

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 12월 24일 (24.12.2020) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2020/256473 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/007976

(22) 국제출원일:

2020년 6월 19일 (19.06.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0073581 2019년 6월 20일 (20.06.2019) KR

10-2020-0074867 2020년 6월 19일 (19.06.2020) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울특별시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 선양국 (SUN, Yang-Kook); 06288 서울특별시 강남구 삼성로 150 111-801, Seoul (KR).

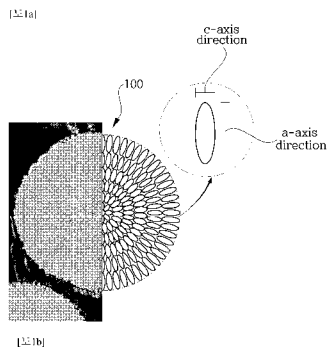
(74) 대리인: 최훈식 (CHOI, Hoon-Sik); 08502 서울특별시 금천구 가산디지털1로 212 1410 강한국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, 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

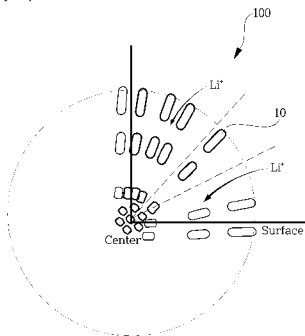
(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL HAVING SURFACE PORTION DOPED WITH HETERO ELEMENTS, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 이종원소가 도핑된 표면부를 갖는 양극활물질, 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention pertains to: a positive electrode active material precursor containing first secondary particles composed of a group of a plurality of first primary particles, the positive electrode active material precursor including a first central portion represented by chemical formula 1 and a first surface portion represented by chemical formula 2, wherein the thickness of the first surface portion is 2-20% of the average radius of the positive electrode active material precursor; and a positive electrode active material containing the positive electrode active material precursor.

(57) 요약서: 본 발명은 복수개의 제1 일차입자의 집단으로 이루어진 제1 이차입자를 포함하는 양극활물질 전구체에서, 상기 양극활물질 전구체는 화학식 1로 이루어진 제1 중심부와, 화학식 2로 이루어진 제1 표면부를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체의 평균반경에 대한 상기 제1 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함하는 양극활물질 전구체와, 이를 포함하는 양극활물질에 관한 것이다.



(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: 이종원소가 도핑된 표면부를 갖는 양극활물질, 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 양극활물질 및 그 제조 방법에 관련된 것으로, 보다 상세하게는, 이종원소가 도핑된 표면부를 갖는 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관련된 것이다.

배경기술

- [2] 스마트폰, MP3 플레이어, 태블릿 PC와 같은 휴대용 모바일 전자 기기의 발전으로, 전기 에너지를 저장할 수 있는 이차 전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 특히, 전기 자동차, 중대형 에너지 저장 시스템, 및 고 에너지 밀도가 요구되는 휴대 기기의 등장으로, 리튬 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다.
- [3] 이러한, 리튬 이차 전지에 대한 수요의 증가와 함께 리튬 이차 전지에 사용되는 양극활물질의 특성을 향상시키기 위한 다양한 연구 개발이 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 특허공개공보 10-2014-0119621(출원번호 10-2013-0150315)에는 리튬 과량 양극활물질 제조용 전구체를 이용하여, 전구체에서 치환되는 금속의 종류 및 조성을 조절하고, 첨가되는 금속의 종류 및 첨가량을 조절하여, 고전압 용량 및 장수명 특성을 갖는 이차전지가 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 출원이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 고함량의 니켈을 포함하여 용량특성과 함께 수명특성이 향상된 고용량의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [5] 본 출원이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 신규한 방법을 이용하여 양극활물질을 제조함으로써, 양극활물질의 표면부측의 결정구조를 내부와는 다르게 구비시킴으로써, 장수명의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [6] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 고안정성의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [7] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 높은 방전용량을 가지면서 동시에 충방전 횟수에 따른 수명 저하 특성이 최소화된 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [8] 본 출원이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 전술한 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 복수개의 제1 일차입자의

집단으로 이루어진 제1 이차입자를 포함하는 양극활물질 전구체에서, 상기 양극활물질 전구체는 하기 화학식 1로 이루어진 제1 중심부와, 하기 화학식 2로 이루어진 제1 표면부를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체의 평균반경에 대한 상기 제1 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함하는 양극활물질 전구체를 포함한다.

[10] <화학식 1>

[11] $\text{Ni}_{1-x}\text{M1}_x(\text{OH})_2$

[12] <화학식 2>

[13] $\text{Ni}_{1-y-z}\text{M1}_y\text{M2}_z(\text{OH})_2$

[14] 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0.005 \leq z \leq 0.1$ 이다.

[15] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제1 표면부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이는 상기 제1 중심부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함할 수 있다.

[16] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 중심부와 제1 표면부는 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers)을 포함하는 암염 층상구조(R-3m 공간군)를 갖는 것을 포함할 수 있다.

[17] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 양극활물질 전구체를 리튬화합물과 혼합한 후 소성하여 제조된 양극활물질로, 상기 양극활물질은 복수개의 제2 일차입자의 집단으로 이루어진 제2 이차입자를 포함하고, 상기 양극활물질은 상기 양극활물질의 중심에 인접한 부분인 제2 중심부와, 상기 제2 중심부를 감싸도록 상기 양극활물질의 외면에 구비되는 제2 표면부를 포함하고, 상기 제2 중심부 및 상기 제2 표면부는 리튬, 니켈, 산소, M1 및 M2를 포함하고, 상기 M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, 상기 M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이며, 상기 M2는 0.5mol% 내지 10mol%인 것을 포함하는 양극활물질을 포함한다.

[18] 일 실시예에 있어서, 상기 M2는 0.5mol% 내지 2mol%인 것을 포함할 수 있다.

[19] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 중심부의 M2의 농도는 상기 제2 표면부의 M2의 농도보다 낮게 구비될 수 있다.

[20] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 표면부에서 M2의 농도는 상기 제2 중심부에서 외측으로 멀어질수록 농도가 증가하도록 농도구배를 갖는 것을 포함할 수 있다.

- [21] 일 실시예에 있어서, 상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [22] <화학식 3>
- [23] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_{2-d}$
- [24] 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0.8 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.001 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq d \leq 2$ 이다.
- [25] 일 실시예에 있어서, 상기 양극활물질의 평균반경에 대한 상기 제2 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함할 수 있다.
- [26] 일 실시예에 있어서, 상기 양극활물질은 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과, 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers), 상기 제1 리튬층을 구성하는 리튬 중 적어도 일부가 전이금속으로 규칙적으로 치환된 제2 리튬층 및 상기 제1 전이금속층의 적어도 일부가 리튬으로 규칙적으로 치환된 제2 전이금속층을 포함하며, 상기 제2 중심부 및 제2 표면부는 제1 리튬층과 제1 전이금속층을 포함하되, 상기 제2 표면부는 상기 제2 리튬층과 제2 전이금속층이 교대로 그리고 규칙적으로 구비되는 오더링 구조(cation ordering)를 더 포함할 수 있다.
- [27] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 리튬층과 상기 제2 전이금속층에 의하여 형성된 격자는 상기 제1 리튬 층과 상기 제1 전이금속 층에 의하여 형성되는 격자보다 2배수로 a축이 증가되는 초격자(superlattice)를 포함하고, 상기 초격자는, 6개의 리튬 원소 및 1개의 전이금속 원소를 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [28] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제2 표면부에 구비되는 일차입자의 a축 방향의 길이는 상기 제2 중심부에 구비되는 일차입자의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함할 수 있다.
- [29] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제2 일차입자는 상기 제2 중심부에서 상기 제2 표면부로 갈수록 상기 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이인 종횡비가 증가하도록 구비될 수 있다.
- [30] 일 실시예에 있어서, 상기 양극활물질은 상기 니켈, M1의 농도가 일정하게 구비되는 농도유지부와, 상기 니켈, M1 중 적어도 어느 하나 이상의 농도가 농도구배를 갖는 농도구배부를 포함하고, 상기 M2의 농도는 상기 농도유지부와 상기 농도구배부에서 농도구배를 갖도록 구비될 수 있다.
- [31] 일 실시예에 있어서, 상기 M2는 상기 농도구배부에서의 상기 M2의 평균농도가 상기 농도유지부에서의 상기 M2의 평균농도보다 더 높게 구비될 수 있다.
- [32] 일 실시예에 있어서, 상기 농도유지부는 상기 제2 중심부에 포함되고, 상기

농도구배부는 상기 제2 표면부에 포함되며, 상기 농도구배부에서 상기 니켈과 상기 M2는 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 감소하도록 구비되고, 상기 M1은 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 증가하도록 구비되고, 상기 M1은 Co(코발트)를 포함할 수 있다.

[33] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전술한 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극을 포함한다.

[34] 또한, 상기 양극; 그래파이트 또는 리튬메탈로 이루어지는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 포함할 수 있다.

[35] 본 발명의 그 외의 측면에 따르면, 전술한 리튬이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지모듈을 포함한다.

[36] 또한, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩으로, 상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그 인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[37] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 양극활물질은, 복수의 일차입자가 응집되어 형성된 일차입자를 포함하고, 상기 일차입자는 고함량의 니켈과 함께 이종원소가 도핑되어 구비되는 것을 포함할 수 있다.

[38] 상기 이종원소는 상기 일차입자의 형태, 일차입자의 방향성 등을 제어할 수 있으며, 이에 의하여 높은 방전용량과 함께, 장기간 안정적으로 사용이 가능한 양극활물질을 제공할 수 있다.

[39] 또한, 본 발명에 따른 양극활물질은 이종원소를 도핑함으로써 고함량의 니켈을 포함하는 양극활물질의 사이클특성을 향상시키되, 동시에 신규한 방법에 의하여 도핑시킴으로써, 종래보다 낮은 함량의 이종원소를 이용하므로 용량특성이 저하되는 것을 방지하고 동시에 사이클특성이 우수하게 향상된다.

도면의 간단한 설명

[40] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질의 단면의 모식도이다.

[41] 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질에서 리튬이온의 이동을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[42] 도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 SEM 사진이다.

[43] 도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질 전구체의 원소조성을 분석한 그래프이다.

[44] 도 2c는 본 발명의 실시예 1의 양극활물질의 원소조성을 분석한 그래프들이다.

[45] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 표면부의 TEM 사진 및 SAED pattern이다.

[46] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 양극활물질의 중심부의 TEM 사진 및 SAED pattern이다.

- [47] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 용량을 측정한 그래프이다.
- [48] 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.
- [49] 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 횟수에 따른 미분 용량을 측정한 그래프이다.
- [50] 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 열적 안정성을 평가한 그래프이다.
- [51] 도 9는 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 4와, 비교예 2 내지 비교예 4의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [52] 도 10은 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 4와, 비교예 2 내지 비교예 4의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [53] 도 11은 본 발명의 실시예 6에 따른 전구체의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [54] 도 12는 실시예 6과, 비교예 5의 소성체인 양극활물질을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [55] 도 13은 본 발명의 실시예 5, 실시예 6과, 비교예 5의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [56] 도 14는 본 발명의 실시예 5, 실시예 6과, 비교예 5의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [57] 도 15는 실시예 2, 실시예 6과 비교예 5의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [58] 도 16은 실시예 2, 실시예 6과 비교예 2, 비교예 5의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [59] 도 17은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 9와, 비교예 6 및 비교예 7의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [60] 도 18은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 9와, 비교예 6 및 비교예 7의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [61] 도 19는 실시예 10, 비교예 8의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [62] 도 20은 실시예 10, 비교예 8의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [63] 도 21은 실시예 10 및 비교예 9의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [64] 도 22는 실시예 10 및 비교예 9의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.
- [65] 도 23은 실시예 11의 전구체의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [66] 도 24는 실시예 11의 소성체인 양극활물질의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [67] 도 25a 및 도 25b는 비교예 11(좌측)과 실시예 11(우측)의 소성체인 양극활물질의 SEM 이미지이다.
- [68] 도 26는 비교예 10 및 실시예 11의 전구체 및 소성체인 양극활물질에서의 원소조성을 나타낸 그래프이다.
- [69] 도 27은 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 용량특성을 나타낸 그래프이다.
- [70] 도 28은 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[71] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[72] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

[73] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[74] 일 실시예에서 일차입자, 이차입자 등과 같은 각종 입자들의 크기, 입경에 관해서는, 계측법에 의해 수치화하여 집단의 평균 크기를 표현하는 방법이 있지만, 범용적으로 사용되는 것으로 분포의 최대값을 나타내는 모든 직경, 적분 분포 곡선의 중앙값에 상당하는 메디안 직경, 각종 평균 직경(수평균, 길이 평균, 면적 평균, 질량 평균, 체적 평균 등)등이 있고 본 발명에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한 평균 크기, 평균 입경이란 수평균 크기, 직경이고, D50(분포율이 50%되는 지점의 입경)을 측정한 것을 의미한다.

[75] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명은 복수개의 제1 일차입자의 집단으로 이루어진 제1 이차입자를 포함하는 양극활물질 전구체에서, 상기 양극활물질 전구체는 하기 화학식 1로 이루어진 제1 중심부와, 하기 화학식 2로 이루어진 제1 표면부를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체의 평균반경에 대한 상기 제1

표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함하는 양극활물질 전구체를 포함한다.

[76] <화학식 1>

[77] $Ni_{1-x}M1_x(OH)_2$

[78] <화학식 2>

[79] $Ni_{1-y-z}M1_yM2_z(OH)_2$

[80] 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0.005 \leq z \leq 0.1$ 이다.

[81] 상기 제1 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제1 표면부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이는 상기 제1 중심부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함할 수 있다.

[82] 본 실시예에 따른 양극활물질 전구체에서, 제1 이차입자는 대략 구형으로 이루어질 수 있고, 상기 제1 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 로드셰입(rod shape)의 형상으로 이루어질 수 있다. 상기 제1 일차입자는 적어도 일부는 방사형 방향으로 정렬될 수 있으며, 상기 제1 일차입자는 상기 양극활물질의 중심에서 표면으로 향하는 방향으로 a축 방향이 제1 이차입자의 중심을 향하도록 배향할 수 있다. 또한, 상기 제1 일차입자는 제1 이차입자의 중심부보다 표면부에서 보다 배향상을 갖도록 구비될 수 있으며, 중심부보다 표면부에서 a축 방향의 길이가 더 길게 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 일차입자는 중심부에서 표면부를 향하는 방향으로 a축 방향의 길이가 증가되는 형태로 구비될 수 있다.

[83] 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질 전구체는, 제1 중심부와 제1 표면부가 서로 상이한 화학식으로 이루어질 수 있으며, 상기 제1 중심부와 제1 표면부는 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers)을 포함하는 암염 층상구조(R-3m 공간군)를 갖는 것을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 양극활물질 전구체는 제1 중심부와 제2 표면부가 상이한 화합물로 구비됨에도 동일한 결정구조인 암염 층상구조로 이루어질 수 있다. 또한, 제1 중심부와 제1 표면부가 상이한 화학식으로 이루어짐에도, 상기 제1 중심부와 제2 표면부에 구비되는 제1 일차입자가 서로 이질적인 형상으로 구비되는 것이 아닌, 로드셰입의 형상으로 연속성을 갖도록 구비될 수 있다.

[84] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질의 단면의 모식도이고, 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질에서 리튬이온의 이동을 개략적으로 나타낸 도면이다.

- [85] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명은 전술한 양극활물질 전구체를 리튬화합물과 혼합한 후 소성하여 제조된 양극활물질로, 상기 양극활물질은 복수개의 제2 일차입자(10)의 집단으로 이루어진 제2 이차입자(100)를 포함하고, 상기 양극활물질은 상기 양극활물질의 중심에 인접한 부분인 제2 중심부와, 상기 제2 중심부를 감싸도록 상기 양극활물질의 외면에 구비되는 제2 표면부를 포함할 수 있다.
- [86] 상기 제2 중심부 및 상기 제2 표면부는 리튬, 니켈, 산소, M1 및 M2을 포함하고, 상기 M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, 상기 M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이며, 상기 M2는 0.5mol% 내지 10mol%인 것을 포함할 수 있다.
- [87] 구체적으로는, 상기 M2는 대략 0.55mol% 내지 10mol%, 대략 0.6mol% 내지 10mol%, 대략 0.65mol% 내지 10mol%, 대략 0.7mol% 내지 10mol%, 대략 0.75mol% 내지 10mol%, 대략 0.8mol% 내지 10mol%, 대략 0.85mol% 내지 10mol%, 대략 0.9mol% 내지 10mol%, 대략 0.95mol% 내지 10mol%이거나, 또는 대략 0.5mol% 내지 9.5mol%, 대략 0.5mol% 내지 9mol%, 대략 0.5mol% 내지 8.5mol%, 대략 0.5mol% 내지 8mol%, 대략 0.5mol% 내지 7.5mol%, 대략 0.5mol% 내지 7mol%, 대략 0.5mol% 내지 6.5mol%, 대략 0.5mol% 내지 6mol%, 대략 0.5mol% 내지 5.5mol%, 대략 0.5mol% 내지 5mol%일 수 있다. 또한, 상기 M2는 대략 1mol% 내지 10mol%, 대략 2mol% 내지 10mol%, 대략 3mol% 내지 10mol%, 대략 4mol% 내지 10mol%, 대략 5mol% 내지 10mol%일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 M2는 0.5mol% 내지 2mol%일 수 있다.
- [88] 상기 양극활물질에서, 상기 제2 중심부의 M2의 농도는 상기 제2 표면부의 M2의 농도보다 낮게 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 표면부에서 M2의 농도는 상기 제2 중심부에서 외측으로 멀어질수록 농도가 증가하도록 농도구배를 갖을 수 있다.
- [89] 상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [90] <화학식 3>
- [91] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_{2-d}$
- [92] 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0.8 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.001 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq d \leq 2$ 이다.
- [93] 구체적으로, b는 $0 \leq b \leq 0.18$, $0 \leq b \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 0.13$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.07$, $0 \leq b \leq 0.05$ 또는 $0 \leq b \leq 0.03$ 일 수 있고, c는 $0.001 \leq c \leq 0.045$, $0.001 \leq c \leq 0.04$, $0.001 \leq c \leq 0.035$, $0.001 \leq c \leq 0.03$, $0.001 \leq c \leq 0.025$, $0.001 \leq c \leq 0.02$, $0.001 \leq c \leq 0.015$, 또는

$0.001 \leq c \leq 0.012$ 일 수 있다.

- [94] 상기 양극활물질의 평균반경에 대한 상기 제2 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 표면부의 두께는, 대략 2.5% 내지 20%, 대략 3% 내지 20%, 대략 4% 내지 20%, 대략 5% 내지 20%, 대략 6% 내지 20%, 대략 7% 내지 20%, 대략 8% 내지 20%, 대략 9% 내지 20%, 대략 10% 내지 20%이거나, 또는 대략 2% 내지 19%, 대략 2% 내지 18%, 대략 2% 내지 17%, 대략 2% 내지 16%, 대략 2% 내지 15%, 대략 2% 내지 14%, 대략 2% 내지 13%, 대략 2% 내지 12%, 대략 2% 내지 11%, 대략 2% 내지 10%일 수 있다.
- [95] 상기 양극활물질은 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과, 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers), 상기 제1 리튬층을 구성하는 리튬 중 적어도 일부가 전이금속으로 규칙적으로 치환된 제2 리튬층 및 상기 제1 전이금속층의 적어도 일부가 리튬으로 규칙적으로 치환된 제2 전이금속층을 포함하며, 상기 제2 중심부 및 제2 표면부는 제1 리튬층과 제1 전이금속층을 포함하되, 상기 제2 표면부는 상기 제2 리튬층과 제2 전이금속층이 교대로 그리고 규칙적으로 구비되는 오더링 구조(cation ordering)를 더 포함할 수 있다.
- [96] 상기 제2 리튬층과 상기 제2 전이금속층에 의하여 형성된 격자는 상기 제1 리튬층과 상기 제1 전이금속층에 의하여 형성되는 격자보다 2배수로 a축이 증가되는 초격자(superlattice)를 포함하고, 상기 초격자는, 6개의 리튬 원소 및 1개의 전이금속 원소를 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [97] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질 전구체에서는, 제1 중심부와 제1 표면부는 제1 리튬층과 제1 전이금속층만으로 이루어진다. 이때, 상기 제1 중심부와 제1 표면부는 서로 다른 화학식으로 이루어진다. 구체적으로, 상기 양극활물질 전구체에서, 상기 제1 중심부에는 이종원소가 도핑되어 있지 않은 반면, 상기 제1 표면부에서는 이종원소가 도핑되어 있다.
- [98] 반면, 상기 양극활물질 전구체를 소성한 후 제조된 양극활물질에서는 상기 제2 중심부와 제2 표면부 사이는 화학식은 대략 유사하게 구비될 수 있으며, 구체적으로는 상기 양극활물질 전체적으로 상기 양극활물질을 구성하는 화합물을 적어도 일부분에서 농도구배를 갖거나, 혹은 적어도 일부분에서 농도가 일정한 부분을 갖거나, 혹은 전체적으로 농도구배를 갖거나, 혹은 전체적으로 농도가 제어되지 않은 상태인 벌크(bulk)로 구비될 수 있다.
- [99] 상기 제2 표면부에만 있던 이종원소는 상기 제2 중심부로 확산되고 상기 이종원소는 상기 제2 중심부의 적어도 일부 이상에서 상기 제2 표면부를 거쳐서 농도구배를 갖도록 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질 전구체에서 상기 제1 표면부에만 도핑된 이종원소는 상기 양극활물질에서는 상기 제2 중심부와 제2 표면부 양측에 모두 구비될 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 양극활물질에서 상기 제2 표면부에 구비되는 이종원소는 상기 제2 이차입자의 중심에서 최외면으로 향하는 방향으로 농도가 증가하도록 구비될 수 있다.

- [100] 도 1a를 참조하면, 상기 제2 일차입자(10)는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제2 표면부에 구비되는 제2 일차입자(10)의 a축 방향의 길이는 상기 제2 중심부에 구비되는 제2 일차입자(10)의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함할 수 있다.
- [101] 상기 제2 일차입자(10)는 로드쉐입 형상으로 구비되되, 상기 제2 중심부에 구비되는 제2 일차입자(10)에 비하여, 상기 제2 표면부에 구비되는 제2 일차입자(10)는 보다 종횡비가 증가한 로드쉐입 형상으로 구비될 수 있으며, 상기 제2 표면부에 구비되는 제2 일차입자(10)의 배향성(제2 이차입자의 표면에서 중심을 향하는 방향으로, 상기 제2 일차입자(10)의 a축 방향이 배향됨)이 향상되어, 리튬이온이 상기 제2 이차입자(100)의 외면에서 내부까지 용이하게 이동할 수 있도록 한다.
- [102] 상기 제2 일차입자(10)는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되, 상기 제2 일차입자(10)는 상기 제2 중심부에서 상기 제2 표면부로 갈수록 상기 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이인 종횡비가 증가하도록 구비될 수 있다.
- [103] 상기 양극활물질은 상기 니켈, M1의 농도가 일정하게 구비되는 농도유지부와, 상기 니켈, M1 중 적어도 어느 하나 이상의 농도가 농도구배를 갖는 농도구배부를 포함하고, 상기 M2의 농도는 상기 농도유지부와 상기 농도구배부에서 농도구배를 갖도록 구비될 수 있다. 상기 M2는 상기 농도구배부에서의 상기 M2의 평균농도가 상기 농도유지부에서의 상기 M2의 평균농도보다 더 높게 구비될 수 있다.
- [104] 상기 농도유지부는 상기 제2 중심부에 포함되고, 상기 농도구배부는 상기 제2 표면부에 포함되며, 상기 농도구배부에서 상기 니켈과 상기 M2는 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 감소하도록 구비되고, 상기 M1은 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 증가하도록 구비되고, 상기 M1은 Co(코발트)를 포함할 수 있다.
- [105] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극을 포함한다.
- [106] 또한, 본 발명은 전술한 양극; 그래파이트 또는 리튬메탈로 이루어지는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 포함한다.
- [107] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 리튬이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈을 포함한다.
- [108] 또한, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩으로, 상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그 인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩을 포함한다.
- [109] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 니켈을 포함하는 제1 금속용액과, M1을 포함하는 제2 금속용액, M2를 포함하는 제3 금속용액을

준비하는 단계; 상기 제1 금속용액과 제2 금속용액을 공침반응기에 투입하여 1차 공침시켜 예비전구체를 제조하는 단계; 상기 예비전구체가 제조된 공침반응기 중에 제1 금속용액과 제2 금속용액을 투입하면서 동시에 상기 제3 금속용액을 더 투입하여 상기 예비전구체의 외면에 제1 표면부가 형성된 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 양극활물질 전구체를 리튬화합물과 혼합한 후 소성하여 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[110] 상기 예비전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 중심부를 포함하고, 상기 양극활물질 전구체는 상기 제1 중심부를 감싸도록 구비되고, 하기 화학식 2로 표시되는 제1 표면부를 포함하고, 상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시되며, 상기 양극활물질 전구체의 평균반경에 대한 상기 제1 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함한다.

[111] <화학식 1>

[112] $\text{Ni}_{1-x}\text{M1}_x(\text{OH})_2$

[113] <화학식 2>

[114] $\text{Ni}_{1-y-z}\text{M1}_y\text{M2}_z(\text{OH})_2$

[115] <화학식 3>

[116] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_{2-d}$

[117] 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba) 또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0.005 \leq z \leq 0.1$, $0.8 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.001 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq d \leq 2$ 이다.

[118]

[119] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[120]

[121] 1. 양극활물질의 제조

[122]

[123] 실시예 1 (W0.5-CSG NCM NCW 89)

[124] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol임)을 제조하였다.

[125] 공침 반응기(용량 40L)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에

6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 40°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 니켈(Ni), 망간(Mn)의 몰비가 96:4로 혼합하여 2M 농도인 제1 금속용액을 제조하고, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)를 니켈(Ni)과 코발트(Co)의 몰비가 83:17로 혼합하여 2M 농도인 제2 금속용액을 제조하였다.

- [126] 제조된 제1 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH_4OH , JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였다. 이어서, 제2 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 2시간 동안 연속적으로 투입하여 2차 공침반응을 수행하였다. 제1 금속용액과 제2 금속용액에 의한 1차 및 2차 공침 반응과정에서 반응기 내의 pH를 확인하였고, 반응기 내에 pH가 11.4가 유지되도록 NaOH(aq.) 용액을 첨가하여 조절하였다.
- [127] 공침 반응기 내에서는 1차 및 2차 공침반응이 수행되었으며, 반응과정에서 나노파티클 수산화물이 최초로 형성되고, 그 후 니켈-코발트-망간-텅스텐 수산화물이 상기 나노파티클 수산화물의 표면에 천천히 축적되어, 마이크로 크기의 입자를 형성하였다. 이어서, 제조된 입자를 증류수를 이용하여 수회 세척하고, 필터를 이용하여 여과한 후 110°C의 드라이 오븐에서 12시간 동안 진공건조하여 평균직경이 11 μm 인 $[\text{Ni}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}](\text{OH})_2(\text{core}, \text{평균직경 } 9\mu\text{m})$ - $[\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.17}\text{W}_{0.01}](\text{OH})_2(\text{shell})$ 전구체를 제조하였다.
- [128] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태의 전구체를 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 750°C에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.885}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.02}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (W0.5-CSG NCM NCW 89) 양극활물질 분말을 얻었다.
- [129]
- [130] 비교예 1 (CSG89)
- [131] 제2 금속용액으로 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)를 니켈(Ni), 코발트(Co)의 몰비가 82:18로 혼합하여 2M 농도로 제조하였다. 전술한 방법에 의하여 제조된 제2 금속용액을 이용하여 2차 공침반응을 수행하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 평균직경이 10 μm 인 $[\text{Ni}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}](\text{OH})_2(\text{core})$ - $[\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}](\text{OH})_2(\text{shell})$ 전구체를 이용하여, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.055}\text{Mn}_{0.055}]\text{O}_2$ (CSG89) 양극활물질 분말을 얻었다.
- [132]
- [133] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 텅스텐의 농도를 하기 표 1에 나타내었다. 단위는 mol%이다.
- [134]

[135] [표1]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Mn	W	W
실시예 1	W0.5-CSG NCM NCW 89	88.5	9.0	2.0	0.5	1 (최외면 두께 1 μ m인 부분에만 존재)
비교예 1	CSG89	89	5.5	5.5	-	-

[136] 이하, 최외면 두께는 전구체 또는 양극활물질의 이차입자의 최외면에서 중심을 향하는 방향으로 평균길이를 의미한다.

[137]

[138] 표 1에서, 실시예 1, 비교예 1은 양측 모두 전구체에서 코어(core)부는 금속원소의 농도가 일정하고, 셸(shell)부는 금속원소 중 어느 하나 이상이 농도구배를 갖는 것을 의미한다. 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서는 텅스텐이 존재하지 않았고, 실시예 1에서는 소성하기 전 전구체에서는 최외면에서 두께가 1 μ m인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 즉, 실시예 1에서 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 0.5mol%이나, 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분까지의 텅스텐의 평균농도는 1mol%이고, 실제 텅스텐은 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

[139]

[140] 실시예 2(W0.125-shell-NCM90)

[141] 황산니켈 수용액(NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

[142] 공침 반응기(용량 47L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액(NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 90:5:5가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH₄OH, JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 4M 농도의 수산화나트륨 용액(NaOH, 삼전화학)을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였고, 여기에 도핑원소 용액을 더 추가하면서 0.5시간 동안 2차 공침반응을 수행하였다. 공침 반응기 내의 pH를 10 내지 12 범위 상태를

유지하며 공침반응을 수행하여 평균직경이 $10.4\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다.

- [143] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태로 제조된 전구체 및 수산화리튬(LiOH)을 1:1.01의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 750°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.899}\text{Co}_{0.049875}\text{Mn}_{0.049875}\text{W}_{0.00125}]\text{O}_2$ (W0.125-shell-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[144]

- [145] 실시예 3(W0.25-shell-NCM90)

- [146] 2차 공침반응을 1시간 동안 수행하는 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 평균직경이 $11\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89775}\text{Co}_{0.049875}\text{Mn}_{0.049875}\text{W}_{0.0025}]\text{O}_2$ (W0.25-shell-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[147]

- [148] 실시예 4(W0.5-shell-NCM90)

- [149] 2차 공침반응을 2시간 동안 수행하는 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 평균직경이 $12.6\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8955}\text{Co}_{0.04975}\text{Mn}_{0.4975}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (W0.5-shell-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[150]

- [151] 비교예 2(NCM90)

- [152] 2차 공침반응을 수행하지 않은 것 이외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ (NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[153]

- [154] 비교예 3(W0.5-NCM90)

- [155] 2차 공침반응을 수행하지 않은 것과 1차 공침반응을 수행하는 과정에서, 금속용액으로 하기와 같이 혼합된 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.8955}\text{Co}_{0.04975}\text{Mn}_{0.04975}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8955}\text{Co}_{0.04975}\text{Mn}_{0.04975}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (W0.5-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[156]

금속용액으로는, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L 의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.02M 이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni , Co , Mn 의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol 임)을 제조한 후, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학) 및

도핑 원소 용액을, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 텅스텐(W)의 몰비가 90:4.525:4.525:0.05가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다.

[157]

[158] 비교예 4(W1.0-NCM90)

[159] 2차 공침반응을 수행하지 않은 것과 1차 공침반응을 수행하는 과정에서, 금속용액으로 하기와 같이 혼합된 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 평균직경이 10 μ m인 $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$ (W1.0-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[160] 금속용액으로는, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑 원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol임)을 제조한 후, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학) 및 도핑 원소 용액을, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 텅스텐(W)의 몰비가 90:4.55:4.55:0.1가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다.

[161]

[162] 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예 2 내지 비교예 4에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 텅스텐의 농도를 하기 표 2에 나타내었다. 단위는 mol%이다.

[163]

[164] [표2]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Mn	W	W
실시예 2	W0.125-shell-NCM90	89.9	4.9875	4.9875	0.125	1 (최외면 두께 0.25 μm 인 부분에만 존재)
실시예 3	W0.25-shell-NCM90	89.775	4.9875	4.9875	0.25	1 (최외면 두께 0.5 μm 인 부분에만 존재)
실시예 4	W0.5-shell-NCM90	89.55	4.975%	4.975	0.5	1 (최외면 두께 1 μm 인 부분에만 존재)
비교예 2	NCM90	90	5	5	-	-
비교예 3	W0.5-NCM90	89.55	4.975	4.975	0.5	0.5
비교예 4	W1.0-NCM90	89.1	4.95	4.95	1.0	1

[165]

[166] 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 2에서는 텅스텐이 존재하지 않았고, 비교예 3, 4에서는 전구체 단계에서 각각 0.5mol% 및 1mol%의 텅스텐이 균일하게 존재하였다. 실시예 2 내지 실시예 4에서는 전구체에서는 최외면에서 두께가 각각 0.25 μm , 0.5 μm , 1 μm 인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 즉, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에서, 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 각각 0.125mol%, 0.25mol%, 0.5mol%이나, 최외면에서 내측으로 1 μm 인 부분까지의 텅스텐의 평균농도는 모두 1mol%이고 실제 텅스텐은 최외면에서 내측으로 1 μm 인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

[167]

[168] 실시예 5(W0.05-shell-NCM900703)

[169] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.02M이 되도록

용해하여 도핑 원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

- [170] 공침 반응기(용량 47L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 90:7:3가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH_4OH , JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 4M 농도의 수산화나트륨 용액(NaOH , 삼전화학)을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였고, 여기에 도핑 원소 용액을 더 추가하면서 12분 동안 2차 공침반응을 수행하였다. 공침 반응기 내의 pH를 10 내지 12 범위 상태를 유지하며 공침반응을 수행하여 평균직경이 $10.2\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0693}\text{Mn}_{0.0297}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다.
- [171] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태로 제조된 전구체 및 수산화리튬(LiOH)을 1:1.01의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 750°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89955}\text{Co}_{0.069965}\text{Mn}_{0.029985}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$ (W0.05-shell-NCM900703) 양극활물질 분말을 제조하였다.
- [172]
- [173] 실시예 6(W0.11-shell-NCM900703)
- [174] 2차 공침반응을 26.4분 동안 수행하는 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 평균직경이 $10.4\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0693}\text{Mn}_{0.0297}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89901}\text{Co}_{0.069923}\text{Mn}_{0.029967}\text{W}_{0.0011}]\text{O}_2$ (W0.11-shell-NCM90) 양극활물질 분말을 제조하였다.
- [175]
- [176] 비교예 5(NCM 900703)
- [177] 2차 공침반응을 수행하지 않은 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}]\text{O}_2$ (NCM 900703) 양극활물질 분말을 제조하였다.
- [178]
- [179] 실시예 5 및 실시예 6, 비교예 5에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 텅스텐의 농도를 하기 표 3에 나타내었다. 단위는 mol%이다.
- [180]

[181] [표3]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Mn	W	W
실시예 5	W0.05-shell-N CM900703	89.955	6.9965	2.9985	0.05	1 (최외면 두께 0.1 μ m인 부분에만 존재)
실시예 6	W0.11-shell-N CM900703	89.901	6.9923	2.9967	0.11	1 (최외면 두께 0.2 μ m인 부분에만 존재)
비교예 5	NCM 900703	90	7	3	-	-

[182]

[183] 표 3에 나타난 바와 같이, 비교예 5는 전구체 및 양극활물질 양측 모두에서는 텅스텐이 존재하지 않았다. 실시예 5 및 실시예 6에서는 전구체에서는 최외면에서 두께가 각각 0.1 μ m, 0.2 μ m인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 즉, 실시예 5 및 실시예 6에서, 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 각각 0.05mol%, 0.11mol%, 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분까지의 텅스텐의 평균농도는 모두 1mol%이고, 실제 텅스텐은 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

[184]

[185] 실시예 7(W0.125-shell-NCM811)

[186] 황산니켈 수용액 (NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

[187] 공침 반응기(용량 47L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액(NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 80:10:10가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH₄OH, JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 4M 농도의 수산화나트륨 용액(NaOH, 삼전화학)을

0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였고, 여기에 도핑원소 용액을 더 추가하면서 0.5시간 동안 2차 공침반응을 수행하였다. 공침 반응기 내의 pH를 10 내지 12 범위 상태를 유지하며 공침반응을 수행하여 평균직경이 $10.4\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다.

- [188] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태로 제조된 전구체 및 수산화리튬(LiOH)을 1:1.01의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 770°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.799}\text{Co}_{0.099875}\text{Mn}_{0.099875}\text{W}_{0.00125}]\text{O}_2$ (W0.125-shell-NCM811) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[189]

- [190] 실시예 8(W0.25-shell-NCM811)

- [191] 2차 공침반응을 1시간 동안 수행하는 것 이외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 평균직경이 $11\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.798}\text{Co}_{0.09975}\text{Mn}_{0.09975}\text{W}_{0.0025}]\text{O}_2$ (W0.25-shell-NCM811) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[192]

- [193] 실시예 9(W0.35-shell-NCM811)

- [194] 2차 공침반응을 1시간24분 동안 수행하는 것 이외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 평균직경이 $11.6\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{W}_{0.01}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7972}\text{Co}_{0.09965}\text{Mn}_{0.09965}\text{W}_{0.0035}]\text{O}_2$ (W0.35-shell-NCM811) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[195]

- [196] 비교예 6(NCM811)

- [197] 2차 공침반응을 수행하지 않은 것 이외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM811) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[198]

- [199] 비교예 7(W0.75-NCM811)

- [200] 2차 공침반응을 수행하지 않고 1차 공침반응만을 수행하되, 1차 공침반응에서 금속용액으로 하기와 같이 혼합된 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.794}\text{Co}_{0.09925}\text{Mn}_{0.09925}\text{W}_{0.0075}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.794}\text{Co}_{0.09925}\text{Mn}_{0.09925}\text{W}_{0.0075}]\text{O}_2$ (W0.75-NCM811) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[201]

금속용액으로는, 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을

각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조한 후, 황산니켈 수용액 (NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학) 및 도핑원소 용액을, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 텅스텐(W)의 몰비가 80:9.9625:9.9625:0.075가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다.

[202]

[203] 실시예 7 내지 실시예 9, 비교예 6, 비교예 7에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 텅스텐의 농도를 하기 표 4에 나타내었다. 단위는 mol%이다.

[204]

[205] [표4]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Mn	W	W
실시예 7	W0.125-shell-NCM811	79.9	9.9875	9.9875	0.125	1 (최외면 두께 0.25 μ m인 부분에만 존재)
실시예 8	W0.25-shell-NCM811	79.8	9.975	9.975	0.25	1 (최외면 두께 0.5 μ m인 부분에만 존재)
실시예 9	W0.35-shell-NCM811	79.72	9.965	9.965	0.35	1 (최외면 두께 0.7 μ m인 부분에만 존재)
비교예 6	NCM811	80	10	10	-	-
비교예 7	W0.75-NCM811	79.4	9.925	9.925	0.75	0.75

[206]

[207] 표 4에 나타난 바와 같이, 비교예 6은 전구체 및 양극활물질 양측 모두에서는 텅스텐이 존재하지 않고, 비교예 6은 전구체 및 양극활물질 양측 모두에서 텅스텐이 균일한 농도로 존재하였다. 실시예 7 내지 실시예 9에서는 전구체에서는 최외면에서 두께가 각각 0.25 μ m, 0.5 μ m, 0.7 μ m인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 즉, 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9에서, 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 각각 0.125mol%, 0.25mol%, 0.35mol%이나, 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분까지의 텅스텐의 평균농도는 모두 1mol%이고 실제 텅스텐은 최외면에서 내측으로 1 μ m인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

[208]

[209] 실시예 10(W0.5-shell-CSG)

[210] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO_3 를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol임)을 제조하였다.

[211] 공침 반응기(용량 40L)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 40°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학) 100%로 이루어진 2M 농도인 제1 금속용액을 제조하고, 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 80:10:10으로 혼합하여 2M 농도인 제2 금속용액을 제조하였다.

[212] 제조된 제1 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH_4OH , JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였다. 이어서, 제2 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 2시간 동안 연속적으로 투입하여 2차 공침반응을 수행하였다. 제1 금속용액과 제2 금속용액에 의한 공침 반응과정에서 반응기 내의 pH를 확인하였고, 반응기 내에 pH가 11.4가 유지되도록 NaOH(aq.) 용액을 첨가하여 조절하였다.

[213] 공침 반응기 내에서는 1차 및 2차 공침반응이 수행되었으며, 반응과정에서 나노파티클 수산화물이 최초로 형성되고, 그 후 니켈-코발트-망간-텅스텐 수산화물이 상기 나노파티클 수산화물의 표면에 천천히 축적되어, 마이크로 크기의 입자를 형성하였다. 이어서, 제조된 입자를 증류수를 이용하여 수회 세척하고, 필터를 이용하여 여과한 후 110°C 의 드라이 오븐에서 12시간 동안 진공건조하여 평균직경이 $11\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni(OH)}_2(\text{core})$, 평균직경 $9\mu\text{m}$ - $[\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{W}_{0.099}](\text{OH})_2(\text{shell})$ 전구체를 제조하였다.

[214] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태의 전구체를 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 730°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8955}\text{Co}_{0.04975}\text{Mn}_{0.04975}\text{W}_{0.005}]\text{O}_2$ (W0.5-shell-CSG) 양극활물질 분말을 얻었다.

[215]

[216] 비교예 8(W0.5-core-CSG)

[217] 황산니켈 수용액 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산망간 수용액($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로

4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

[218] 공침 반응기(용량 40L)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 40°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액 (NiSO₄6H₂O, 삼전화학) 100%를 이용하여 2M 농도인 제1 금속용액을 제조하고, 황산니켈 수용액 (NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)의 몰비가 80:10:10로 혼합하여 2M 농도인 제2 금속용액을 제조하였다.

[219] 제조된 제1 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였다. 이때, 니켈과 텅스텐의 몰비는 99:1이 되도록 하였다. 제2 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH₄OH, JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 2시간 동안 연속적으로 투입하여 2차 공침반응을 수행하였다. 제1 금속용액과 제2 금속용액에 의한 공침 반응과정에서 반응기 내의 pH를 확인하였고, 반응기 내에 pH가 11.4가 유지되도록 NaOH(aq.) 용액을 첨가하여 조절하였다.

[220] 공침 반응기 내에서는 1차, 2차 공침반응이 수행되었으며, 반응과정에서 나노파티클 수산화물이 최초로 형성되고, 그 후 니켈-코발트-망간-텅스텐 수산화물이 상기 나노파티클 수산화물의 표면에 천천히 축적되어, 마이크로 크기의 입자를 형성하였다. 이어서, 제조된 입자를 증류수를 이용하여 수회 세척하고, 필터를 이용하여 여과한 후 110°C의 드라이 오븐에서 12시간 동안 진공건조하여 평균직경이 11 μ m인 [Ni_{0.99}W_{0.01}](OH)₂(core, 평균직경 9 μ m)-[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}](OH)₂ (shell) 전구체를 제조하였다.

[221] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태의 전구체를 LiOH·H₂O을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 730°C에서 10시간 소성시켜, Li[Ni_{0.8955}Co_{0.04975}Mn_{0.04975}W_{0.005}]O₂ (W0.5-core-CSG) 양극활물질 분말을 얻었다.

[222]

[223] 비교예 9(W0.5-CSG90)

[224] 황산니켈 수용액 (NiSO₄6H₂O, 삼전화학), 황산망간 수용액(MnSO₄H₂O, 삼전화학), 황산코발트 수용액(CoSO₄7H₂O, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 WO₃를 첨가하여 0.02M이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH는 2mol임)을 제조하였다.

- [225] 공침 반응기(용량 40L)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 $40^\circ C$ 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 삼전화학) 100%를 이용하여 2M 농도인 제1 금속용액을 제조하고, 황산니켈 수용액 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 삼전화학), 황산코발트 수용액 ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 삼전화학), 황산망간 수용액 ($MnSO_4 \cdot H_2O$, 삼전화학)을 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 몰비가 0.792 : 0.099 : 0.099 로 혼합하여 2M 농도인 제2 금속용액을 제조하였다.
- [226] 제조된 제1 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였다. 이어서, 제2 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.08리터/시간으로, 각각 반응기에 2시간 동안 연속적으로 투입하여 2차 공침반응을 수행하였다. 제1 금속용액과 제2 금속용액에 의한 공침 반응과정에서 반응기 내의 pH를 확인하였고, 반응기 내에 pH가 11.4가 유지되도록 NaOH(aq.) 용액을 첨가하여 조절하였다.
- [227] 공침 반응기 내에서는 1차 및 2차 공침반응이 수행되었으며, 반응과정에서 나노파티클 수산화물이 최초로 형성되고, 그 후 니켈-코발트-망간-텅스텐 수산화물이 상기 나노파티클 수산화물의 표면에 천천히 축적되어, 마이크로 크기의 입자를 형성하였다. 이어서, 제조된 입자를 증류수를 이용하여 수회 세척하고, 필터를 이용하여 여과한 후 $110^\circ C$ 의 드라이 오븐에서 12시간 동안 진공건조하여 평균직경이 $11\mu m$ 인 $[Ni_{0.99}W_{0.01}](OH)_2$ (core, 평균직경 $9\mu m$)- $[Ni_{0.792}Co_{0.099}Mn_{0.099}W_{0.01}](OH)_2$ (shell) 전구체를 제조하였다.
- [228] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 $110^\circ C$ 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태의 전구체를 $LiOH \cdot H_2O$ 을 Li : (Ni + Co + Mn + W)의 몰비가 1.01:1가 되도록 균일하게 혼합하였고, 혼합한 후에 $2^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열한 후 $450^\circ C$ 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 $730^\circ C$ 에서 10시간 소성시켜, $Li[Ni_{0.8955}Co_{0.04975}Mn_{0.04975}W_{0.005}]O_2$ (W0.5-CSG90) 양극활물질 분말을 얻었다.
- [229]
- [230] 실시예 10, 비교예 8, 비교예 9에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 텅스텐의 농도를 하기 표 5에 나타내었다. 단위는 mol%이다.
- [231]

[232] [표5]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Mn	W	W
실시예 10	W0.5-shell-CSG	89.55	4.975	4.975	0.5	1 (최외면 두께 $1\mu\text{m}$ 인 부분에만 존재)
비교예 8	W0.5-core-CSG	89.55	4.975	4.975	0.5	1 (내부 반경 $4.5\mu\text{m}$ 인 부분에만 존재)
비교예 9	W0.5-CSG 90	89.55	4.975	4.975	0.5	0.5

[233]

[234] 표 5에 나타난 바와 같이, 비교예 8, 비교예 9 및 실시예 10은 전구체에서 코어(core)부는 금속원소의 농도가 일정하고, 셸(shell)부는 금속원소 중 어느 하나 이상이 농도구배를 갖는 것을 의미한다. 비교예 8은 전구체의 내부, 코어부(평균반경 $1\mu\text{m}$)에 텅스텐이 균일한 농도로 존재하였고, 실시예 10은 전구체에서는 최외면에서 두께가 $1\mu\text{m}$ 인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 비교예 9는 전구체의 전체적으로 텅스텐이 균일하게 존재하였다. 즉, 실시예 10에서, 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 0.5mol%이나, 최외면에서 내측으로 $1\mu\text{m}$ 인 부분까지의 텅스텐의 평균농도는 1mol%이고 실제 텅스텐은 최외면에서 내측으로 $1\mu\text{m}$ 인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 8의 경우에는, 실시예 10과는 다르게, 소성하기 전 전구체에서의 텅스텐의 평균농도는 0.5mol%이나, 전구체의 내측인 내부반경의 $4.5\mu\text{m}$ 인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었고, 비교예 9에서는 전구체 및 소성체인 양극활물질 양측 모두에서 전체적으로 균일하게 텅스텐의 평균농도가 0.5mol%임을 확인할 수 있었다.

[235]

[236] 실시예 11(Mo1-shell-NC90)

[237] 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 각각 준비하고, 별도로 4.0mol/L의 $\text{NaOH}(\text{aq.})$ 중에 분말형태인 삼산화몰리브데넘(MoO_3)를 첨가하여 0.2M (Mo 10%의 용액)이 되도록 용해하여 도평원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol임)을 제조하였다.

[238] 공침 반응기(용량 47L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)를 니켈(Ni), 코발트(Co)의 몰비가 90:10가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH_4OH ,

JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 4M 농도의 수산화나트륨 용액(NaOH, 삼전화학)을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 1차 공침반응을 수행하였고, 여기에 도핑원소 용액을 더 추가하면서 0.1시간 동안 2차 공침반응을 수행하였다. 공침 반응기 내의 pH를 10 내지 12 범위 상태를 유지하며 공침반응을 수행하여 평균직경이 $10.4\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ (내부, 평균직경 $10\mu\text{m}$)- $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다.

[239] 제조된 전구체를 여과하고, 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 파우더형태로 제조된 전구체 및 수산화리튬(LiOH)을 1:1.01의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였다. 뒤이어 770°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.01}]\text{O}_2$ (Mo1-shell-NC90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[240]

[241] 비교예 10(NCA89)

[242] 공침 반응기(용량 47L, 회전 모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 6리터/분의 속도로 공급하고, 반응기의 온도를 45°C 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)을 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 몰비가 9:1이 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.08 리터/시간으로, 16M 농도 농도의 암모니아 용액(NH_4OH , JUNSEI)을 0.11리터/시간으로, 4M 농도의 수산화나트륨 용액(NaOH, 삼전화학)을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하였다. 반응기 내의 pH를 10 내지 12 범위 상태를 유지하며 공침반응을 수행하여 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다.

[243] 제조된 전구체를 증류수를 이용하여 여러번 세척한 후에 여과하고, 110°C 진공 건조기에서 12시간 건조시켜 파우더형태로 제조하였다. 볼밀로 평균 입자크기가 $2\mu\text{m}$ 이하가 되도록 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 준비하고, 파우더형태로 제조된 전구체, 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$) 및 수산화리튬(LiOH)을 0.9995:0.00025:1.01의 몰비로 혼합한 후에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열한 후 450°C 에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 730°C 에서 10시간 소성시켜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.891}\text{Co}_{0.0990}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCA89) 양극활물질 분말을 얻었다.

[244]

[245] 비교예 11(Mo1-NC90)

[246] 2차 공침반응을 수행하지 않고 1차 공침반응만을 수행하되, 1차 공침반응에서 금속용액으로 하기와 같이 혼합된 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 10과 동일하게 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.1}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였고, 제조된 전구체를 이용하여, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.1}(\text{OH})_2]\text{O}_2$ (Mo1-NC90) 양극활물질 분말을 제조하였다.

[247] 황산니켈 수용액($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 황산코발트 수용액($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학)를 니켈(Ni), 코발트(Co)의 몰비가 90:10가 되도록 하는 양으로 혼합하여 2M 농도인 금속용액을 제조하였다. 별도로 4.0mol/L의 NaOH(aq.) 중에 분말형태인 삼산화몰리브데넘(MoO_3)를 첨가하여 0.2M (Mo 10%의 용액)이 되도록 용해하여 도핑원소 용액(Ni, Co, Mn의 총몰수에 대해서 NaOH 는 2mol임)을 제조하였다. 제조된 금속용액을 0.561 리터/시간으로, 16M 농도의 암모니아 용액(NH_4OH , JUNSEI)을 0.08리터/시간으로, 도핑원소 용액을 0.60리터/시간으로 각각 반응기에 24시간 동안 연속적으로 투입하여 공침반응을 수행하였다.

[248]

[249] 실시예 11, 비교예 10, 비교예 11에 따른 양극활물질 전체의 평균 원소조성과, 소성하기 전 전구체 내에서의 몰리브데넘의 농도를 하기 표 5에 나타내었다. 단위는 mol%이다.

[250]

[251] [표6]

구분		양극활물질				전구체
		Ni	Co	Al	Mo	Mo
실시예 11	Mo1-sh ell-NC90	89.1	9.9	-	1	10 (최외면 두께 $0.2\mu\text{m}$ 인 부분에만 존재)
비교예 10	NCA89	89.1	9.9	1	-	-
비교예 11	Mo1-N C90	89.1	9.9	1	1	1

[252]

[253] 표 6에 나타난 바와 같이, 비교예 10는 전구체 및 양극활물질 양측 모두에서는 몰리브데넘이 존재하지 않고, 비교예 11은 전구체 및 양극활물질 양측 모두에서 텅스텐이 전체적으로 균일하게 존재하였다. 실시예 11에서는 전구체에서는 최외면에서 두께가 각각 $2\mu\text{m}$ 인 부분에만 1mol%의 농도로 존재하였다. 즉, 실시예 11에서, 소성하기 전 전구체에서의 몰리브데넘의 평균농도는 1mol%이나, 최외면에서 내측으로 $0.2\mu\text{m}$ 인 부분까지의 몰리브데넘의 평균농도는 10mol%이고 실제 몰리브데넘은 최외면에서 내측으로 $0.2\mu\text{m}$ 인 부분에만 대부분 존재함을 확인할 수 있었다.

[254]

[255] 2. 실시예 및 비교예를 이용한 하프셀 및 풀셀 제조

[256]

- [257] 전술한 실시예 및 비교예 각각을 양극활물질로 이용하여 하프셀과 풀셀로 제조하였다.
- [258] 하프셀과 풀셀을 제조하기 위하여 실시예 및 비교예에 따라 제조된 파우더 형태의 양극활물질 (1g 기준), 폴리(비닐리덴 플로라이드)(poly(vinylidene fluoride)) 및 카본블랙을 각각 90:4.5:5.5의 중량비로 N-메틸피롤리딘(N-methyl pyrrolidone) 0.4 g 중에 첨가한 후, 균일하게 혼합하여 양극 슬러리(slurry)로 제조하였다. 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고, 롤 프레스 후 진공건조 하여 양극을 제조하였다.
- [259] 제조된 양극활물질을 이용하여 하프셀을 제조하는 경우에는 양극활물질의 로딩레벨(loading level)이 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 되도록 알루미늄 호일에 슬러리로 제조된 양극을 코팅하여 양극을 제조(양극활물질이 코팅된 알루미늄 호일을 1cm^2 의 정사각형으로 샘플링하였을 때 양극 구성 중 양극활물질 만의 무게가 5mg 인 것을 의미함)하고, 전해액은 에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카르보네이트(ethyl methyl carbonate)(EC:EMC = 3:7 v/v)을 용매로 하여 첨가제로 비닐렌 카르보네이트(vinylene carbonate, VC) 2wt%와, 리튬염 1.2 mol/L LiPF_6 을 균일하게 용해시켜 사용하였다. 하프셀은 Li_0 를 음극으로 이용한 2032-코인형 하프셀(이하, 코인셀)로 제조하였다.
- [260] 제조된 양극활물질을 이용하여 풀셀을 제조하는 경우에는, 양극활물질의 로딩레벨이 $8.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 되도록 알루미늄 호일에 슬러리로 제조된 양극을 코팅하여 양극을 제조하고, 슬러리로 제조된 그라파이트를 구리 호일에 로딩레벨이 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 되도록 코팅하여, 롤 프레스 후 진공건조 하여 음극을 제조하였다. 전해액은 에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate), 에틸 메틸 카르보네이트(ethyl methyl carbonate)(EC:EMC = 3:7 v/v)을 용매로 하여 첨가제로 비닐렌 카르보네이트(vinylene carbonate, VC) 2-wt%와, 리튬염 1.2 mol/L LiPF_6 을 균일하게 용해시켜 사용하였다. 파우치 형태의 전지 케이스 내에, 양극, 세퍼레이터 (Celgard 사, 2320모델) 및 음극을 적층하고, 제조된 전해액과 함께 밀봉하여 파우치형 풀셀을 제조하였다.
- [261]
- [262] 3. 실시예, 비교예 및 제조예의 평가
- [263]
- [264] (1) 하프셀을 이용한 용량 및 사이클 특성확인
- [265] 제조된 하프셀은 30°C 에서 0.5C (1C 는 180 mA/g)의 정전류로 4.3V 로 충전 및 2.7V 로 방전하여 충방전 테스트와 동일한 조건으로 100사이클을 진행하여 회복용량을 확인하였다(이하, 2.7V - 4.3V).
- [266]
- [267] (2) 풀셀을 이용한 용량 및 사이클 특성확인
- [268] 제조된 풀셀을 이용하여, 25°C 에서 1C 정전류로 3.0V (방전전압) 및 4.2V (충전전압)으로 사이클을 진행하여, 용량 및 회복용량을 확인하였다.

[269]

[270] (3) SEM을 이용한 금속복합산화물(전구체) 및 양극활물질의 미세조직 확인

[271] 제조예에 따른 양극활물질과, 상기 양극활물질을 예비 소성하기 전 금속복합산화물(전구체)에 대해서 SEM (Nova Nano SEM 450, FEI)으로 미세조직을 확인하였다.

[272]

[273] 하기에서는 실시예 및 비교예에 따른 양극활물질에 대한 미세구조, 표면특성 및 전기화학적 특성을 확인하였다.

[274]

[275] [표7]

구분		0.1C, 1st Dis-Cha pa (mAh/g)	1st Efficie ncy	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2C/0. 1C	0.5C Capacit y (mAh/g)	0.5C/0. 1C	0.5C Cycle Retenti on	L/L (mg/cm ²)
실시예 1	W0.5- CSG NCM NCW 89	226.5	95.40%	221.5	97.80%	211.1	93.20%	98.00%	3.43
비교예 1	CSG89	227.3	94.80%	222	97.70%	212.5	93.50%	87.30%	4.34

[276]

[277] 표 7은 실시예 1, 비교예 1에 따른 용량, 사이클 특성을 나타낸 표이다. 도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 SEM 사진이고, 도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질 전구체의 원소조성을 분석한 그래프이고, 도 2c는 본 발명의 실시예 1의 양극활물질의 원소조성을 분석한 그래프들이다.

[278] 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 실시예 1에 따른 양극활물질 전구체 및 양극활물질에 대한 원소조성을, 입자 중심부에서 거리에 따라서 분석하였다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 표면부에서 텅스텐의 평균 농도가 중심부에서 텅스텐의 평균 농도보다 높고, 표면부에서 중심부로 갈수록 텅스텐의 농도가 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[279] 구체적으로, 도 2a를 참고하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질 전구체는, 최외면에서 두께가 1 μ m인 부분에만 텅스텐 1mol%의 농도로 존재하고, 그 내측에는 텅스텐이 존재하지 않는다. 이는 제조하는 과정에서, 양극활물질

전구체의 최외면측에만 텅스텐을 추가하여 제조하였기 때문이다. 반면, 도 2b와 같이 소성한 후에는 텅스텐이 내부로 확산되는 것을 확인할 수 있다. 텅스텐이 내부로 확산된 경우에도, 표면부(최외면)으로 갈수록 텅스텐의 농도가 점차 증가함을 확인할 수 있었다. 도 2a와 도 2b를 참조하면, 양극활물질은 내부의 농도는 일정하고(코어부), 외부는 니켈, 코발트, 망간이 모두 농도구배를 갖음(셸부)을 확인할 수 있었다.

- [280] 도 3은 본 발명의 실시 예 1에 따른 양극활물질의 표면부의 TEM 사진 및 SAED pattern이고, 도 4는 본 발명의 실시 예 2에 따른 양극활물질의 중심부의 TEM 사진 및 SAED pattern이다.
- [281] 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시 예 1에 따른 양극활물질의 표면부(셸부) 및 중심부(코어부)에 대해서 TEM 사진을 촬영하고, SAED pattern을 분석하였다. 실시 예 1은 양극활물질 입자의 표면부에서 리튬 및 전이금속의 cation ordering이 관찰되고, 입자의 중심부는 layered 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [282] 실시 예 1에 따른 양극활물질은 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과, 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers), 상기 제1 리튬층을 구성하는 리튬 중 적어도 일부가 전이금속으로 규칙적으로 치환된 제2 리튬층 및 상기 제1 전이금속층의 적어도 일부가 리튬으로 규칙적으로 치환된 제2 전이금속층을 포함할 수 있다. 이때, 실시 예 1의 양극활물질에서 중심부인 코어부에서는 제1 리튬층과 제1 전이금속층이 교대로 존재하는 layered 결정 구조로만 이루어져 있으나, 표면부인 셸부에서는 제1 리튬층과 제1 전이금속층이 교대로 존재하는 layered 결정 구조뿐만 아니라, 제2 리튬층과 제2 전이금속층이 교대로 그리고 규칙적으로 구비되는 오더링 구조(cation ordering, 둥근원으로 표시)가 더 구비됨을 확인할 수 있었다.
- [283] 상기 제2 리튬층에서, 리튬 및 전이금속이 교대로 배열되고, 상기 제2 전이금속층에서, 전이금속 및 리튬이 교대로 배열되며, 상기 제2 리튬층과 상기 제2 전이금속층에 의하여 형성된 격자는 초격자를 포함한다. 상기 초격자는, 6개의 리튬 원소 및 1개의 전이금속 원소를 갖는다.
- [284] 즉, 도 3에 나타난 바와 같이, 코어부에서는 [010] 결정띠축(zone axis) 또는 [100] 결정띠축(zone axis)에 대한 전자 회절 패턴(electron diffraction pattern) 결과, 상기 제1 리튬층과 상기 제1 전이금속층에 의하여 형성된 격자에 대응되고 상대적으로 높은 강도를 갖는 하나 이상의 회절 점이 일방향으로 정렬되어 형성된 제1 회절 점 그룹만이 관측되나, 셸부에서는 제1 회절 점 그룹과 함께 상기 제2 리튬층과 상기 제2 전이금속층에 의하여 형성된 격자에 대응되고, 상기 제1 회절 점 그룹에 포함되는 회절 점보다 상대적으로 낮은 강도를 갖는 하나 이상의 회절 점이 일방향으로 정렬되어 형성된 제2 회절 점 그룹을 더 관찰할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [285] 여기에서, 상기 제1 회절 점 그룹과 상기 제2 회절 점 그룹은 서로 교대로 그리고 규칙적으로 배열되며, 상기 제1 회절 점 그룹과 상기 제2 회절 점 그룹은

동일한 간격으로 이격되어 구비된다. 즉, 도 3에서는 R3m의 공간군의 체계에서는 색인될 수 없는 여분의 피크(원형 표기)가 확인되었고, 상기 여분의 피크(원형 표기)를 제2 회절 점 그룹으로, 상기 제2 회절 점 그룹 보다 상대적으로 밝게 나타난 피크를 제1 회절 점 그룹으로 나타내었다.

- [286] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 용량을 측정한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 횟수에 따른 미분 용량을 측정한 그래프이고, 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 열적 안정성을 평가한 그래프이다.
- [287] 표 7과 함께, 도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1에 따라 텅스텐이 도핑된 경우에도 도핑되지 않은 비교예 1과 비교할 때, 용량이 감소가 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 통상, 고농도 니켈 조건에서, 텅스텐을 도핑하는 경우에는 도핑된 텅스텐에 의하여 니켈의 함량이 감소되는 문제가 있었다. 반면, 본 실시예 1에 따르는 경우에는, 텅스텐을 최외면 부분에만 도핑함으로써, 용량감소가 발생하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [288] 도 6을 참조하면, 비교예 1은 100사이클을 진행할 수록 용량이 급하게 감소됨을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 1의 경우에는 100사이클에서도 우수한 수명특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [289] 도 7을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 횟수에 따른 미분 용량을 측정하였다. 충방전이 수행됨에 따라서, 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 경우, 4.1~4.2V 사이에서, 피크 값이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 1에 따라 최외면 상대적으로 높은 농도로만 텅스텐이 도핑된 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 경우, 4.1~4.2V 사이에서, 피크 값이 실질적으로 변화 없는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교예 1과 비교하여, 실시예 1에 따른 경우, 충방전 과정에서 c축 방향으로 수축 및 팽창에 의한 부피 변화량이 현저하게 감소하여, 수명 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [290] 도 8을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 DSC 측정을 수행하였다. 도 7에서 알 수 있듯이, 실시예 1에 따라서 텅스텐이 도핑된 양극활물질의 열적 특성이, 비교예 1과 비교하여, 현저하게 우수한 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 텅스텐 도핑을 수행하는 것이, 양극활물질의 열적 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.
- [291]

[292] [표8]

구분		W Shell thickn ess (W 1%)	Avera ge W compo sition	0.1C, 1st Dis-C ap (mAh/ g)	1st Efficie ncy	0.2C Capac ity (mAh/ g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capac ity (mAh/ g)	0.5C/0 .1C	0.5C Cycle Retent ion(10 0CY)	L/L (mg/ cm ²)
실 시 예 2	W0. 125- shell -NC M90	0.25 μm	0.13%	231.6	96.40 %	226.8	97.90 %	218.2	94.20 %	91.60 %	3.83
실 시 예 3	W0. 25-s hell- NC M90	0.5 μm	0.25%	232.2	96.40 %	226.9	97.70 %	217.5	93.70 %	93.10 %	3.76
실 시 예 4	W0. 5-sh ell-N CM9 0	1 μm	0.50%	227.4	95.50 %	220.8	97.10 %	208.7	91.80 %	97.30 %	3.89
비 교 예 2	NC M90	-	-	231.3	96.30 %	226.8	98.10 %	217.9	94.20 %	85.80 %	3.49
비 교 예 3	W0. 5-N CM9 0	-	0.50%	230.6	96.20 %	226	98.00 %	216.8	94.00 %	94.10 %	3.73
비 교 예 4	W1. 0-N CM9 0	-	1%	225.8	95.30 %	218.7	96.80 %	205.8	91.10 %	97.80 %	3.62

[293]

[294] 도 9는 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 4와, 비교예 2 내지 비교예 4의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 10은 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 4와, 비교예 2 내지 비교예 4의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[295] 표 8과 함께, 도 9를 참조하면 비교예 4와 같이 텅스텐이 전체적으로 1mol%로 포함된 경우에는, 다른 실시예 및 비교예에 비하여 상대적으로 용량이 낮음을 확인할 수 있었다. 반면, 도 10을 참조하면, 비교예 4는 사이클특성은 양호함을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 4와 같이, 텅스텐을 양극활물질 전체적으로 1mol%가 되도록 첨가하는 경우, 사이클특성은 향상되는 반면, 용량특성이 저하된다. 텅스텐이 전혀 포함되지 않은 비교예 2와 텅스텐이 미량으로 포함된 (0.13mol%) 실시예 2를 비교하면, 실시예 2는 비교예 2와 유사한 용량특성을 나타내면서 동시에 수명특성이 매우 향상됨을 확인할 수 있었다.

[296] 또한, 본 발명의 실시예 4와 비교예 3을 비교하면, 동일한 함량의 텅스텐 (0.50mol%)을 포함함에도, 비교예 3에 비하여 실시예 4가 수명특성이 보다 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, 전구체 단계에서, 최외각층에 텅스텐을 구비시킴으로써, 낮은 농도의 텅스텐에 의해서도 향상된 수명특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[297]

[298] [표9]

구분		W 함량 (mol %) 전 체	0.1C, 1st Ch-C ap (mAh /g)	0.1C, 1st Dis-C ap (mAh /g)	1st Effici ency	0.2C Capac ity (mAh /g)	0.2C/ 0.1C	0.5C Capac ity (mAh /g)	0.5C/ 0.1C	0.5C Cycle Reten tion (100C y)	L/L (mg/c m2)
비 교 예 5	NCM 90070 3	-	240.6	232.3	96.50 %	227.1	97.70 %	218.8	94.20 %	86.60 %	4.04
실시 예 5	W0.0 5-shel l-NC M900 703	0.05	242.6	233.1	96.10 %	230.6	98.90 %	221.4	95.00 %	91.80 %	4.08
실시 예 6	W0.1 1-shel l-NC M900 703	0.11	242.2	234	96.60 %	231.1	98.80 %	222.4	95.10 %	95.30 %	3.71

[299]

[300] 도 11은 본 발명의 실시예 6에 따른 전구체의 단면을 나타낸 SEM 이미지이고, 도 12는 실시예 6과, 비교예 5의 소성체인 양극활물질을 나타낸 SEM 이미지이다.

[301] 도 11을 참조하면, 실시예 6은 전구체와 양극활물질을 비교했을 때, 양측 모두 일차입자가 이차입자의 중심부에서 표면부로 갈수록 종횡비(c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이의 비)가 증가함을 확인할 수 있었다. 보다 구체적으로는, c축 방향의 길이는 거의 변화가 없으나, a축 방향의 길이는 표면부에서 더 길게 구비됨을 확인할 수 있었다. 또한, 전구체 단계에서의 일차입자 및 이차입자의 형상이, 고온에서 소성한 후인 양극활물질에서도 거의 유사하게 유지됨을 확인할 수 있었다.

[302] 도 12를 참조하면, 텅스텐이 도핑되지 않은 비교예 5의 경우, 이차입자의 표면부에 위치한 일차입자가 실시예 6에 비하여 배향성(일차입자의 a축 방향이 이차입자의 중심부를 향하도록 배향됨)이 없고, 일차입자가 로드셰입 형태로 형성되지 못함을 확인할 수 있었다.

[303] 본 발명의 실시예 6을 참조하면, 최외면 두께 0.2 μ m인 부분에만 텅스텐을 도핑한 경우에도, 소성후 이차입자를 구성하는 일차입자는 이차입자의

중심에서 표면으로 갈 수록, 중형비가 증가하는, 또는 a축 방향의 길이가 더 증가하는 형태로 형성된 로드쉐입의 모습을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[304] 도 13은 본 발명의 실시예 5, 실시예 6과, 비교예 5의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 14는 본 발명의 실시예 5, 실시예 6과, 비교예 5의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[305] 표 9와 함께, 도 13, 도 14를 참조하면, 텅스텐이 도핑된 실시예 5, 실시예 6의 경우에, 텅스텐이 도핑되지 않은 비교예 5와 용량이 거의 유사하게 나타냄을 확인할 수 있었다. 반면, 사이클특성에서는, 실시예 5, 실시예 6이 비교예 5에 비하여 매우 우수하게 나타냄을 확인할 수 있었다. 본 실시예와 같이, 코발트가 상대적으로 높은 경우에도, 텅스텐을 최외층에만 첨가하여도 우수한 용량특성 및 사이클특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[306]

[307] [표10]

구분		W 함량 (mol %) 전체	0.1C, 1st Ch-C ap (mAh /g)	0.1C, 1st Dis-C ap (mAh /g)	1st Efficie ncy	0.2C Capac ity (mAh /g)	0.2C/0 .1C	0.5C Capac ity (mAh /g)	0.5C/0 .1C	0.5C Cycle Retent ion(10 0Cy)	L/L (m g/ cm ³)
비교 예 2	NCM90	-	240.2	231.3	96.30 %	226.8	98.10 %	217.9	94.20 %	85.80 %	3.4 9
실시 예 2	W0.125 -shell-NC M90	0.12 5	241.8	232.9	96.30 %	227.9	97.80 %	219	94.00 %	89.90 %	3.2 4
비교 예 5	NCM 900703	-	240.6	232.3	96.50 %	227.1	97.70 %	218.8	94.20 %	86.60 %	4.0 4
실시 예 6	W0.11-s hell-NC M90070 3	0.11	241.4	231.5	95.90 %	226.9	98.00 %	219.9	95.00 %	93.00 %	4.2 2

[308]

[309] 표 10은 실시예 2, 실시예 6과 비교예 2, 비교예 5의 용량특성 및 사이클특성을 포함한 전기화학 수치를 나타낸 표이다. 도 15는 실시예 2, 실시예 6과 비교예 5의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 16은 실시예 2, 실시예 6과 비교예 2, 비교예 5의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[310] 표 10과 도 15를 참조하면, 실시예 2, 실시예 6과 비교예 2, 비교예 5의

용량특성은 거의 유사하게 나타남을 확인할 수 있다.

[311] 도 16에서, 실시예 2는 전구체에서 최외면 두께 0.25 μm 인 부분에만 텅스텐을 1mol% 도핑한 양극활물질이고, 실시예 6은 최외면 두께 0.2 μm 인 부분에만 텅스텐을 1mol% 도핑한 양극활물질이다.

[312] 니켈이 90mol%로 함유된 하이니켈의 경우, 코발트와 망간이 5:5로 포함된 경우인 비교예 2와 실시예 2를 비교하고, 코발트와 망간이 7:3으로 포함된 비교예 5와 실시예 6을 비교할 때, 양측모두 최외면부에 텅스텐을 도핑한 경우 사이클특성이 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다.

[313] 또한, 실시예 2와 실시예 6를 비교할 때, 실시예 6이 실시예 2보다는 사이클특성이 보다 우수함을 확인할 수 있었다. 본 발명의 실시예의 경우에는, 코발트 함량이 높을 수록 보다 더 효과적으로 사이클특성이 향상됨을 확인할 수 있었는데, 이는 표면부로 갈수록 농도가 증가하는 코발트와 표면부로 갈수록 농도가 증가하는 텅스텐이, 가장 높은 농도를 갖는 이차입자의 표면부에서 서로 상호작용하여, 결정구조를 안정화시켜 사이클을 수행하는 과정에서 마이크로크랙 등이 발생하는 것을 방지하여 전해액의 침투를 막기 때문으로 판단된다.

[314]

[315] [표11]

구분		0.1C, 1st Dis-Cha p (mAh/ g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2C/0.1 C	0.5C Capacit y (mAh/g)	0.5C/0.1 C	0.5C Cycle Retentio n(100Cy)	L/L (m g/c m ²)
실시 예 7	W0.125 -shell-N CM811	215.6	97.20%	212.1	98.40%	206.2	95.60%	94.90%	4.1 7
실시 예 8	W0.25-s hell-NC M811	214.9	97.10%	210.9	98.10%	204.9	95.30%	94.80%	4.0 1
실시 예 9	W0.35-s hell-NC M811	212.3	96.90%	208.2	98.10%	201.9	95.10%	95.40%	3.8
비교 예 6	NCM81 1	211.6	96.00%	207.7	98.20%	200.7	94.90%	94.30%	3.5 1
비교 예 7	W0.75- NCM81 1	212.3	95.00%	207.5	97.70%	198	93.20%	97.20%	3.3 7

[316]

[317] 도 17은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 9와, 비교예 6 및 비교예 7의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 18은 본 발명의 실시예 7 내지 실시예 9와, 비교예 6 및 비교예 7의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[318] 표 11과, 도 17 및 도 18을 참조하면, 실시예 7 내지 실시예 9와, 비교예 6 및 비교예 7의 용량은 거의 유사하게 나타남을 확인할 수 있었다. 반면, 사이클특성에서는, 비교예 6만이 특성이 나쁘고 나머지는 거의 유사함을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 7은 텅스텐이 전구체에서 전체적으로 도핑된 것으로, 0.75mol%로 포함되어 있으나, 실시예 7 내지 실시예 9는 텅스텐이 전구체에서 최외층 위주로 도핑된 것으로 비교예 7에 비하여 텅스텐의 함량이 상대적으로 낮음에도 불구하고 사이클특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[319]

[320] [표12]

구분		No.	0.1C, 1st Dis-Charge (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2C/0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0.1C	0.5C Cycle Retention(100 Cy)	L/L (mg/cm ²)
실시예 10	W0.5-shell-CSG	#1	228.4	96.30%	223.3	97.80%	213.3	93.40%	96.90%	3.48
		#2	227	96.20%	222.6	98.10%	213.6	94.10%	96.20%	3.36
비교예 8	W0.5-core-CSG	#1	224.1	94.90%	216.7	96.70%	204	91.00%	95.40%	3.17
		#2	225.1	94.80%	217.8	96.80%	205.2	91.20%	95.80%	3.17

[321]

[322] 표 12에서는 실시예 10, 비교예 8에 대한 전기화학 데이터를 나타낸 표이다. 실시예 10 (NCM NCW 90 (90 7.5 2 0.5))은 전구체를 제조하는 단계에서 최외측에 텅스텐을 도핑한 것이고, 비교예 8 (NCW NCM 90 (89.5 5 5 0.5))은 전구체를 제조하는 단계에서 최내측에 텅스텐을 도핑한 것이다. 각각 2개씩 전기화학 평가를 수행하였다. 도 19는 실시예 10, 비교예 8의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 20은 실시예 10, 비교예 8의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[323] 도 19를 참조하면, 텅스텐을 외부에서 도핑한 실시예 10과, 텅스텐을 내부에서 도핑한 비교예 8을 비교하였을 때, 용량특성은 거의 차이가 나지 않음을 확인할 수 있었다.

[324] 도 20을 참조하면, 실시예 10이 비교예 8에 비하여 사이클특성이 우수함을 확인할 수 있었는데, 동일한 함량의 텅스텐을 도핑하는 경우에도 전구체의 내부보다는 외부측에 도핑하는 것이 보다 사이클특성에 보다 효과적으로 작용함을 확인할 수 있었다. 이는, 텅스텐을 최외측에 도핑함으로써, 최외측의 결정구조를 보다 안정화시킴으로써 사이클을 진행하는 과정에서 외부에서 전해액의 침투를 방지할 수 있기 때문으로 판단된다. 또 다른 측면으로서는, 전구체 단계에서 이차입자의 최외측에 도핑된 텅스텐은 이차입자를 구성하는 일차입자가 이차입자의 최외면측에서 로드셰입의 형상이 보다 발달하도록 할 수 있으며, 이차입자의 최외면에서의 일차입자의 배향성을 보다 향상시킬 수 있기 때문으로 판단된다.

[325]

[326] [표13]

구분		0.1C, 1st Dis-Cha p (mAh/ g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g)	0.2C/0.1 C	0.5C Capacit y (mAh/g)	0.5C/0.1 C	0.5C Cycle Retentio n(100Cy)	L/L (mg /cm 2)
실시 예 10	W0.5-s hell-CS G	227	96.20%	222.6	98.10%	213.6	94.10%	96.20%	3.3 6
비교 예 9	W0.5- CSG90	230.5	97.00%	225.5	97.80%	215.6	93.50%	94.20%	3.2

[327]

[328] 표 13은 코어부는 니켈, 코발트, 망간의 농도가 일정하고, 셸부는 니켈, 코발트, 망간 중 어느 하나 이상이 농도구배를 갖도록 형성된 CSG (Core Shell Gradient)인 양극활물질에 대한 것으로, 실시예 10에서는 텅스텐을 셸부인 최외각에만 도핑하고 비교예 9에서는 텅스텐을 전체적으로 균일하도록 도핑하였다. 실시예 10과 비교예 9의 텅스텐 평균 도핑량은 0.5mol%로 동일하였다. 도 21은 실시예 10 및 비교예 9의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 22는 실시예 10 및 비교예 9의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[329] 도 21을 참조하면, 실시예 10과 비교예 9의 용량은 거의 유사하게 나타남을 확인할 수 있다. 반면, 도 22를 참조하여, 사이클특성에서는 실시예 10이 더 우수함을 확인할 수 있었다. 즉, CSG 형태의 양극활물질의 경우에도, 텅스텐을 전체적으로 균일하게 도핑하는 것보다는 최외각에 도핑하는 것이 보다 사이클특성에 효과적임을 확인할 수 있었다.

[330]

[331] [표14]

구분		No.	0.1C, 3rd Dis-Cha p (mAh/g)	1st Efficienc y	0.2C Capacit y (mAh/g	0.2C/0.1 C	0.5C Capacit y (mAh/g)	0.5C/0.1 C	0.5C Cycle Retentio n(100C y)
실시 예 11	Mo1-s hell-N C90	#1	233.4	96.20%	230	98.60%	222.6	95.40%	94.80%
		#2	232.9	96.50%	229.7	98.60%	223.4	95.90%	94.00%
비교 예 10	NCA8 9	#1	225.1	95.10%	220.3	97.90%	210.6	93.50%	83.70%
비교 예 11	Mo1- NC90	#1	228.7	96.1%	224.6	98.2%	216.6	94.8%	94.8%

[332]

[333] 표 14는 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 전기화학 특성을 나타내었다. 도 23은 실시예 11의 전구체의 단면을 나타낸 SEM 이미지이고, 도 24는 실시예 11의 소성체인 양극활물질의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다. 도 25a 및 도 25b는 비교예 11(좌측)과 실시예 11(우측)의 소성체인 양극활물질의 SEM 이미지이다. 도 26은 비교예 10 및 실시예 11의 전구체 및 소성체인 양극활물질에서의 원소조성을 나타낸 그래프이다. 도 27은 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 용량특성을 나타낸 그래프이고, 도 28은 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 사이클특성을 나타낸 그래프이다.

[334] 도 23과 도 24를 참조하면, 최외측 부분에만 몰리브데늄(Mo)를 도핑한 실시예 11은 전구체 및 소성체인 양극활물질 모두 일차입자의 로드쉐입 형상과 배향성이 명확하게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 11은 전구체에서 보임 로드쉐입 형상의 일차입자가 소성후에서 양극활물질에서 그대로 나타남을 확인할 수 있었다.

[335] 도 25를 참조하면, 전체적으로 균일하게 몰리브데늄이 도핑된 비교예 11과 최외측에 도핑된 실시예 11은 동일한 함량의 몰리브데늄이 실시예 11의 일차입자 및 이차입자의 형상이 비교적 비슷하게 나타남을 확인할 수 있었다.

[336] 도 26을 참조하면, 실시예 11은 소성후 최외측으로 갈수록 몰리브데늄의 농도가 증가하는 방향의 농도구배를 갖음을 확인할 수 있었다.

[337] 도 27 및 도 28을 참조하면, 실시예 11, 비교예 10 및 비교예 11의 용량특성은

거의 유사하는 데 반하여, 사이클특성은 실시예 11이 비교예 10, 비교예 11에 비하여 우수함을 확인할 수 있었다. 동일한 함량으로 투입되는 경우, 물리브데늄의 함량이 높은 경우에도, 전체적으로 균일하게 도핑된 비교예 11보다는 최외측에 도핑된 실시예 11이 사이클특성이 보다 효과적으로 작용함을 확인할 수 있었다.

[338]

[339] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 복수개의 제1 일차입자의 집단으로 이루어진 제1 이차입자를 포함하는 양극활물질 전구체에서,
 상기 양극활물질 전구체는 하기 화학식 1로 이루어진 제1 중심부와, 하기 화학식 2로 이루어진 제1 표면부를 포함하고,
 상기 양극활물질 전구체의 평균반경에 대한 상기 제1 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함하는 양극활물질 전구체:
 <화학식 1>

$$\text{Ni}_{1-x}\text{M1}_x(\text{OH})_2$$
 <화학식 2>

$$\text{Ni}_{1-y-z}\text{M1}_y\text{M2}_z(\text{OH})_2$$
 여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0.005 \leq z \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 제1 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되,
 상기 제1 표면부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이는 상기 제1 중심부에 구비되는 제1 일차입자의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함하는 양극활물질 전구체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 제1 중심부와 제1 표면부는 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers)을 포함하는 암염 층상구조(R-3m 공간군)를 갖는 것을 포함하는 양극활물질 전구체.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질 전구체를 리튬화합물과 혼합한 후 소성하여 제조된 양극활물질로,
 상기 양극활물질은 복수개의 제2 일차입자의 집단으로 이루어진 제2 이차입자를 포함하고,
 상기 양극활물질은 상기 양극활물질의 중심에 인접한 부분인 제2 중심부와, 상기 제2 중심부를 감싸도록 상기 양극활물질의 외면에 구비되는 제2 표면부를 포함하고,
 상기 제2 중심부 및 상기 제2 표면부는 리튬, 니켈, 산소, M1 및 M2를 포함하고,

상기 M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, 상기 M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이며, 상기 M2는 0.5mol% 내지 10mol%인 것을 포함하는 양극활물질.

[청구항 5]

제4항에 있어서,

상기 M2는 0.5mol% 내지 2mol%인 것을 포함하는 양극활물질.

[청구항 6]

제4항에 있어서,

상기 제2 중심부의 M2의 농도는 상기 제2 표면부의 M2의 농도보다 낮게 구비되는 양극활물질.

[청구항 7]

제4항에 있어서,

상기 제2 표면부에서 M2의 농도는 상기 제2 중심부에서 외측으로 멀어질수록 농도가 증가하도록 농도구배를 갖는 것을 포함하는 양극활물질.

[청구항 8]

제4항에 있어서,

상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 양극활물질:

<화학식 3>



여기서, M1은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M2는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 안티모니(Sb), 철(Fe), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti) 또는 이들의 혼합물이고, $0.8 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.001 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq d \leq 2$ 이다.

[청구항 9]

제4항에 있어서,

상기 양극활물질의 평균반경에 대한 상기 제2 표면부의 두께는 2% 내지 20%의 길이로 구비되는 것을 포함하는 양극활물질.

[청구항 10]

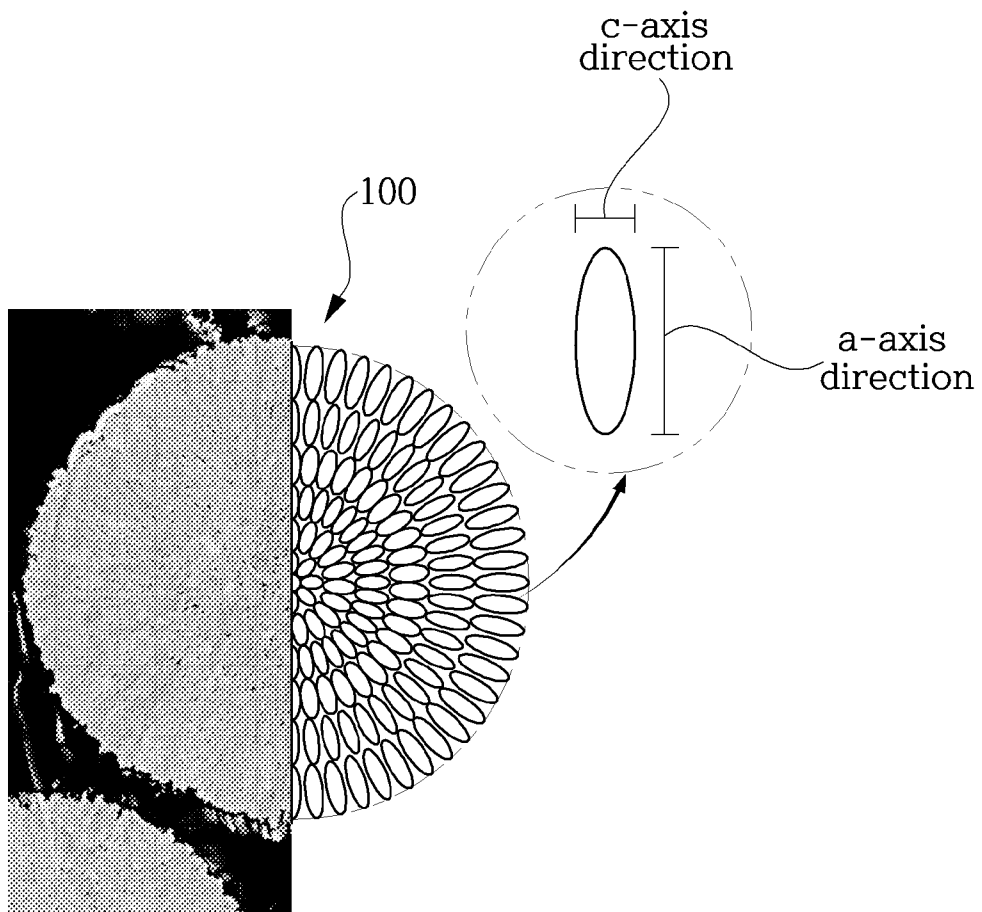
제4항에 있어서,

상기 양극활물질은 리튬만으로 이루어진 제1 리튬층(Li layers)과, 전이금속만으로 이루어진 제1 전이금속층(transition metal layers), 상기 제1 리튬층을 구성하는 리튬 중 적어도 일부가 전이금속으로 규칙적으로 치환된 제2 리튬층 및 상기 제1 전이금속층의 적어도 일부가 리튬으로 규칙적으로 치환된 제2 전이금속층을 포함하며, 상기 제2 중심부 및 제2 표면부는 제1 리튬층과 제1 전이금속층을 포함하되, 상기 제2 표면부는 상기 제2 리튬층과 제2 전이금속층이 교대로 그리고 규칙적으로 구비되는 오더링 구조(cation ordering)를 더 포함하는 양극활물질.

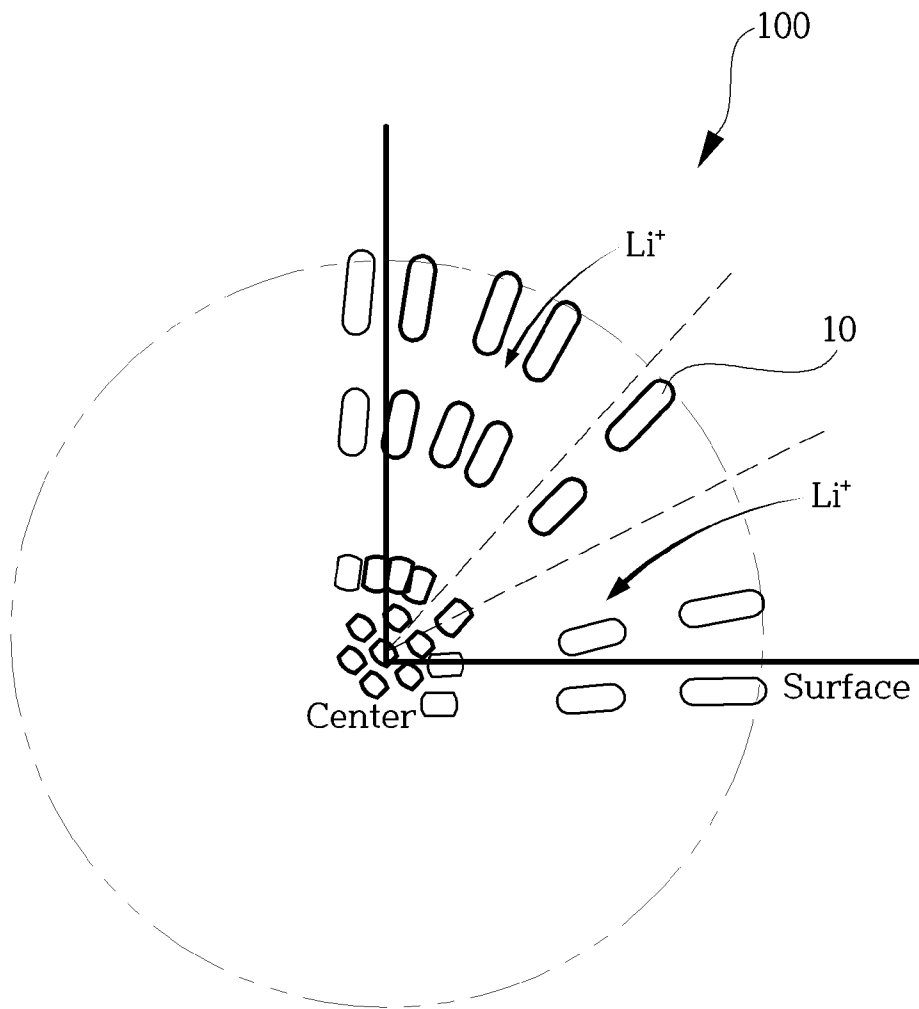
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 제2 리튬층과 상기 제2 전이금속층에 의하여 형성된 격자는 상기 제1 리튬 층과 상기 제1 전이금속 층에 의하여 형성되는 격자보다 2배수로 a축이 증가되는 초격자 (superlattice)를 포함하고,
상기 초격자는, 6개의 리튬 원소 및 1개의 전이금속 원소를 갖는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 12] 제4항에 있어서,
상기 제2 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되,
상기 제2 표면부에 구비되는 제2 일차입자의 a축 방향의 길이는 상기 제2 중심부에 구비되는 제2 일차입자의 a축 방향의 길이보다 더 길게 구비되는 것을 포함하는 양극활물질.
- [청구항 13] 제4항에 있어서,
상기 제2 일차입자는 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이가 다르게 구비되는 것을 포함하되,
상기 제2 일차입자는 상기 제2 중심부에서 상기 제2 표면부로 갈수록 상기 c축 방향의 길이에 대한 a축 방향의 길이인 종횡비가 증가하도록 구비되는 양극활물질.
- [청구항 14] 제4항에 있어서,
상기 양극활물질은 상기 니켈, M1의 농도가 일정하게 구비되는 농도유지부와, 상기 니켈, M1 중 적어도 어느 하나 이상의 농도가 농도구배를 갖는 농도구배부를 포함하고,
상기 M2의 농도는 상기 농도유지부와 상기 농도구배부에서 농도구배를 갖도록 구비되는 양극활물질.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 M2는 상기 농도구배부에서의 상기 M2의 평균농도가 상기 농도유지부에서의 상기 M2의 평균농도보다 더 높게 구비되는 양극활물질.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 농도유지부는 상기 제2 중심부에 포함되고,
상기 농도구배부는 상기 제2 표면부에 포함되며,
상기 농도구배부에서 상기 니켈과 상기 M2는 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 감소하도록 구비되고, 상기 M1은 상기 양극활물질의 내부에서 표면으로 갈수록 농도가 증가하도록 구비되고,
상기 M1은 Co(코발트)를 포함하는 양극활물질.
- [청구항 17] 제4항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극; 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지.
- [청구항 18] 제17항에 따른 리튬이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.

- [청구항 19] 제18항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩으로,
상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되고,
상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그 인
하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서
선택되는 것인 전지팩.

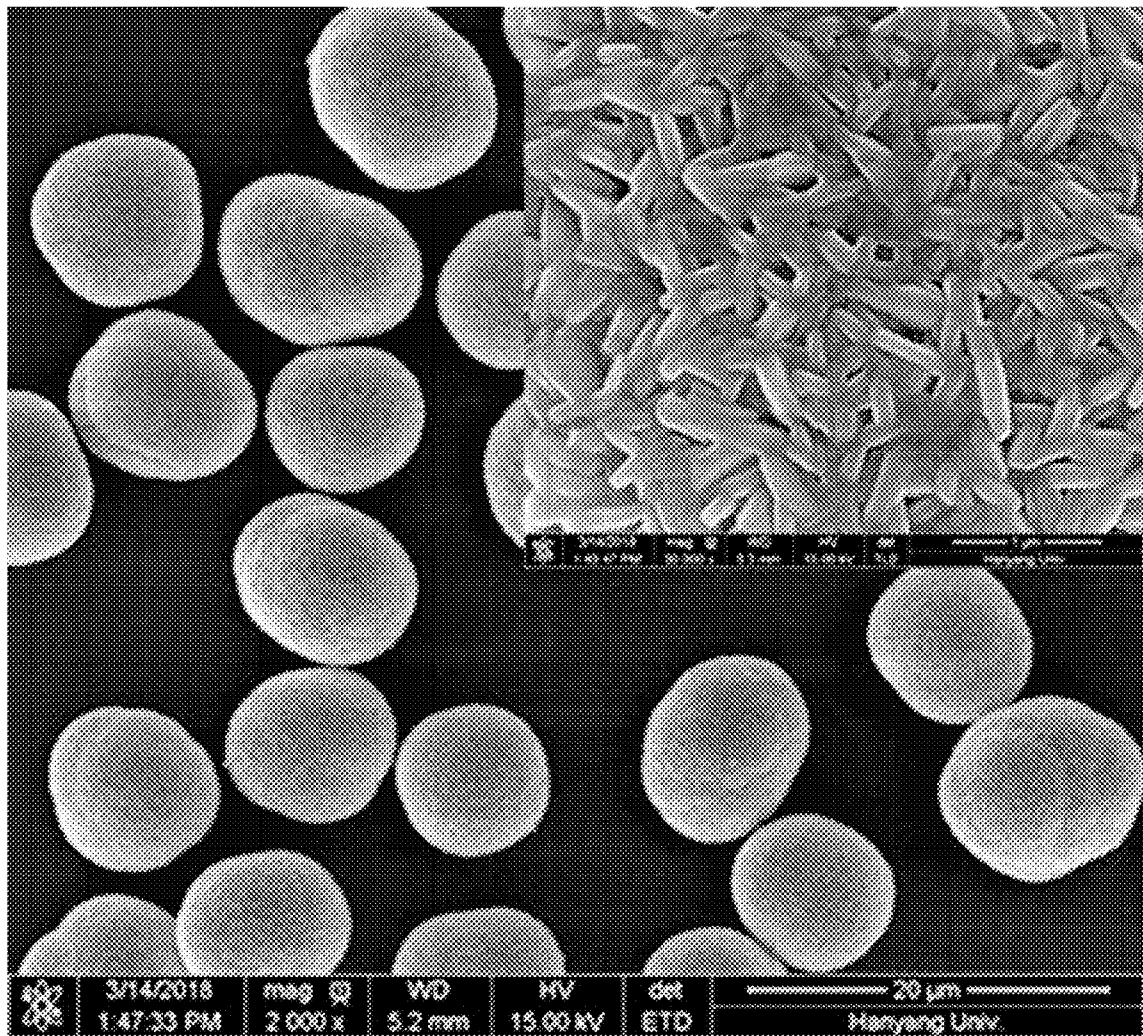
[도 1a]



[도 1b]

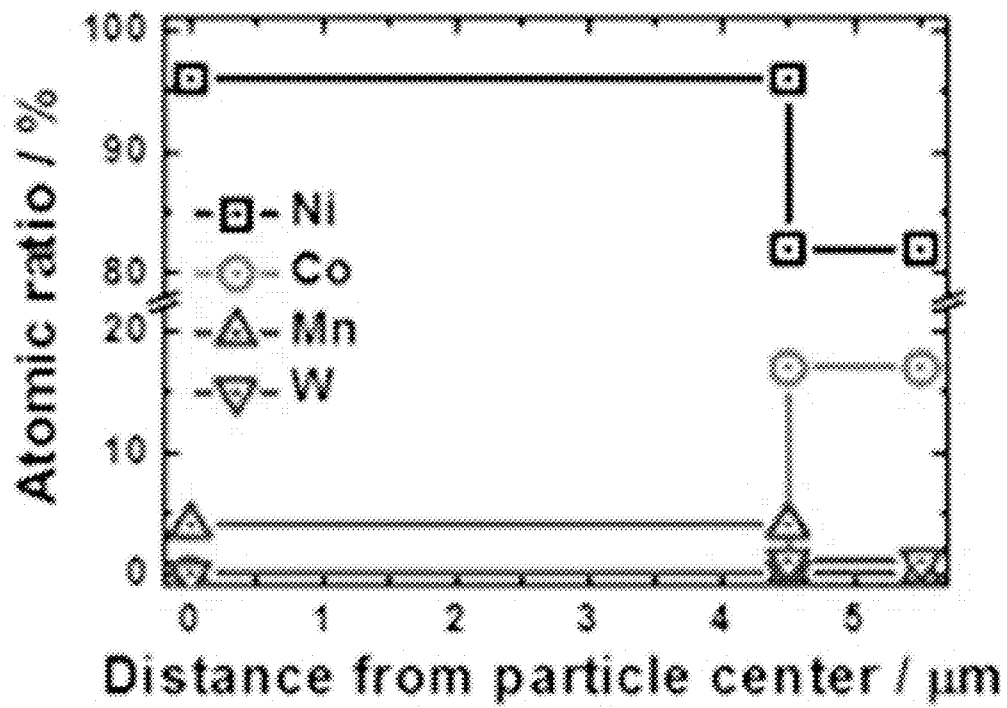


[도2a]



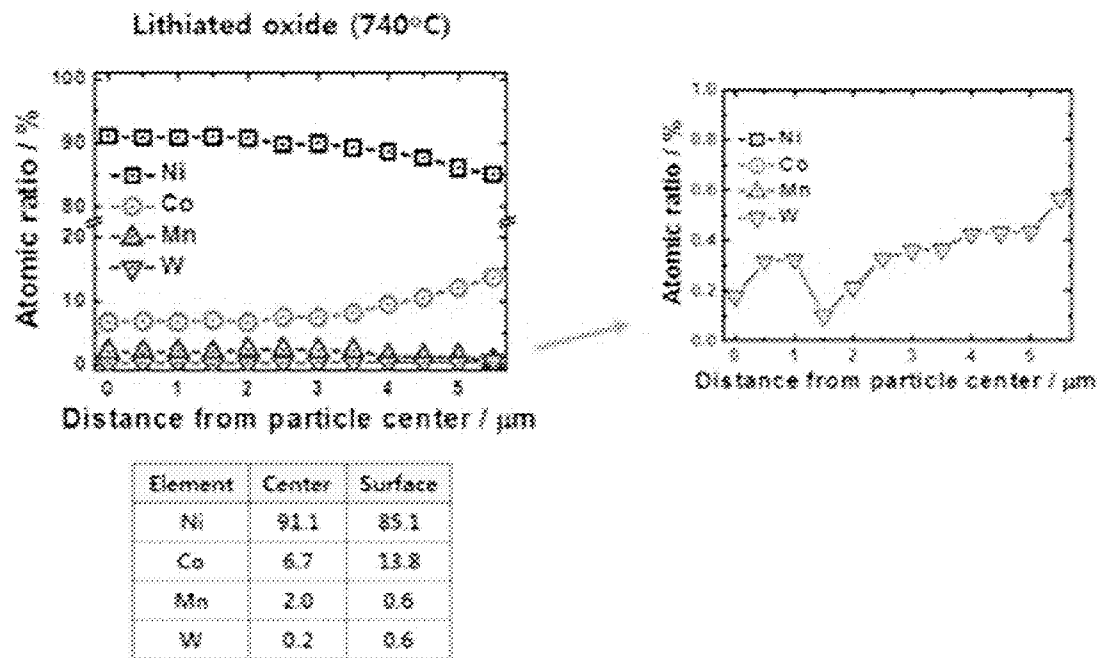
[도2b]

Design of precursor



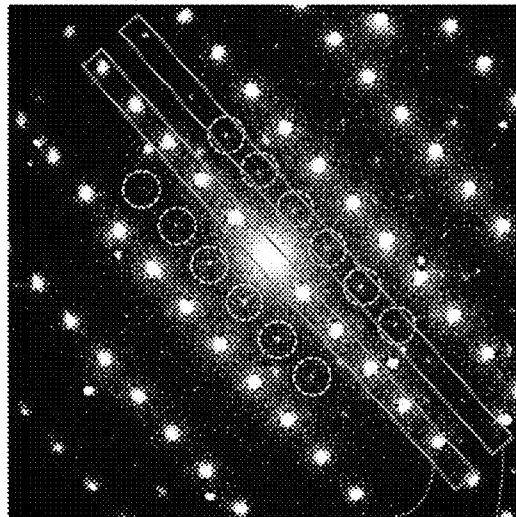
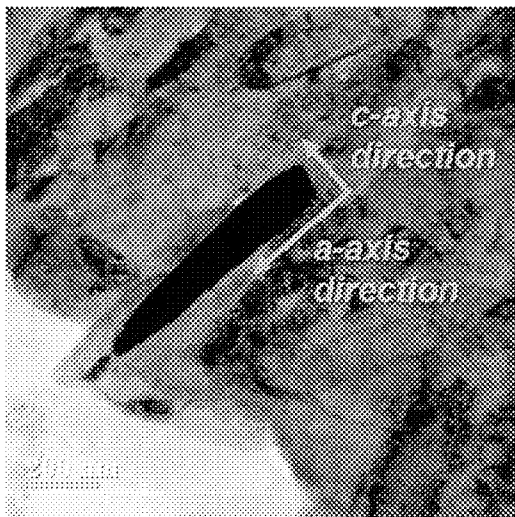
Element	Center	Surface
Ni	96	82
Co	0	17
Mn	4	0
W	0	1

[도2c]



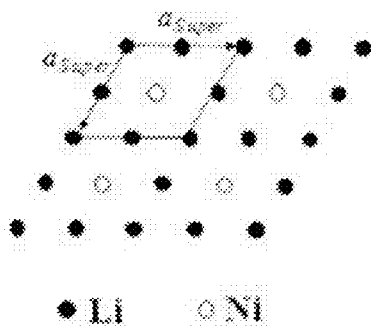
[도3]

Shell part



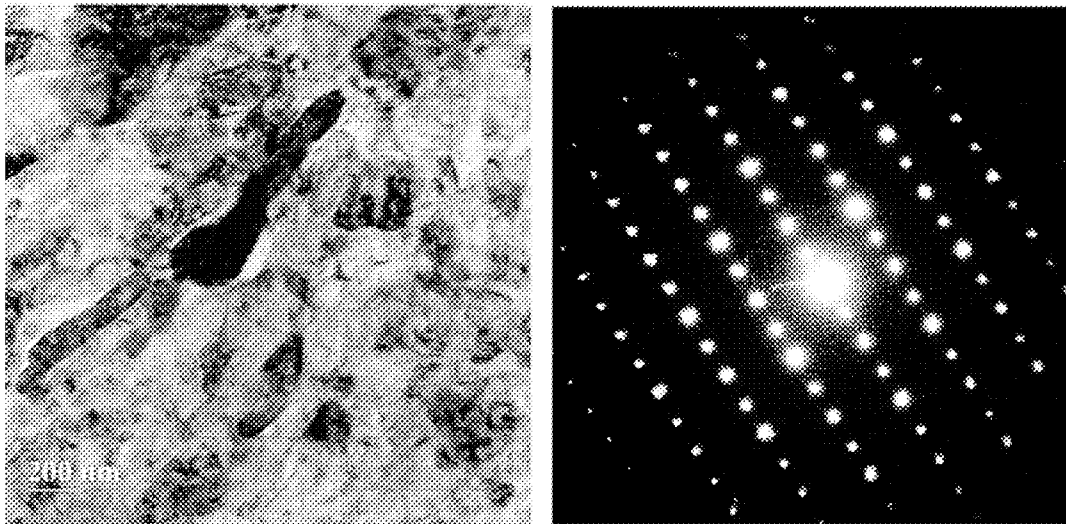
제1 회절 점 그룹

제2 회절 점 그룹

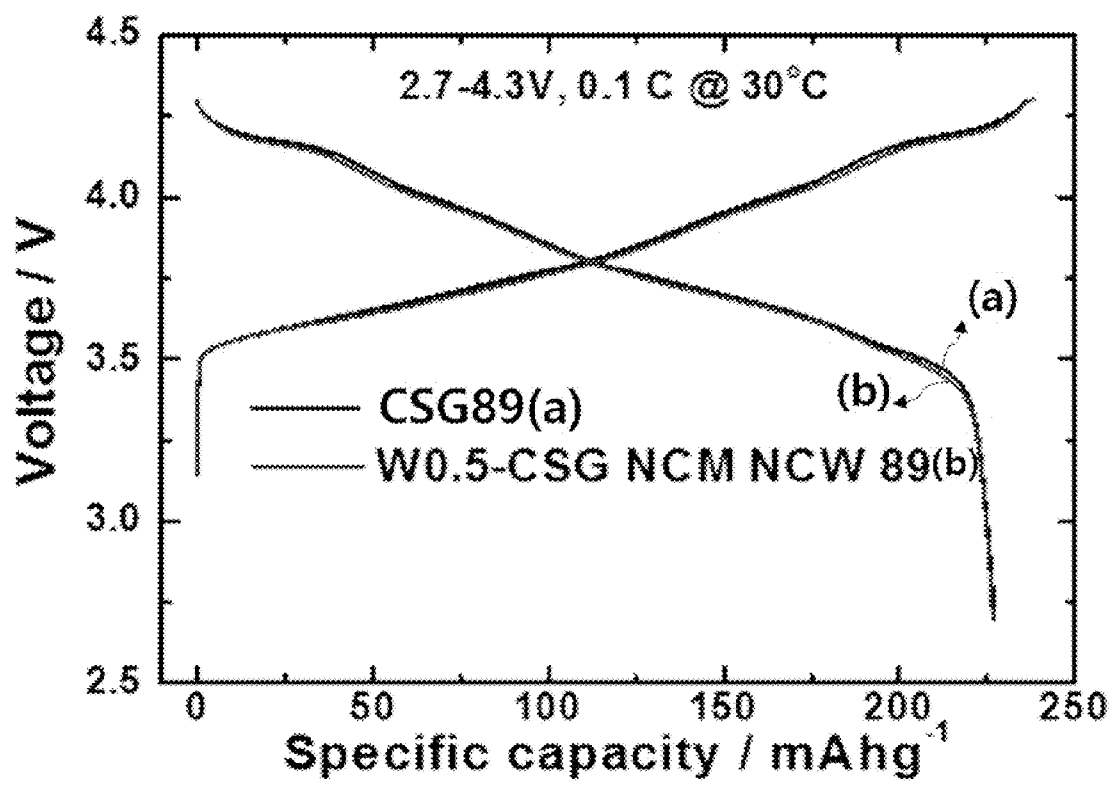


[도4]

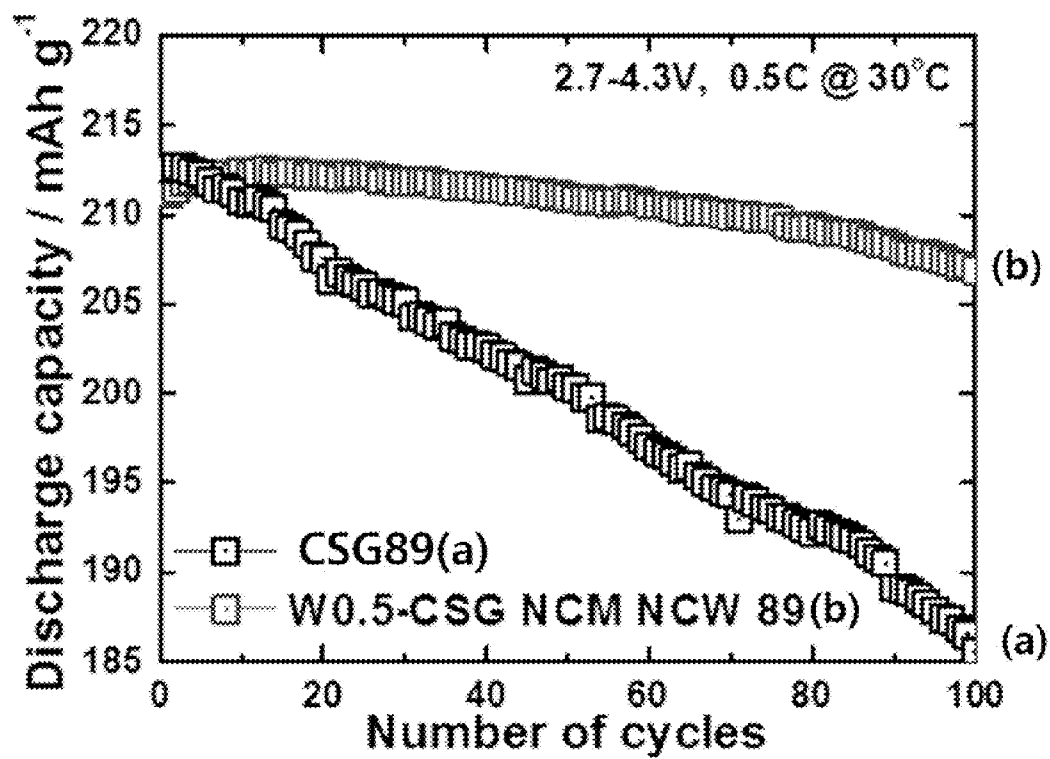
Core part



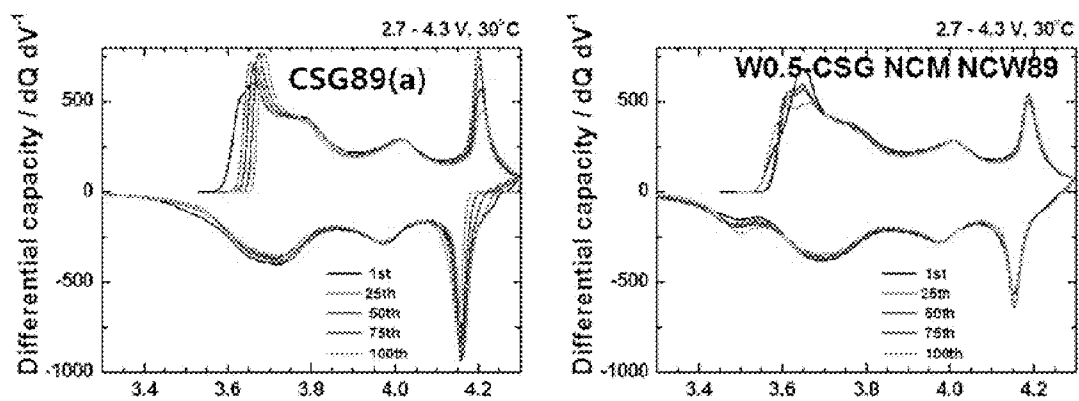
[도5]



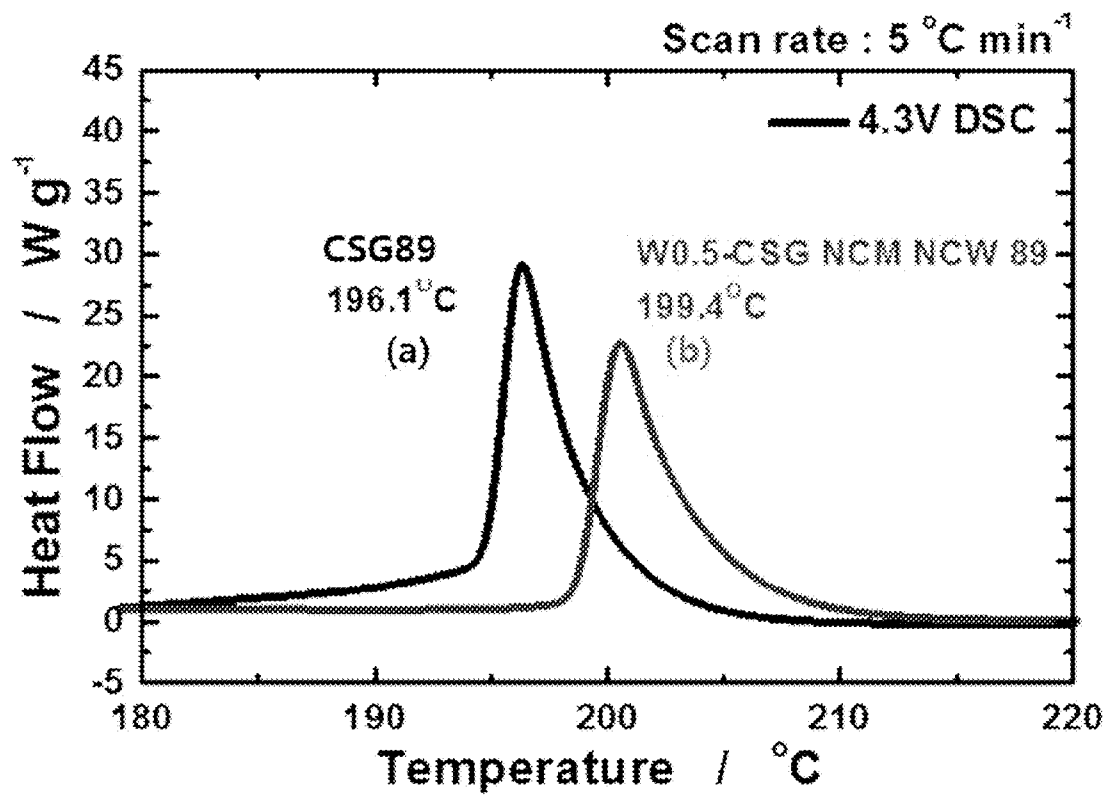
[도6]



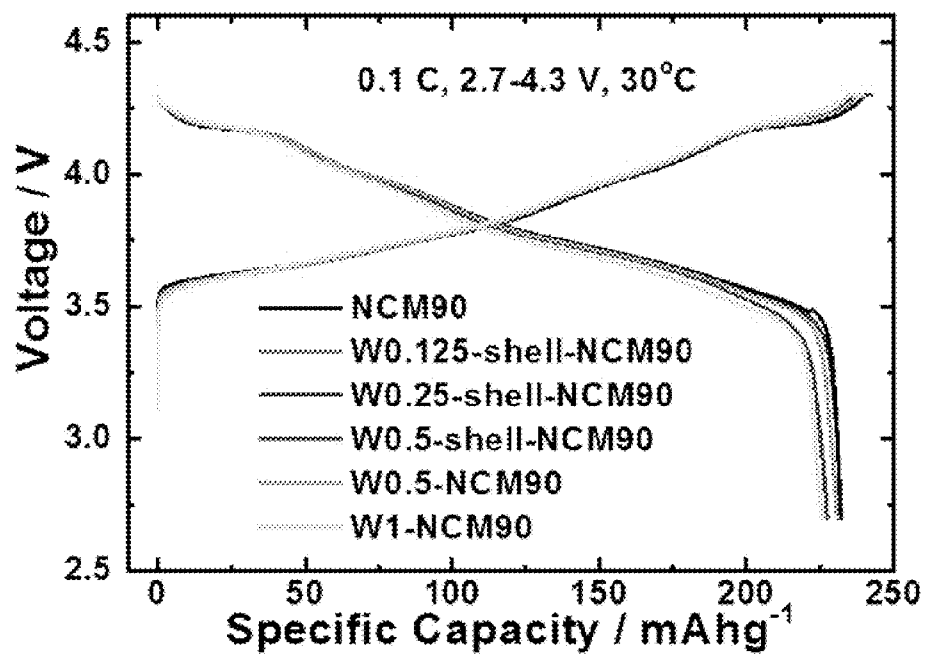
[도7]



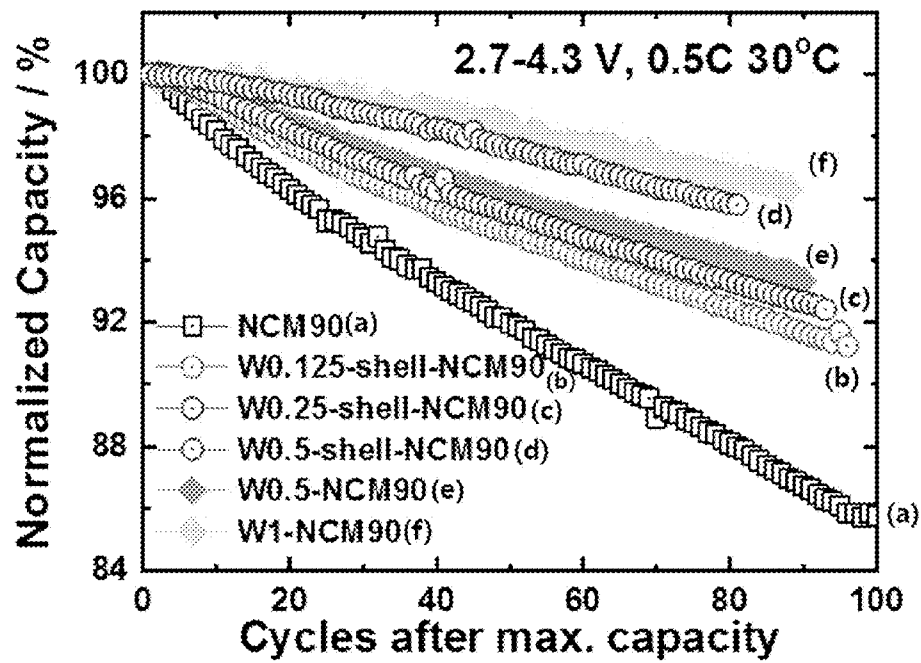
[도8]



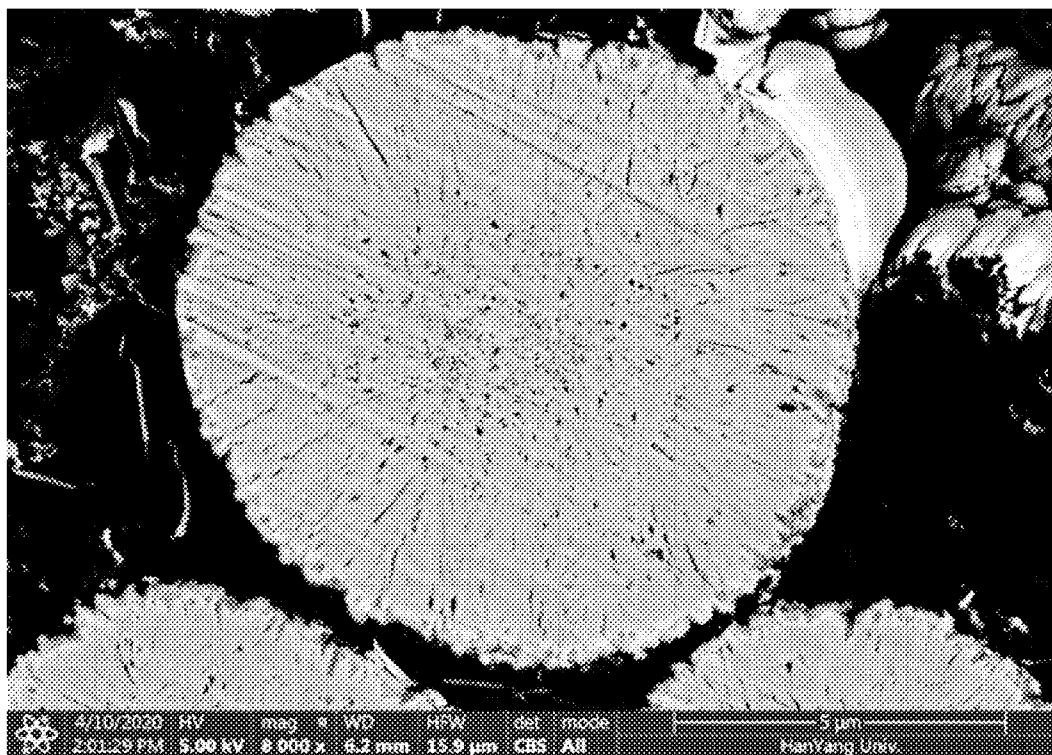
[도9]



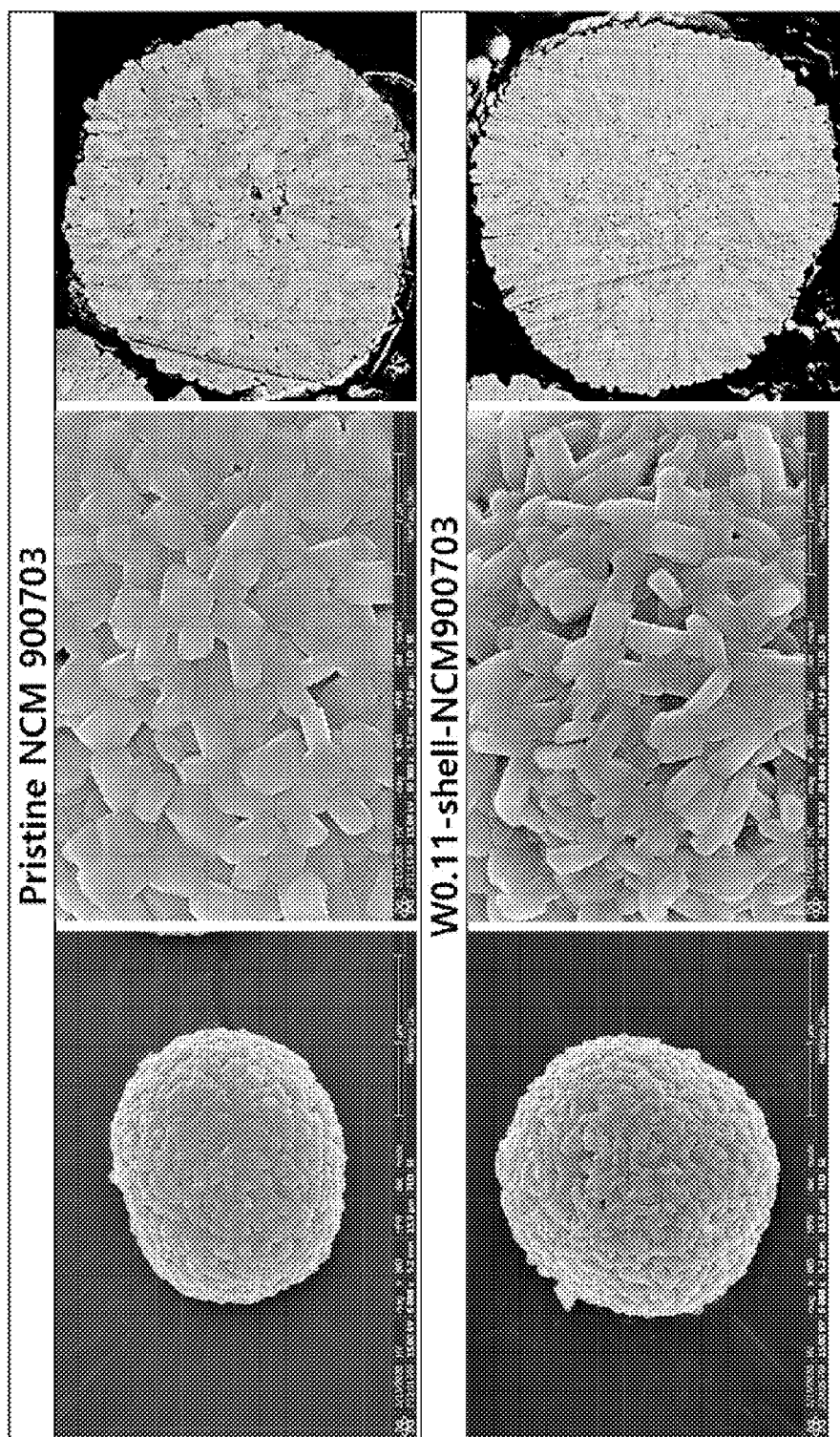
[도10]



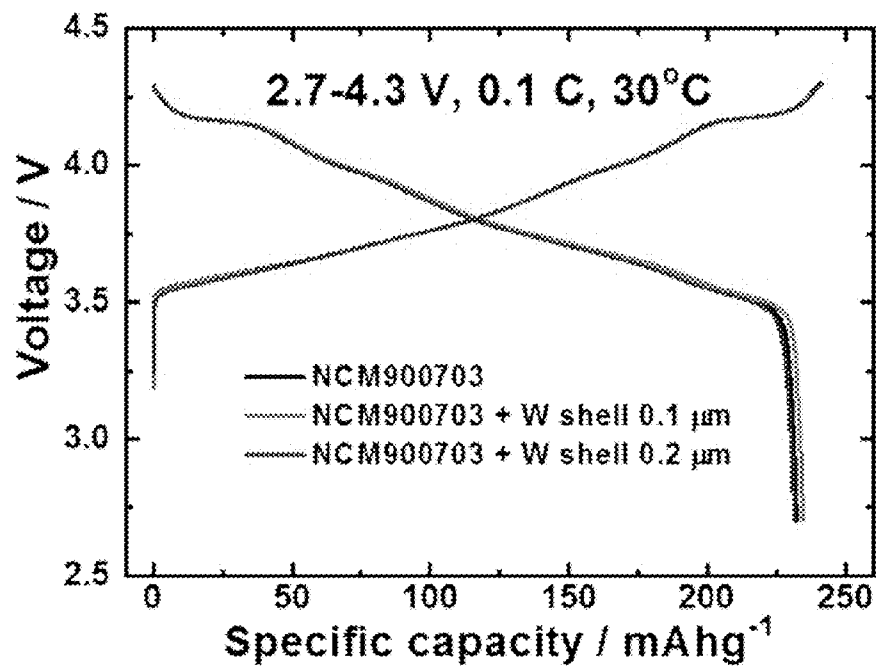
[도11]



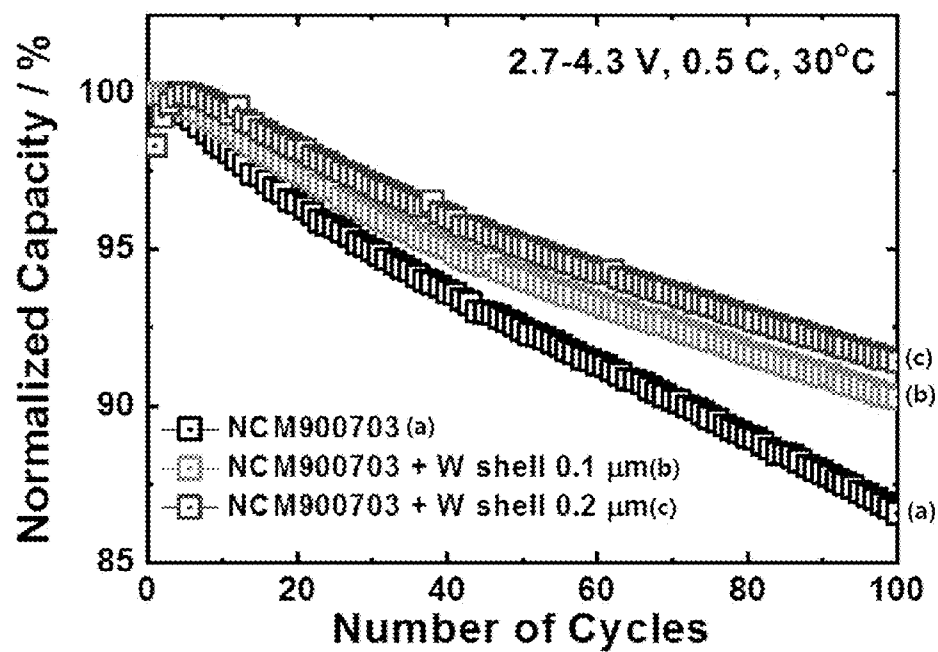
[512]



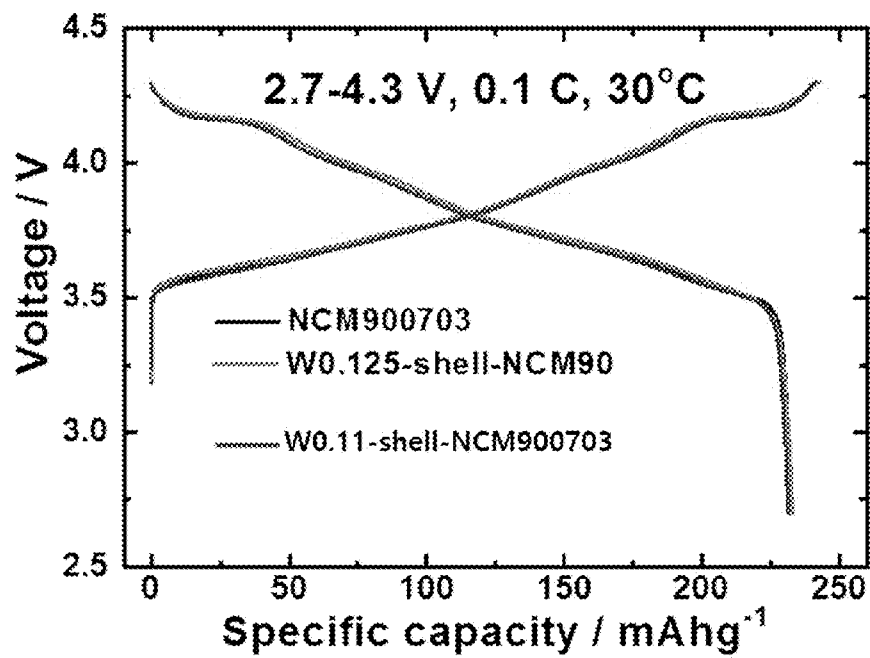
[도13]



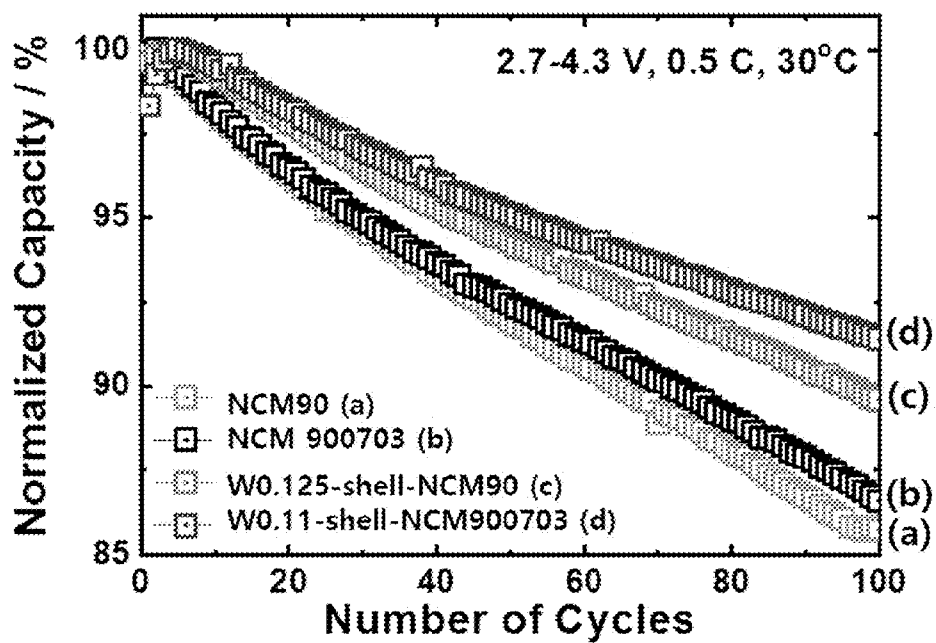
[도14]



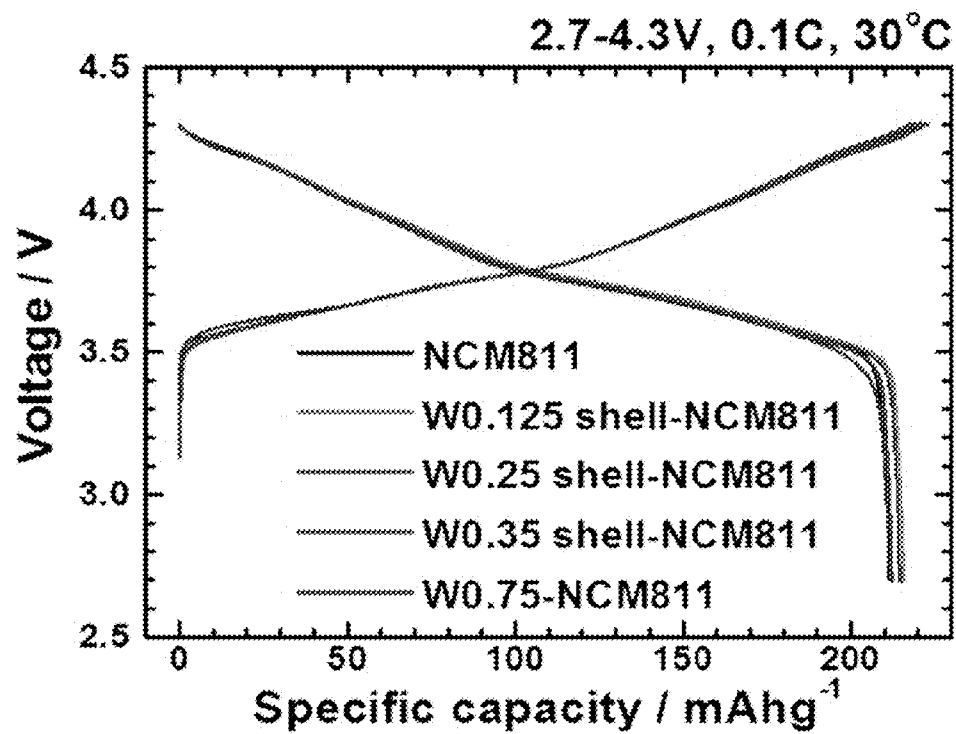
[도15]



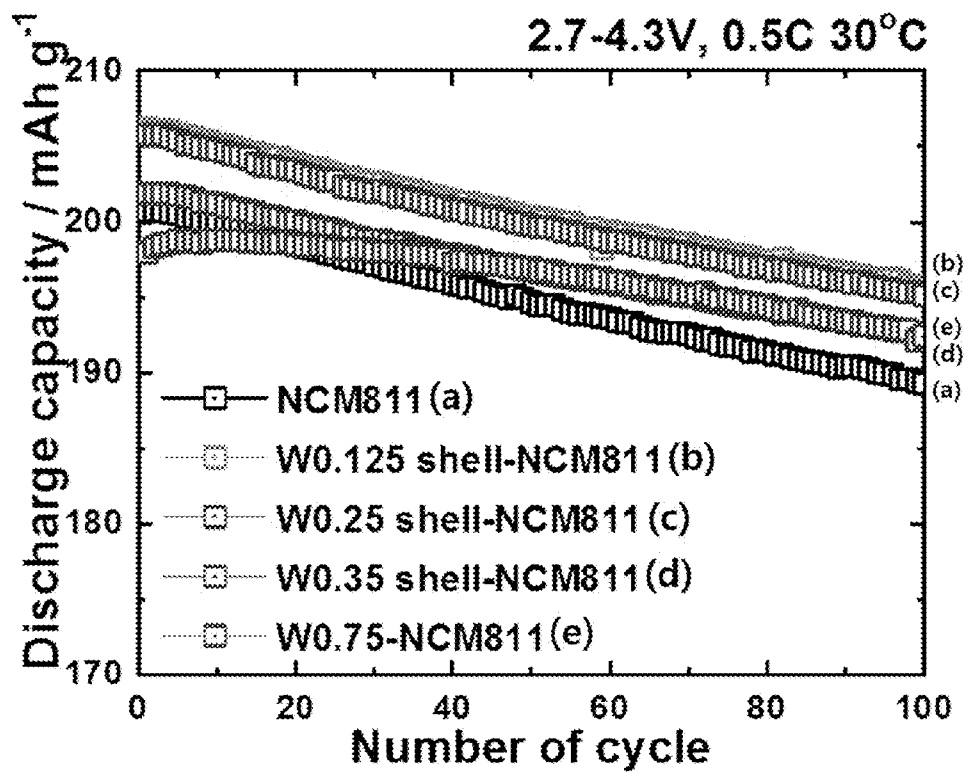
[도16]



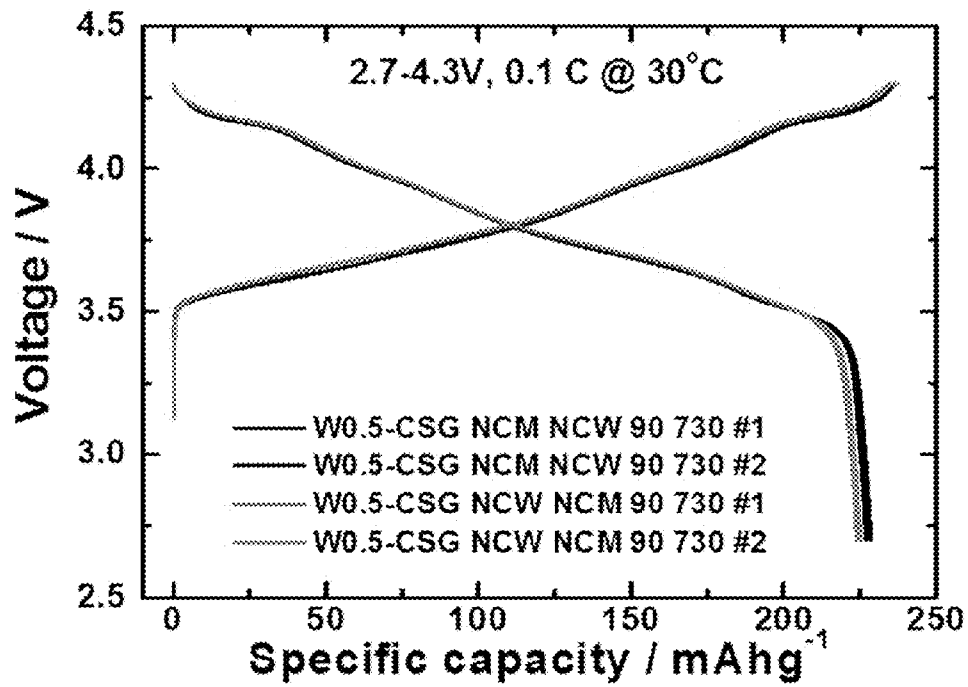
[도17]



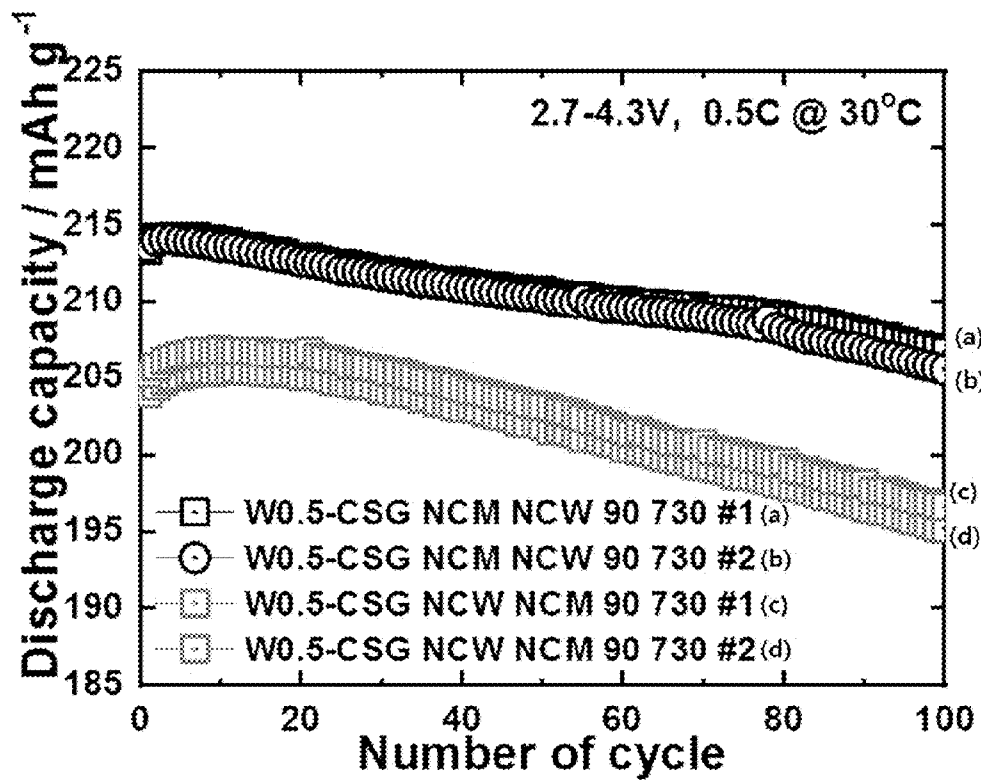
[도18]



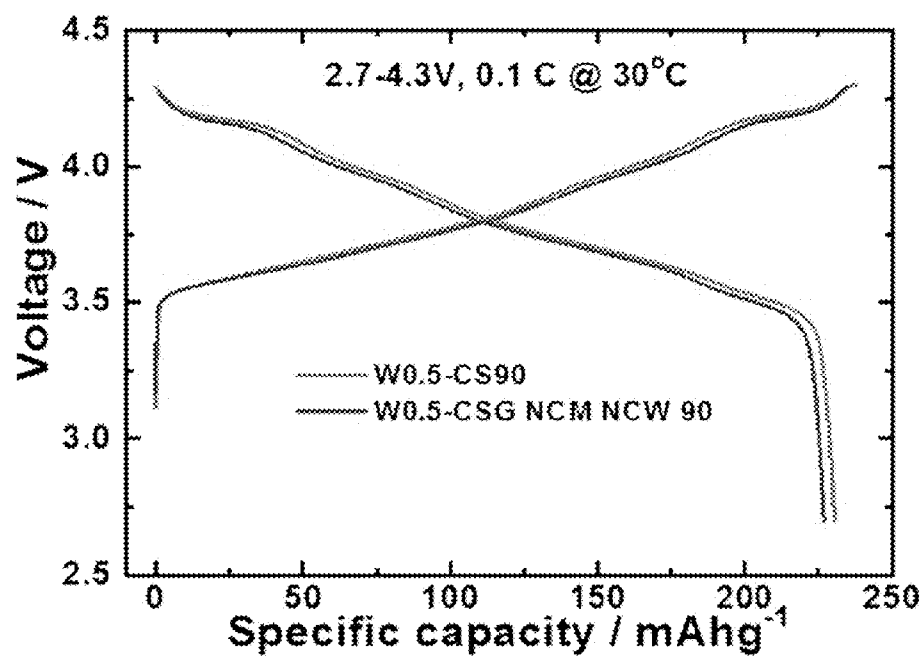
[도19]



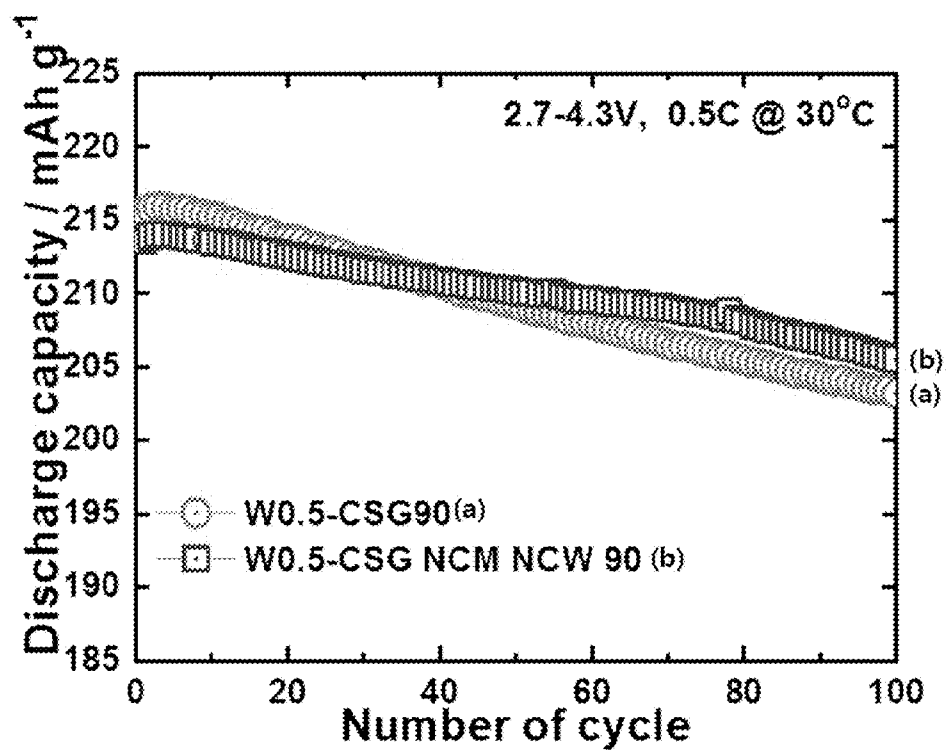
[도20]



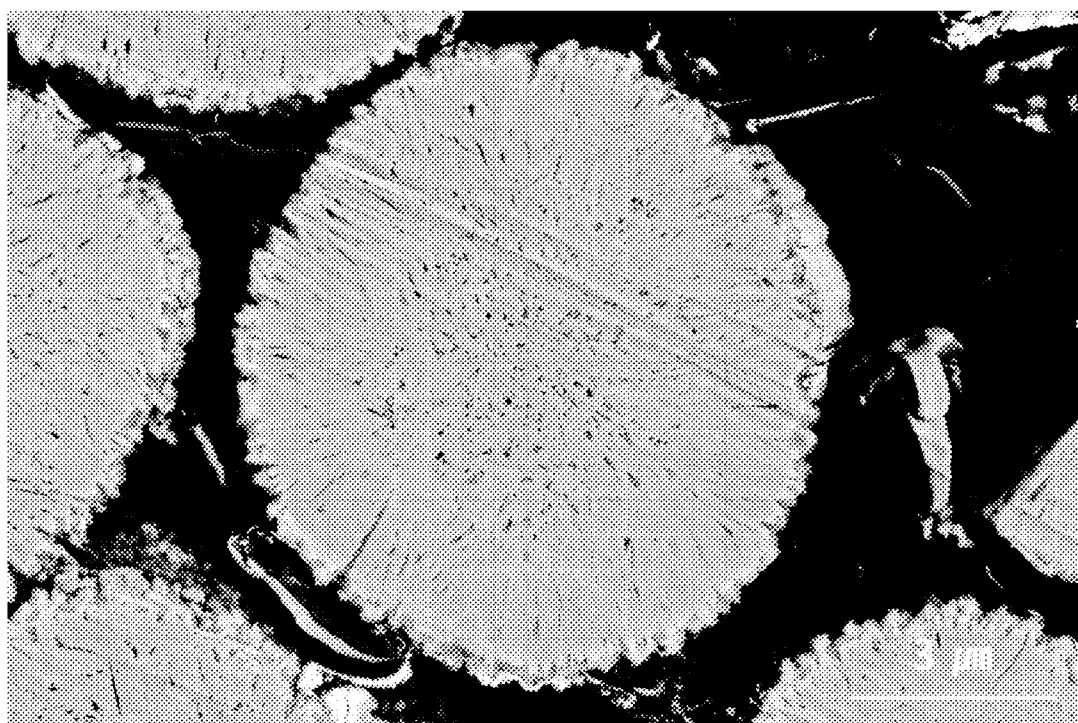
[도21]



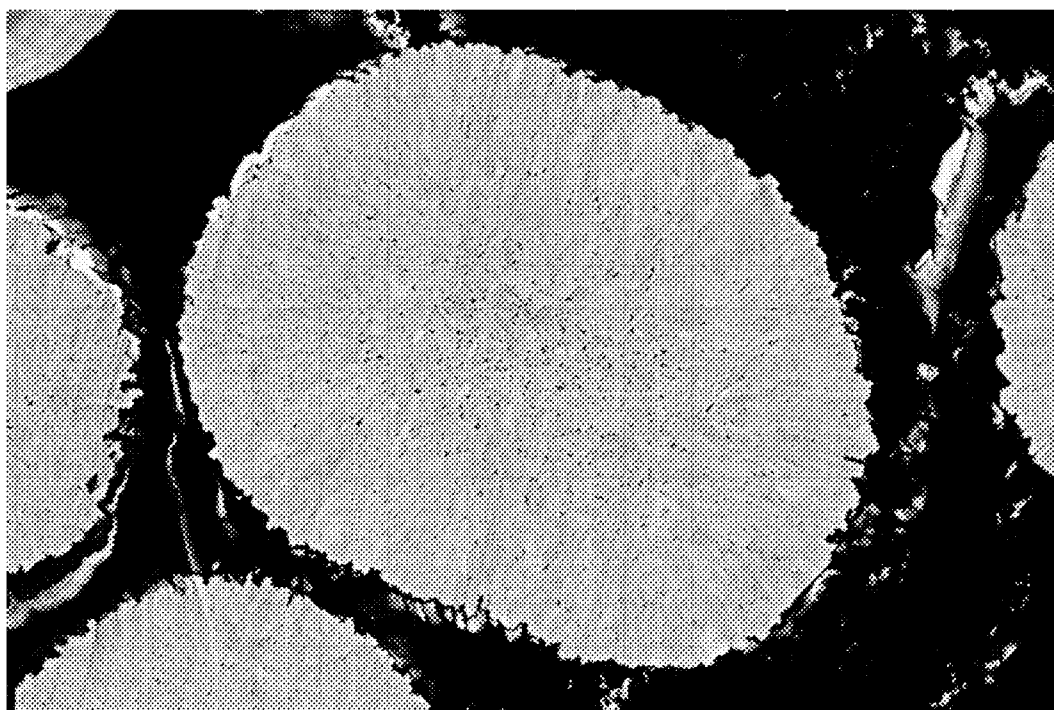
[도22]



[도23]



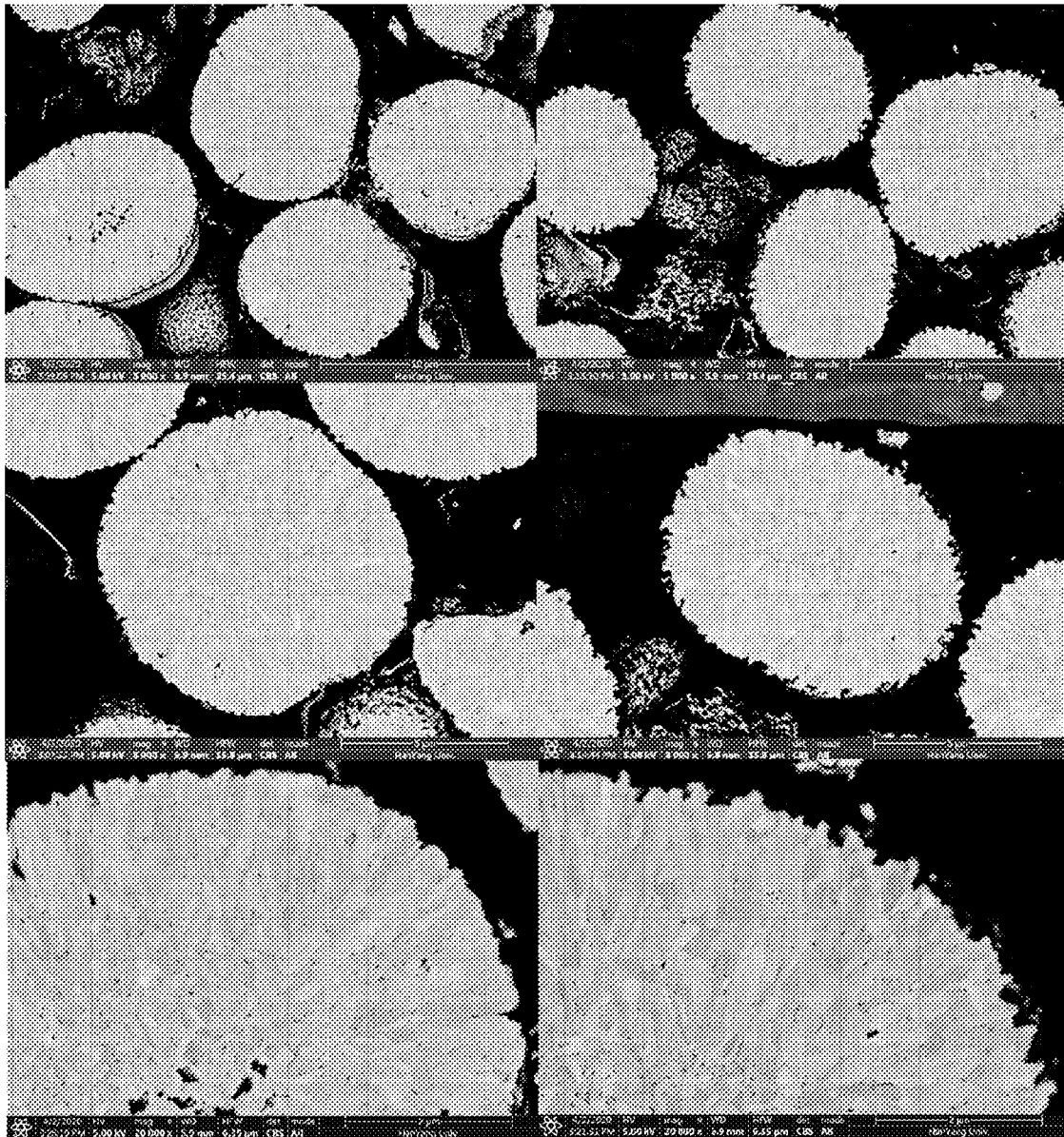
[도24]



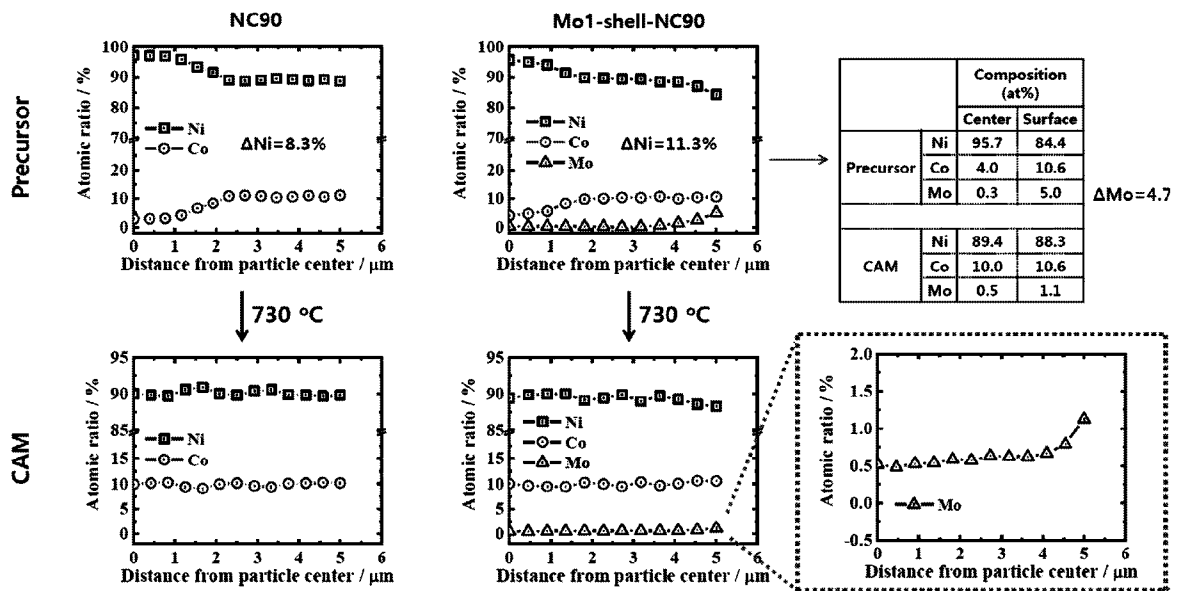
[도25b]

비교예 11

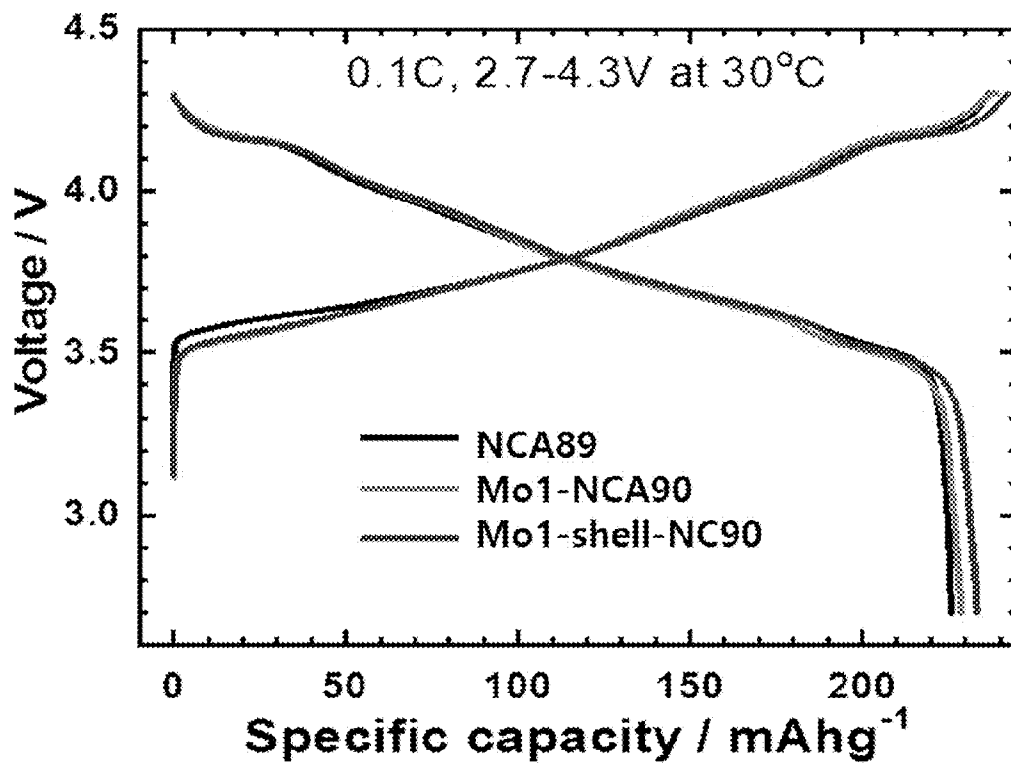
실시예 11



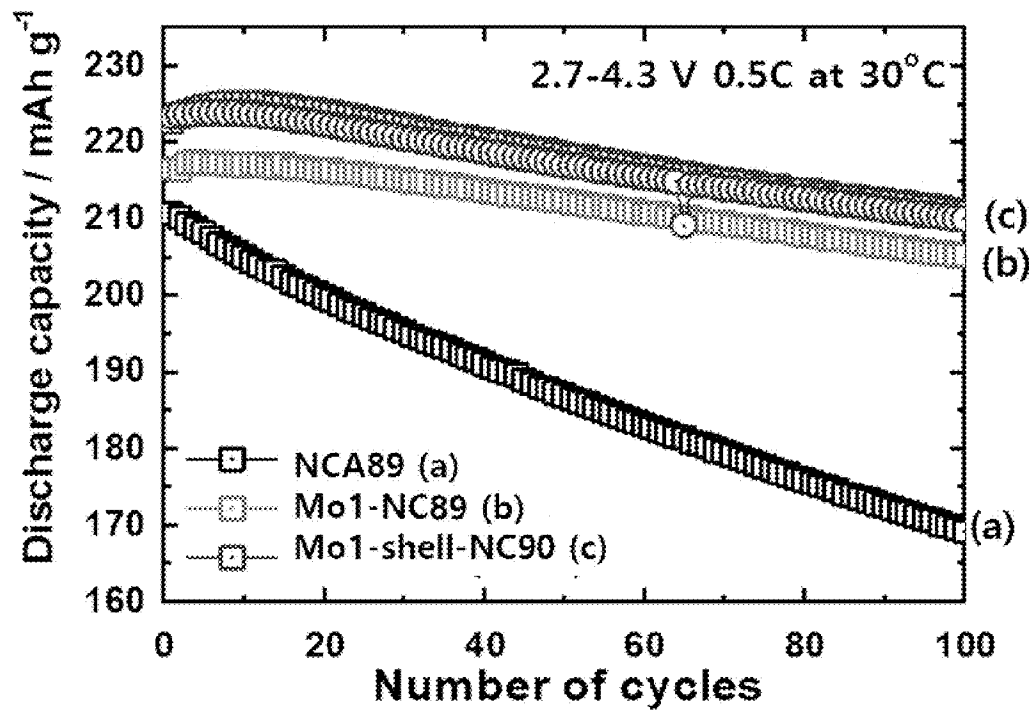
[도26]



[도27]



[도28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(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; H01M 10/052; H01M 4/131; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00

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: cathode active material, secondary particle, aggregate, precursor, core, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0149162 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2016 See abstract; claims 1, 10-15, 24 and 25; and paragraphs [0112], [0119], [0123], [0247]-[0269] and [0292]-[0305].	1,4-9,12-16
Y		2,3,10,11
Y	KR 10-2019-0008156 A (JUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 23 January 2019 See claims 1 and 8.	2
Y	SUN, G. et al. The effect of cation mixing controlled by thermal treatment duration on electrochemistry stability of lithium transition-metal oxide. Physical Chemistry Chemical Physics. 2017, vol. 19, pages 29886-29894, inner pages 1-26 See figure 8.	3,10,11
Y	YOON, C. S. et al. Cation Ordering of Zr-Doped LiNiO ₂ Cathode for Lithium-Ion Batteries. Chem. Mater. 2018, vol. 30, no. 5, pages 1808-1814 See figures 4 and 8.	11
A	KR 10-1555594 B1 (ECOPRO CO., LTD.) 06 October 2015 See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 SEPTEMBER 2020 (23.09.2020)

Date of mailing of the international search report

23 SEPTEMBER 2020 (23.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/007976

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **18, 19**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 18 and 19 refer to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus are unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **17**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/007976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0149162 A	27/12/2016	CN 107408667 A	28/11/2017
		CN 107408667 B	28/07/2020
		EP 3312912 A1	25/04/2018
		EP 3312912 B1	26/08/2020
		JP 2018-506156 A	01/03/2018
		JP 6626509 B2	25/12/2019
		KR 10-1913906 B1	31/10/2018
		US 10243201 B2	26/03/2019
		US 2018-0013129 A1	11/01/2018
		US 2019-0157658 A1	23/05/2019
KR 10-2019-0008156 A	23/01/2019	WO 2019-013605 A1	17/01/2019
KR 10-1555594 B1	06/10/2015	CN 105993090 A	05/10/2016
		EP 3024070 A1	25/05/2016
		JP 2017-536686 A	07/12/2017
		JP 2020-109772 A	16/07/2020
		US 10522823 B2	31/12/2019
		US 2016-0359165 A1	08/12/2016
		WO 2016-052820 A1	07/04/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/131; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00

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), 2차입자 (secondary particle), 응집 (aggregate), 전구체 (precursor), 중심 (core), 표면부 (shell)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0149162 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.27 요약; 청구항 1, 10-15, 24, 25; 단락 [0112], [0119], [0123], [0247]-[0269], [0292]-[0305]	1,4-9,12-16
Y		2,3,10,11
Y	KR 10-2019-0008156 A (한양대학교 산학협력단) 2019.01.23 청구항 1, 8	2
Y	SUN, G. 등, "The effect of cation mixing controlled by thermal treatment duration on electrochemistry stability of lithium transition-metal oxide", Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19권, 페이지 29886-29894, 내부페이지 1-26 도면 8	3,10,11
Y	YOON, C. S. 등 "Cation Ordering of Zr-Doped LiNiO2 Cathode for Lithium-Ion Batteries", Chem. Mater., 2018, 30권, 5호, 페이지 1808-1814 도면 4, 8	11
A	KR 10-1555594 B1 (주식회사 에코프로) 2015.10.06 전체 문헌	1-16

☐ 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 이후 "X"에 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

2020년 09월 23일 (23.09.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 09월 23일 (23.09.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

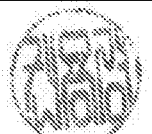
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 18, 19
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 18, 19는 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 17
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2016-0149162 A	2016/12/27	CN 107408667 A	2017/11/28
		CN 107408667 B	2020/07/28
		EP 3312912 A1	2018/04/25
		EP 3312912 B1	2020/08/26
		JP 2018-506156 A	2018/03/01
		JP 6626509 B2	2019/12/25
		KR 10-1913906 B1	2018/10/31
		US 10243201 B2	2019/03/26
		US 2018-0013129 A1	2018/01/11
		US 2019-0157658 A1	2019/05/23
KR 10-2019-0008156 A	2019/01/23	WO 2019-013605 A1	2019/01/17
KR 10-1555594 B1	2015/10/06	CN 105993090 A	2016/10/05
		EP 3024070 A1	2016/05/25
		JP 2017-536686 A	2017/12/07
		JP 2020-109772 A	2020/07/16
		US 10522823 B2	2019/12/31
		US 2016-0359165 A1	2016/12/08
		WO 2016-052820 A1	2016/04/07