

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 8월 11일 (11.08.2022) WIPO | PCT

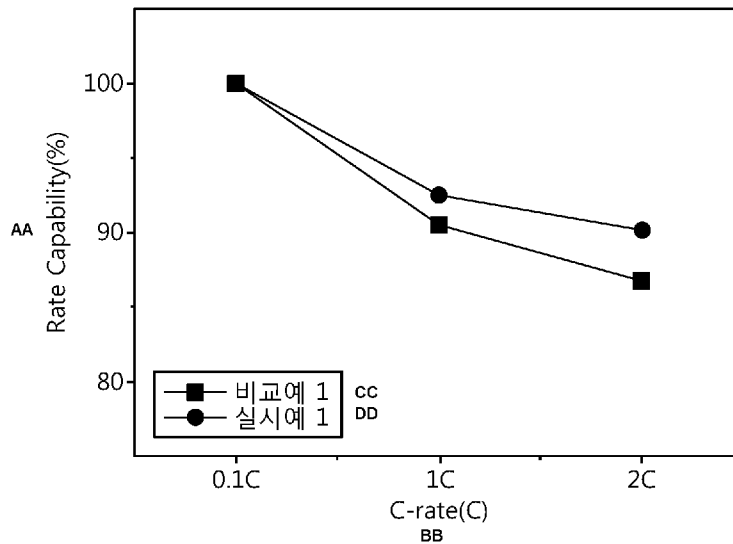


(10) 국제공개번호
WO 2022/169331 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 51/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/001850
- (22) 국제출원일: 2022년 2월 7일 (07.02.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0017095 2021년 2월 5일 (05.02.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 허종욱 (HEO, Jong-Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김지혜 (KIM, Ji-Hye); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 유태구 (YOO, Tae-Gu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang-Mo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정해정 (JUNG, Hae-Jung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 조치호 (JO, Chi-Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



AA ... Rate Capability (%)
BB ... C-rate (C)
CC ... Comparative example 1
DD ... Example 1

(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode active material for a lithium secondary battery, comprising: secondary particles having an average particle diameter (D50) of 1-15 μm and formed by agglomerating at least two primary macroparticles having an average particle diameter (D50) of 0.1-3 μm; and a coating layer formed on the surfaces of the secondary particles and formed of a lithium-metal oxide, wherein the primary macroparticles are represented by $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM1_yM2_wO_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1 is at least one metal of Mn and Al, and M2 is at least one metal element selected from the group consisting of Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, and Mo), and the lithium-metal oxide is a low-temperature phase of Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) having at least one



WO 2022/169331 A1

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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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))

structure of a spinel structure (Fd-3m) and a disordered rock-salt structure (Fm-em).

(57) 요약서: 본 발명은 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm인 거대 1차 입자가 2 개 이상 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm인 2차 입자; 및 상기 2차 입자의 표면에 형성되며, 리튬-금속 산화물로 된 코팅층을 포함하고, 상기 1차 입자는 $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM1_yM2_wO_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고, 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-sal) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온 상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)인, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 개시한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 고함량의 니켈계(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물인 거대 1차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2021년 2월 5일자로 출원된 한국 특허출원번호 제 10-2021-0017095호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차 전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.
- [5] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 니켈계 리튬 전이금속 산화물, 리튬 망간 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 등이 사용되었다. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수한 장점이 있어, 널리 사용되고 있으며, 고전압용 양극 활물질로 적용되고 있다. 그러나, 코발트(Co)의 가격 상승 및 공급 불안정 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에 한계가 있어, 이를 대체할 수 있는 양극 활물질 개발의 필요성이 대두되었다.
- [6] 이에 따라, 니켈코발트망간계 리튬 복합 전이금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)로 대표되는, 코발트(Co)의 일부를 니켈(Ni) 등으로 치환한 니켈계 리튬 전이금속 산화물이 개발되었다.
- [7] 한편, 종래 개발된 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 도 1과 같이, 미세(micro)한 평균 입경(D50)을 갖는 미세 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태로서, 비표면적이 크고, 입자 강도가 낮다. 따라서, 도 1과 같은 미세 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 양극 활물질로 전극을 제조한 후 압연하는 경우, 입자 깨짐이 심해 셀 구동 시 가스 발생량이 많고, 안정성이 떨어지는 문제가 있었다. 특히, 고용량 확보를 위해 니켈(Ni)의 함량을 증가시킨 고함량의 니켈계(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물의 경우 전술한 구조적인 문제로 인하여 화학적 안정성이 더욱

저하되고, 열 안정성 확보도 어렵다.

- [8] 전술한 종래 미세 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 단점을 개선하고자, 평균 입경(D50)이 큰 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질이 제안되었다.
- [9] 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질은 2차 입자의 계면이 최소화되어 열 안정성 및 전기화학 반응시 부반응으로 인한 수명 열화, 가스 발생 등의 문제가 개선된다.
- [10] 한편, 고함량의 니켈계(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질은 표면에 잔류하는 리튬 불순물의 함량을 줄이기 위하여 수세 과정을 거치는 것이 통상적이다. 이러한 수세 과정은 표면의 리튬 부산물을 제거하므로 가스 발생을 줄이는 데에는 유리하나, 양극 활물질 입자의 표면 손상으로 인해 수명 측면에서 불리하다. 특히, 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질은 본질적으로 수명 특성이 열위한 문제가 있는데, 수세 과정을 거치게 되면 수명 특성이 더 열위에 놓이게 되고, 충방전이 진행되면서 저항 또한 증가하게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 일 태양에 따라 해결하고자 하는 과제는, 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지며, 수명 특성이 개선된 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질을 제공하는데 있다.
- [12] 본 발명의 다른 태양에 따라 해결하고자 하는 과제는 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지며, 충방전 진행시 저항 증가율이 저감되는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질을 제공하는데 있다.
- [13] 본 발명의 또 다른 태양에 따라 해결하고자 하는 과제는 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지며, 수명 특성이 개선된 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [14] 본 발명의 또 다른 태양에 따라 해결하고자 하는 과제는 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지며, 충방전 진행시 저항 증가율이 저감되는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [15] 본 발명의 또 다른 태양에 따라 해결하고자 하는 과제는 전술한 특성을 갖는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [16] 본 발명의 일 측면에서는 하기 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [17] 제1 구현예는,
- [18] 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가 2 개 이상 응집되어 형성된

- 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자; 및
- [19] 상기 2차 입자의 표면에 형성되며, 리튬-금속 산화물로 된 코팅층을 포함하고,
- [20] 상기 1차 입자는 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고,
- [21] 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-sal) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)인, 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [22] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [23] 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m)를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [24] 제3 구현예는, 제1 또는 제2 구현예에 있어서,
- [25] 상기 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)이 1 내지 3 μm 이고, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)이 3 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [26] 제4 구현예는, 제1 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [27] 상기 코팅층의 함량은 상기 이차 입자 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [28] 제5 구현예는, 제1 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [29] 상기 거대 1차 입자의 평균 결정 크기(crystallite size)는 130 nm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [30] 제6 구현예는, 제1 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [31] 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 리튬 불순물 함량은 0.7 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [32] 본 발명의 다른 일 측면에서는 하기 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [33] 제7 구현예는,
- [34] (S1) $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가, 2 개 이상 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자를 준비하는 단계; 및
- [35] (S2) 코발트 소스를 상기 2차 입자와 혼합하고 소성하여 상기 2차 입자의 표면에 함유된 리튬 불순물과 코발트 소스의 반응으로 형성된, 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-salt) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나

- 이상의 구조를 갖는 저온 상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)로 된 코팅층을 상기 2차 입자의 표면에 형성하는 단계를 포함하고,
- [36] 상기 (S1) 단계와 (S2) 단계 사이에 수세 공정을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [37] 제8 구현예는, 제7 구현예에 있어서,
- [38] 상기 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)이 1 내지 $3 \mu\text{m}$ 이고, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)이 3 내지 $10 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [39] 제9 구현예는, 제7 또는 제8 구현예에 있어서,
- [40] 상기 코발트 소스는 코발트 산화물 및 코발트 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [41] 제10 구현예는, 제7 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [42] 상기 코발트 소스는 CoO , Co_3O_4 및 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [43] 제11 구현예는, 제7 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [44] 상기 코발트 소스의 혼합량은 상기 리튬 불순물에 함유된 리튬 함량 대비 Li:Co의 당량비가 0.6 내지 1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [45] 제12 구현예는, 제7 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [46] 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 리튬 불순물 함량은 0.7 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [47] 제13 구현예는, 전술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공한다.
- [48] 제14 구현예는, 전술한 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬-코발트 산화물 코팅층으로 인해 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질을 구비한 리튬 이차전지의 수명 특성이 개선된다.
- [50] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 특정 구조의 리튬-코발트 산화물 코팅층으로 인해 거대 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태를 가지는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 양극 활물질을 구비한 리튬 이차전지의 충방전 진행시, 저항 증가율이 저감된다.

도면의 간단한 설명

- [51] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을

하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

- [52] 도 1은 평균 입경(D50) 5 μm 을 가지며, 미세 1차 입자가 응집된 종래 2차 입자를 찍은 SEM 이미지이다.
- [53] 도 2는 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질을 찍은 SEM 이미지이다.
- [54] 도 3은 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자의 Co 분포를 찍은 EPMA 이미지이다.
- [55] 도 4는 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 코팅층의 TEM SAED 패턴이다.
- [56] 도 5는 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질과 비교예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질을 구비한 전지의 수명 특성 결과를 도시한 그래프이다.
- [57] 도 6은 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질과 비교예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질을 구비한 전지의 초기 저항 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [58] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [59]
- [60] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [61] 본 명세서 및 청구범위에 있어서, "다수의 결정립을 포함한다" 함은 특정 범위의 평균 결정 크기를 갖는 둘 이상의 결정 입자가 모여서 이루어지는 결정체를 의미한다. 이때 상기 결정립의 결정 크기는 Cu K α X선(Xra)에 의한 X선 회절 분석(XRD)을 이용하여 정량적으로 분석될 수 있다. 구체적으로는 제조된 입자를 홀더에 넣어 X선을 상기 입자에 조사해 나오는 회절 격자를 분석함으로써, 결정립의 평균 결정 크기를 정량적으로 분석할 수 있다.

[62]

[63] 명세서 및 청구범위에 있어서, D50은 입자크기 분포의 50% 기준에서의 입자크기로 정의될 수 있으며, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)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 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.

[64] 본 발명에 있어서 '1차 입자'란 주사형 전자 현미경을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰하였을 때 외관상 입계가 존재하지 않는 입자를 의미한다.

[65] 본 발명에서 '2차 입자'란 상기 1차 입자가 응집되어 형성된 입자이다.

[66] 본 발명에서, '단입자'란 상기 2차 입자와는 독립적으로 존재하는 것으로, 외관상에 입계가 존재하지 않는 입자로서, 예를 들어, 입자 지름이 0.5 μm 이상의 입자를 의미한다.

[67] 본 발명에 있어서, '입자'라고 기재하는 경우에는 단입자, 2차 입자, 1차 입자 중 어느 하나 또는 모두가 포함되는 의미일 수 있다.

[68]

[69] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[70] 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가 2 개 이상이 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자; 및

[71] 상기 2차 입자의 표면에 형성되며, 리튬-금속 산화물로 된 코팅층을 포함하고,

[72] 상기 1차 입자는 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고,

[73] 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-sal) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)인, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[74]

[75] 거대 1차 입자

[76]

[77] 일반적으로 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 2차 입자이다. 이러한 2차 입자는 1차 입자가 응집된 형태일 수 있다.

[78] 구체적으로, 공침법에 의해 제조된 밀도가 높은(dense) 니켈계 전이금속 수산화물 2차 입자를 전구체로 하며, 이 전구체를 리튬 전구체와 혼합하여 960 °C 미만의 온도에서 소성하면, 미세 1차 입자가 응집된 니켈계 리튬 전이금속

산화물 2차 입자가 수득될 수 있다. 이와 같은 기존의 2차 입자를 도 1에 나타내었다. 그러나, 이러한 기존의 2차 입자를 포함하는 양극 활물질을 집전체 상에 도포한 후 압연하는 경우 입자 자체가 깨지게 되어 비표면적이 넓어지게 된다. 비표면적이 넓어지면 표면의 rock salt가 형성되어 저항이 떨어지는 문제가 있다.

- [79] 이러한 문제를 해결하고자 종래, 단입자로 된 양극 활물질이 추가적으로 개발되었다. 구체적으로, 전술한 뽁뽁한(dense) 니켈계 리튬 전이금속 수산화물 2차 입자를 전구체로 하는 기존 방법과는 달리, 기존 전구체 대비 다공성의(Porous) 전구체를 사용함으로써 동일 니켈 함량 대비 낮은 소성 온도로 합성 가능하며, 더 이상 2차 입자의 형태를 갖지 않고, 단입자화된 니켈계 리튬 전이금속 산화물이 수득될 수 있다. 그러나, 이러한 단입자를 포함하는 양극 활물질을 집전체 상에 도포한 후 압연하는 경우, 단입자 자체가 깨지지 않는으나, 다른 활물질이 깨지는 등의 문제가 있었다.
- [80] 본 발명의 일 측면은 이러한 문제를 해결하기 위한 것이다.
- [81] 기존과 동일한 밀도가 높은 전구체로 소성온도만 높여 소성하는 경우, 1차 입자 평균 직경(D50)과 동시에 2차 입자의 평균 입경(D50)도 필연적으로 커지게 되었다.
- [82] 반면, 본 발명의 일 측면에 따른 2차 입자는, 기존의 단입자 수득방법과 다음과 같은 점에서 차이가 있다.
- [83] 기존의 단입자는 전술한 바와 같이, 기존의 2차 입자용 전구체를 그대로 사용하여 1차 소성 온도만 높여 단입자를 형성하였다. 반면, 본 발명의 일 측면에 따른 2차 입자는, 기공도가 높은 전구체를 별도로 사용하는 것이다. 이에 따라, 소성 온도를 높이 올리지 않아도 입경 크기가 큰 1차 거대 입자가 성장될 수 있으며, 반면 2차 입자는 기존에 비해 상대적으로 덜 성장할 수 있다.
- [84] 이에 따라, 본 발명의 일 측면에 따른 2차 입자는, 기존과 동일 또는 유사한 평균 입경(D50)을 가지면서도 1차 입자의 평균 직경(D50)이 큰 형태를 나타낸다. 즉, 기존에 양극 활물질이 갖는 일반적인 형태 즉 평균 입경이 작은 1차 입자들이 모여서 2차 입자를 형성하는 형태와 다르게, 1차 입자의 크기를 키운 거대 1차 입자를 소정 개수 이내로 응집한 2차 입자 형태를 제공한다.
- [85] 거대 1차 입자는 종래 2차 입자를 구성하는 미세(micro) 1차 입자와 비교할 때, 1차 입자의 평균 입경과 평균 결정 크기가 동시에 성장한 것이다.
- [86] 크랙(crack) 관점에서 보자면 기존의 단입자와 같이 외관상 입계가 존재하지 않으면서도 평균 입경이 큰 것이 유리하다. 과소성 등에 의해 1차 입자의 평균 입경(D50)만을 늘리는 경우에는 1차 입자의 표면에 rock salt가 형성되고 최초(initial)저항이 높아지는 문제가 있다. 1차 입자의 결정 크기도 함께 성장시키면 저항이 낮아지게 된다.
- [87] 이에 따라, 본 발명에서의 거대 1차 입자는, 평균 입경뿐만 아니라 평균 결정 크기도 크며, 외관상의 입계가 존재하지 않는 입자이다.

- [88] 이와 같이, 1차 입자의 평균 입경과 평균 결정 크기가 동시에 성장하는 경우, 고온에서의 소성으로 인해 표면에 rock salt가 생겨 저항 증가가 큰 기존의 단입자에 비해, 저항이 낮아지며 장수명 측면에서도 유리하다.
- [89] 이와 같이, 기존의 단입자에 비해, 본 발명의 일 측면에서 사용된 "거대 1차 입자의 응집체로 구성된 2차 입자"의 경우, 1차 입자 자체의 크기 증가 및 rock salt의 형성이 감소되어 저항이 낮아진다는 측면에서 유리하다.
- [90] 이 때, 거대 1차 입자의 평균 결정 크기(crystal size)는 Cu K α X선(X-ray)에 의한 X선 회절 분석(XRD)을 이용하여 정량적으로 분석될 수 있다. 구체적으로는 제조된 입자를 홀더에 넣어 X선을 상기 입자에 조사해 나오는 회절 격자를 분석함으로써, 1차 거대 입자의 평균 결정 크기를 정량적으로 분석할 수 있다.
- [91] 또한, 상기 1차 거대 입자의 평균 결정 크기는 130 nm 이상, 더욱 구체적으로는 200 nm 이상, 더욱 더 구체적으로는 250 nm 이상, 더욱 더 구체적으로는 300 nm 이상일 수 있다.
- [92] 구체적으로, 본 발명의 일 측면에 따른 2차 입자는 도 2와 같이, 2 개 이상의 거대(macro) 1차 입자의 응집체를 의미하는 것이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 2차 입자를 구성하는 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)은 0.1 내지 3 μm 이다. 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)이 0.1 μm 미만이면 저항 증가율의 증가할 수 있고, 3 μm 을 초과하면 초기 저항의 증가 및 수명 특성이 저하할 수 있다. 구체적으로는 상기 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)은 0.5 내지 3 μm 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 0.7 내지 3 μm 일 수 있다.
- [93] 거대 1차 입자는 고함량의 니켈계 리튬 전이금속 산화물로서, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시된다. 상기 식에서, a, x, y 및 w는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 내 각 원소의 몰비를 나타낸다.
- [94] 이 때, 상기 1차 입자의 결정 격자 내 도핑된 금속 M2는 원소 M2의 위치 선호도에 따라 입자의 일부 표면에만 위치할 수도 있고, 입자 표면에서부터 입자 중심 방향으로 감소하는 농도구배를 가지며 위치할 수 있으며, 또는 입자 전체에 걸쳐 균일하게 존재할 수도 있다.

[95]

[96] **2차 입자**

[97]

- [98] 2차 입자는 상기 거대 1차 입자가 2 개 이상 응집되어 형성된 입자로서, 2차 입자의 평균 입경(D50)은 1 내지 15 μm 이다. 보다 구체적으로 2차 입자는 2 내지 30 개 정도의 거대 1차 입자의 응집체일 수 있다. 2차 입자의 평균 입경(D50)이 1 μm 미만이면 수명 특성이 저하될 수 있고, 15 μm 을 초과하면 초기 저항이 증가하고 수명 특성이 저하할 수 있다. 구체적으로는 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 3 내지 10 μm 일 수 있다. 보다 구체적으로, 3 μm 이상 또는 3.5 μm

이상일 수 있고, 10 μm 이하, 8 μm 이하, 7 μm 이하. 또는 5 μm 이하일 수 있다.

[99]

[100] 코팅층

[101]

[102] 상기 2차 입자의 표면에는 리튬-금속 산화물로 된 코팅층이 형성된다. 여기서 코팅층은 상기 2차 입자의 표면의 일부 또는 전부에 형성될 수 있으며, 1차 입자들 사이의 간극에도 위치할 수 있으므로, 본 발명에서 코팅층은 이러한 성상을 모두 포함하는 의미로 해석되어야 한다.

[103] 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 압염(disordered rock-sal) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)이다.

[104] 이러한 구조의 리튬코발트산화물은 후술하는 바와 같이 코발트 소스가 상기 2차 입자의 표면에 잔류하는 리튬 불순물과 반응하여 형성된다. 이에 따라, 2차 입자를 수세공정을 통해 처리하지 않아도 그 표면에 잔류한 리튬 불순물이 리튬-금속 산화물로 변화됨으로서 리튬 불순물의 함량이 예를 들어 0.7 중량% 이하, 더욱 구체적으로는 0.5 중량% 이하로 저감되어 수명 특성이 저하되는 현상이 개선된다. 상기 코팅층의 함량은 상기 1차 입자 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부일 수 있고, 더욱 구체적으로는 0.5 내지 2 중량부일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[105]

[106] 양극 활물질 제조방법

[107]

[108] 본 발명의 일 측면에 따른 양극 활물질은 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[109]

[110] 먼저, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가, 2 개 이상 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자를 준비한다(S1 단계).

[111] 이러한 S1 단계는, 기본적으로는 (S11) 탭 밀도가 2.0g/cc 이하인 니켈계 전이금속 산화물 전구체와 리튬 전구체를 혼합하고, 1차 소성하는 단계; 및 (S12) 상기 1차 소성물을 2차 소성하는 단계;를 포함하며,

[112] 상기 1차 소성 및 2차 소성을 통해, 2개 이상의 거대(macro) 1차 입자의 응집체를 포함하는 적어도 하나의 2차 입자를 제조한다.

[113] 상기 2차 입자의 제조방법을 단계별로 추가 설명한다.

[114] 먼저, 니켈(Ni), 코발트(Co), M1 및 M2을 포함하는 양극 활물질 전구체를 마련한다.

- [115] 이 때, 양극 활물질 제조를 위한 전구체는 시판되는 양극 활물질 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에서 잘 알려진 양극 활물질 전구체의 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [116] 예를 들면, 상기 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이 금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.
- [117] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [118] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [119] 상기 M1 함유 원료물질은 M1이 Mn일 때를 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 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 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. M2 함유 원료물질도 유사한 형태를 가질 수 있다.
- [120] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 M1과 M2 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 M1과 M2 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [121] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 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.
- [122] 상기 염기성 화합물은 NaOH , KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 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.
- [123] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속

- 용액의 pH가 9 내지 11이 되는 양으로 첨가될 수 있다.
- [124] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40 °C 내지 70 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [125] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질의 농도를 조절하여, 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다. 상기 전구체는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자일 수 있다.
- [126] 이후, 전술한 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하고 1차 소성한다.
- [127] 상기 리튬 원료물질로는 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 원료물질은 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [128] 상기 1차 소성은 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우, 700 내지 1,000 °C로 소성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 780 내지 980 °C, 더욱 바람직하게는 780 내지 900 °C로 소성할 수 있다. 상기 1차 소성은 공기 또는 산소 분위기 하에서 진행할 수 있으며, 10 내지 35시간 동안 수행할 수 있다.
- [129] 다음으로, 상기 1차 소성 후 추가적인 2차 소성을 수행할 수 있다.
- [130] 상기 2차 소성은 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우, 650 내지 800 °C로 소성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 700 내지 800 °C, 더욱 바람직하게는 700 내지 750 °C로 소성할 수 있다. 상기 2차 소성은 공기 또는 산소 분위기 하에서 진행할 수 있으며, 2차 소성 진행 시 코발트 옥사이드, 혹은 코발트 하이드록사이드를 0-20,000ppm를 추가하여 수행할 수 있다.
- [131] 한편, 상기 (S11) 단계와 상기 (S12) 단계 사이에 별도의 수세 과정을 포함하지 않을 수 있다.
- [132] 이와 같은 공정을 거쳐, 소정 평균 입경을 갖는 거대 1차 입자가 응집된 소정 평균 입경의 2차 입자로 된 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [133] 이어서, 코발트 소스를 상기 2차 입자와 혼합하고 소성하여 상기 2차 입자의 표면에 함유된 리튬 불순물과 코발트 소스의 반응으로 형성된, 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-salt) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온 상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)로 된 코팅층을 상기 2차 입자의 표면에 형성한다(S2 단계).
- [134] 여기서, S2 단계에 이용되는 2차 입자는 수세공정을 포함하지 않는 것을

- 이용한다. 즉, 상기 (S1) 단계와 (S2) 단계 사이에 수세 공정을 포함하지 않는다.
- [135] 2차 입자와 혼합되는 코발트 소스로는 코발트 산화물 및 코발트 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 더욱 구체적으로는 상기 코발트 소스는 CoO , Co_3O_4 및 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이러한 코발트 소스를 예를 들어 2차 입자의 표면에 잔류된 리튬 불순물의 당량비 ($\text{Li}:\text{Co} = 0.6\sim 1$)에 부합되는 양으로 혼합하고, 350 내지 500 °C의 온도에서 5 ~ 40 시간 소성하면, 2차 입자의 표면에 잔류된 리튬 불순물과 리튬 소스의 리튬이 반응하여 전술한 특정 구조의 리튬코발트산화물로 된 코팅층이 2차 입자의 표면에 형성된다.
- [136] 전술한 방법으로 형성된 리튬 이차전지용 양극 활물질의 리튬 불순물 함량은 0.7 중량% 이하일 수 있다.
- [137]
- [138] 양극 및 리튬 이차 전지
- [139]
- [140] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.
- [141]
- [142] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [143] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 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. 또한, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 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.
- [144] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [145] 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 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 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로

포함될 수 있다.

[146] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 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 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[147] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[148] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 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 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[149] 또, 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.

[150]

[151] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[152] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

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

- [154] 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 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [155] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [156] 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, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 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.
- [157] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [158] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 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 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 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [159] 또, 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.
- [160] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [161] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 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 C2 내지 C20의 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 설폴란(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. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [162] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 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.

- [163] 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, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(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.
- [164] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [165] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [166] 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.
- [167] 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.
- [168]
- [169] **실시예 1.**
- [170] **2차 입자의 제조**
- [171] 탭 밀도가 1.6 g/cc인 니켈-코발트-망간 함유 수산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$) 양극 활물질 전구체 및 리튬 원료물질 LiOH을 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.1이 되도록 헨셀 믹서(700L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mmx330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, 산소(O_2) 분위기 하 880 °C에서 10시간 동안 소성하여 소성물을 형성하였다.
- [172] 이후, 상기 소성물을 제트밀(Jet mill)을 이용하여, 피딩(feeding) 80psi, 그리딩(griding) 60psi로 분쇄하여 2차 입자를 제조하였다.
- [173]

[174] **코팅층의 형성**

[175] 상기 2차 입자(코팅전 표면 잔류 리튬량은 약 1.2 중량%임)를 330mmx330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, Co(OH)₂ 를 잔류 리튬과의 당량비 (1:1)에 맞춰 투입한 후, 산소(O₂) 분위기 하에서 400 °C에서 20시간 동안 소성하여 2차 입자에 코팅층을 형성하여 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[176]

[177] **비교예 1**

[178] 코팅층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 2차 입자로 된 양극 활물질을 제조하였다.

[179]

[180] 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지용 양극 활물질의 성상은 다음과 같다.

[181] [표1]

	샘플	단위	실시예 1	비교예 1
2차 입자	평균 입경 (D50)	μm	3.8	3.8
	1차 입자 평균 입경 (D50)	μm	0.8	0.8
	1차 입자의 평균 결정 크기	nm	250	250
	리튬 불순물 잔류량	중량 %	0.3	1.2
코팅층	함량(2차 입자 100 중량부 기준)	중량 부	1	0
리튬 이차전지용 양극 활물질	리튬 불순물 잔류량	중량 %	0.3	1.2

[182]

[183] **[실험예 1: 양극 활물질의 관찰]**

[184] 도 1은 평균 입경(D50) 5 μm을 가지며, 미세 1차 입자가 응집된 종래 2차 입자를 찍은 SEM 이미지이다.

[185] 상기 실시예 1의 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진을 도 2에 나타내었다.

[186] **[실험예 2: 평균 입경]**

[187] D50은 입자크기 분포의 50% 기준에서의 입자크기로 정의될 수 있으며, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정하였다.

[188] **[실험예 3: 1차 입자의 결정 크기]**

[189] LynxEye XE-T potision sensitive detector가 장착된 Bruker Endeavor (Cu Kα, λ=1.54 Å)를 이용, FDS 0.5°, 2-theta 15°에서 90° 영역에 대한 step size 0.02°로

전체 스캔 시간(total scan time)이 20분이 되도록 시료를 측정하였다.

[190] 측정된 데이터에 대해 각 위치(site)에서 전위(charge) (transition metal site에서의 metal들은 +3, Li site의 Ni은 +2)와 cation mixing을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 결정 크기(crystallite size 분석시 instrumental broadening 은 Bruker TOPAS program에 implement 되어 있는 Fundamental Parameter Approach (FPA)를 이용하여 고려되었고, 피팅시 측정 범위의 전체 피크가 사용되었다. 피트 형태(peak shape)은 TOPAS에서 사용 가능한 피크 타입 중 FP(First Principle)로 Lorentzian contribution만 사용되어 피팅하였고, 이 때 strain은 고려하지 않았다. 결정 크기 결과를 상기 표 1에 나타내었다.

[191] **[실험예 4: 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자의 C 분포 및 코팅층의 TEM SAED 패턴]**

[192] 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자의 Co 분포를 찍은 EPMA 이미지를 도 3에 나타냈다.

[193] 실시예 1에 따라 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 코팅층의 TEM SAED 패턴을 도 4에 나타냈다.

[194] **[실험예 5. 수명 특성]**

[195] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 하기와 같이 제조된 리튬 이차전지 하프 셀에 대해, 45 °C에서 CC-CV모드로 1C로 4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.5 C의 정전류로 2.5V까지 방전하여 50회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율을 측정하여 수명 특성을 평가하였다.

[196] 구체적으로 리튬 이차 전지 하프 셀은 다음과 같이 제조하였다.

[197] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 100 °C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[198] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[199] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은

에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[200] **[실험예 6. SOC 10~90에서의 저항 특성]**

[201] 0.2C/0.2C 1회 충방전 후 0.2C 로 각 SOC state를 설정한 후, 2.5C로 전류를 10초 동안 인가하고, 2.5C로 전류를 인가함에 대한 전압 변화를 통해 저항을 측정하였다.

청구범위

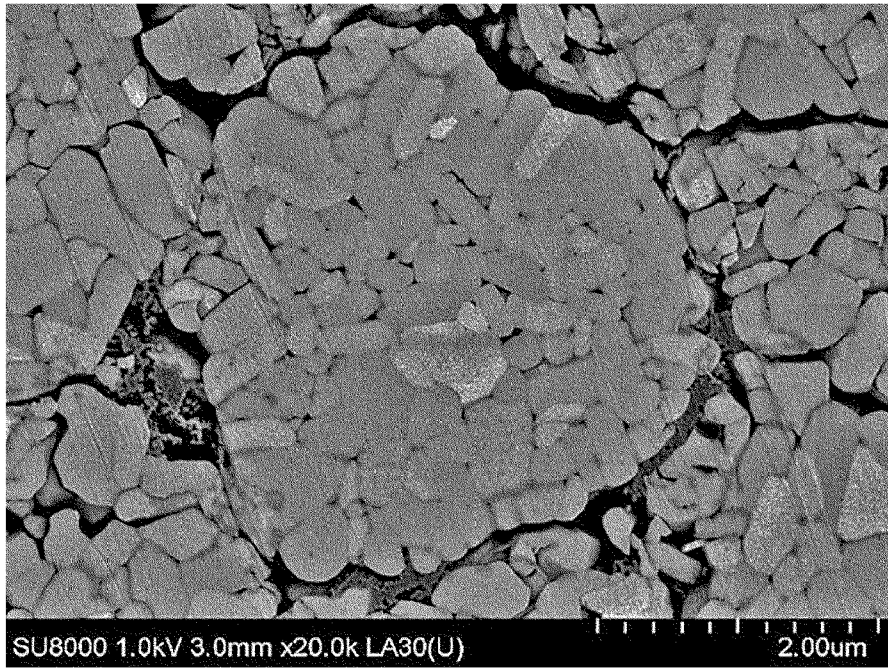
- [청구항 1] 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가 2 개 이상 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자; 및
 상기 2차 입자의 표면에 형성되며, 리튬-금속 산화물로 된 코팅층을 포함하고,
 상기 1차 입자는 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고,
 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 압염(disordered rock-sal) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온 상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 리튬-금속 산화물은 스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m)를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)이 1 내지 3 μm 이고, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)이 3 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 코팅층의 함량은 상기 이차 입자 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 거대 1차 입자의 평균 결정 크기(crystallite size)는 130 nm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 리튬 불순물 함량은 0.7 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] (S1) $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_w\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 0.2$, M1은 Mn 또는 Al 중 적어도 1종 이상의 금속이고, M2은 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소임)로 표시되고 평균 입경(D50)이 0.1 내지 3 μm 인 거대 1차 입자가, 2 개 이상 응집되어 형성된 평균 입경(D50)이 1 내지 15 μm 인 2차 입자를 준비하는 단계; 및
 (S2) 코발트 소스를 상기 2차 입자와 혼합하고 소성하여 상기 2차 입자의 표면에 함유된 리튬 불순물과 코발트 소스의 반응으로 형성된,

스피넬(spinel) 구조 (Fd-3m) 또는 무질서한 암염(disordered rock-salt) 구조 (Fm-em) 중 어느 하나 이상의 구조를 갖는 저온 상(Low-temperature phase)의 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)로 된 코팅층을 상기 2차 입자의 표면에 형성하는 단계를 포함하고,

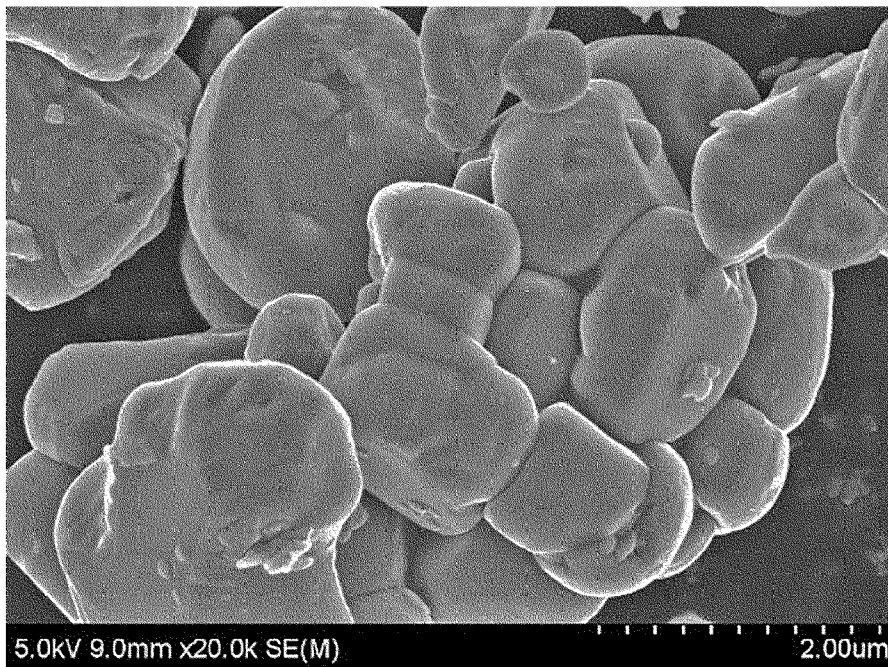
상기 (S1) 단계와 (S2) 단계 사이에 수세 공정을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 거대 1차 입자의 평균 입경(D50)이 1 내지 3 μm 이고, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)이 3 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 코발트 소스는 코발트 산화물 및 코발트 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 코발트 소스는 CoO , Co_3O_4 및 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 코발트 소스의 혼합량은 상기 리튬 불순물에 함유된 리튬 함량 대비 Li:Co의 당량비가 0.6 내지 1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 리튬 불순물 함량은 0.7 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 14] 제13항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.

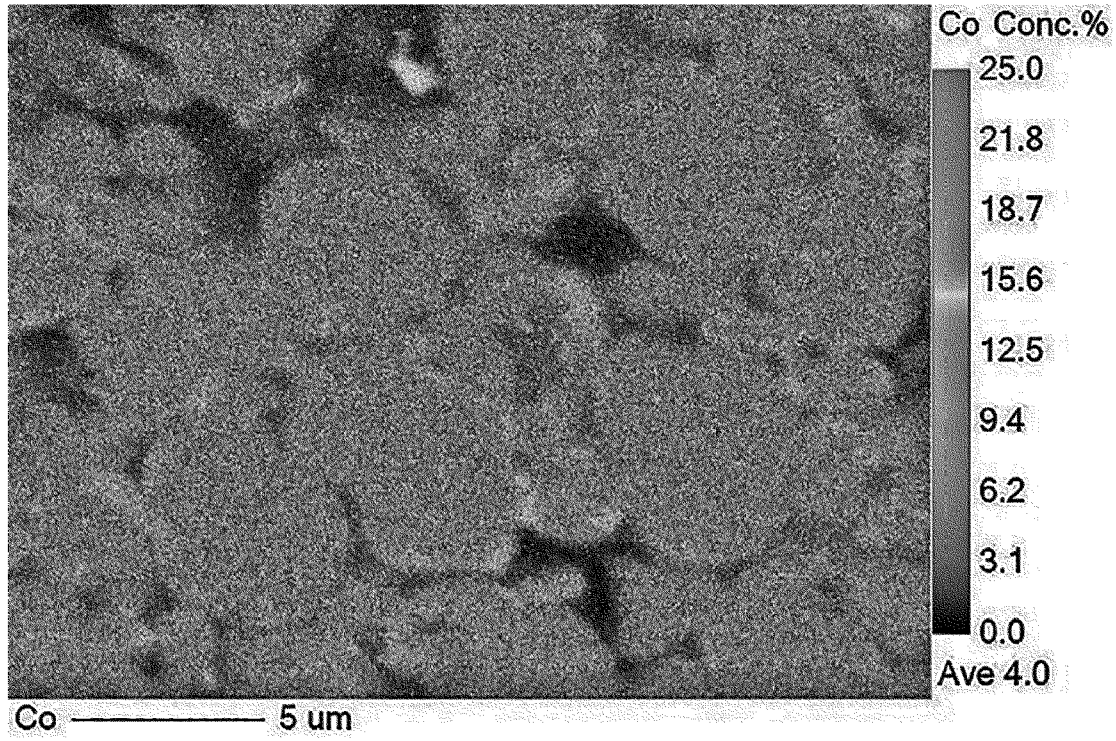
[도1]



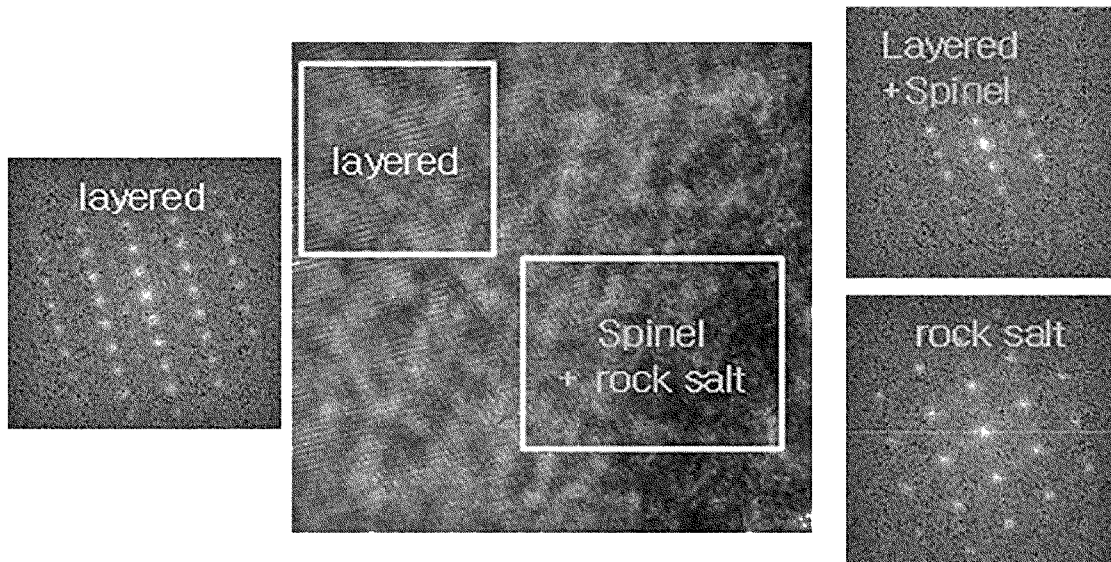
[도2]



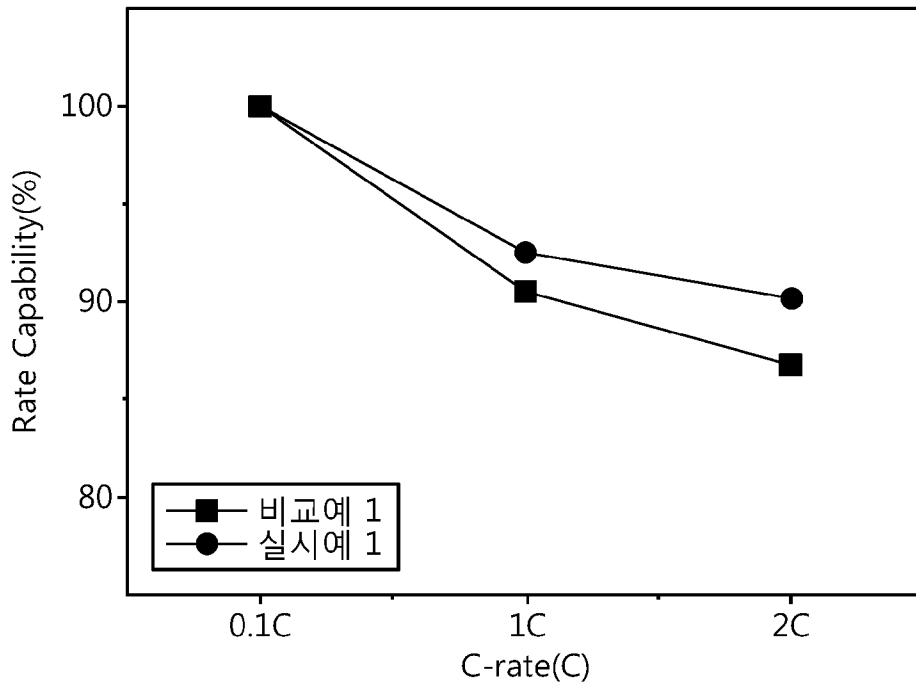
[도3]



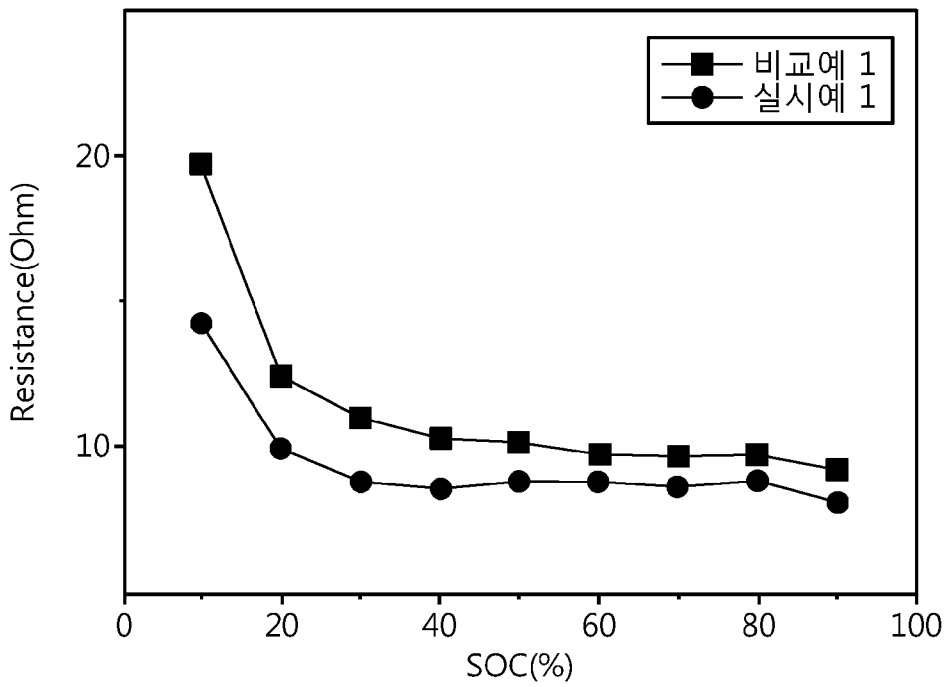
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/001850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)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); 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: 1차 거대 입자(primary macro particle), 2차 입자(secondary particle), 평균 입경 (average diameter), 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 코팅층(coating layer), 잔류 리튬(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	KR 10-2019-0024680 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 08 March 2019 (2019-03-08) See paragraphs [0011], [0023], [0084], [0085], [0096], [0128], [0131], [0132], [0136]-[0140], [0175] and [0186].	1-4,6-8,11-14
Y		5,9,10
Y	KR 10-2019-0059249 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) See claim 1; and paragraphs [0029] and [0042].	5
Y	KR 10-2020-0046749 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 07 May 2020 (2020-05-07) See claim 1; and paragraph [0141].	9,10
X	KR 10-1785262 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 October 2017 (2017-10-16) See claims 1, 8, 13 and 14; and paragraphs [0098]-[0099].	1-3,13,14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 May 2022		Date of mailing of the international search report 18 May 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/001850

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1810574 B1 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 19 December 2017 (2017-12-19) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/001850

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0024680 A	08 March 2019	CN 109428074 A	05 March 2019
		JP 2019-046795 A	22 March 2019
		US 1081693 B2	03 August 2021
		US 2019-0067689 A1	28 February 2019
KR 10-2019-0059249 A	30 May 2019	CN 110431695 A	08 November 2019
		EP 3595060 A1	15 January 2020
		EP 3595060 B1	24 February 2021
		JP 2020-515010 A	21 May 2020
		PL 3595060 T3	14 June 2021
		US 2020-0161650 A1	21 May 2020
		WO 2019-103488 A1	31 May 2019
		WO 2019-103488 A8	31 May 2019
KR 10-2020-0046749 A	07 May 2020	CN 111106328 A	05 May 2020
		EP 3644414 A1	29 April 2020
		JP 2020-068210 A	30 April 2020
		US 1183681 B2	23 November 2021
		US 2020-0136126 A1	30 April 2020
KR 10-1785262 B1	16 October 2017	CN 104282903 A	14 January 2015
		CN 104282903 B	20 November 2018
		EP 2824735 A2	14 January 2015
		EP 2824735 A3	27 May 2015
		EP 2824735 B1	26 December 2018
		JP 2015-018803 A	29 January 2015
		JP 6508806 B2	08 May 2019
		KR 10-2015-0006283 A	16 January 2015
		US 2015-0010819 A1	08 January 2015
		US 9184443 B2	10 November 2015
KR 10-1810574 B1	19 December 2017	KR 10-2016-0123164 A	25 October 2016

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 10/052(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)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); 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: 1차 거대 입자(primary macro particle), 2차 입자(secondary particle), 평균 입경(average diameter), 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 코팅층(coating layer), 잔류 리튬(residual lithium)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0024680 A (삼성전자주식회사 등) 2019.03.08 단락 [0011], [0023], [0084], [0085], [0096], [0128], [0131], [0132], [0136]-[0140], [0175], [0186]	1-4,6-8,11-14
Y		5,9,10
Y	KR 10-2019-0059249 A (주식회사 엔지화학) 2019.05.30 청구항 1; 단락 [0029], [0042]	5
Y	KR 10-2020-0046749 A (삼성전자주식회사 등) 2020.05.07 청구항 1; 단락 [0141]	9,10
X	KR 10-1785262 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2017.10.16 청구항 1, 8, 13, 14; 단락 [0098]-[0099]	1-3,13,14
A	KR 10-1810574 B1 (울산과학기술원) 2017.12.19 전문	1-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 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	국제조사보고서 발송일	
2022년05월17일(17.05.2022)	2022년05월18일(18.05.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0024680 A	2019/03/08	CN 109428074 A	2019/03/05
		JP 2019-046795 A	2019/03/22
		US 1081693 B2	2021/08/03
		US 2019-0067689 A1	2019/02/28
KR 10-2019-0059249 A	2019/05/30	CN 110431695 A	2019/11/08
		EP 3595060 A1	2020/01/15
		EP 3595060 B1	2021/02/24
		JP 2020-515010 A	2020/05/21
		PL 3595060 T3	2021/06/14
		US 2020-0161650 A1	2020/05/21
		WO 2019-103488 A1	2019/05/31
		WO 2019-103488 A8	2019/05/31
KR 10-2020-0046749 A	2020/05/07	CN 111106328 A	2020/05/05
		EP 3644414 A1	2020/04/29
		JP 2020-068210 A	2020/04/30
		US 1183681 B2	2021/11/23
		US 2020-0136126 A1	2020/04/30
KR 10-1785262 B1	2017/10/16	CN 104282903 A	2015/01/14
		CN 104282903 B	2018/11/20
		EP 2824735 A2	2015/01/14
		EP 2824735 A3	2015/05/27
		EP 2824735 B1	2018/12/26
		JP 2015-018803 A	2015/01/29
		JP 6508806 B2	2019/05/08
		KR 10-2015-0006283 A	2015/01/16
		US 2015-0010819 A1	2015/01/08
		US 9184443 B2	2015/11/10
KR 10-1810574 B1	2017/12/19	KR 10-2016-0123164 A	2016/10/25