.26 μm 였다.

[225] 제조된 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰 에 코발트 원료물질 Co_3O_4 를 1.5 몰 투입하고, 700°C에서 5시간동안 소성하였다. 제조된 양극 활물질의 D_{50} 은 3.15 μm 이고, XY/Z 값은 3.22였다.

[226] 상기 양극 활물질로 양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[227]

[228] 실험예 1 - 수명 특성 평가

[229] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차 전지 각각을 45℃에서 0.5 C 정전류로 4.25 V까지 충전하고, 0.5 C 정전류로 2.5 V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여, 50 사이클의 충방전을 실시한 후, 50사이클 이후의 용량 유지율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[230] [표1]

	50 사이클 후 용량 유지율(%)
실시예 1	92.9
실시예 2	91.1
실시예 3	90.8
비교예 1	86.9
비교예 2	85.0
비교예 3	88.3
비교예 4	88.2
비교예 5	86.4
비교예 6	86.7

[231] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, [식 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$ 를 만족하고, 양극 활물질의 $D_{50}(\mu m)$ 이 $5\mu m$ 내지 $12\mu m$ 인 양극 활물질을 포함하여 제조된 실시예 1 내지 3의 리튬 이차 전지가 상기 식 1 또는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu m)$ 이 $5\mu m$ 내지 $12\mu m$ 을 만족하지 않는 양극 활물질을 포함하여 제조된 비교예 1 내지 6의 리튬 이차 전지에 비해 수명 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[232] 실험예 2 - 고온 저장 특성

[233] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본 블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재(점도: 5000mPa·s)를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[234] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해질은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루

오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다. 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해 CCCV 모드로 0.2C, 4.25V가 될 때까지 충전(충료 전류 1/20C)하였다. 충전 후 셀을 분해하여 얻은 충전된 양극 2장과 폴리에틸렌 세퍼레이터 2장을 코인셀 하판에 번갈아 적층시켜 전해질을 주입한 후 다시 코인셀을 조립하였다. 그 후 2주간 70°C에서 저장하여 발생된 가스를 GC-MS(gas chromatograph-mass spectrometer)을 이용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[235]

[236] [표2]

	2 주간 발생한 가스양(ul)
실시예 1	29
실시예 2	37
실시예 3	42
비교예 1	79
비교예 2	68
비교예 3	75
비교예 4	62
비교예 5	67
비교예 6	69

[237]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, [식 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$ 를 만족하고, 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이 $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 인 양극 활물질을 포함하여 제조된 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지가 상기 식 1 또는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이 $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 을 만족하지 않는 양극 활물질을 포함하여 제조된 비교예 1 내지 6의 리튬 이차전지에 비해 고온 저장 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬을 제외한 전이금속 중 Ni의 함유량이 80 atm% 이상이고, 단입자 또는 유사-단입자 형태인 니켈계 리튬 복합금속 산화물; 및 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 표면에 위치하고, 코발트를 함유하는 코팅층을 포함하고,
하기 식 1을 만족하는 양극 활물질.
[식 1] $1 \leq XY/Z \leq 3$
상기 식 1에서, X는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물 100몰에 대한 코팅층 내 Co의 몰수(mol%)이고, Y는 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물의 도들의 평균 입경(μm)이며, Z는 양극 활물질의 $D_{50}(\mu\text{m})$ 이고, Z는 $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 양극 활물질.
[화학식 2]
 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_2$
상기 화학식 2에서, M^1 은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M^2 는 Zr, W, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,
 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b < 1$, $0 < c < 0.2$, $0 < d < 0.2$, $0 \leq e \leq 0.1$ 임.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 X는 1 mol% 내지 5 mol%인 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 Y는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 Z/Y 는 1 내지 3인 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물에 대해 리튬 부산물을 1 mol% 내지 5 mol%의 양으로 포함하는 것인 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 평균 결정립 크기(Crystalite size)가 170 nm 내지 300 nm인 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 니켈계 리튬 복합금속 산화물은 스트레인(strain) 값이 200×10^{-6} 내지 380×10^{-6} 인 양극 활물질.
- [청구항 9] 제1항의 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 양극 활물질은 상기 양극에 포함되는 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 90 내지 100중량%로 포함하는 것인 양극.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
전체 양극 활물질 중 $5\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 양극 활물질의 비율이 80 부피% 이상인 양극.

[청구항 12] 제9항의 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/020783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/131**(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)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); 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: 니켈(Ni), 복합금속 산화물(complex metal oxide), 코팅(coating), 코발트(Co), 양극 활물질(positive electrode active material)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0160919 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) See claims 1, 6, 7 and 9, and paragraphs [0025], [0051]-[0054], [0090], [0091] and [0145].	1-12
A	KR 10-2019-0117199 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2019 (2019-10-16) See claims 1-14.	1-12
A	KR 10-2410700 B1 (L & F CO., LTD.) 22 June 2022 (2022-06-22) See claims 1-22.	1-12
A	KR 10-2022-0030027 A (ECOPRO BM CO., LTD.) 10 March 2022 (2022-03-10) See claims 1-13.	1-12
A	KR 10-2022-0092450 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 01 July 2022 (2022-07-01) See claims 1-12.	1-12

☐ 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

21 March 2024

Date of mailing of the international search report

22 March 2024

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/020783

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0160919	A	06 December 2022	CN	111587500	A	25 August 2020
				CN	111587500	B	29 July 2022
				CN	114530581	A	24 May 2022
				CN	115411237	A	29 November 2022
				EP	3723172	A2	14 October 2020
				EP	3974390	A1	30 March 2022
				EP	4002510	A1	25 May 2022
				EP	4095949	A1	30 November 2022
				JP	2022-082508	A	02 June 2022
				JP	7405814	B2	26 December 2023
				KR	10-2019-0065963	A	12 June 2019
				KR	10-2022-0040933	A	31 March 2022
				KR	10-2022-0070728	A	31 May 2022
				KR	10-2185126	B1	01 December 2020
				KR	10-2424398	B1	21 July 2022
				US	10847781	B2	24 November 2020
				US	11522189	B2	06 December 2022
				US	11539037	B2	27 December 2022
				US	11539038	B2	27 December 2022
				US	11670754	B2	06 June 2023
				US	11682755	B2	20 June 2023
				US	11728473	B2	15 August 2023
				US	11777075	B2	03 October 2023
				US	2019-0173076	A1	06 June 2019
				US	2021-0043920	A1	11 February 2021
				US	2021-0074998	A1	11 March 2021
				US	2021-0083287	A1	18 March 2021
				US	2022-0077450	A1	10 March 2022
				US	2022-0093913	A1	24 March 2022
				US	2022-0384780	A1	01 December 2022
				US	2023-0317923	A1	05 October 2023
				WO	2019-112279	A2	13 June 2019
				WO	2019-112279	A3	08 August 2019
KR	10-2019-0117199	A	16 October 2019	CN	111902978	A	06 November 2020
				CN	111902978	B	15 August 2023
				CN	116364911	A	30 June 2023
				DE	202019005948	U1	01 September 2023
				EP	3761415	A1	06 January 2021
				EP	4228032	A1	16 August 2023
				KR	10-2398689	B1	17 May 2022
				US	11799066	B2	24 October 2023
				US	11876210	B2	16 January 2024
				US	2021-0020902	A1	21 January 2021
				US	2023-0275209	A1	31 August 2023
				WO	2019-194510	A1	10 October 2019
				WO	2023-043209	A1	23 March 2023
KR	10-2022-0030027	A	10 March 2022	CN	114203981	A	18 March 2022
				EP	3965183	A1	09 March 2022
				JP	2022-042478	A	14 March 2022
				JP	2023-118940	A	25 August 2023

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/020783

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0092450 A	01 July 2022	KR 10-2022-0066232 A	24 May 2022
		KR 10-2397756 B1	13 May 2022
		KR 10-2511736 B1	20 March 2023
		US 2022-0069289 A1	03 March 2022
		CN 116711100 A	05 September 2023
		EP 4261938 A1	18 October 2023
		JP 2023-554627 A	28 December 2023
		WO 2022-139311 A1	30 June 2022

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); 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: 니켈(Ni), 복합금속 산화물(complex metal oxide), 코팅(coating), 코발트(Co), 양극 활물질(positive electrode active material)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0160919 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.12.06 청구항 1, 6, 7, 9, 단락 [0025], [0051]-[0054], [0090], [0091], [0145]	1-12
A	KR 10-2019-0117199 A (주식회사 엘지화학) 2019.10.16 청구항 1-14	1-12
A	KR 10-2410700 B1 (주식회사 엘 엔 에프) 2022.06.22 청구항 1-22	1-12
A	KR 10-2022-0030027 A (주식회사 에코프로비엠) 2022.03.10 청구항 1-13	1-12
A	KR 10-2022-0092450 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.07.01 청구항 1-12	1-12

☐ 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

2024년03월21일(21.03.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년03월22일(22.03.2024)

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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0160919 A	2022/12/06	CN 111587500 A	2020/08/25
		CN 111587500 B	2022/07/29
		CN 114530581 A	2022/05/24
		CN 115411237 A	2022/11/29
		EP 3723172 A2	2020/10/14
		EP 3974390 A1	2022/03/30
		EP 4002510 A1	2022/05/25
		EP 4095949 A1	2022/11/30
		JP 2022-082508 A	2022/06/02
		JP 7405814 B2	2023/12/26
		KR 10-2019-0065963 A	2019/06/12
		KR 10-2022-0040933 A	2022/03/31
		KR 10-2022-0070728 A	2022/05/31
		KR 10-2185126 B1	2020/12/01
		KR 10-2424398 B1	2022/07/21
		US 10847781 B2	2020/11/24
		US 11522189 B2	2022/12/06
		US 11539037 B2	2022/12/27
		US 11539038 B2	2022/12/27
		US 11670754 B2	2023/06/06
		US 11682755 B2	2023/06/20
		US 11728473 B2	2023/08/15
		US 11777075 B2	2023/10/03
		US 2019-0173076 A1	2019/06/06
		US 2021-0043920 A1	2021/02/11
		US 2021-0074998 A1	2021/03/11
		US 2021-0083287 A1	2021/03/18
		US 2022-0077450 A1	2022/03/10
		US 2022-0093913 A1	2022/03/24
		US 2022-0384780 A1	2022/12/01
		US 2023-0317923 A1	2023/10/05
		WO 2019-112279 A2	2019/06/13
		WO 2019-112279 A3	2019/08/08
KR 10-2019-0117199 A	2019/10/16	CN 111902978 A	2020/11/06
		CN 111902978 B	2023/08/15
		CN 116364911 A	2023/06/30
		DE 202019005948 U1	2023/09/01
		EP 3761415 A1	2021/01/06
		EP 4228032 A1	2023/08/16
		KR 10-2398689 B1	2022/05/17
		US 11799066 B2	2023/10/24
		US 11876210 B2	2024/01/16
		US 2021-0020902 A1	2021/01/21
		US 2023-0275209 A1	2023/08/31
		WO 2019-194510 A1	2019/10/10
KR 10-2410700 B1	2022/06/22	WO 2023-043209 A1	2023/03/23
KR 10-2022-0030027 A	2022/03/10	CN 114203981 A	2022/03/18
		EP 3965183 A1	2022/03/09
		JP 2022-042478 A	2022/03/14
		JP 2023-118940 A	2023/08/25

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2022-0066232 A	2022/05/24
		KR 10-2397756 B1	2022/05/13
		KR 10-2511736 B1	2023/03/20
		US 2022-0069289 A1	2022/03/03
KR 10-2022-0092450 A	2022/07/01	CN 116711100 A	2023/09/05
		EP 4261938 A1	2023/10/18
		JP 2023-554627 A	2023/12/28
		WO 2022-139311 A1	2022/06/30