(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/136480 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) ***H01M 4/48*** (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) ***H01M 4/587*** (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) ***H01M 4/02*** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021163

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 20 일 (20.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0181144 2022 년 12 월 21 일 (21.12.2022) KR

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

(72) 발명자: **오수연 (OH, Su Yeon)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **노은솔 (LHO, Eun Sol)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **황진태 (HWANG, Jin Tae)**; 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).

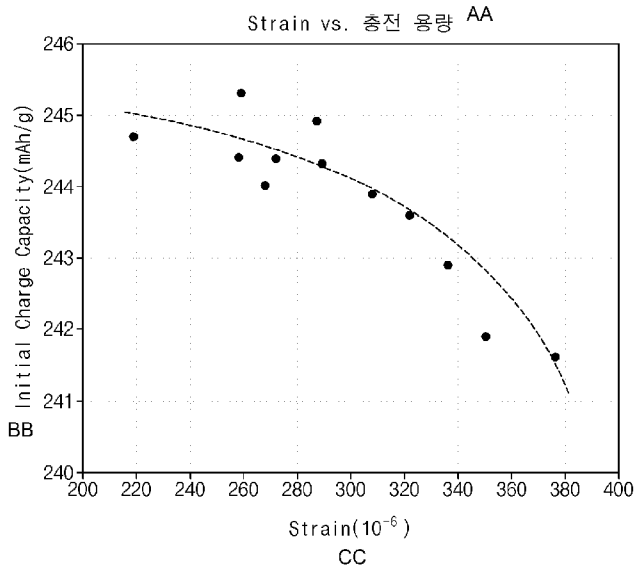
(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP)**; 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(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.

WO 2024/136480 A1

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Strain vs. charge capacity
BB ... Initial Charge Capacity (mAh/g)
CC ... Strain (10-6)

(57) **Abstract:** A positive electrode according to the present invention may comprise: a lithium nickel-based transition metal oxide in the form of at least one of a single particle made of one single nodule, and a quasi-single particle which is a composite of at most 30 nodules; and a positive electrode active material with a D_{50} of 4.5 to 6.7 ㎛ and a crystal strain of at most 320 x 10^{-6}.

(57) **요약서:** 본 발명에 따른 양극은 1 개의 단일 노듈로 이루어진 단입자 및 30 개 이하의 노듈의 복합체인 유사- 단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함하고, D_{50}은 4.5㎛ 내지 6.7㎛이고, 결정 변형도(strain) 가 320 x 10^{-6} 이하인 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

(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))

명세서

발명의 명칭: 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 출원은 2022년 12월 21일에 출원된 한국특허출원 제10-2022-0181144호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본 발명은 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 음극과 가용 가능한 고용량 저효율 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

[4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[5] 전기화학소자 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발에 대한 관심이 대두되고 있으며, 특히 1990년대 초에 개발된 리튬 이차 전지는 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점에서 각광받고 있다.

[6] 최근 전기 자동차용 배터리 등과 같이 고 에너지 밀도를 갖는 이차전지에 대한 수요가 증가함에 따라 높은 전압에서 구동되는 고전압 이차전지에 대한 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 또한, 더 높은 용량을 구현하기 위해 용량이 우수한 실리콘계 음극 활물질을 적용하고자 하는 연구들이 이루어지고 있다.

[7] 현재까지 개발된 자동차용 리튬 이차전지는 주로 양극 활물질로 리튬 니켈계 산화물을 사용하고 있는데, 리튬 니켈계 산화물을 적용할 경우, 고전압에서 양극 활물질의 구조 붕괴, 전이금속 용출, 가스 발생 등의 문제점이 발생하고 있다. 또한, 실리콘계 음극 활물질 적용 시에 양 전극의 효율 불균형으로 인하여 리튬 이온이 음극 내부에 빠르게 삽입되지 못하여 음극 표면에 석출되는 비가역 반응이 발생하여 전해액과의 부반응이 발생하며, 가스 발생 및 상온 수명 특성이 저하된다는 등의 문제점이 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특정 범위의 D_{50} 및 결정 변형도를 가지는 단입자의 양극 활물질을 포함하여, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 음극과 균형을 이루도록 초기 효율이 낮은 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 일 측면에서, 본 발명은 1개의 단일 노듈로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함하고, D_{50}은 4.5㎛ 내지 6.7㎛이고, 결정 변형도(strain)가 320 x 10^{-6} 이하인 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[12] 상기 양극 활물질은 D_{50}이 5.5㎛ 내지 6.5㎛일 수 있다.

[13] 상기 양극 활물질은 결정 변형도(strain)가 220 x 10^{-6} 내지 320 x 10^{-6}일 수 있다.

[14] 상기 양극 활물질은 양이온 혼합율(cation mixing)이 0.7at% 내지 1.2at%일 수 있다.

[15] 상기 양극 활물질은 평균 결정립 크기가 160nm 이상일 수 있다.

[16] 상기 리튬 니켈계 전이금속 산화물은 전체 전이금속 중 Ni의 몰비가 80몰% 이상일 수 있다.

[17] 상기 리튬 니켈계 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[18] [화학식 1]

[19] $Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$

[20] 상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M^2는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0\leq x\leq 0.50$, $0.80\leq a<1.00$, $0<b<0.20$, $0<c<0.20$, 및 $0\leq d\leq 0.20$일 수 있다.

[21] 상기 양극은 초기 충전 용량이 242mAh/g 이상일 수 있다.

[22] 상기 양극은 초기 효율이 87% 내지 89%일 수 있다.

[23]

[24] 다른 측면에서, 상기 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[25] 상기 음극은 실리콘계 음극 활물질, 탄소계 음극 활물질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[26] 상기 음극은 실리콘계 음극 활물질 및 탄소계 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[27] 상기 리튬 이차전지는 45℃에서 0.5C CCCV 4.25V까지 충전하고, 1.0C CC로 3.0V까지 방전하는 것을 1사이클로 하여 50사이클 동안 충방전한 후의 용량 유지율이 88.8% 이상일 수 있다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 양극 및 리튬 이차전지는, 특정 범위의 D_{50} 및 결정 변형도를 가지는 단입자의 양극 활물질을 포함하여, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 음극과 균형을 이루도록 초기 효율을 낮추고 음극 표면에서의 리튬 석출 현상이 제어되어 개선된 상온 수명 특성을 구현할 수 있다.

[30] 또한, 본 발명에 따른 양극 및 리튬 이차전지는, 율 특성 차이로 인한 리튬 석출 현상이 제어되어 높은 용량 유지율 및 개선된 고온 수명 특성을 구현할 수 있다.

[31]

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 양극 활물질의 결정 변형도에 따른 초기 충전 용량을 나타낸 그래프이다.

[33]

발명의 실시를 위한 형태

[34] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[35] 본 발명에서, "단입자"는 1개의 단일 노듈(nodule)로 이루어진 입자이다. 본 발명에서, "유사-단입자"는 30개 이하의 노듈로 형성된 복합체 입자를 의미한다.

[36] 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. 상기 노듈의 평균 입경은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 측정된 각각의 노듈의 입경들의 산술 평균값으로 측정될 수 있다.

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

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

[39] 본 발명에서 "D_{50}"은 양극 활물질의 부피 누적 입도분포의 50% 기준에서의 입자 크기를 의미한다. 상기 D_{50}은 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 부피 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 부피 누적량의 50%에 해당하는 입자 크기를 구함으로써 측정될 수 있다.

[40] 본 발명에서 "비표면적"은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[41] 본 발명에서 "결정 변형도", "양이온 혼합율", 및 "평균 결정립 크기"는 양극 활물질 분말을 X선 회절 분석하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정할 수 있다. 이때, 상기 X선 회절 분석은, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 함과 동시에 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충진한 다음,

X선 회절 분석기(Bruker D8 Endeavor)를 이용하여 측정(FDS 0.5°, 2θ=15° ~ 90°, Step size=0.02°, total scan time: 20min)하였다. 측정된 데이터에 대하여 각 위치(site)에서의 전위(charge)(전이금속 사이트에서의 금속들은 +3, Li 사이트의 Ni의 +2)와 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 구체적으로는, 결정 변형도, 양이온 혼합율 및 평균 결정립 크기 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에 내장되어 있는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하여 고려되었고, 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.

[42]

[43] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[44]

[45] 양극

[46] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질을 포함한다. 구체적으로, 상기 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함한다.

[47] 양극 활물질에 대해서는 이하 구체적으로 설명한다.

[48] 본 발명에 따른 양극 활물질은 1개의 단일 노듈로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함한다.

[49] 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 니켈계 산화물은 1차 입자가 수십~수백개 응집되어 있는 기존의 2차 입자 형태의 리튬 니켈계 산화물에 비해 입자 강도가 높기 때문에 압연 시의 입자 깨짐이 적다.

[50] 또한, 본 발명에 따른 단입자 또는 유사-단입자 형태의 리튬 니켈계 산화물의 경우, 입자를 구성하는 하부-구성요소(즉, 노듈)들의 개수가 작기 때문에 충방전 시에 1차 입자들의 부피 팽창, 수축에 따른 변화가 적고, 이에 따라 입자 내부의 크랙 발생도 현저하게 감소한다.

[51] 특히, 본 발명의 발명자들은 D_{50}은 4.5㎛ 내지 6.7㎛이고, 결정 변형도(strain)가 320×10^{-6} 이하인 양극 활물질을 적용할 경우, 초기 효율이 87% 내지 89%를 만족하여 실리콘 산화물을 적용한 음극과 구성된 전지에서 리튬 석출 현상이 억제되고, 에너지 밀도가 향상될 수 있다는 것을 발견했다.

[52] 본 발명에 따른 양극 활물질은, D_{50}이 4.5㎛ 내지 6.7㎛, 4.5㎛ 내지 6.5㎛, 또는 4.6㎛ 내지 6.0㎛일 수 있다. D_{50}이 4.5㎛ 미만인 경우에는 상온 수명 특성이 저하되며, 6.7㎛ 초과인 경우에는 양극 활물질에서 리튬 이동도가 떨어져서 저항이 높고, 에너지 밀도가 감소하는 문제점이 있다.

[53] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 결정 변형도(strain)가 320 x 10^{-6} 이하, 바람직하게는 220 x 10^{-6} 내지 320 x 10^{-6}, 더 바람직하게는 230 x 10^{-6} 내지 310 x 10^{-6}일 수 있다. 결정 변형도가 320 x 10^{-6} 초과인 경우에는 양극의 초기 효율이 특정 범위 이하가 되어, 실리콘 산화물을 적용한 음극과의 율 특성 차이가 발생하여 음극 표면에 리튬이 석출되는 리튬 플레이팅 현상이 발생하고, 에너지 밀도가 감소하는 문제점이 있다.

[54] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 양이온 혼합율(cation mixing)이 0.7at% 내지 1.2at%, 바람직하게는 0.7at% 내지 1.1at%일 수 있다. 양이온 혼합율이 0.7at% 미만인 경우에는 높은 구조 완성도로 인해 초기 효율이 지나치게 높아지는 문제점이 발생할 수 있으며, 1.2at% 초과인 경우에는 낮은 구조 완성도로 인해 목표로 하는 초기 효율 이하로 떨어지고, 초기 저항이 증가하는 문제점이 있다.

[55] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 평균 결정립 크기가 160nm 이상, 바람직하게는 160nm 내지 220m, 더 바람직하게는 180nm 내지 220nm일 수 있다. 평균 결정립 크기가 160nm 미만인 경우에는 낮은 구조 완성도로 인해 목표로 하는 초기 효율 이하로 떨어지고, 초기 저항이 증가하는 문제점이 있다.

[56] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 전체 전이금속 중 Ni의 몰비가 80몰% 이상인 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[57] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 하기 화학식 1과 같은 조성을 갖는 리튬 니켈계 산화물을 포함할 수 있다.

[58] [화학식 1]

[59] $Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$

[60] 상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M^2는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0\leq x\leq 0.50$, $0.80\leq a<1.00$, $0<b<0.20$, $0<c<0.20$, 및 $0\leq d\leq 0.20$일 수 있다.

[61] 상기 1+x는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬의 몰비를 나타내는 것으로, $0\leq x\leq 0.50$, $0\leq x\leq 0.30$, 또는 $0\leq x\leq 0.20$일 수 있다.

[62] 상기 a는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0.80\leq a<1.00$, $0.83\leq a<1.00$, 또는 $0.86\leq a<1.00$일 수 있다.

[63] 상기 b는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 코발트의 몰비를 나타내는 것으로, $0<b<0.20$, $0<b<0.17$, 또는 $0<b<0.15$일 수 있다.

[64] 상기 c는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^1의 몰비를 나타내는 것으로, $0<c<0.20$, $0<c<0.17$, 또는 $0<c<0.15$일 수 있다.

[65] 상기 d는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^2 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0\leq d\leq 0.20$, $0\leq d\leq 0.17$, 또는 $0\leq d\leq 0.15$일 수 있다.

[66]

[67] 이후, 양극 활물질의 제조방법의 각 단계를 구체적으로 설명한다.

[68] 먼저, 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합한 후 1차 소성한다.

[69] 이때, 상기 양극 활물질 전구체는 시판되는 니켈코발트망간계 수산화물 등과 같은 전구체를 구입하여 사용하거나, 공침법 등과 같이 당해 기술 분야에 알려진 전구체 제조 방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

[70] 예를 들면, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 M^1의 양이온을 포함하는 전이금속 함유 용액을 제조한 후, 전이 금속 함유 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 수용액을 첨가하여 공침 반응시켜 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[71] 상기 전이금속 함유 용액은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질, M^1 함유 원료 물질을 포함할 수 있고, 상기 M^1 함유 원료 물질은 망간 함유 원료 물질, 및/또는 알루미늄 함유 원료 물질일 수 있다.

[72] 니켈 함유 원료 물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $Ni(OH)_2$, NiO, NiOOH, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $NiC_2O_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[73] 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $Co(OH)_2$, CoOOH, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4$, $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[74] 망간 함유 원료 물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[75] 알루미늄 함유 원료 물질은 예를 들면, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $(HO)_2AlCH_3CO_2$, $HOAl(CH_3CO_2)_2$, $Al(CH_3CO_2)_3$ 알루미늄 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있다.

[76] 전이금속 함유 용액은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 M^1 함유 원료 물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료 물질의 수용액, 코발트 함유 원료 물질의 수용액 및 M^1 함유 원료 물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.

[77] 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl, CH_3COONH_4, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[78] 염기성 화합물은 NaOH, KOH 또는 $Ca(OH)_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[79] 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 8 내지 12가 되는 양으로 첨가될 수 있다.

[80] 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 35℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[81] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-M^1 수산화물의 양극 활물질 전구체 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 M^1 함유 원료 물질의 농도를 조절하여, 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 양극 활물질 전구체 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[82] 한편, 상기와 같이 제조된 양극 활물질 전구체는 D_{50}이 4.3㎛ 내지 8.0㎛, 바람직하게는 5.0㎛ 내지 7.5㎛, 더 바람직하게는 5.5㎛ 내지 7.0㎛일 수 있다. 전구체의 D_{50}이 4.3㎛ 미만인 경우에는 양극 활물질의 D_{50}이 적정 범위보다 작을 가능성이 높아지며, 8.0㎛ 초과인 경우에는 비표면적(BET)이 감소하여 리튬 원료 물질과 혼합할 때 반응성이 감소하여 양극 활물질의 구조 완성도가 낮아질 수 있다

[83] 한편, 상기 양극 활물질 전구체는 비표면적이 1m^2/g 내지 15m^2/g, 바람직하게는 2m^2/g 내지 15m^2/g일 수 있다. 본 발명에서 D_{50} 대비 낮은 비표면적(BET)을 가지는 전구체를 사용하는 것이 양극 활물질의 구조 완성도를 높이는 데에 더욱 유리할 수 있다.

[84] 이후, 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합할 수 있다.

[85] 상기 리튬 원료 물질로는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 원료 물질은 Li_2CO_3, $LiNO_3$, $LiNO_2$, LiOH, LiOH・H_2O, LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, CH_3 COOLi, Li_2O, Li_2SO4, CH_3COOLi, 또는 $Li_3C_6H_5O_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[86] 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질은 1 : 1, 1 : 1.05, 1 : 1.10, 1 : 1.15, 또는 1 : 1.20의 몰비로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 리튬 원료 물질과 양극 활물질 전구체 내의 금속의 혼합비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 층상 결정 구조가 잘 발달되어 용량 특성 및 구조 안정성이 우수한 양극재를 제조할 수 있다.

[87] 이후, 상기 혼합물을 1차 소성할 수 있다. 1차 소성은 공기 또는 산소 분위기 하에서 진행될 수 있다. 상기 1차 소성은 본 발명의 입경 범위를 만족할 수 있도록 양극 활물질의 그레인을 성장시키는 조건으로 수행된다.

[88] 1차 소성은 700℃ 내지 1000℃, 800℃ 내지 900℃ 또는 825℃ 내지 875℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[89] 1차 소성은 1시간 내지 15시간, 바람직하게는 6시간 내지 15시간, 더 바람직하게는 10시간 내지 15시간 동안 수행할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 산소 분위기란, 대기 분위기를 포함하여 소성에 충분한 정도의 산소를 포함하는 분위기를 의미한다. 특히, 산소 분압이 대기 분위기보다 더 높은 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[90] 상기 소성 이후에 원하는 입도 분포를 갖도록 제어하기 위한 분쇄 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 분쇄는 당해 기술 분야에 알려진 일반적인 분쇄, 예를 들면, 볼밀, 제트밀 등을 통해 수행될 수 있다. 상기와 같은 분쇄 공정을 수행할 경우, 양극 활물질의 입경을 보다 적절하게 제어할 수 있다.

[91] 이후, 1차 소성물을 2차 소성할 수 있다. 2차 소성은 500℃ 내지 1000℃, 600℃ 내지 900℃, 또는 700℃ 내지 800℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[92] 2차 소성은 6시간 내지 18시간, 바람직하게는 8시간 내지 16시간, 더 바람직하게는 10시간 내지 14시간 동안 수행할 수 있다.

[93] 한편, M^2 금속을 포함하는 리튬 복합전이금속 산화물을 제조하고자 하는 경우에는 공침 반응 시 또는 소성 단계에서 M^2 금속 함유 원료를 추가로 혼합할 수 있다. 이때, 상기 M^2 금속 함유 원료는 M^2 금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있다.

[94]

[95] 양극 활물질에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[96] 상기 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, 열처리 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㎛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.

[97] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전재, 및 바인더를 포함할 수 있다.

[98] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 90중량% 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[99] 상기 도전재는 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 도전재는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.01중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1중량% 내지 9중량%, 더 바람직하게는 0.1중량% 내지 5중량%으로 포함될 수 있다.

[100] 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), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 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 1중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[101] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전재, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[102] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸셀폭사이드(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, 도전재, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

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

[104] 한편, 본 발명에 따른 양극은, 초기 충전 용량이 242mAh/g 이상, 바람직하게는 242mAh/g 내지 244mAh/g일 수 있다.

[105] 한편, 본 발명에 따른 양극은, 초기 효율이 87% 내지 89%, 바람직하게는 88% 내지 89%일 수 있다. 본 발명에 따른 양극의 초기 효율이 상기 범위를 만족할 때, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 음극과 구성된 전지에서 리튬 석출 현상이 억제되고, 이에 따라 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[106]

[107] **리튬 이차전지**

[108] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[109] 상기 리튬 이차전지는 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.

[110] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[111] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[112] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 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㎛ 내지 500㎛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.

[113] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[114] 상기 음극 활물질층은 상극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.

[115] 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질, 탄소계 음극 활물질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[116] 상기 실리콘계 음극 활물질로는 Si, SiO_x(0<x<2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[117] 상기 탄소계 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료일 수 있다. 또, 탄소질 재료는 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 열처리 탄소가 대표적이다.

[118] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 82중량% 내지 99중량%, 더 바람직하게는 84 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[119] 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을, 상술한 초기 효율이 87% 내지 89%인 양극과 조합하는 경우 음극 표면에서의 리튬 석출 현상이 억제되어 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[120] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1중량% 내지 10중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 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.

[121] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극활물질층 전체 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%, 1중량% 내지 20중량%, 또는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 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.

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

[123] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 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 고융점의 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.

[124] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 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.

[125] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[126] 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 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 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.

[127] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 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, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 4.0M, 바람직하게는 0.5M 내지 3.0M, 더 바람직하게는 1.0M 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.

[128] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명 특성 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-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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 10.0 중량%로 포함될 수 있다.

[129] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지는 높은 충전 용량을 가지므로 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있어, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

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

[131] 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.

[132] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[133]

[134] <u>실시예 및 비교예</u>

[135] **실시예 1**

[136] Ni : Co : Mn의 몰비가 90 : 6 : 4인 D_{50}이 4.3㎛의 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질 LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn) : Li의 몰비가 1: 1이 되도록 혼합한 후, 850℃로 4시간 동안 1차 소성하였다.

[137] 이후 상기 1차 소성물을 790℃로 10시간 동안 2차 소성하여 양극 활물질 분말 $LiNi_{0.90}Co_{0.06}Mn_{0.04}O_2$를 제조하였다.

[138] **실시예 2**

[139] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 6.06㎛이고, 1차 소성을 850℃로 4시간 동안 수행하고, 2차 소성을 790℃로 10시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[140] **실시예 3**

[141] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 5.9㎛이고, 1차 소성을 830℃로 12시간 동안 수행하고, 2차 소성을 780℃로 12시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[142] **실시예 4**

[143] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 5.9㎛이고, 1차 소성을 810℃로 12시간 동안 수행하고, 2차 소성을 750℃로 8시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[144] **실시예 5**

[145] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 5.5㎛이고, 1차 소성을 810℃로 12시간 동안 수행하고, 2차 소성을 750℃로 8시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[146] **실시예 6**

[147] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 6.06㎛이고, 1차 소성을 850℃로 4시간 동안 수행하고, 2차 소성을 820℃로 9.7시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[148] **실시예 7**

[149] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 5.9㎛이고, 1차 소성을 820℃로 7시간 동안 수행하고, 2차 소성을 750℃로 8시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[150]

[151] **비교예 1**

[152] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 3.5㎛이고, 1차 소성을 830℃로 6시간 동안 수행하고, 2차 소성을 780℃로 9시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[153] **비교예 2**

[154] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 9.0㎛이고, 1차 소성을 830℃로 6시간 동안 수행하고, 2차 소성을 780℃로 9시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[155] **비교예 3**

[156] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 9.0㎛이고, 1차 소성을 800℃로 6시간 동안 수행하고, 2차 소성을 780℃로 9시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[157] **비교예 4**

[158] 상기 리튬 니켈계 전이금속 수산화물 전구체의 D_{50}이 6.06㎛이고, 1차 소성을 850℃로 4시간 동안 수행하고, 2차 소성을 790℃로 9.7시간 동안 수행한 점을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[159]

[160] 상술한 실시예 1 ~ 7, 비교예 1 ~ 4의 양극 활물질의 D_{50}, 결정 변형도, 양이온 혼합율, 및 평균 결정립 크기를 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다. 양극 활물질의 결정 변형도에 따른 초기 충전 용량의 그래프를 도 1에 나타내었다.

[161]

[162] D_{50}은 양극 활물질의 부피 누적 입도분포의 50% 기준에서의 입자 크기로 정의될 수 있으며, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 D_{50}의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 D_{50}을 산출할 수 있다.

[163] 결정 변형도, 양이온 혼합율, 및 평균 결정립 크기는 Cu Kα X선에 의한 X선 회절 분석(X-ray Diffration, XRD)하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정할 수 있다. 이때, 상기 X선 회절 분석은, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 함과 동시에 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충진한 다음, X선 회절 분석기(Bruker D8 Endeavor)를 이용하여 측정(FDS 0.5°, 2θ=15° ~ 90°, Step size=0.02°, total scan time: 20min)하였다. 측정된 데이터에 대하여 각 위치(site)에서의 전위(charge)(전이금속 사이트에서의 금속들은 +3, Li 사이트의 Ni의 +2)와 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 구체적으로는, 결정 변형도, 양이온 혼합율 및 평균 결정립 크기 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에 내장되어 있는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하여 고려되었고, 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.

[164] [표1]

	D_{50} (㎛)	결정 변형도 (x 10^{-6})	양이온 혼합율 (at%)	평균 결정립 크기 (nm)
실시예 1	4.67	219	0.7	216
실시예 2	4.69	289	1.1	166
실시예 3	5.61	296	0.5	259
실시예 4	5.64	287	0.3	209
실시예 5	5.10	238	0.7	217
실시예 6	5.18	308	1.2	185
실시예 7	5.61	258	0.7	211
비교예 1	3.96	268	0.7	193
비교예 2	6.89	504	1.1	142
비교예 3	6.80	376	0.9	167
비교예 4	5.01	336	0.7	163

[165] **실험예 1: 초기 충전 용량 및 초기 효율 평가**

[166] 상술한 실시예 1 ~ 7, 비교예 1 ~ 4의 양극 활물질을 사용하여 하기와 같이 제조된 리튬 이차전지 코인 하프 셀에 대해, 25℃에서 CC-CV모드로 0.1C로 4.25V까지 충전하고, 1.0C로 3.0V까지 방전한 후 초기 충전 용량 및 초기 효율을 평가하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[167] 구체적으로 리튬 이차전지 코인 하프 셀은 다음과 같이 제조하였다.

[168] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 4에서 각각 제조한 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVDF 바인더를 97.0 : 1.5 : 1.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 고형분 함량이 11.2중량%인 선분산액을 제조하였다. 이후, 상기 선분산액과 N-메틸피롤리돈(NMP)을 3 : 1의 중량비로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[169] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[170] 상술한 제조예와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 코인 하프 셀을 제조하였다. 상기 전해액은 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC) : 디메틸카보네이트(DMC) : 디에틸카보네이트(DEC) = 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합한 혼합 유기 용매에 1M 농도의 $LiPF_6$을 용해시키고, 5중량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가하여 제조하였다.

[171]

[172] **실험예 2: 고온 수명 특성 평가**

[173] 실험예 1에서 제작한 코인 하프 셀에 대해, 45℃에서 CC-CV모드로 0.5C로 4.25V까지 충전하고, 1.0C로 3.0V까지 방전하는 것을 1사이클로 하여 50사이클의 충방전을 수행한 후 용량 유지율(%)을 측정하여 고온 수명 특성을 평가하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[174] [표2]

	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	고온 용량 유지율 (%)
실시예 1	244.7	88.8	89.53
실시예 2	244.3	88.0	89.64
실시예 3	244.8	88.2	88.30
실시예 4	244.9	88.3	87.71
실시예 5	246.6	88.1	89.74
실시예 6	243.9	88.3	89.86
실시예 7	244.4	88.1	89.90
비교예 1	244.0	90.5	88.68
비교예 2	237.3	85.9	86.92
비교예 3	241.6	86.5	91.13
비교예 4	242.9	89.3	88.77

[175] 상기 [표 2]를 참조하면, 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 4의 양극 활물질을 포함하는 양극의 용량 유지율은 동등하나, 상기 실시예 1 ~ 7의 양극 활물질을 포함하는 양극의 초기 효율은 87% 내지 89%임을 확인할 수 있다.즉, 본 발명에 따른 양극 활물질을 적용할 경우, 특정 범위의 초기 효율을 구현함과 동시에, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 음극과의 율 특성 차이로 인한 리튬 석출 현상이 제어되어 용량 유지율이 높고, 고온 수명 특성이 개선됨을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 1개의 단일 노듈로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 니켈계 전이금속 산화물을 포함하고,

D_{50}은 4.5㎛ 내지 6.7㎛이고, 결정 변형도(strain)가 320 x 10^{-6} 이하인 양극 활물질을 포함하는 양극.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 양극 활물질은 D_{50}이 5.5㎛ 내지 6.5㎛인 양극.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 양극 활물질은 결정 변형도(strain)가 220 x 10^{-6} 내지 320 x 10^{-6}인 양극.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

상기 양극 활물질은 양이온 혼합율(cation mixing)이 0.7at% 내지 1.2at%인 양극.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 양극 활물질은 평균 결정립 크기가 160nm 이상인 양극.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,

상기 리튬 니켈계 전이금속 산화물은 전체 전이금속 중 Ni의 몰비가 80 몰% 이상인 양극.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,

상기 리튬 니켈계 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 양극.

[화학식 1]

$Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$

상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M^2는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0\leq x\leq 0.50$, $0.80\leq a<1.00$, $0<b<0.20$, $0<c<0.20$, 및 $0\leq d\leq 0.20$임.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,

상기 양극은 초기 충전 용량이 242mAh/g 이상인 양극.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 양극은 초기 효율이 87% 내지 89%인 양극.

[청구항 10] 상기 청구항 9의 양극;

음극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,

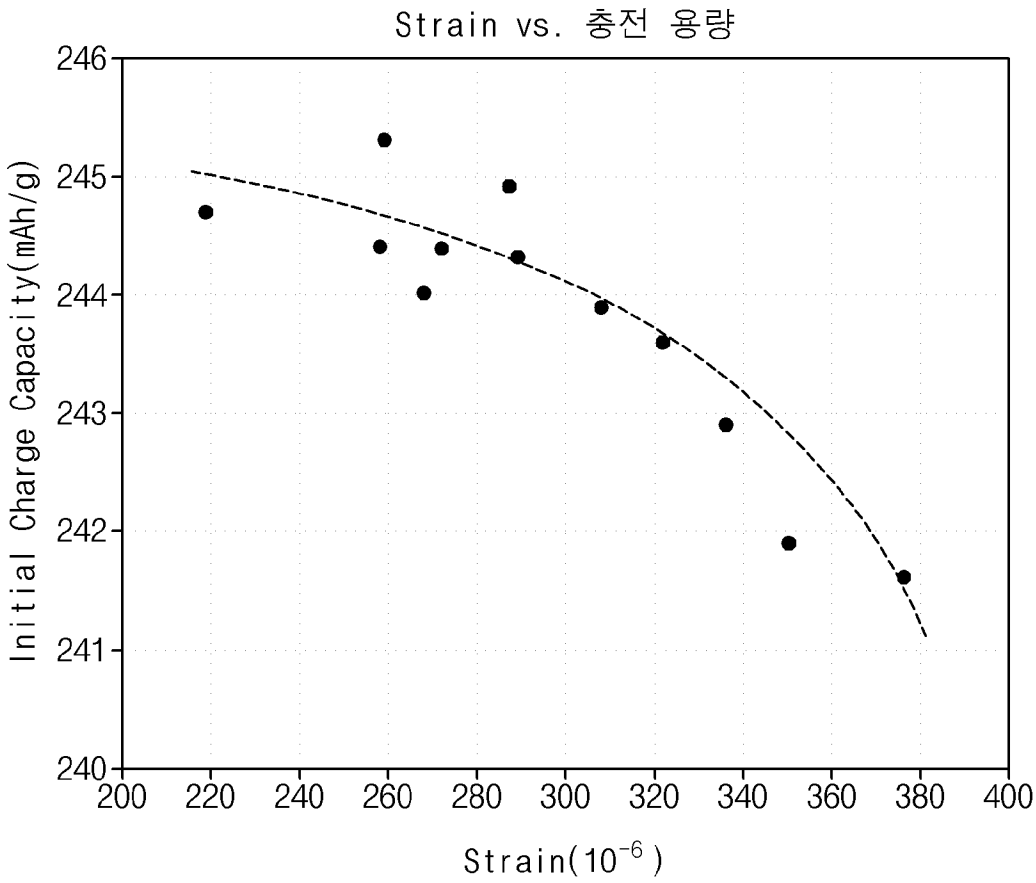
상기 음극은 실리콘계 음극 활물질, 탄소계 음극 활물질, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

[청구항 12] 청구항 10에 있어서,
상기 음극은 실리콘계 음극 활물질 및 탄소계 음극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

[청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 리튬 이차전지는 45℃에서 0.5C CCCV 4.25V까지 충전하고, 1.0C CC로 3.0V까지 방전하는 것을 1사이클로 하여 50사이클 동안 충방전한 후의 용량 유지율이 88.8% 이상인 것인 리튬 이차전지.

WO 2024/136480 PCT/KR2023/021163

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(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)

H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0566(2010.01); H01M 4/50(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(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: 양극 활물질(cathode active material), 단입자(single crystal), 리튬 니켈계 전이금속 산화물(lithium nickel transition metal oxide), 입경(particle diameter), 변형도(strain)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-115621 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 June 2016 (2016-06-23) See claims 1 and 3; and paragraphs [0003], [0022], [0037]-[0038], [0061] and [0077].	1-5,8-13
Y		6-7
Y	KR 10-2436419 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 August 2022 (2022-08-25) See claim 1; and paragraph [0027].	6-7
A	KR 10-2022-0026519 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 04 March 2022 (2022-03-04) See entire document.	1-13
A	KR 10-2020-0114970 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 07 October 2020 (2020-10-07) See entire document.	1-13

☑ 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	Date of mailing of the international search report
01 April 2024	**01 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021163

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0100545 A (LG CHEM, LTD.) 15 July 2022 (2022-07-15) See entire document.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/021163

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2016-115621	A	23 June 2016	JP	6362033	B2	25 July 2018
KR	10-2436419	B1	25 August 2022	CN	106654191	A	10 May 2017
				CN	106654191	B	15 October 2021
				EP	3162765	A1	03 May 2017
				EP	3162765	B1	15 August 2018
				KR	10-2017-0050677	A	11 May 2017
				US	11133501	B2	28 September 2021
				US	2017-0125809	A1	04 May 2017
KR	10-2022-0026519	A	04 March 2022	None			
KR	10-2020-0114970	A	07 October 2020	CA	3056824	A1	28 September 2020
				CA	3056824	C	26 April 2022
				CN	111755673	A	09 October 2020
				EP	3716368	A1	30 September 2020
				EP	3716368	B1	03 November 2021
				JP	2020-161456	A	01 October 2020
				JP	6999598	B2	18 January 2022
				US	11158852	B2	26 October 2021
				US	2020-0313172	A1	01 October 2020
KR	10-2022-0100545	A	15 July 2022	CN	116114087	A	12 May 2023
				EP	4203107	A1	28 June 2023
				JP	2023-543864	A	18 October 2023
				US	2023-0387405	A1	30 November 2023
				WO	2022-149933	A1	14 July 2022

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/021163

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0566(2010.01); H01M 4/50(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(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: 양극 활물질(cathode active material), 단입자(single crystal), 리튬 니켈계 전이금속 산화물(lithium nickel transition metal oxide), 입경(particle diameter), 변형도(strain)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2016-115621 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2016.06.23 청구항 1, 3; 단락 [0003], [0022], [0037]-[0038], [0061], [0077]	1-5,8-13
Y		6-7
Y	KR 10-2436419 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2022.08.25 청구항 1; 단락 [0027]	6-7
A	KR 10-2022-0026519 A (한양대학교 산학협력단) 2022.03.04 문서 전체	1-13
A	KR 10-2020-0114970 A (스미토모 오사카 세멘토 가부시키가이샤) 2020.10.07 문서 전체	1-13
A	KR 10-2022-0100545 A (주식회사 엘지화학) 2022.07.15 문서 전체	1-13

☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년04월01일(01.04.2024)	**2024년04월01일(01.04.2024)**

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**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/021163

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2016-115621 A	2016/06/23	JP 6362033 B2	2018/07/25
KR 10-2436419 B1	2022/08/25	CN 106654191 A	2017/05/10
		CN 106654191 B	2021/10/15
		EP 3162765 A1	2017/05/03
		EP 3162765 B1	2018/08/15
		KR 10-2017-0050677 A	2017/05/11
		US 11133501 B2	2021/09/28
		US 2017-0125809 A1	2017/05/04
KR 10-2022-0026519 A	2022/03/04	없음	
KR 10-2020-0114970 A	2020/10/07	CA 3056824 A1	2020/09/28
		CA 3056824 C	2022/04/26
		CN 111755673 A	2020/10/09
		EP 3716368 A1	2020/09/30
		EP 3716368 B1	2021/11/03
		JP 2020-161456 A	2020/10/01
		JP 6999598 B2	2022/01/18
		US 11158852 B2	2021/10/26
		US 2020-0313172 A1	2020/10/01
KR 10-2022-0100545 A	2022/07/15	CN 116114087 A	2023/05/12
		EP 4203107 A1	2023/06/28
		JP 2023-543864 A	2023/10/18
		US 2023-0387405 A1	2023/11/30
		WO 2022-149933 A1	2022/07/14