

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 7월 22일 (22.07.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/145647 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/000406

(22) 국제출원일:

2021년 1월 12일 (12.01.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0004990 2020년 1월 14일 (14.01.2020) KR

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

(72) 발명자: 채슬기 (CHAE, Seul Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이대진 (LEE, Dae Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김동휘 (KIM, Dong Hwi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황진태 (HWANG, Jin Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김형일 (KIM, Hyeong Il); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이동훈 (LEE, Dong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 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, 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.

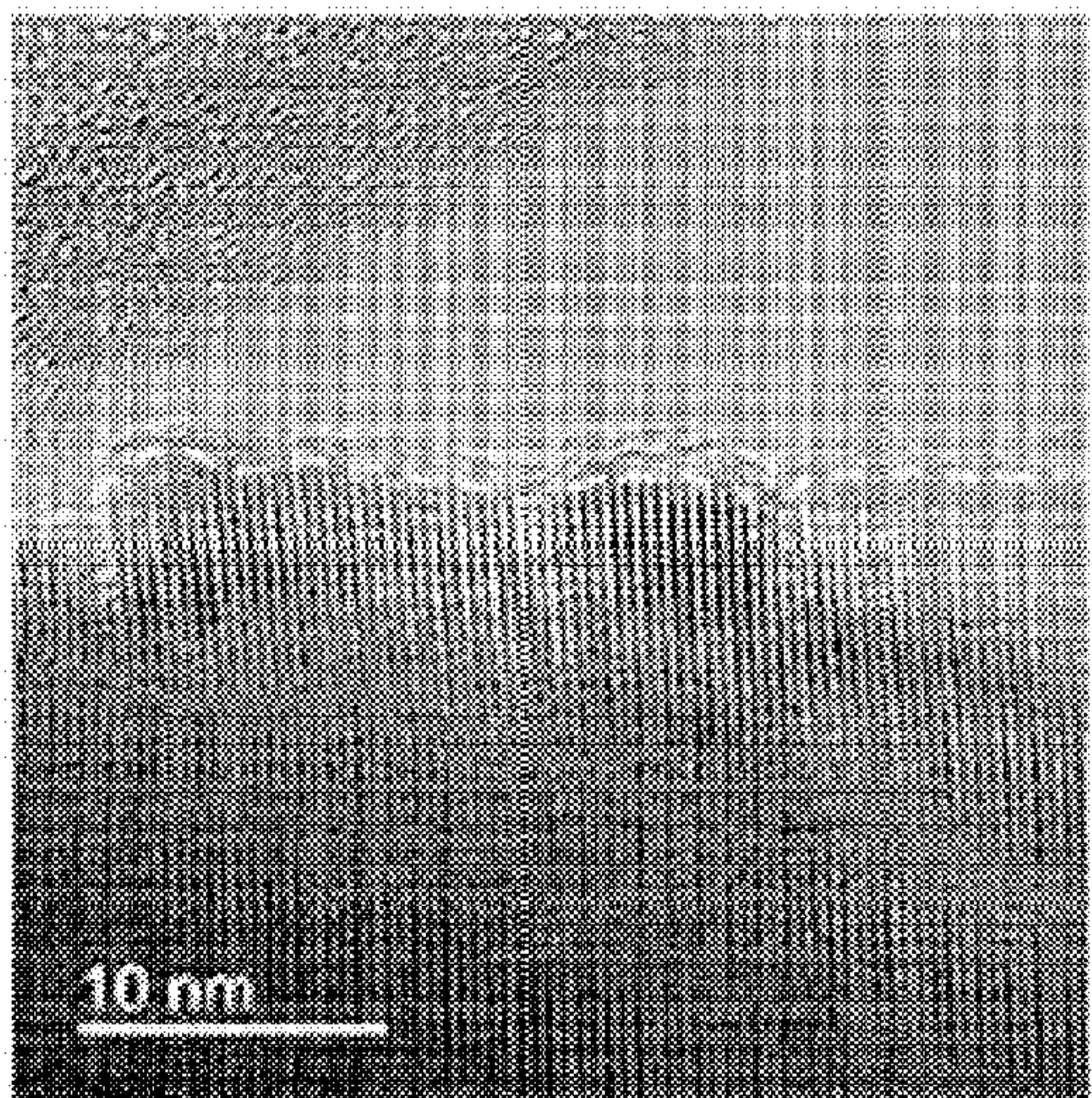
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a cathode active material for a secondary battery, the method comprising the steps of: preparing a lithium composite transition metal oxide containing nickel, cobalt, and manganese, nickel being contained in a content of 60 mol% or more relative to all the other metals excluding lithium; feeding a hygroscopic agent and the lithium composite transition metal oxide into an atomic layer deposition (ALD) reactor; and feeding a coating metal precursor into the atomic layer deposition (ALD) reactor and forming a metal oxide coating layer on the particle surface of the lithium composite transition metal oxide by atomic layer deposition (ALD).

(57) 요약서: 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 반응기 내에 흡습제 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하는 단계; 및 상기 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 코팅 금속 전구체를 투입하고, 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

WO 2021/145647 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2020년 01월 14일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2020-0004990호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 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 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 리튬 망간 산화물(LiMnO<sub>2</sub> 또는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 사용되었다. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)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, 코발트(Co)의 일부를 니켈(Ni)과 망간(Mn)으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합 전이금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 최근에는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물에서 Ni의 함량을 증가시켜 용량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 니켈 함량이 높은 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 경우, 높은 용량 구현이 가능하나, 충전시 전해질과 맞닿는 계면에서 산소 탈리 및 전해질 산화 등의 부반응이 발생하여 저항이 증가하고 가스 발생 및 수명 퇴화를 유발하는 단점이 있다.
- [7] 따라서, 고용량화에 부합하면서도 표면 안정성이 우수하며, 전해액과의 부반응이 적으며, 열 안정성이 우수한 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

- [8] 본 발명은 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 표면에 얇고 균일한 코팅층을 형성함으로써, 피막 저항을 최소화하면서도 표면 안정성을 향상시키고, 전해액과의 직접적인 접촉 및 계면 부반응을 효과적으로 억제할 수 있으며, 반응 수율을 향상시킬 수 있는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하고자 한다.

## 과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 반응기 내에 흡습제 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하는 단계; 및 상기 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 코팅 금속 전구체를 투입하고, 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

## 발명의 효과

- [10] 본 발명에 따르면, 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 표면에 얇고 균일한 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있으며, 반응 수율을 향상시킬 수 있다.
- [11] 본 발명에 따라 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 표면에 얇고 균일한 코팅층을 형성함으로써, 고용량 구현과 더불어 니켈(Ni) 증가로 인해 발생하는 구조적/화학적 안정성 및 표면 안정성 저하의 문제를 개선하고, 피막 저항을 최소화하면서도 전해액과의 직접적인 접촉 및 계면 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 이를 통해, 리튬 이차전지의 저항 특성 및 수명 퇴화를 현저히 개선할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 원자층 증착(ALD) 반응기의 일 실시예를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [13] 도 2는 실시예 1에서 제조한 양극 활물질의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.
- [14] 도 3은 실시예 2에서 제조한 양극 활물질의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.
- [15] 도 4는 비교예 1에서 제조한 양극 활물질의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.
- [16] 도 5는 비교예 2에서 제조한 양극 활물질의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[18]

- [19] <양극 활물질의 제조방법>

- [20] 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 반응기 내에 흡습제 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하는 단계; 및 상기 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 코팅 금속 전구체를 투입하고, 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [21]
- [22] 상기 양극 활물질의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [23] 먼저, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련한다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고품량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 보다 바람직하게는 니켈(Ni)의 함량이 70몰% 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상을 만족함으로써 더욱 고용량 확보가 가능할 수 있다.
- [24] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [25] [화학식 1]
- [26]  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$
- [27] 상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $1.0 \leq a \leq 1.5$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0 < b+c+d \leq 0.4$ ,  $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.
- [28] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 a에 해당하는 함량, 즉  $1.0 \leq a \leq 1.5$ 로 포함될 수 있다. a가 1.0 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.5 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는  $1.1 \leq a \leq 1.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [29] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은  $1-(b+c+d)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어,  $0.6 \leq 1-(b+c+d) < 1$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Ni의 함량이 0.6 이상의 조성이 되면 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어 고용량화를 도모할 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni은  $0.80 \leq 1-(b+c+d) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.
- [30] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 b에 해당하는 함량, 즉  $0 < b \leq 0.5$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물

내 Co의 함량이 0.5를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로  $0.05 \leq b \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[31] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Mn은 c에 해당하는 함량, 즉  $0 < c \leq 0.5$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 c가 0.5을 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있으며, 상기 Mn은 보다 구체적으로  $0.05 \leq c \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[32] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Q는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, Q는 d에 해당하는 함량, 즉  $0 \leq d \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.

[33] 본 발명의 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물로서 고용량 확보가 가능하나, 니켈 함량의 증가로 인해 표면 안정성이 저하되고, 충전시 전해질과 맞닿는 계면에서 산소 탈리 및 전해질 산화 등의 부반응이 발생하여 저항이 증가하고 가스 발생 및 수명 퇴화를 유발하는 단점이 있다. 이에, 본 발명에서는 상기 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 원자층 증착(ALD)으로 얇고 균일한 금속 산화물 코팅층을 형성함으로써, 표면 안정성 저하의 문제를 개선하고, 피막 저항을 최소화하면서도 전해액과의 직접적인 접촉 및 계면 부반응을 효과적으로 억제할 수 있도록 한다. 하기에서 본 발명의 원자층 증착(ALD)을 통한 코팅층 형성을 자세히 설명한다.

[34]

[35] 다음으로, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 반응기 내에 흡습제 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입한다.

[36] 원자층 증착(ALD) 시 반응기 내에 수분이 존재할 경우, 아주 미량의 수분이더라도 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 표면에 흡착되어 원자층 증착(ALD)의 수율을 저하시키고, 균일한 표면 처리가 어려워진다. 특히, NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물, 나아가, 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물은 수분에 매우 취약하기 때문에 표면 처리 과정에서 흡습이 중요하며, 이는 리튬 이차전지에 적용시 전지 성능을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

[37] 이에, 본 발명에서는 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 흡습제를 투입함으로써 반응 수율을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 보다 균일한 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 흡습제는  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , 제올라이트(Zeolite),  $LiO$  및  $MgO$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는  $P_2O_5$ 를 사용할 수 있다. 상기 흡습제 투입으로 인해 상기 원자층 증착(ALD)을 수행하기 전 원자층 증착(ALD) 반응기 내 리튬 복합 전이금속 산화물의 수분

함습량이 300ppm 이하가 되도록 할 수 있으며, 보다 바람직하게는 원자층 증착(ALD) 반응기 내 리튬 복합 전이금속 산화물의 수분 함습량이 200 내지 250ppm이 되도록 할 수 있다.

[38]

[39] 다음으로, 상기 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 코팅 금속 전구체를 투입하고, 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성한다.

[40] 이때, 상기 원자층 증착(ALD)을 수행하기 전 원자층 증착(ALD) 반응기 내를 진공 상태가 되도록 할 수 있다. 기존에 N<sub>2</sub> 가스, Ar 가스 등의 불활성 가스인 캐리어(carrier) 가스를 사용하는 대신 본 발명의 일 실시예에 따르면 반응기 내부를 진공 상태로 형성함으로써 반응 수율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[41] 상기 코팅 금속 전구체는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 규소(Si), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 나이오븀(Nb), 마그네슘(Mg), 탄탈(Ta), 붕소(B), 아연(Zn), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 에르븀(Er), 란탄(La), 인듐(In), 이트륨(Y), 세륨(Ce), 스칸듐(Sc) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 Al, Zr 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 더 바람직하게는 Al을 포함할 수 있으며, 상기 코팅 금속 전구체가 상술한 금속 원자를 포함할 때 저항 증가 방지 및 전해액 부반응 방지 측면에서 더욱 바람직하다.

[42] 구체적으로, 상기 코팅 금속 전구체가 Al을 포함하는 경우, 상기 금속 전구체는 트리메틸알루미늄(Trimethyl Aluminium, TMA), 트리에틸알루미늄(Triethylaluminum, TEA) 및 트리스(디에틸아미도)알루미늄(Tris(diethylamido)aluminum, TBTDET)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 트리메틸알루미늄을 포함할 수 있다.

[43] 상기 금속 산화물 코팅층은 금속 산화물 코팅층의 저항 증가 방지 및 전해액 부반응 방지 효과의 향상 측면에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, TaO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, SnO, HfO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함할 수 있다.

[44] 상기 원자층 증착(ALD)은 80°C 내지 120°C, 보다 바람직하게는 100°C 내지 120°C에서 수행될 수 있으며, 상술한 온도 범위에서 수행될 때 반응의 원활한 수행, 코팅층의 균일한 형성 측면에서 바람직하다.

[45] 상기 금속 산화물 코팅층은 상기 원자층 증착(ALD)을 1사이클 내지 8사이클 로 수행하여 금속 산화물 코팅층을 형성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 2사이클 내지 6사이클 수행하여 형성할 수 있다. 상술한 횟수의 사이클로 원자층 증착이 수행될 때, 코팅층 두께가 지나치게 두꺼워짐에 따른 저항 증가를 방지할 수 있으면서도 전해액 부반응 방지가 효과적으로 이루어질 수 있어 바람직하다.

[46] 도 1은 원자층 증착(ALD) 반응기의 일 실시예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1을 참조하면, 진공 펌프 연결부(A)는 진공 펌프와 반응기를 연결하는 연결부로, 클램프를 열거나 닫음으로써 반응기 내부를 진공으로 조성하거나 반응 전후 반응기 내부를 상압으로 변경할 수 있다. 전구체 투입부(B)는 전구체 물질이 투입되는 곳으로, 실리콘 마개(Silicon septa)로 밀봉되어 주액 후에도 반응기 내부의 진공도에 영향을 주지 않도록 할 수 있다. 리튬 복합 전이금속 산화물 위치부(C) 및 흡습제 위치부(D)는 각각 리튬 복합 전이금속 산화물 및 흡습제가 놓이는 곳일 수 있다.

[47] 상기 금속 산화물 코팅층의 두께는 1.5nm 이하로 형성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2nm, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.2nm로 형성할 수 있다. 상술한 두께 범위에 있을 때 코팅층 두께가 지나치게 두꺼워짐에 따른 저항 증가를 방지할 수 있으면서도 전해액 부반응 방지가 효과적으로 이루어질 수 있어 바람직하다.

[48] 상기 금속 산화물 코팅층이 형성된 양극 활물질은 수분 함습량이 300ppm 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 양극 활물질의 수분 함습량이 200 내지 250ppm일 수 있다.

[49]

[50] 본 발명에 따라 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층이 형성된 양극 활물질은 리튬 이차전지에 적용했을 때 충전시 계면 부반응이 효과적으로 억제되어 전해액 부산물, 암염상(rocksalt phase)을 포함한 저항 성분의 발생 및 축적을 억제하고, 산소 탈리 및 가스 발생을 감소시킬 수 있으며, 결과적으로 이차전지의 저항 특성 및 수명 특성을 개선할 수 있다.

[51]

[52] <양극 및 리튬 이차전지>

[53] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기와 같이 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[54]

[55] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[56] 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. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 $\mu$ m의 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.

[57]

- [58] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [59] 이때, 상기 도전재는 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 위스키; 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 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [60]
- [61] 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), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [62]
- [63] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [64] 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, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [65]

[66] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[67]

[68] 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.

[69]

[70] 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.

[71]

[72] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[73] 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 $\mu\text{m}$ 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.

[74]

[75] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 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.

[76]

[77] 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;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 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 저결정 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.

[78] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[79]

[80] 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 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 고용점의 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.

[81]

[82] 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.

[83]

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

[85] 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),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -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.

[86]

[87]

상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 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.

[88]

[89]

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), 헥사메틸인산 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.

[90]

[91]

상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한

방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[92]

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

[94] 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.

[95]

[96] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[97] 실시예 1

[98] 원자층 증착(ALD) 반응기 내 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 투입하고, 흡습제  $\text{P}_2\text{O}_5$ 을 투입하여 반응기 내 리튬 복합 전이금속 산화물의 수분 함습량이 250ppm이 되도록 설정한 후, 반응기 내부를 진공 상태로 하였다. 이후  $100^\circ\text{C}$ 의 반응기 내에 코팅 금속 전구체로서 트리메틸 알루미늄(Trimethyl Aluminium, TMA)을 주입하면, 코팅 금속 전구체가 기화하여 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 표면 상에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  금속 산화물 코팅층을 형성한다. 상기 단계들을 1사이클로 하여 총 6회 사이클을 수행하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  금속 산화물 코팅층(두께: 1.18nm)을 형성함으로써 양극 활물질을 제조하였다.

[99]

[100] 실시예 2

[101] 흡습제로서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 을 대신하여  $\text{CaO}$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[102]

[103] 비교예 1

[104] 원자층 증착(ALD) 코팅하지 않은 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 마련하였다.

[105]

[106] 비교예 2

[107] 흡습제로서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 을 투입하지 않고, 사이클을 총 5회로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[108]

[109] [실험예 1: 양극 활물질 관찰]

[110] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진을 도 2 내지 도 5에 나타내었다.

[111] 도 2 내지 도 5를 참조하면, 원자층 증착(ALD) 코팅하지 않는 비교예 1에 비하여 원자층 증착(ALD) 코팅한 실시예 1, 2와 비교예 2의 경우 양극 활물질 표면에 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 흡습제를 적용한 실시예 1의 경우 코팅층이 약 1.18nm의 두께를 갖고 양극 활물질 표면 전체에 고르게 분포하고 있었다. CaO 흡습제를 적용한 실시예 2의 경우 코팅층의 두께가 약 0.4nm 내지 1.3nm로 표면 전체에 걸쳐 고르게 분포되었으나, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 흡습제를 적용한 것보다는 균일한 정도가 다소 떨어졌다. 흡습제 없이 원자층 증착(ALD) 코팅한 비교예 2의 경우 코팅층의 두께가 0 내지 2.3nm로 매우 불균일하고, 코팅이 되지 않은 표면도 있음을 확인할 수 있다.

[112]

[113] **[실험예 2: 수분 함습량 측정]**

[114] 실시예 1, 2 및 비교예 2에서 제조된 양극 활물질의 수분 함습량을 Karl fisher을 사용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[115] [표1]

	실시예1	실시예2	비교예2
수분 함습량(ppm)	191	295	422

[116] 상기 표 1을 참조하면, 원자층 증착(ALD) 시 흡습제를 사용한 실시예 1 및 2의 경우 최종 제조된 양극 활물질의 수분 함습량이 300ppm 이하로 낮은 것을 확인하였다. 반면에, 흡습제를 사용하지 않은 비교예 2의 경우 수분 제어가 되지 않아 최종 제조된 양극 활물질의 수분 함습량이 400ppm 이상으로 높게 검출되었다. 흡습제 종류에 따라서는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 실시예 1의 경우가 CaO를 사용한 실시예 2에 비하여 수분 함습량이 더 낮게 나타났다.

[117]

[118] **[실험예 3: 코팅량 측정]**

[119] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 양극 활물질에 대하여 ICP-OES 분석을 진행하여 알루미늄 원소의 코팅량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[120] [표2]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
Al 코팅량(wt%)	0.58	0.39	0	0.36

[121] 상기 표 2를 참조하면, 원자층 증착(ALD) 시 흡습제를 사용한 실시예 1 및 2가 흡습제를 사용하지 않은 비교예 2에 비하여 코팅 원소 함량이 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1 및 2의 경우 비교예 2에 비하여 코팅 수율이 증가하였다. 흡습제 종류에 따라서는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 실시예 1의 경우가 CaO를

사용한 실시예 2에 비하여 코팅 수율이 더 현저하게 증가하였다.

[122]

[123] **[실험예 4: 수명 특성]**

[124] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전제 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.

[125] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[126] 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/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)를 용해시켜 제조하였다.

[127] 이와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half-cell)에 대해, 45°C에서 CCCV 모드로 0.7C, 4.2V가 될 때까지 충전(종료 전류 1/20C)하고, 0.5C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하여 100회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율을 측정하여 수명 특성 평가를 진행하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[128] [표3]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
용량유지율(%)	97.8	96.9	95.5	93.9

[129] 상기 표 3을 참조하면, 비교예 1 및 2에 비하여 실시예 1 및 2의 양극 활물질의 용량 유지율이 높게 나타났다.

[130]

[131] **[실험예 5: 피막 저항 특성]**

[132] 실험예 4에서와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half-cell)에 대해, 첫번째 사이클 및 100번째 사이클 EIS 측정하였고, 그때의 양극 활물질 단위 중량 당 저항을 하기 표 4에 나타내었다.

[133] [표4]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
첫번째 사이클 저항( $\Omega$ g)	2.20	2.14	1.82	1.91
100번째 사이클 저항( $\Omega$ g)	5.87	7.33	9.94	8.75

[134] 상기 표 4를 참조하면, 충방전 1회 수행 후의 저항은 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2가 유사한 수준이나, 코팅층이 형성된 경우에서의 저항이 소폭 크게 측정되었다. 이는 계면에 형성된 코팅층에 의한 피막 저항에 기인한다. 100회 사이클 충방전을 진행한 후 EIS를 측정했을 때, 표면에 아무 처리하지 않은 비교예 1의 경우 저항 값이  $9.94\Omega$ g으로 첫번째 사이클 대비 5.46배나 증가하였다. 반면에, 실시예 1 및 2는 비교예 1에 비하여 저항의 증가가 현저히 적었다. 흡습제를 사용하지 않은 비교예 2의 경우에 비해서도 실시예 1 및 2의 경우가 저항의 증가가 매우 적게 나타났다.

## 청구범위

- [청구항 1] 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 반응기 내에 흡습제 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하는 단계; 및 상기 원자층 증착(ALD) 반응기 내에 코팅 금속 전구체를 투입하고, 원자층 증착(ALD)에 의해 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 흡습제는  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , 제올라이트(Zeolite),  $LiO$  및  $MgO$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 원자층 증착(ALD)을 수행하기 전 원자층 증착(ALD) 반응기 내 리튬 복합 전이금속 산화물의 수분 함습량이 300ppm 이하가 되도록 하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 원자층 증착(ALD)을 수행하기 전 원자층 증착(ALD) 반응기 내를 진공 상태가 되도록 하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅층은  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MgO$ ,  $TaO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $B_2O_2$ ,  $B_4O_3$ ,  $B_4O_5$ ,  $ZnO$ ,  $SnO$ ,  $HfO_2$ ,  $Er_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  및  $W_2O_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅층의 두께는 1.5nm 이하로 형성하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅층의 두께는 0.8 내지 1.2nm로 형성하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 원자층 증착(ALD)을 1사이클 내지 8사이클로 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]

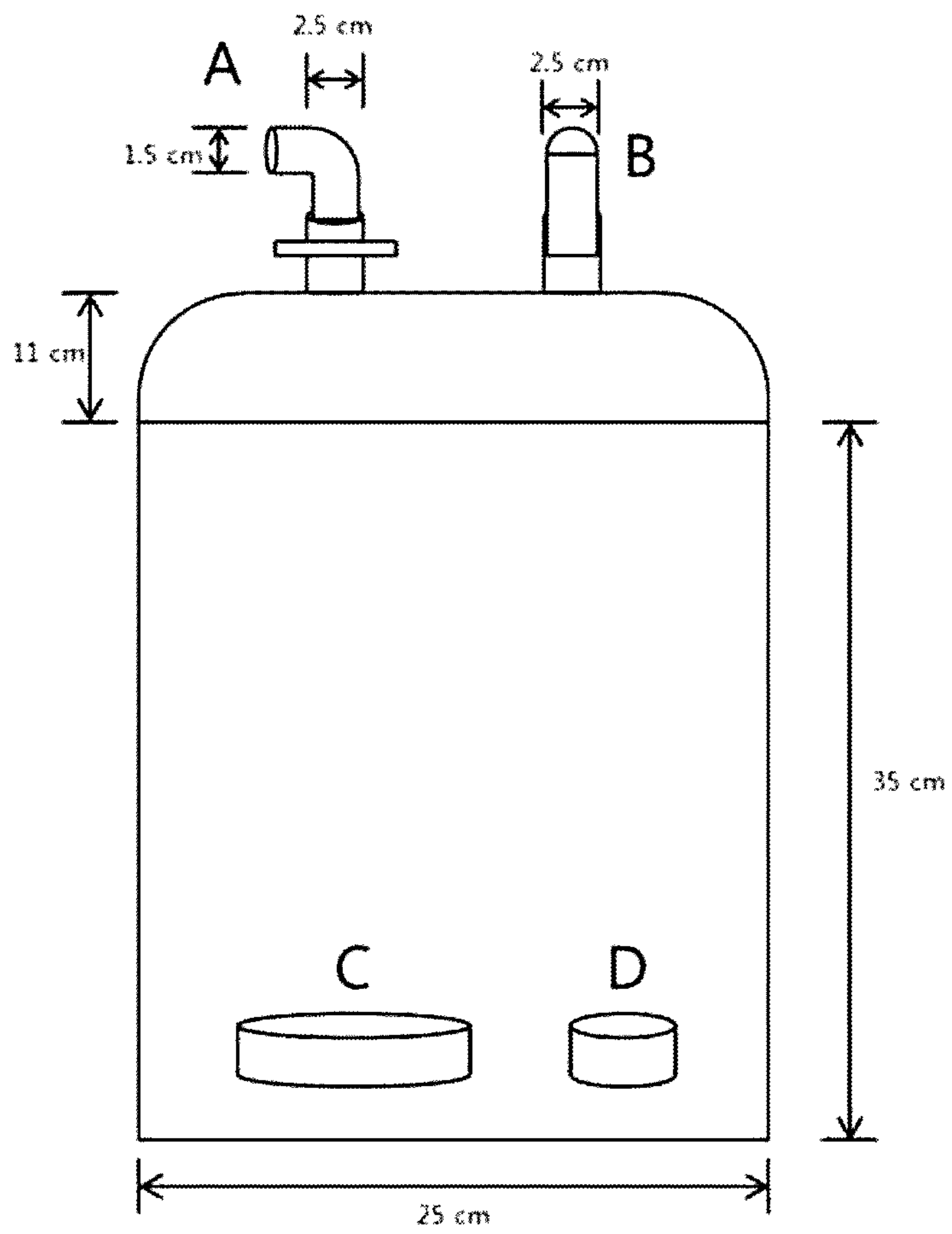


상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $1.0 \leq a \leq 1.5$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0 < b+c+d \leq 0.4$ ,  $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.

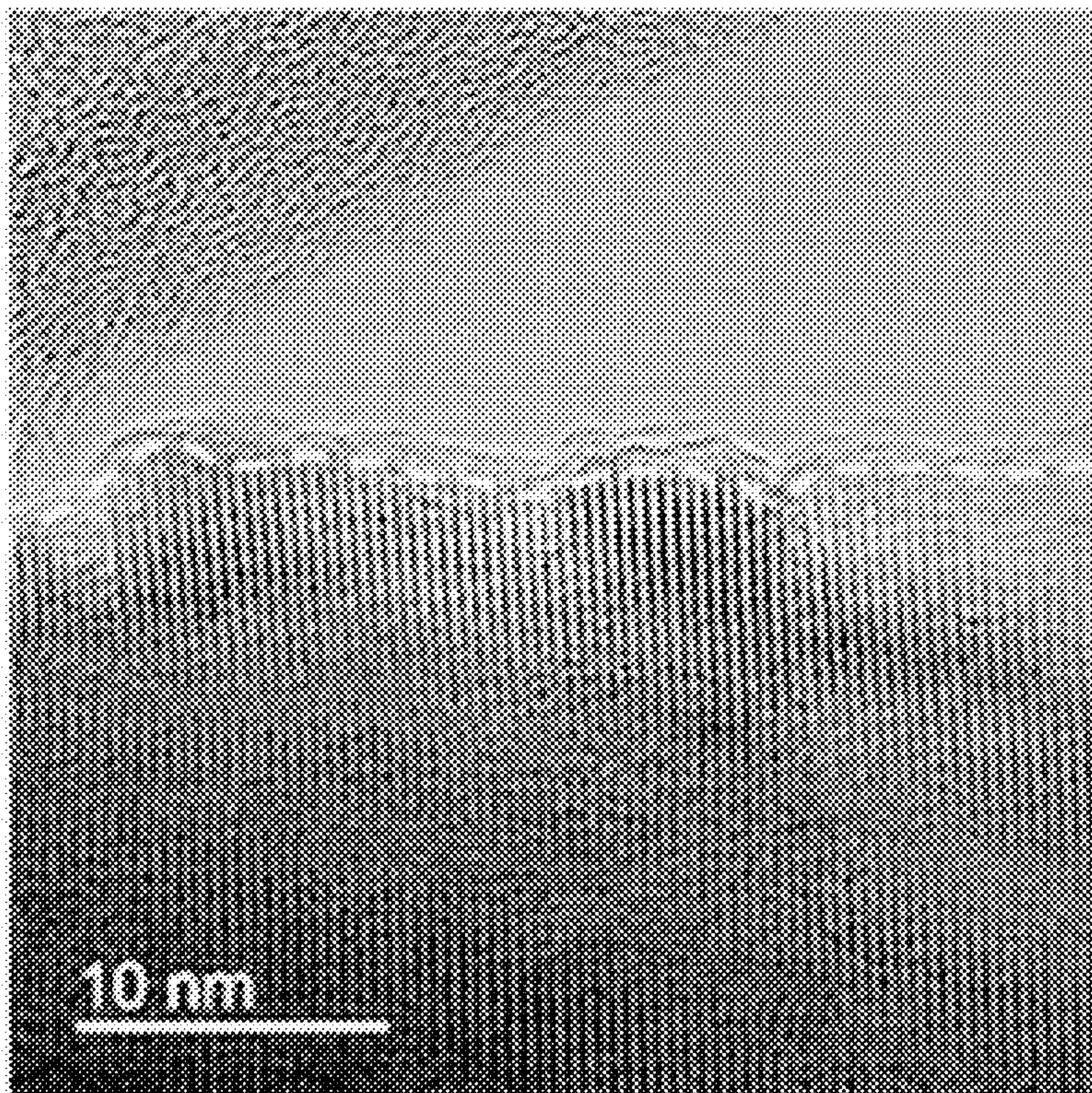
[청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 80몰% 이상 함유하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질은 수분 함습량이 300ppm 이하인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

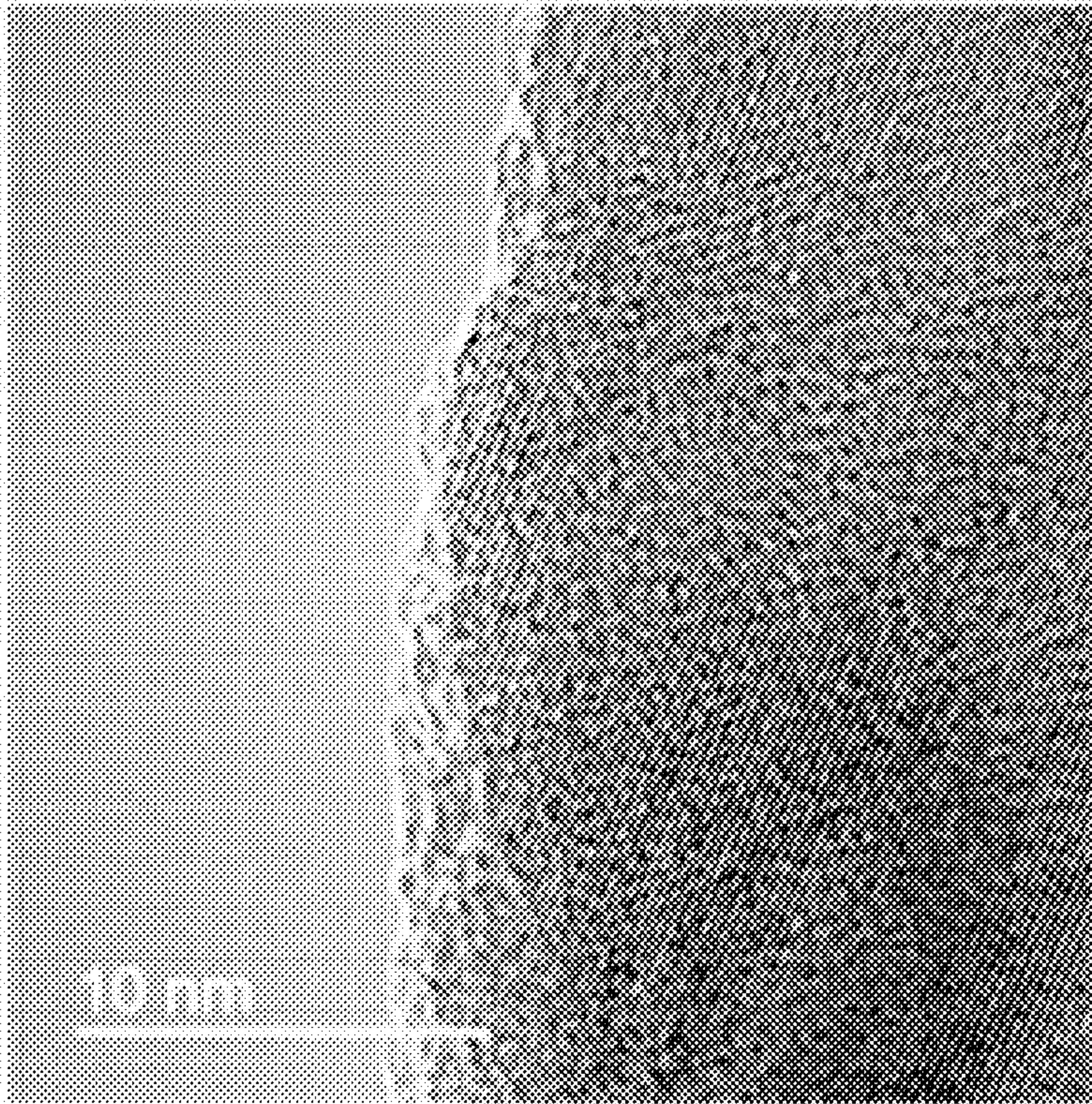
[도1]



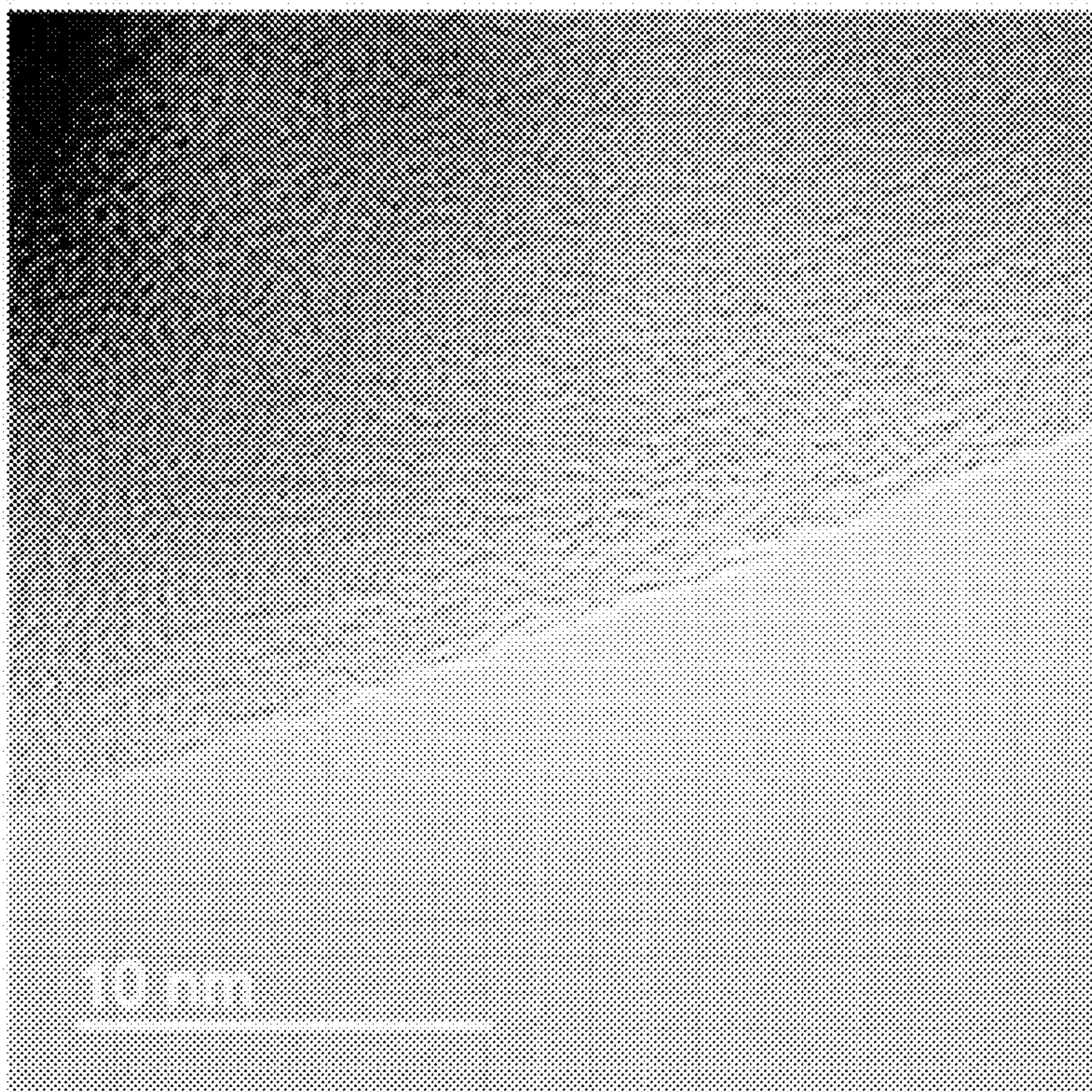
[도2]



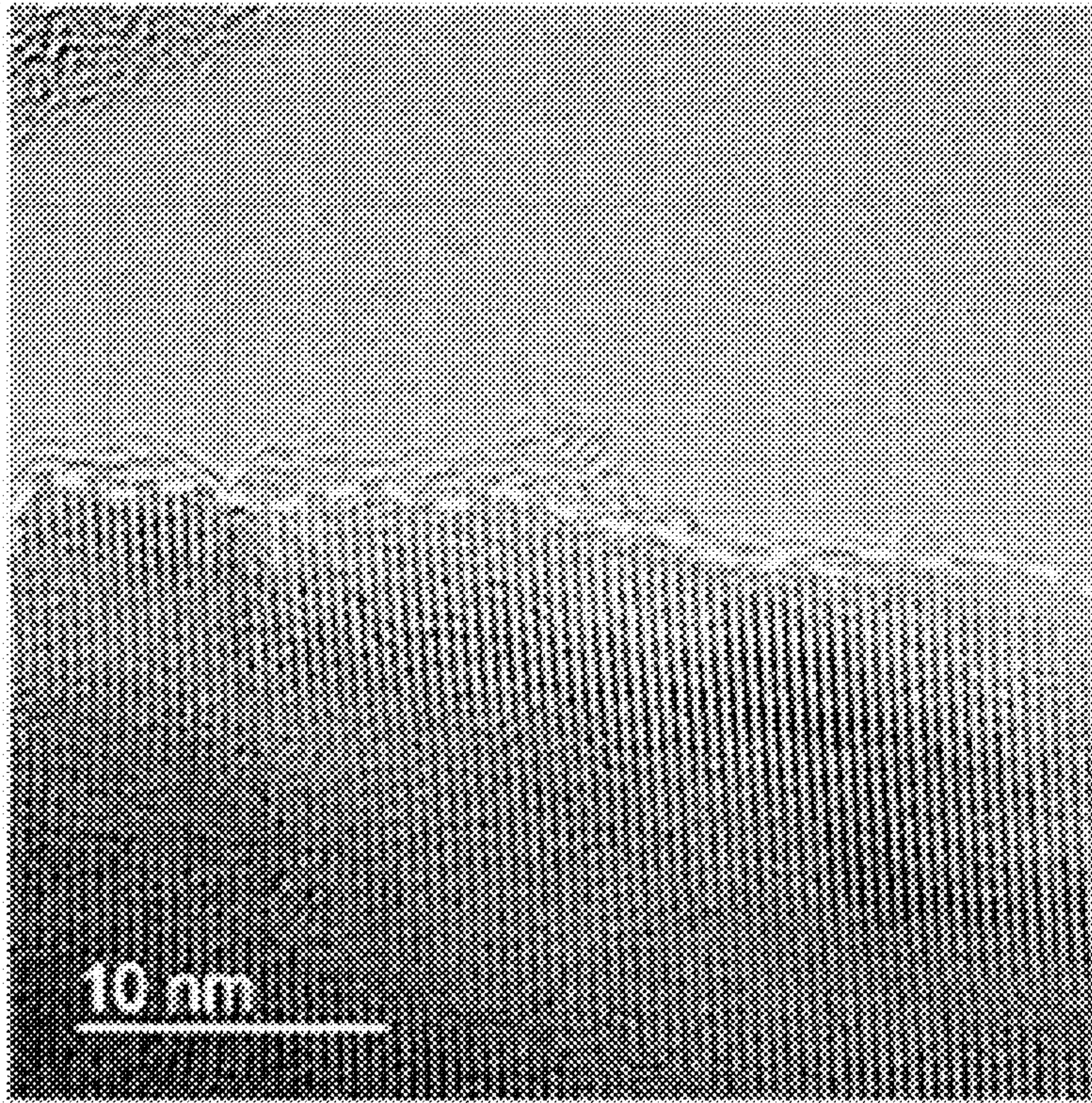
[도3]



[도4]



[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/000406

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(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: 양극(cathode), 활물질(active material), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 흡습제(moisture, absorbent), 원자층 증착(atomic layer deposition)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0063143 A (LG CHEM, LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08) See claims 1-13; and paragraphs [0050]-[0051].	1-11
A	KR 10-2014-0084566 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 07 July 2014 (2014-07-07) See entire document.	1-11
A	JP 2017-050204 A (HITACHI MAXELL LTD.) 09 March 2017 (2017-03-09) See entire document.	1-11
A	KR 10-2018-0102874 A (DANKOOK UNIVERSITY CHEONAN CAMPUS INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 18 September 2018 (2018-09-18) See entire document.	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>22 April 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 April 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/KR2021/000406**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0042992 A (INCHEON NATIONAL UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) 25 April 2019 (2019-04-25) See entire document.	1-11
A	WO 2015-150167 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 08 October 2015 (2015-10-08) See entire document.	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/KR2021/000406</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2017-0063143 A	08 June 2017	KR 10-2117618 B1	01 June 2020
KR 10-2014-0084566 A	07 July 2014	KR 10-1493932 B1	16 February 2015
		WO 2014-104467 A1	03 July 2014
JP 2017-050204 A	09 March 2017	None	
KR 10-2018-0102874 A	18 September 2018	KR 10-2096889 B1	03 April 2020
KR 10-2019-0042992 A	25 April 2019	None	
WO 2015-150167 A1	08 October 2015	CN 106165156 A	23 November 2016
		DE 102014205945 A1	01 October 2015
		JP 2017-510042 A	06 April 2017
		KR 10-2016-0140612 A	07 December 2016
		US 2017-0018760 A1	19 January 2017

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(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: 양극(cathode), 활물질(active material), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 흡습제(moisture, absorbent), 원자층 증착(atomic layer deposition)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0063143 A (주식회사 엔지화학) 2017.06.08 청구항 1-13; 단락 [0050]-[0051]	1-11
A	KR 10-2014-0084566 A (전자부품연구원) 2014.07.07 문서 전체	1-11
A	JP 2017-050204 A (HITACHI MAXELL LTD.) 2017.03.09 문서 전체	1-11
A	KR 10-2018-0102874 A (단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단) 2018.09.18 문서 전체	1-11
A	KR 10-2019-0042992 A (인천대학교 산학협력단) 2019.04.25 문서 전체	1-11
<input checked="" 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	
2021년04월22일(22.04.2021)	2021년04월22일(22.04.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	권용경	
	전화번호 +82-42-481-3371	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2015-150167 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 2015.10.08 문서 전체	1-11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0063143 A	2017/06/08	KR 10-2117618 B1	2020/06/01
KR 10-2014-0084566 A	2014/07/07	KR 10-1493932 B1	2015/02/16
		WO 2014-104467 A1	2014/07/03
JP 2017-050204 A	2017/03/09	없음	
KR 10-2018-0102874 A	2018/09/18	KR 10-2096889 B1	2020/04/03
KR 10-2019-0042992 A	2019/04/25	없음	
WO 2015-150167 A1	2015/10/08	CN 106165156 A	2016/11/23
		DE 102014205945 A1	2015/10/01
		JP 2017-510042 A	2017/04/06
		KR 10-2016-0140612 A	2016/12/07
		US 2017-0018760 A1	2017/01/19