(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 10 월 31 일 (31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/225856 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/005820

(22) 국제출원일: 2024 년 4 월 29 일 (29.04.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0056231 2023 년 4 월 28 일 (28.04.2023) KR
10-2024-0057120 2024 년 4 월 29 일 (29.04.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

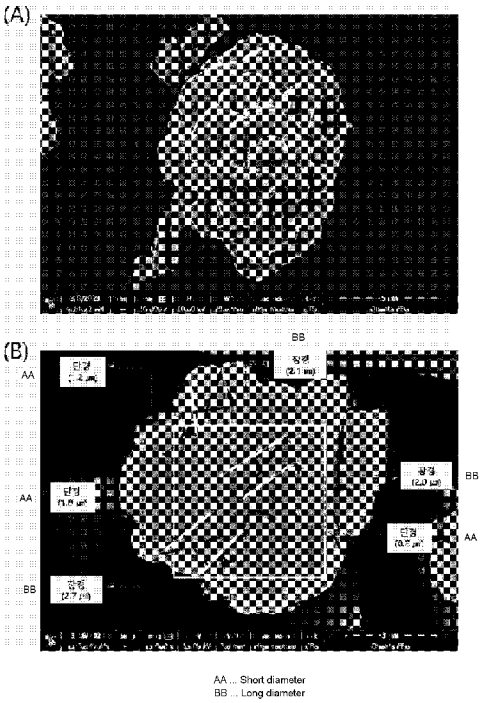
(72) 발명자: 허국진 (**HEO, Kook Jin**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김종혁 (**KIM, Jong Hyuk**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정명기 (**JEONG, Myung Gi**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정진후 (**JEONG, Jin Hoo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황주경 (**HWANG, Joo Kyoung**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이지영 (**LEE, Ji Young**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 류현모 (**RYU, Hyeon Mo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정욱 (**LEE, Jung Uk**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박상은 (**BAK, Sang Eun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

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

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

(54) **Title:** CATHODE ACTIVE MATERIAL, CATHODE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 양극 활물질, 양극 및 리튬이차전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to a cathode active material and, to a cathode active material, a cathode comprising same, and a lithium secondary battery, the cathode active material enabling problems of conventional secondary particles and problems of discrete particles to be solved simultaneously, and comprising: as primary particles, particles such as conventional discrete particles; and secondary particles formed by aggregating a plurality of primary particles, and thus the present invention has cell characteristics such as improved lifespan of a lithium secondary battery and reduced gas generation, and also has excellent density characteristics so as to have improved energy density.

(57) **요약서:** 본 발명은 양극 활물질에 관한 것으로, 종래의 2 차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 양극 활물질로, 종래의 단입자와 같은 입자를 1 차 입자로 포함하고, 복수 개의 1 차 입자가 응집되어 형성된 2 차 입자를 포함하여, 리튬이차전지의 수명 향상 및 가스 발생량 저감 등의 셀 특성은 물론, 밀도 특성이 우수하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬이차전지에 관한 것이다.

WO 2024/225856 A1

[다음 쪽 계속]

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 양극 및 리튬이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2023년 4월 28에 출원된 한국 특허 출원 제10-2023-00656231호 및 2024년 4월 29일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2024-0057120호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬이차전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 최근 전기 자동차 등의 기술 발전에 따라 고용량 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있으며, 이에 따라 용량 특성이 우수한 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[7] 1차 입자가 응집된 2차 입자 구조로 형성된 하이 니켈 양극 활물질은 리튬이차전지의 충방전 시, 구조적인 퇴화도 발생하지만, 상대적으로 격자구조 상수의 변화, 즉, 단위 격자 내의 부피 변화가 많이 발생하게 된다. 이러한 부피 변화는 양극 활물질 내 크랙(crack)을 야기시킨다. 또한, 전극 압연 시에도 압력에 의해 양극 활물질 내 크랙(crack)이 발생할 수 있다.

[8] 이렇게 발생된 하이 니켈 양극 활물질 내 크랙들은 리튬이차전지의 충방전이 진행되는 과정에서 크랙이 더욱 심화되고, 이에 따라 전해액이 닿을 수 없거나, 도전성을 저하시키는 보이드(void)로 작용하게 되어 리튬이차전지의 수명 특성을 저하시키거나, 저항 증가의 요인으로 작용하게 된다.

[9] 이러한 2차 입자 구조의 크랙 발생을 최소화하기 위한 방안으로 단입자 형태의 양극 활물질을 제조하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 이와 같은 단입자 형태의 양극 활물질은 입자들의 입경이 불균일하여 분쇄 후 수득된 단입자 형태의 양극 활물질의 입경 분포가 커지는 문제가 있다. 또한, 단입자 형태의 양극 활물질은 비표면적이 낮아 셀 저항 특성에 취약한 문제가 있다.

[10] 따라서, 종래의 2차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 양극 활물질에 대한 개발이 요구되고 있다.

[11] 한편, 대한민국 등록특허공보 제10-1785262호(특허문헌 1)은 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 2차 입자가 니켈계 리튬전이금속 산화물을 포함하며, 1차 입자의 평균 입경이 3 내지 5 ㎛이고, 2차 입자의 평균 입경이 10 내지 20 ㎛인 대입경 2차 입자를 개시하고 있다. 이러한 대입경 2차 입자는 평균 입경이 미크론 수준인 1차 입자를 포함함으로써, 압연 밀도를 향상시켜 압연 등에 의한 크랙

을 최소화할 수 있고, 2차 입자 구조를 통해 비표면적을 향상시켜 셀 특성을 향상시킬 수 있다.

[12] 이와 같은 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질을 제조하기 위해서는, 특허문헌 1에도 개시되어 있는 바와 같이, 1차 입자의 크기가 1 ㎛ 미만의 서브미크론 수준인 2차 입자 대비 더욱 높은 온도에서 열처리를 실시할 필요가 있다. 그러나, 열처리 온도가 높아질수록 리튬 전이금속 복합 산화물의 층형 구조가 암염 구조로 퇴화되어, 결정성 저하의 원인이 되고, 이는 곧 양극 활물질의 성능을 저하시키는 원인이 된다. 특히, 높은 열처리 온도에서의 리튬 전이금속 복합 산화물의 층형 구조의 암염 구조로의 퇴화는 니켈이 가장 취약하기 때문에, 양극 활물질을 구성하는 리튬 전이금속 복합 산화물 내 니켈의 함량이 높아지는 경우, 퇴화는 더욱 심화된다. 따라서, 종래에는 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질로서, 특허문헌 1과 같이, 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량이 50 몰% 수준인 미드 니켈(Mid Ni) 양극 활물질에 대해서만 적용할 수 있었고, 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량의 함량이 높아 용량 특성이 우수한 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질에 대해서는 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질의 제조가 불가하였다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질에 있어서, 종래의 2차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[15] 즉, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량의 함량이 높아 용량 특성이 우수한 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질로서, 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질을 구현함으로써, 수명 향상 및 가스 발생량 저감 등의 셀 특성은 물론, 밀도 특성이 우수하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[17]

과제 해결 수단

[18] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬이차전지를 제공한다.

[19] (1) 본 발명은 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이

하이며, 상기 1차 입자의 입자 크기는 1차 입자의 장경을 기준으로 한 입자 크기이고, 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나에 형성된 코팅부를 포함하고, 상기 코팅부는 코팅 원소로 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[20] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 코팅부는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나에 형성된 아일랜드형 코팅부; 또는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나를 감싸며 형성된 코팅층인 양극 활물질을 제공한다.

[21] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 중 적어도 하나 이상의 코팅부를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[22] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부가 순차적으로 형성된 코팅부를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[23] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 코발트-붕소 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[24] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 코팅 원소로 알루미늄(Al)을 더 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[25] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[26] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 전체 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[27] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 평균 조성을 갖는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[28] [화학식 1]

[29] $Li_xNi_aCo_bMn_cM^1_dO_2$

[30] 상기 화학식 1에서, M^1은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, V, F, P, S 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.9\leq x\leq 1.3$, $0.6\leq a<1.0$, $0<b<0.4$, $0<c<0.4$, $0\leq d\leq 0.2$, $a+b+c+d=1$이다.

[31] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 복수 개의 1차 입자는 단결정 1차 입자를 포함하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

[32] (11) 본 발명은 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 2차 입자는 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포에 따른 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 것인 양극 활물질을 제공한다.

[33] (12) 본 발명은 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[34] (13) 본 발명은 상기 (12)에 따른 양극; 음극; 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[35]

발명의 효과

[36] 본 발명의 양극 활물질은 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질에 있어서, 종래의 2차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 양극 활물질로, 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질을 구현함으로써, 리튬이차전지의 수명 향상 및 가스 발생량 저감 등의 셀 특성은 물론, 밀도 특성이 우수하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[37]

도면의 간단한 설명

[38] 도 1은 실시예 1의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[39] 도 2는 실시예 2의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[40] 도 3은 실시예 3의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[41] 도 4는 실시예 4의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[42] 도 5는 실시예 5의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[43] 도 6은 실시예 6의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[44] 도 7은 실시예 7의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[45] 도 8은 실시예 8의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[46] 도 9는 실시예 9의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[47] 도 10은 실시예 10의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[48] 도 11은 실시예 11의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[49] 도 12는 비교예 1의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[50] 도 13은 비교예 2의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[51] 도 14는 비교예 3의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[52] 도 15는 비교예 4의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[53] 도 16은 비교예 5의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[54] 도 17은 비교예 6의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[55] 도 18은 비교예 7의 (A) 양극 활물질의 SEM 이미지, (B) 양극 활물질 단면의 SEM 이미지이다.

[56] 도 19는 실시예 1의 양극 활물질의 SEM 이미지로부터 인공지능 모델을 기반으로 이미지 분석을 실시하여 복수의 리튬 복합 전이금속 산화물들을 세그멘테이션하여 나타낸 세그멘테이션 이미지이다.

[57] 도 20은 비교예 2의 양극 활물질의 SEM 이미지로부터 인공지능 모델을 기반으로 이미지 분석을 실시하여 복수의 리튬 복합 전이금속 산화물들을 세그멘테이션하여 나타낸 세그멘테이션 이미지이다.

[58] 도 21은 실시예 1의 양극 활물질 단면의 TEM 이미지이다.

[59] 도 22는 실시예 2의 양극 활물질 단면의 TEM 이미지이다.

[60] 도 23은 실시예 8의 양극 활물질 단면의 TEM 이미지이다.

[61] 도 24는 실시예 1의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[62] 도 25는 실시예 2의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[63] 도 26은 실시예 3의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[64] 도 27은 실시예 4의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[65] 도 28은 실시예 8의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[66] 도 29는 실시예 10의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[67] 도 30은 실시예 11의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[68] 도 31은 비교예 5의 양극 활물질 단면의 EBSD 패턴 이미지이다.

[69] 도 32는 실시예 1의 양극 활물질의 EPMA 분석 이미지이다.

[70] 도 33은 실시예 1의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[71] 도 34는 실시예 2의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[72] 도 35는 실시예 3의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[73] 도 36은 실시예 4의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[74] 도 37은 실시예 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[75] 도 38은 실시예 6의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[76] 도 39는 실시예 7의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[77] 도 40은 실시예 8의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[78] 도 41은 실시예 9의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[79] 도 42는 실시예 10의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[80] 도 43은 실시예 11의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[81] 도 44는 비교예 2의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스

케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[82] 도 45는 비교예 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[83] 도 46은 실시예 1의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[84] 도 47은 실시예 2의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[85] 도 48은 실시예 3의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[86] 도 49는 실시예 4의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[87] 도 50은 실시예 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[88] 도 51은 실시예 6의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[89] 도 52는 실시예 7의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[90] 도 53은 실시예 8의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[91] 도 54는 실시예 9의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[92] 도 55는 실시예 10의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[93] 도 56은 실시예 11의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[94] 도 57은 비교예 2의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[95] 도 58은 비교예 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프이다.

[96]

발명의 실시를 위한 형태

[97] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

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

[99]

[100] 본 발명에서 용어 '1차 입자'는 주사전자현미경(SEM)을 통해 양극 활물질의 단면을 관찰하였을 때 1개의 덩어리로 구별되는 최소 입자 단위를 의미하는 것으로, 단결정 또는 복수개의 결정립으로 이루어질 수 있다.

[101] 본 발명에서 용어 '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자가 응집되어 형성되는 2차 구조체를 의미한다. 상기 2차 입자의 평균 입경은 입도 분석기를 이용하여 측정될 수 있다.

[102] 본 발명에서 용어 '평균 입경(D_{50})'은 입경에 따른 체적 누적 분포의 50 % 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 평균 입경은 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시

킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac社의 S3500)에 도입하여 입자들이 레이저 빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출하고, 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 체적 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D_{50}을 측정할 수 있다.

[103] 본 발명에서 용어 '1차 입자의 장경'은 2차 입자의 표면 또는 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는 1차 입자에 있어서, 1차 입자 경계의 두 지점을 지나는 선을 그었을 때, 가장 긴 선분의 길이이다.

[104] 본 발명에서 용어 '1차 입자의 단경'은 2차 입자의 표면 또는 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는 1차 입자에 있어서, 1차 입자 경계의 두 지점을 지나는 선을 그었을 때, 가장 짧은 선분의 길이이다.

[105]

[106] 양극 활물질

[107] 본 발명은 양극 활물질을 제공한다.

[108] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 것일 수 있다.

[109] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 2차 입자는 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자로서, 적어도 2개, 구체적인 예로 적어도 3개 이상의 1차 입자가 응집된 것일 수 있다.

[110] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 1.6 ㎛ 이상, 1.7 ㎛ 이상, 1.8 ㎛ 이상, 1.9 ㎛ 이상, 2.0 ㎛ 이상, 2.1 ㎛ 이상, 2.2 ㎛ 이상, 2.3 ㎛ 이상, 2.4 ㎛ 이상, 또는 2.5 ㎛ 이상인 것일 수 있고, 또한, 5.0 ㎛ 이하, 4.9 ㎛ 이하, 4.8 ㎛ 이하, 4.7 ㎛ 이하, 4.6 ㎛ 이하, 4.5 ㎛ 이하, 4.4 ㎛ 이하, 4.3 ㎛ 이하, 4.2 ㎛ 이하, 4.1 ㎛ 이하, 4.0 ㎛ 이하, 3.9 ㎛ 이하, 3.8 ㎛ 이하, 3.7 ㎛ 이하, 3.6 ㎛ 이하, 3.5 ㎛ 이하, 3.4 ㎛ 이하, 3.3 ㎛ 이하, 3.2 ㎛ 이하, 3.1 ㎛ 이하, 또는 3.0 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 여기서, 상기 복수 개의 1차 입자에 대한 평균 입자 크기를 SEM 이미지로부터 측정할 때, 각각의 1차 입자의 입자 크기는 1차 입자의 장경을 기준으로 한 입자 크기일 수 있다. 이 범위 내에서 양극 활물질의 압연 밀도를 더욱 향상시키면서, 리튬이차전지의 수명을 더욱 향상시킬 수 있다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 전체 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 1차 입자, 2차 입자 및 이들을 포함하는 양극 활물질 자체일 수 있고, 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물로 이루어진 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 평균 조성을 갖는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[113] [화학식 1]

[114] $Li_xNi_aCo_bMn_cM^1_dO_2$

[115]

[116] *55상기 화학식 1에서, M^1은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, V, F, P, S 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.9\leq x\leq 1.3$, $0.6\leq a<1.0$, $0<b<0.4$, $0<c<0.4$, $0\leq d\leq 0.2$, $a+b+c+d=1$이다.

[117] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, x는 리튬 전이금속 복합 산화물 내 전이금속에 대한 리튬의 몰비로서, 0.9 이상, 0.95 이상, 또는 1.0 이상일 수 있고, 또한, 1.1 이하, 1.07 이하, 1.05 이하, 또는 1.03 이하일 수 있다.

[118] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, a, b, c 및 d는 각각 전이금속 중 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 도핑 원소(M^1)에 대한 몰 분율일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 a는 전이금속 중 니켈(Ni)에 대한 몰 분율로서 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.85 이상, 0.88 이상, 0.90 이상, 0.91 이상, 0.92 이상, 0.93 이상, 0.94 이상, 0.95 이상, 또는 0.96 이상일 수 있고, 또한, 1.0 미만, 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 또는 0.96 이하일 수 있다. 또한, 상기 b는 전이금속 중 코발트(Co)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상, 0.02 이상, 또는 0.03 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기 c는 전이금속 중 망간(Mn)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상, 또는 0.05 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기 d는 전이금속 중 도핑 원소(M^1)에 대한 몰 분율로서 0, 0.01 이상, 0.02 이상, 0.03 이상, 0.04 이상, 0.05 이상, 0.06 이상, 0.07 이상, 0.08 이상, 0.09 이상, 0.10 이상, 0.11 이상, 0.12 이상, 0.13 이상, 0.14 이상, 0.15 이상, 0.16 이상, 0.17 이상, 0.18 이상, 또는 0.19 이상일 수 있고, 또한, 0.20 미만, 0.19 이하, 0.18 이하, 0.17 이하, 0.16 이하, 0.15 이하, 0.14 이하, 0.13 이하, 0.12 이하, 0.11 이하, 0.10 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 0.05 이하, 0.04 이하, 0.03 이하, 0.02 이하, 또는 0.01 이하일 수 있다. 리튬 전이금속 복합 산화물의 조성을 위와 같이 조절하는 경우, 용량을 더욱 향상시킬 수 있다.

[119] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복수 개의 1차 입자는 단결정 1차 입자를 포함하는 것일 수 있고, 이 경우, 양극 활물질의 압연 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 단결정 1차 입자는 단일 결정(single crystal)으로 이루어진 1차 입자를 의미한다.

[120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 2차 입자는 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포에 따른 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 2차 입자는 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상,

7.1 ㎛ 이상, 7.2 ㎛ 이상, 7.3 ㎛ 이상, 7.4 ㎛ 이상, 7.5 ㎛ 이상, 7.6 ㎛ 이상, 7.7 ㎛ 이상, 7.8 ㎛ 이상, 7.9 ㎛ 이상, 8.0 ㎛ 이상, 8.1 ㎛ 이상, 8.2 ㎛ 이상, 8.3 ㎛ 이상, 8.4 ㎛ 이상, 8.5 ㎛ 이상, 8.6 ㎛ 이상, 8.7 ㎛ 이상, 8.8 ㎛ 이상, 8.9 ㎛ 이상, 또는 9.0 ㎛ 이상인 것일 수 있고, 또한, 20.0 ㎛ 이하, 19.9 ㎛ 이하, 19.8 ㎛ 이하, 19.7 ㎛ 이하, 19.6 ㎛ 이하, 19.5 ㎛ 이하, 19.4 ㎛ 이하, 19.3 ㎛ 이하, 19.2 ㎛ 이하, 19.1 ㎛ 이하, 19.0 ㎛ 이하, 18.9 ㎛ 이하, 18.8 ㎛ 이하, 18.7 ㎛ 이하, 18.6 ㎛ 이하, 18.5 ㎛ 이하, 18.4 ㎛ 이하, 18.3 ㎛ 이하, 18.2 ㎛ 이하, 18.1 ㎛ 이하, 18.0 ㎛ 이하, 17.9 ㎛ 이하, 17.8 ㎛ 이하, 17.7 ㎛ 이하, 17.6 ㎛ 이하, 17.5 ㎛ 이하, 17.4 ㎛ 이하, 17.3 ㎛ 이하, 17.2 ㎛ 이하, 17.1 ㎛ 이하, 17.0 ㎛ 이하, 16.9 ㎛ 이하, 16.8 ㎛ 이하, 16.7 ㎛ 이하, 16.6 ㎛ 이하, 16.5 ㎛ 이하, 16.4 ㎛ 이하, 16.3 ㎛ 이하, 16.2 ㎛ 이하, 16.1 ㎛ 이하, 16.0 ㎛ 이하, 15.9 ㎛ 이하, 15.8 ㎛ 이하, 15.7 ㎛ 이하, 15.6 ㎛ 이하, 15.5 ㎛ 이하, 15.4 ㎛ 이하, 15.3 ㎛ 이하, 15.2 ㎛ 이하, 15.1 ㎛ 이하, 또는 15.0 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 이 범위 내에서 양극 활물질의 압연 밀도를 더욱 향상시킬 수 있고, 수명을 더욱 향상시킬 수 있다.

[121] 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 전체 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 하이 니켈 양극 활물질이면서, 복수 개의 1차 입자가 종래의 단입자와 같은 입자 크기가 0.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 1차 입자, 구체적으로 1.0 ㎛ 이상인 미크론 수준의 1차 입자, 더욱 구체적으로 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 2.0 ㎛ 이상, 3.5 ㎛ 이하인 복수 개의 1차 입자가 응집되어 형성된 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 대입경의 2차 입자를 포함하는 것일 수 있고, 단입자 형태의 1차 입자가 응집되어 2차 입자 형태의 대입자를 형성하였다는 의미에서, 대입 단입자 클러스터로 표현될 수 있다.

[122] 앞서 본 발명의 배경이 되는 기술에서 기재한 것과 같이, 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질을 제조하기 위해서는, 1차 입자의 크기가 1 ㎛ 미만의 서브미크론 수준인 2차 입자 대비 더욱 높은 온도에서 열처리를 실시할 필요가 있다. 그러나, 열처리 온도가 높아질수록 리튬 전이금속 복합 산화물의 층형 구조가 암염 구조로 퇴화되어, 결정성 저하의 원인이 되고, 이는 곧 양극 활물질의 성능을 저하시키는 원인이 된다. 특히, 높은 열처리 온도에서의 리튬 전이금속 복합 산화물의 층형 구조의 암염 구조로의 퇴화는 니켈이 가장 취약하기 때문에, 양극 활물질을 구성하는 리튬 전이금속 복합 산화물 내 니켈의 함량이 높아지는 경우, 퇴화는 더욱 심화된다. 따라서, 종래에는 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질로서, 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량이 50 몰% 수준인 미드 니켈 양극 활물질에 대해서만 적용할 수 있었고, 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량의 함량이 높아 용량 특성이 우수한 하이 니켈 양극 활물질에 대해서는 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질의 제조가 불가하였다.

[123] 그러나, 본 발명의 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물의 전이금속 중 니켈의 함량의 함량이 높아, 높은 열처리 온도에서의 리튬 전이금속 복합 산화물의 층형 구조가 암염 구조로 퇴화되더라도, 암염 구조를 층형 구조로 회복(recovery)시켜, 앞서 언급한 문제를 해결하였다. 구체적으로, 본 발명의 양극 활물질은 종래의 미드 니켈 양극 활물질과는 달리, 전체 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 하이 니켈 양극 활물질로서, 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자를 포함하면서도, 높은 열처리 온도에 의해 형성된 암염 구조를 층형 구조로 회복시켜, 리튬 전이금속 복합 산화물의 결정성이 우수하여, 종래의 2차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 위와 같이 높은 열처리 온도에 의해 형성된 암염 구조를 층형 구조로 회복시킴으로써 제조될 수 있고, 상기 암염 구조를 층형 구조로 회복시키는 방법이 제한되는 것은 아니나, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 암염 구조를 층형 구조로 회복시키는 방법은 높은 열처리 온도에 의해 형성된 암염 구조를 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물에 대해, 코발트(Co) 코팅을 실시하는 것일 수 있다.

[124] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복수 개의 1차 입자는 디스크 형태(disk type)의 1차 입자를 포함하는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 상기 디스크 형태(disk type)의 1차 입자를 3개 이상 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우, 셀의 수명 및 에너지 밀도가 우수하다.

[125] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디스크 형태의 1차 입자는, 2차 입자의 표면 또는 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는 1차 입자에 있어서, 장경 방향을 기준으로 45° 이하의 각도 내에서 존재하는 1차 입자의 2개의 경계선에 대하여, 각각 가장 많은 접점이 존재하는 가상의 접선을 긋고, 2개의 접선을 가로지르는 1개의 가상의 선을 그었을 때, 동측내각이 150° 이상, 210° 이하이고, 1차 입자의 단경이 0.3 ㎛ 이상이며, 종횡비(장경/단경)가 1.5 이상인 것을 의미할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 디스크 형태의 1차 입자는, 1차 입자의 단경이 0.3 ㎛ 이상, 0.4 ㎛ 이상, 0.5 ㎛ 이상, 0.6 ㎛ 이상, 0.7 ㎛ 이상, 0.8 ㎛ 이상, 0.9 ㎛ 이상, 또는 1.0 ㎛ 이상인 것일 수 있다. 여기서, 상기 디스크 형태의 1차 입자의 단경이 0.3 ㎛ 이상이며, 종횡비(장경/단경)가 1.5 이상인 경우, 1차 입자 표면부의 결정면 중 (003)면의 면적 비율이 가장 클 수 있다.

[126] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디스크 형태의 1차 입자는, 2차 입자의 표면 또는 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는 1차 입자에 있어서, 장경 방향을 기준으로 45° 이하의 각도 내에서 존재하는 1차 입자의 2개의 경계선에 대하여, 각각 가장 많은 접점이 존재하는 가상의 접선을 긋고, 2개의 접선을 가로지르는 1개의 가상의 선을 그었을 때, 동측내각이 150° 이상, 210° 이하이고, 1차 입자의 1차 입자 표면부의 결정면 중 (003)면의 면적 비율이 가장 큰 것인 것을 의미할 수 있다. 여기서, 상기 디스크 형태의 1차 입자의 1차 입자 표면부의 결정면 중 (003)면의 면적 비율이 가장 큰 경우, 1차 입자는 단경이 0.3 ㎛ 이상이며, 종횡

비(장경/단경)가 1.5 이상일 수 있다. 즉, 1차 입자의 1차 입자 표면부의 결정면 중 (003)면의 면적 비율이 가장 큰 것은 1차 입자의 단경이 0.3 ㎛ 이상이며, 종횡비(장경/단경)가 1.5 이상인 것으로부터 확인할 수 있다.

[127] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프에서, 최빈값(Mode)에서 나타나는 피크의 y축 최상단의 피크점; 및 상기 최빈값의 반치폭(FWHM)에서 접하는 도수 분포 곡선의 2개의 접점으로 삼각형을 도시하였을 때, 반치폭에서 접하는 도수 분포 곡선의 2개의 접점 중 좌측 접점에서의 내각(θ_L)과 우측 접점에서의 내각(θ_R)의 차($\theta_L - \theta_R$)가 6 이상 20 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 좌측 접점에서의 내각(θ_L)과 우측 접점에서의 내각(θ_R)의 차($\theta_L - \theta_R$)가 6 이상, 7 이상, 8 이상, 9 이상, 10 이상, 11 이상, 12 이상, 13 이상, 또는 14 이상인 것일 수 있고, 또한, 20 이하, 19 이하, 18 이하, 17 이하, 16 이하, 또는 15 이하인 것일 수 있다. 상기 양극 활물질은 우측 접점에서의 내각에 대한 좌측 접점에서의 내각의 비율(θ_L/θ_R)이 1.100 이상, 2.000 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 우측 접점에서의 내각에 대한 좌측 접점에서의 내각의 비율(θ_L/θ_R)이 1.100 이상, 1.110 이상, 1.120 이상, 1.130 이상, 1.140 이상, 1.150 이상, 1.160 이상, 1.170 이상, 1.180 이상, 1.190 이상, 1.200 이상, 1.210 이상, 1.220 이상, 1.230 이상, 1.240 이상, 1.250 이상, 1.260 이상, 1.270 이상, 1.280 이상, 1.290 이상, 1.300 이상, 1.310 이상, 1.320 이상, 1.330 이상, 1.340 이상, 1.350 이상, 1.360 이상, 1.370 이상, 1.380 이상, 1.390 이상, 1.400 이상, 1.410 이상, 1.420 이상, 1.430 이상, 또는 1.440 이상인 것일 수 있고, 또한, 1.450 이하, 1.460 이하, 1.470 이하, 1.480 이하, 1.490 이하, 1.500 이하, 1.550 이하, 1.600 이하, 1.650 이하, 1.700 이하, 1.750 이하, 1.800 이하, 1.850 이하, 1.900 이하, 1.950 이하, 또는 2.000 이하인 것일 수 있다. 여기서, 상기 도수 분포 그래프는 유니모달 분포 그래프일 수 있다.

[128] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프에서, 양의 왜도를 나타내는 것일 수 있다. 여기서, 상기 도수 분포 그래프는 유니모달 분포 그래프일 수 있다.

[129] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 체적 누적 분포에 따른 최빈값(Mode)에서 나타나는 피크의 y축 최상단의 피크점의 y값(P_{MODE})에 대한 왜도값(S)의 비율(S/P_{MODE})이 0.037 이상, 0.150 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 체적 누적 분포에 따른 최빈값(Mode)에서 나타나는 피크의 y축 최상단의 피크점의 y값(P_{MODE})에 대한 왜도값(S)의 비율(S/P_{MODE})이 0.037 이상, 0.038 이상, 0.039 이상, 0.040 이상, 0.041 이상, 0.042 이상, 0.043 이상, 0.044 이상,

0.045 이상, 0.046 이상, 0.047 이상, 0.048 이상, 0.049 이상, 0.050 이상, 0.051 이상, 0.052 이상, 0.053 이상, 0.054 이상, 0.055 이상, 0.056 이상, 0.057 이상, 0.058 이상, 0.059 이상, 0.060 이상, 0.061 이상, 0.062 이상, 0.063 이상, 0.064 이상, 0.065 이상, 0.066 이상, 0.067 이상, 0.068 이상, 0.069 이상, 0.070 이상, 0.071 이상, 0.072 이상, 0.073 이상, 0.074 이상, 0.075 이상, 0.076 이상, 0.077 이상, 0.078 이상, 0.079 이상, 0.080 이상, 0.081 이상, 0.082 이상, 0.083 이상, 0.083 이상, 0.084 이상, 0.085 이상, 0.086 이상, 0.087 이상, 0.088 이상, 0.089 이상, 0.090 이상, 0.091 이상, 0.092 이상, 0.093 이상, 0.094 이상, 0.095 이상, 0.096 이상, 0.097 이상, 0.098 이상, 0.099 이상, 또는 0.100 이상인 것일 수 있고, 0.150 이하, 0.140 이하, 0.130 이하, 0.120 이하, 또는 0.110 이하인 것일 수 있다. 여기서, 상기 왜도값(S)은 하기 식 3으로부터 계산된 것일 수 있다.

[130] [식 3]

[131]

$$\text{왜도값(S)} = 3 \times \frac{(\text{부피 평균 입경}) - (D_{50})}{\text{양극 활물질 입경의 표준편차}}$$

[132] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 질소 흡착 BET 비표면적 분석을 통해 측정된 BET 비표면적이 0.20 m^2/g 이상, 0.35 m^2/g 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 질소 흡착 BET 비표면적 분석을 통해 측정된 BET 비표면적이 0.20 m^2/g 이상, 0.21 m^2/g 이상, 0.22 m^2/g 이상, 0.23 m^2/g 이상, 0.24 m^2/g 이상, 0.25 m^2/g 이상, 0.26 m^2/g 이상, 0.27 m^2/g 이상, 0.28 m^2/g 이상, 0.29 m^2/g 이상, 0.30 m^2/g 이상, 또는 0.31 m^2/g 이상인 것일 수 있고, 또한, 0.35 m^2/g 이하, 또는 0.34 m^2/g 이하인 것일 수 있다. 이 범위 내에서 직류 저항이 감소하고, 압연 밀도가 향상될 수 있다.

[133] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 2차 입자에 대해 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포에 따른 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하이고, 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 1차 입자의 단면의 개수가 1 개 이상, 100 개 이하인 것일 수 있다.

[134] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 1차 입자의 단면의 개수는 상기 단위 면적 내에서 확인되는 1차 입자의 단면이 전부 포함되어 있는 것에 더하여, 1차 입자의 단면 중 일부라도 포함되어 있는 모든 1차 입자의 단면의 개수를 의미한다. 또한, 상기 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적은 2차 입자의 단면 내의

임의의 지점에서의 단위 면적으로, 2차 입자의 단면 내라면 위치는 제한되지 않는다.

[135] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 1차 입자 단면의 개수가 1 개 이상, 100 개 이하인 것일 수 있고, 구체적인 예로, 1 개 이상, 2 개 이상, 3 개 이상, 4 개 이상, 5 개 이상, 6 개 이상, 7 개 이상, 8 개 이상, 9 개 이상, 또는 10 개 이상인 것일 수 있고, 또한, 100 개 이하, 95 개 이하, 90 개 이하, 85 개 이하, 80 개 이하, 75 개 이하, 70 개 이하, 65 개 이하, 60 개 이하, 55 개 이하, 50 개 이하, 45 개 이하, 40 개 이하, 35 개 이하, 30 개 이하, 또는 25 개 이하인 것일 수 있다. 이와 같은 범위를 만족하는 경우, 상기 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 종래의 단입자와 같은 입자 크기가 0.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 1차 입자, 구체적으로 1.0 ㎛ 이상인 미크론 수준의 1차 입자, 더욱 구체적으로 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 2.0 ㎛ 이상, 3.5 ㎛ 이하인 복수 개의 1차 입자가 응집되어 형성된 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 대입경의 2차 입자를 포함하는 것을 나타낼 수 있다.

[136] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 2차 입자에 대해 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포에 따른 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하이고, 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지의 후방 산란 전자의 회절(EBSD) 패턴(가속 전압 20 kV, WD 16 mm, 측정 배율 5,000 배(너비 16 ㎛ * 높이 16 ㎛), step size 0.025 ㎛의 조건에서 측정)으로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 그레인의 단면의 개수가 1 개 이상, 150 개 이하인 것일 수 있다.

[137] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지의 후방 산란 전자의 회절(EBSD) 패턴(가속 전압 20 kV, WD 16 mm, 측정 배율 5,000 배(너비 16 ㎛ * 높이 16 ㎛), step size 0.025 ㎛의 조건에서 측정)으로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 그레인의 단면의 개수는 상기 단위 면적 내에서 확인되는 그레인의 단면이 전부 포함되어 있는 것에 더하여, 그레인의 단면 중 일부라도 포함되어 있는 모든 그레인의 단면의 개수를 의미한다. 또한, 상기 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적은 2차 입자의 단면 내의 임의의 지점에서의 단위 면적으로, 2차 입자의 단면 내라면 위치는 제한되지 않는다.

[138] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지의 후방 산란 전자의 회절(EBSD) 패턴(가속 전압 20 kV, WD 16 mm,

측정 배율 5,000 배(너비 16 ㎛ * 높이 16 ㎛), step size 0.025 ㎛의 조건에서 측정)으로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에 대하여, 2차 입자의 단면 내의 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적 내에서 확인되는 그레인의 단면의 개수가 1 개 이상, 150 개 이하인 것일 수 있고, 구체적인 예로, 1 개 이상, 2 개 이상, 3 개 이상, 4 개 이상, 5 개 이상, 6 개 이상, 7 개 이상, 8 개 이상, 또는 9 개 이상인 것일 수 있고, 또한, 150 개 이하, 145 개 이하, 140 개 이하, 135 개 이하, 130 개 이하, 125 개 이하, 120 개 이하, 115 개 이하, 110 개 이하, 105 개 이하, 100 개 이하, 95 개 이하, 90 개 이하, 85 개 이하, 80 개 이하, 75 개 이하, 70 개 이하, 65 개 이하, 60 개 이하, 55 개 이하, 50 개 이하, 45 개 이하, 40 개 이하, 35 개 이하, 30 개 이하, 25 개 이하, 또는 20 개 이하인 것일 수 있다. 이와 같은 범위를 만족하는 경우, 상기 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 종래의 단입자와 같은 입자 크기가 0.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 1차 입자, 구체적으로 1.0 ㎛ 이상인 미크론 수준의 1차 입자, 더욱 구체적으로 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 2.0 ㎛ 이상, 3.5 ㎛ 이하인 복수 개의 1차 입자가 응집되어 형성된 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 대입경의 2차 입자를 포함하는 것을 나타낼 수 있다.

[139] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 하기 식 1로부터 계산되는 단결정화도가 0.15 $㎛^3$ 이상인 것일 수 있다.

[140] [식 1]

[141]

$$\text{단결정화도} = \frac{\sum_1^n \frac{4\pi}{3} \times radius(grain)^3}{n}$$

[142] 상기 식 1에서, radius(grain)은 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지에 대한 후방 산란 전자의 회절(EBSD) 패턴(가속 전압 20 kV, WD 16 mm, 측정 배율 5,000 배(너비 16 ㎛ * 높이 16 ㎛), step size 0.025 ㎛의 조건에서 측정)으로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면에서 확인 가능한 모든 그레인의 단면 중 그레인의 단면의 면적이 0.196 $㎛^2$ 이상인 그레인의 단면에 대해, 그레인의 단면이 원형인 것으로 가정하였을 때의 그레인의 단면의 반경이고, n은 그레인 수이다.

[143] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 식 1로부터 계산되는 단결정화도가 0.15 $㎛^3$ 이상, 12.70 $㎛^3$ 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 상기 식 1로부터 계산되는 단결정화도가 0.15 $㎛^3$ 이상, 0.20 $㎛^3$ 이상, 0.25 $㎛^3$ 이상, 0.30 $㎛^3$ 이상, 0.35 $㎛^3$ 이상, 0.40 $㎛^3$ 이상, 0.45 $㎛^3$ 이상, 0.50 $㎛^3$ 이상, 0.55 $㎛^3$ 이상, 0.60 $㎛^3$ 이상, 0.65 $㎛^3$ 이상, 0.70 $㎛^3$ 이상, 0.75 $㎛^3$ 이상, 0.80 $㎛^3$ 이상, 0.85 $㎛^3$ 이상, 0.90 $㎛^3$ 이상, 0.95 $㎛^3$ 이상, 1.00 $㎛^3$ 이상, 또는 1.05 $㎛^3$ 이상인 것일 수 있고, 또한, 상한은 특별히 제한되는 것은 아니나, 20.00 $㎛^3$ 이

하, 19.00 ㎛^{3} 이하, 18.00 ㎛^{3} 이하, 17.00 ㎛^{3} 이하, 16.00 ㎛^{3} 이하, 15.00 ㎛^{3} 이하, 14.00 ㎛^{3} 이하, 13.00 ㎛^{3} 이하, 또는 12.70 ㎛^{3} 이하인 것일 수 있다.

[144] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 알루미늄(Al), 이트륨(Y) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 알루미늄(Al), 이트륨(Y) 및 지르코늄(Zr)을 도핑 원소로 포함하는 것일 수 있다.

[145] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알루미늄(Al)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 내지 3,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 알루미늄(Al)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 이상, 1,000 ppm 이상, 또는 1,500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 3,000 ppm 이하, 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이트륨(Y)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 100 ppm 내지 2,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 이트륨(Y)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 100 ppm 이상, 200 ppm 이상, 300 ppm 이상, 400 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 2,000 ppm 이하, 1,900 ppm 이하, 1,800 ppm 이하, 1,700 ppm 이하, 1,600 ppm 이하, 또는 1,500 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지르코늄(Zr)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 내지 5,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 지르코늄(Zr)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여, 500 ppm 이상, 1,000 ppm 이상, 또는 1,500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 5,000 ppm 이하, 4,500 ppm 이하, 4,000 pmm 이하, 3,500 ppm 이하, 또는 3.000 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[148] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 평균 조성을 갖는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[149] [화학식 2]

[150] $Li_x[Ni_aCo_bMn_cAl_eY_fZr_gM^2_d]O_{2-y}A_y$

[151] 상기 화학식 2에서, M^2은 B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, V, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, A는 F, Cl, Br, I 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.9\leq x\leq 1.3$, $0.6\leq a<1.0$, $0<b<0.4$, $0<c<0.4$, $0\leq d\leq 0.2$, $0<e\leq 0.01$, $0<f\leq 0.0006$, $0<g\leq 0.0005$, $a+b+c+d+e+f+g=1$, $0\leq y\leq 0.2$이다.

[152] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2에서, x는 리튬 전이금속 복합 산화물 내 전이금속에 대한 리튬의 몰비로서, 0.9 이상, 0.95 이상, 또는 1.0 이상일 수 있고, 또한, 1.1 이하, 1.07 이하, 1.05 이하, 또는 1.03 이하일 수 있다.

[153] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2에서, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 전이금속 중 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 도핑 원소(M^2), 알루미늄(Al), 이트륨(Y) 및 지르코늄(Zr)에 대한 몰 분율일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 a는 전이금속 중 니켈(Ni)에 대한 몰 분율로서 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.85 이상, 0.88 이상, 0.90 이상, 0.91 이상, 0.92 이상, 0.93 이상, 0.94 이상, 0.95 이상, 또는 0.96 이상일 수 있고, 또한, 1.0 미만, 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 또는 0.96 이하일 수 있다. 또한, 상기 b는 전이금속 중 코발트(Co)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상, 0.02 이상, 또는 0.03 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기 c는 전이금속 중 망간(Mn)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상, 또는 0.05 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기 d는 전이금속 중 도핑 원소(M^2)에 대한 몰 분율로서 0, 0.01 이상, 0.02 이상, 0.03 이상, 0.04 이상, 0.05 이상, 0.06 이상, 0.07 이상, 0.08 이상, 0.09 이상, 0.10 이상, 0.11 이상, 0.12 이상, 0.13 이상, 0.14 이상, 0.15 이상, 0.16 이상, 0.17 이상, 0.18 이상, 또는 0.19 이상일 수 있고, 또한, 0.20 미만, 0.19 이하, 0.18 이하, 0.17 이하, 0.16 이하, 0.15 이하, 0.14 이하, 0.13 이하, 0.12 이하, 0.11 이하, 0.10 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 0.05 이하, 0.04 이하, 0.03 이하, 0.02 이하, 또는 0.01 이하일 수 있다. 상기 e는 전이금속 중 알루미늄(Al)에 대한 몰분율로서, 0 초과, 0.001 이상, 0.002 이상, 0.003 이상, 0.004 이상, 또는 0.005 이상일 수 있고, 또한, 0.01 이하, 0.009 이하, 또는 0.008 이하일 수 있다. 상기 f는 전이금속 중 이트륨(Y)에 대한 몰 분율로서, 0 초과, 0.0001 이상, 0.0002 이상, 또는 0.0003 이상일 수 있고, 또한, 0.0006 이하, 0.0005 이하, 또는 0.0004 이하일 수 있다. 상기 g는 전이금속 중 지르코늄(Zr)에 대한 몰 분율로서, 0 초과, 0.0001 이상, 또는 0.0002 이상일 수 있고, 또한, 0.0005 이하, 또는 0.0004 이하일 수 있다.

[154] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2에서, y는 리튬 전이금속 복합 산화물 내 산소가 치환된 A 원소의 몰비로서, 0, 0 초과, 0.01 이상, 0.02 이상, 또는 0.03 이상일 수 있고, 또한, 0.2 이하, 0.15 이하, 또는 0.1 이하일 수 있다.

[155] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr) 및 M^3을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr) 및 M^3을 도핑 원소로 포함하는 것일 수 있다.

[156] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 M^3은 산화수가 +4 이상인 금속 원소일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 M^3은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 바나듐(V), 몰리브데넘(Mo) 및 니오븀(Nb)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[157] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알루미늄(Al)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 내지 3,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 알루미늄(Al)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 이상, 1,000 ppm 이상, 또는 1,500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 3,000 ppm 이하, 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[158] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지르코늄(Zr)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 내지 3,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 지르코늄(Zr)은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 500 ppm 이상, 1,000 ppm 이상, 또는 1,500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 3,000 ppm 이하, 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[159] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 M^3은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 100 ppm 내지 2,000 ppm의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 M^3은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 총 중량에 대하여 100 ppm 이상, 200 ppm 이상, 300 ppm 이상, 400 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상의 함량으로 포함되는 것일 수 있고, 또한, 2,000 ppm 이하, 1,900 ppm 이하, 1,800 ppm 이하, 1,700 ppm 이하, 1,600 ppm 이하, 또는 1,500 ppm 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다.

[160] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나에 형성된 코팅부를 포함하고, 상기 코팅부는 코발트(Co) 및 붕소(B)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 것일 수 있다.

[161] 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 것이고, 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나에 형성된 코팅부를 포함하고, 상기 코팅부는 코발트(Co) 및 붕소(B)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 것일 수 있다.

[162] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅부는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나의 일부에 형성된 아일랜드형 코팅부일 수 있다.

[163] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅부는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나를 감싸며 형성된 코팅층일 수 있다.

[164] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 중 적어도 하나 이상의 코팅부를 포함하는 것일 수 있다.

[165] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부가 순차적으로 형성된 코팅부를 포함하는 것일 수 있다.

[166] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅부는 코발트-붕소 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[167] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 자동 펠렛 프레스를 이용하여, 직경 13 mm의 원통형 틀에 양극 활물질을 투입하고, 9,000 kgf에 해당하는 힘이 될 때까지 힘을 가하여 펠렛을 형성하였을 때, 하기 식 2로 계산된 압연 밀도가 3.60 g/cm^3 이상인 것일 수 있다.

[168] [식 2]

[169] 압연 밀도(g/cm^3) = 양극 활물질 무게(g) / 펠렛 체적(cm^3)

[170] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 식 2로 계산된 압연 밀도가 3.60 g/cm^3 이상인 것일 수 있고, 구체적인 예로, 3.61 g/cm^3 이상, 3.62 g/cm^3 이상, 3.63 g/cm^3 이상, 3.64 g/cm^3 이상, 3.65 g/cm^3 이상, 3.66 g/cm^3 이상, 3.67 g/cm^3 이상, 3.68 g/cm^3 이상, 3.69 g/cm^3 이상, 3.70 g/cm^3 이상, 또는 3.71 g/cm^3 이상인 것일 수 있고, 상한은 특별히 제한되지 않으나, 10.0 g/cm^3 이하인 것일 수 있다.

[171] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지에 대하여, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 0.1 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량을 기준으로, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 1.0 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량이 92.0 % 이상인 것일 수 있다. 여기서, 상기 리튬이차전지는 양극 활물질의 출력 특성에 따른 방전 용량을 확인하기 위한 것으로, 양극 활물질 이외의 성분은 리튬이차전지에 이용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 0.1 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량을 기준으로, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 1.0 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량이 92.0 % 이상, 92.1 % 이상, 92.2 % 이상, 92.3 % 이상, 92.4 % 이상, 92.5 % 이상, 92.6 % 이상, 92.7 % 이상, 92.8 % 이상, 92.9 % 이상, 93.0 % 이상, 또는 93.1 % 이상인 것일 수 있고, 상한은 특별히 제한되지 않으나, 100 % 이하인 것일 수 있다.

[172] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지에 대하여, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 0.1 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량을 기준으로, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 2.0 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량이 89.0 % 이상인 것일 수 있다. 여기서, 상기 리튬이차전지는 양극 활물질의 출력 특성에 따른 방전 용량을 확인하기 위한 것으로, 양극 활물질 이외의 성분은 리튬이차전지에 이용할 수 있는 것이

라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 0.1 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량을 기준으로, 상기 리튬이차전지를 0.5 C 전류로 충전한 후, 2.0 C 전류로 방전하였을 때의 방전 용량이 89.0 % 이상, 89.1 % 이상, 89.2 % 이상, 89.3 % 이상, 89.4 % 이상, 89.5 % 이상, 89.6 % 이상, 89.7 % 이상, 89.8 % 이상, 89.9 % 이상, 90.0 % 이상, 90.1 % 이상, 90.2 % 이상, 90.3 % 이상, 또는 90.4 % 이상인 것일 수 있고, 상한은 특별히 제한되지 않으나, 100 % 이하인 것일 수 있다.

[173] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 2차 입자의 표면에 대한 SEM 이미지(측정 배율 3,000배)로부터 관찰되는 1차 입자들 각각에 대해 하기 식 5로부터 체적(Volume) 값을 계산하였을 때, 1차 입자들의 체적 누적 분포의 50 %가 되는 지점에서의 체적의 지름에 해당하는 단입자화도(Dv_{50})가 1.2 ㎛ 이상 3.8 ㎛ 이하인 것일 수 있다.

[174] [식 5]

[175]

$$Volume = \frac{4\pi}{3} \times radius^3$$

[176] 상기 식 5에서,

[177] radius는 2차 입자의 표면에 대한 SEM 이미지(측정 배율 3,000배)로부터 관찰되는 1차 입자의 표면이 원형인 것으로 가정하였을 때의 1차 입자의 표면의 반경이다.

[178] 구체적인 예로, 상기 양극 활물질은 상기 단입자화도(Dv_{50})가 1.2 ㎛ 이상, 1.3 ㎛ 이상, 1.4 ㎛ 이상, 1.5 ㎛ 이상, 1.6 ㎛ 이상, 또는 1.65 ㎛ 이상인 것일 수 있고, 또한, 3.8 ㎛ 이하, 3.7 ㎛ 이하, 3.6 ㎛ 이하, 3.59 ㎛ 이하, 3.58 ㎛ 이하, 3.57 ㎛ 이하, 3.56 ㎛ 이하, 또는 3.55 ㎛ 이하인 것일 수 있다.

[179]

[180] 양극 활물질 제조방법

[181] 본 발명은 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

[182] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 제조방법은 앞서 기재한 양극 활물질을 제조하기 위한 방법일 수 있다.

[183] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 제조방법은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 양극 활물질 전구체와, 리튬 원료 물질을 혼합하고, 소성을 실시하여 소성품을 제조하는 단계(S10)를 포함하여 실시되는 것일 수 있다.

[184] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 하나의 소성 단계 내에서 온도 구간을 나누어 소성을 실시하는 방법(원스텝 방법), 두번의 소성 단계를 나누어 실시하는 방법(투스텝 방법) 및 하나의 소성 단계 내에서 온도 구간을 나누어 소성을 실시하기에 앞서, 가소성을 실시하는 방법(가소성 방법) 등의 방법으로 실시될 수 있다.

[185] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 원스텝 방법은 하나의 소성 단계 내에서 두 개의 온도 구간에서 연달아 소성을 실시하는 방법으로, 양극 활물질 전구체와, 리튬 원료 물질의 혼합물에 대해 1단 소성을 실시하고, 바로 이어서, 온도 구간을 변경하여 2단 소성을 실시할 수 있다. 이 때, 상기 2단 소성은 1단 소성 보다 낮은 온도에서 실시될 수 있고, 각 소성 온도는 니켈 함량에 따라 조절될 수 있으며, 이와 같은 온도 조절을 통해 1차 입자의 형태 및 크기와, 2차 입자의 평균 입경을 조절할 수 있다.

[186] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 투스텝 방법은 1차 소성 및 2차 소성을 나누어 실시하는 방법으로, 양극 활물질 전구체와, 리튬 원료 물질의 혼합물에 대해 1차 소성을 실시하고, 1차 소성에 의해 제조된 제1 소성품을 분쇄한 후, 분쇄품을 2차 소성하여 실시할 수 있다. 이 때, 상기 2차 소성은 1차 소성 보다 낮은 온도에서 실시될 수 있고, 각 소성 온도는 니켈 함량에 따라 조절될 수 있으며, 이와 같은 온도 조절을 통해 1차 입자의 형태 및 크기와, 2차 입자의 평균 입경을 조절할 수 있다.

[187] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가소성 방법은 원스텝 소성에 앞서 가소성을 실시하는 방법으로, 양극 활물질 전구체와, 리튬 원료 물질의 혼합물에 대해 가소성을 실시하고, 가소성품에 대해 원스텝 방법을 실시할 수 있다. 이 때, 상기 가소성은 원스텝 소성 보다 낮은 온도에서 실시될 수 있고, 각 소성 온도는 니켈 함량에 따라 조절될 수 있으며, 이와 같은 온도 조절을 통해 1차 입자의 형태 및 크기와, 2차 입자의 평균 입경을 조절할 수 있다.

[188] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 양극 활물질 전구체는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고, 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 전이금속 수산화물일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 전이금속 수산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 평균 조성을 가질 수 있다.

[189] [화학식 3]

[190] $Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}(OH)_2$

[191] 상기 화학식 3에서, $0.6 \le a' < 1.0$, $0 < b' < 0.4$, $0 < c' < 0.4$, $a'+b'+c'=1$이다.

[192] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 3에서, a', b' 및 c' 은 각각 전이금속 중 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)에 대한 몰 분율일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 a'은 전이금속 중 니켈(Ni)에 대한 몰 분율로서 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.85 이상, 0.88 이상, 0.90 이상, 0.91 이상, 0.92 이상, 0.93 이상, 0.94 이상, 0.95 이상, 또는 0.96 이상일 수 있고, 또한, 1.0 미만, 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 또는 0.96 이하일 수 있다. 또한, 상기 b'은 전이금속 중 코발트(Co)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상, 0.02 이상, 또는 0.03 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다. 상기 c'은 전이금속 중 망간(Mn)에 대한 몰 분율로서 0 초과, 0.01 이상,

또는 0.05 이상일 수 있고, 또한, 0.4 미만, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다.

[193] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 원료 물질은 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 예를 들면, Li_2CO_3, $LiNO_3$, $LiNO_2$, LiOH, $LiOH·H_2O$, LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, CH_3COOLi, Li_2O, Li_2SO_4, CH_3COOLi, $Li_3C_6H_5O_7$ 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[194] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, F, P, S 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도핑 원료를 더 포함하여 실시되는 것일 수 있다. 상기 도핑 원료는 상기 원소를 포함하는 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적인 예로, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $Al(NO_3)_3·9H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$, Y_2O_3, ZrO_2 등일 수 있다.

[195] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도핑 원료는 Al, Y 및 Zr을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 도핑 원료는 Al, Zr 및 산화수가 +4 이상인 금속 원소(M^3)를 포함하는 것일 수 있다.

[196] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계에서 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질의 혼합 시, 양극 활물질 전구체의 전이금속(M)에 대한 리튬 원료 물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)는 0.9 이상 1.3 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 Li/M은 0.9 이상, 0.95 이상, 또는 1.0 이상일 수 있고, 또한, 1.1 이하, 1.07 이하, 1.05 이하, 또는 1.04 이하일 수 있으며, 상기 Li/M은 전이금속 내 니켈의 함량에 따라 조절될 수 있다.

[197] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 제조방법은 상기 (S10) 단계에서 제조된 양극 활물질을 코팅하는 단계(S20)를 더 포함할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 (S20) 단계는 Co 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원료를 포함하여 실시되는 것일 수 있다. 또한, 상기 (S20) 단계는 Al 코팅 원료를 더 포함하여 실시되는 것일 수 있다.

[198] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계의 코팅은 각 코팅 원료 물질을 동시에 코팅하여 실시될 수 있고, 또는 순차적으로 나누어 실시될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 (S20) 단계의 코팅은 양극 활물질에 Co 코팅 원료 물질 및 Al 코팅 원료 물질을 혼합하고, 열처리하는 단계(S21) 및 상기 (S21) 단계에서 제조된 코팅품에 B 코팅 원료 물질을 혼합하고, 열처리하는 단계(S22)를 포함하여 실시될 수 있다.

[199] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Co 코팅 원료 물질은 $Co(OH)_2$ 등의 코발트 수산화물일 수 있고, Al 코팅 원료 물질은 $Al(OH)_3$ 등의 알루미늄 수산화물일 수 있으며, B 코팅 원료 물질은 H_3BO_3일 수 있다.

[200] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 제조방법은 (S10) 단계 및 (S20) 단계를 실시함에 있어서, 소성 이후, 필요에 따라 소성품을 분쇄하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 분쇄는 양극 활물질을 분쇄할 수 있는 분쇄 장치라면 특별히 제한 없이 사용하여 실시될 수 있다.

[201] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도핑 원료 물질 및 코팅 원료 물질은 앞서 기재한 양극 활물질의 도핑 원소 함량 및 코팅 원소 함량을 만족하도록 조절하여 투입될 수 있다.

[202]

[203] 양극

[204] 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[205] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있고, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

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

[207] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전재, 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 중량% 내지 99 중량%, 보다 구체적으로는 85 중량% 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

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

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

[210] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극은, 상기한 양극 활물질 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전재, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조하거나, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수 있다.

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

[212]

[213] 리튬이차전지

[214] 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[215]

[216] *154본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬이차전지는 상기 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 리튬이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[217] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

[218] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 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 ㎛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.

[219] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 것일 수 있다.

[220] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 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; SiOβ(0<β<2), SnO_2, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또한, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시 흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbonfiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

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

[222] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질층의 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준

으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

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

[224] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 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. 또한 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[225] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다. 구체적인 예로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[226] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate,

EMC), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.

[227] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 2.0 M 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.

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

[229]

[230] 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지는 우수한 용량 특성, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 전기자동차(electric vehicle, EV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

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

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

[233] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[234] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 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.

[235]

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

[237]

[238] **실시예 및 비교예**

[239] **실시예 1**

[240] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[241] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8833}Co_{0.0298}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[242] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성

된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8641}Co_{0.0491}Mn_{0.0777}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[243] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8602}Co_{0.0489}Mn_{0.0773}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[244]

[245] **실시예 2**

[246] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.00가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[247] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간 동안 1차 소성하여 제1 소성품을 얻었다. 이후, 상온에서 상기 제1 소성품을 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛가 되도록 분쇄하였다.

[248] 상기 분쇄된 1차 소성품과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 0.04가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 9 시간 동안 2차 소성하여 제2 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8833}Co_{0.0298}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[249] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8641}Co_{0.0491}Mn_{0.0777}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[250] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8602}Co_{0.0489}Mn_{0.0773}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[251]

[252] **실시예 3**

[253] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[254] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 550 ℃에서 5 시간 동안 가소성하여 가소성품을 얻었다. 이후, 상온에서 상기 가소성품을 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛가 되도록 분쇄하였다.

[255] 상기 분쇄된 가소성품을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8833}Co_{0.0298}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[256] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8641}Co_{0.0491}Mn_{0.0777}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[257] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가

응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8602}Co_{0.0489}Mn_{0.0773}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[258]

[259] **실시예 4**

[260] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[261] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 880 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8833}Co_{0.0298}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[262] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8641}Co_{0.0491}Mn_{0.0777}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[263] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8602}Co_{0.0489}Mn_{0.0773}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[264]

[265] **실시예 5**

[266] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과,

LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 2,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[267] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8824}Co_{0.0297}Mn_{0.0793}Al_{0.0050}Y_{0.0021}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[268] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8632}Co_{0.0491}Mn_{0.0776}Al_{0.0066}Y_{0.0020}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[269] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8593}Co_{0.0489}Mn_{0.0772}Al_{0.0066}Y_{0.0020}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[270]

[271] **실시예 6**

[272] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 2,940 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[273] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8789}Co_{0.0296}Mn_{0.0790}Al_{0.0100}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을

가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[274] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8597}Co_{0.0490}Mn_{0.0773}Al_{0.0115}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[275] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8559}Co_{0.0488}Mn_{0.0769}Al_{0.0115}Y_{0.0010}Zr_{0.0014}B_{0.0045}O_2$이었다.

[276]

[277] **실시예 7**

[278] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.89}Co_{0.03}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 3,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[279] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8815}Co_{0.0297}Mn_{0.0793}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0035}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[280] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 740 ℃에서 3 시간, 이

어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8623}Co_{0.0491}Mn_{0.0775}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0035}O_2$이었다.

[281] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8584}Co_{0.0489}Mn_{0.0772}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0034}B_{0.0045}O_2$이었다.

[282]

[283] **실시예 8**

[284] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[285] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 6 시간, 이어서, 760 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9528}Co_{0.0298}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[286] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 700 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.5 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9320}Co_{0.0491}Mn_{0.0097}Al_{0.0067}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[287] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기

분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9278}Co_{0.0489}Mn_{0.0097}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[288]

[289] **실시예 9**

[290] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 0.98이 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[291] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 6 시간 동안 1차 소성하여 제1 소성품을 얻었다. 이후, 상온에서 상기 제1 소성품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛가 되도록 분쇄하였다.

[292]

[293] *230상기 분쇄된 1차 소성품과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 0.04가 되도록 혼합하고, 산소 분위기 하에서, 760 ℃에서 9 시간 동안 2차 소성하여 제2 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9528}Co_{0.0298}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[294] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 700 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.5 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9320}Co_{0.0491}Mn_{0.0097}Al_{0.0067}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[295] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가

응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9278}Co_{0.0489}Mn_{0.0097}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[296]

[297] **실시예 10**

[298] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[299] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 550 ℃에서 5 시간 동안 가소성하여 가소성품을 얻었다. 이후, 상온에서 상기 가소성품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛가 되도록 분쇄하였다.

[300] 상기 분쇄된 가소성품을 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 6 시간, 이어서, 760 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9528}Co_{0.0298}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[301] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 700 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.5 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9320}Co_{0.0491}Mn_{0.0097}Al_{0.0067}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[302] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9278}Co_{0.0489}Mn_{0.0097}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[303]

[304] **실시예 11**

[305] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[306] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 830 ℃에서 6 시간, 이어서, 760 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9528}Co_{0.0298}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[307] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 700 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 제1 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제1 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.5 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9320}Co_{0.0491}Mn_{0.0097}Al_{0.0067}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[308] 상기 분쇄된 제1 코팅품에, 상기 분쇄된 제1 코팅품 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 제2 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 제2 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co, Al 및 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9278}Co_{0.0489}Mn_{0.0097}Al_{0.0066}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[309]

[310] **비교예 1**

[311] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.87}Co_{0.05}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.04가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[312] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 850 ℃에서 6 시간, 이어서, 800 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8635}Co_{0.0496}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[313] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8596}Co_{0.0494}Mn_{0.0790}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[314]

[315] **비교예 2**

[316] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.87}Co_{0.05}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.05가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[317] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 780 ℃에서 5 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8635}Co_{0.0496}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다. 이어서, 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 100 중량부와, 물 100 중량부를 5분 동안 교반한 후, 필터 프레스를 이용하여 수세하였다. 수세품을 130 ℃에서 4 시간 동안 건조하여 건조품을 제조하였다.

[318] 상기 제조된 건조품에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 1,000 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 300 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8558}Co_{0.0492}Mn_{0.0787}Al_{0.0049}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0089}O_2$이었다.

[319]

[320] **비교예 3**

[321] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.87}Co_{0.05}Mn_{0.08}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 12.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.05가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[322] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 780 ℃에서 5 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 11.8 ㎛이고, $LiNi_{0.8635}Co_{0.0496}Mn_{0.0794}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다. 이어서, 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 100 중량부와, 물 100 중량부를 5분 동안 교반한 후, 필터 프레스를 이용하여 수세하였다. 수세품을 130 ℃에서 4 시간 동안 건조하여 건조품을 제조하였다.

[323] 상기 제조된 건조품에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 1,000 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 300 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 12.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.8558}Co_{0.0492}Mn_{0.0787}Al_{0.0049}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0089}O_2$이었다.

[324]

[325] **비교예 4**

[326] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.94}Co_{0.05}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[327] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 6 시간, 이어서, 760 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9330}Co_{0.0496}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[328] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 330 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록

분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9287}Co_{0.0494}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0045}O_2$이었다.

[329]

[330] **비교예 5**

[331] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.94}Co_{0.05}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[332] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 730 ℃에서 5 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9330}Co_{0.0496}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다. 이어서, 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 100 중량부와, 물 100 중량부를 5분 동안 교반한 후, 필터 프레스를 이용하여 수세하였다. 수세품을 130 ℃에서 4 시간 동안 건조하여 건조품을 제조하였다.

[333] 상기 제조된 건조품에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 1,000 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 300 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9246}Co_{0.0492}Mn_{0.0098}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0089}O_2$이었다.

[334]

[335] **비교예 6**

[336] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.94}Co_{0.05}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 10.2 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[337] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 730 ℃에서 5 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 9.8 ㎛이고, $LiNi_{0.9330}Co_{0.0496}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다. 이어서, 상기 제조된 2차

입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 100 중량부와, 물 100 중량부를 5분 동안 교반한 후, 필터 프레스를 이용하여 수세하였다. 수세품을 130 ℃에서 4 시간 동안 건조하여 건조품을 제조하였다.

[338] 상기 제조된 건조품에, 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 H_3BO_3를 1,000 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 대기 분위기 하에서, 300 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 10.2 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 B를 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9246}Co_{0.0492}Mn_{0.0098}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}B_{0.0089}O_2$이었다.

[339]

[340] **비교예 7**

[341] 수십 내지 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태로서 $Ni_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}(OH)_2$로 표시되는 조성을 갖는 전이금속 복합 수산화물(D_{50}: 14.5 ㎛)과, LiOH를 전이금속(Ni+Co+Mn)에 대한 리튬(Li)의 몰비(Li/(Ni+Co+Mn))가 1.02가 되도록 혼합하였다. 여기에, 상기 전이금속 복합 수산화물 총 중량 대비 $Al(OH)_3$를 1,470 ppm, Y_2O_3를 1,000 ppm 및 ZrO_2를 1,500 ppm의 함량으로 첨가하고 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[342] 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 800 ℃에서 6 시간, 이어서, 760 ℃에서 9 시간 동안 소성하여 소성품을 얻었다. 상온에서 상기 소성품을 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 14.2 ㎛이고, $LiNi_{0.9528}Co_{0.0298}Mn_{0.0099}Al_{0.0050}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$로 표시되는 조성을 가지며, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[343] 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과, $Co(OH)_2$를 리튬을 제외한 금속(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr)에 대한 코발트(Co)의 몰비(Co/(Ni+Co+Mn+Al+Y+Zr))가 0.02가 되도록, $Al(OH)_3$를 상기 제조된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 총 중량 대비 500 ppm의 함량으로 각각 첨가하고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 산소 분위기 하에서, 700 ℃에서 3 시간, 이어서, 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 코팅품을 얻었다. 상온에서 상기 코팅품을 평균 입경(D_{50})이 14.5 ㎛이 되도록 분쇄하여, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 상에 Co 및 Al을 포함하는 코팅부가 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 코팅부를 포함한 양극 활물질의 전체 조성은 $LiNi_{0.9320}Co_{0.0491}Mn_{0.0097}Al_{0.0067}Y_{0.0010}Zr_{0.0015}O_2$이었다.

[344]

[345] **실험예**

[346] **실험예 1: 입자 분석 1**

[347] 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질을 각각 주사 전자 현미경(FEI사 quanta250 FEG)을 이용하여 촬영하고, 실시예 1 내지 11의 SEM 이미지를 도 1 내지 11의 (A)에 순서대로 각각 나타내었고, 비교예 1 내지 7의 SEM 이미지를 도 12 내지 18의 (A)에 순서대로 각각 나타내었다. 상기 SEM 이미지로부터, 각각의 실시예 및 비교예들에 존재하는 1차 입자의 평균 입자 크기를 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[348] 그리고, 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질을 각각 이온 밀링한 후, 주사 전자 현미경을 이용하여 촬영하고, 실시예 1 내지 11의 SEM 이미지를 도 1 내지 11의 (B)에 순서대로 각각 나타내었고, 비교예 1 내지 7의 SEM 이미지를 도 12 내지 18의 (B)에 순서대로 각각 나타내었다. 도 1 내지 18의 (B)에서 하얀 사각형은 양극 활물질의 단면에 대해 촬영된 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면의 SEM 이미지에 대하여, 2차 입자의 단면 내에 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적을 설정하여 나타낸 것이고, 해당 단위 면적 내에서 확인되는 1차 입자의 단면의 개수를 하기 표 1에 나타내었다.

[349] 또한, 본 발명의 실시예 1의 SEM 이미지로부터 인공지능 모델을 기반으로 이미지 분석을 실시하여 복수의 리튬 복합 전이금속 산화물들을 세그멘테이션하여 나타낸 세그멘테이션 이미지를 도 19에 나타내었고, 비교예 1의 세그멘테이션 이미지를 도 20에 나타내었다.

[350]

[351] [표1]

구분	SEM 이미지로부터 측정한 1차 입자의 평균 입자 크기 (㎛)	단위 면적 내 1차 입자의 단면의 개수
실시예 1	2.5	13
실시예 2	2.7	18
실시예 3	2.8	22
실시예 4	3.2	10
실시예 5	2.6	8
실시예 6	2.4	15
실시예 7	2.6	11
실시예 8	1.7	13
실시예 9	1.8	14
실시예 10	1.9	24

실시예 11	2.1	19
비교예 1	2.5	15
비교예 2	< 0.5	120
비교예 3	< 0.5	161
비교예 4	1.7	13
비교예 5	< 0.5	145
비교예 6	< 0.5	127
비교예 7	1.7	11

[352] **실험예 2: 입자 분석 2**

[353] 실시예 1, 2, 및 8에서 제조된 양극 활물질을 각각 이온 밀링한 후, 투과 전자 현미경(FEI Titan cubed G2 60-300)을 이용하여 촬영하고, 실시예 1, 2, 및 8의 양극 활물질 1차 입자의 단면에 대한 TEM 이미지를 순서대로 각각 도 21 내지 23에 나타내었다.

[354]

[355] 도 1 내지 11과 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하인 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 복수 개의 1차 입자는 디스크 형태(disk type)의 1차 입자를 3개 이상 포함하는 것을 확인할 수 있다. 이때, 디스크 형태의 1차 입자는 2차 입자의 표면 또는 단면에 대한 SEM 이미지로부터 관찰되는 1차 입자에 있어서, 장경 방향을 기준으로 45° 이하의 각도 내에서 존재하는 1차 입자의 2개의 경계선에 대하여, 각각 가장 많은 접점이 존재하는 가상의 접선을 긋고, 2개의 접선을 가로지르는 1개의 가상의 선을 그었을 때, 동측내각이 150° 이상, 210° 이하인 1차 입자를 의미한다. 참고로, 도 1 내지 11의 (B)에서 빨간색의 장경 방향을 기준으로, 45° 이하의 각도 내에서 존재하는 1차 입자의 2개의 경계선에 대하여, 각각 가장 많은 접점이 존재하는 가상의 노란색의 접선을 그었을 때, 2개의 노란색 접선을 가로지르는 1개의 가상의 선(미도시)은, 동측내각이 150° 이상, 210° 이하를 만족하는데, 이러한 경우에 해당되는 1차 입자를 디스크 형태의 1차 입자라고 정의한 것이다. 그리고, 상기 디스크 형태의 1차 입자는 단경이 0.3 ㎛ 이상이며, 종횡비가(장경/단경)가 1.5 이상인 것을 확인할 수 있다. 또한, 단위 면적 내 1차 입자의 단면의 개수가 1 개 이상, 100 개 이하인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 단위 면적 내 1차 입자의 단면의 개수가 8개 이상, 24개 이하인 것을 확인할 수 있다.

[356] 또한, 도 1 내지 11과 도 21 내지 23을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 경우, 1차 입자 표면부의 결정면 중 (003)면의 면적 비율이 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

[357] 한편, 비교예 2, 3, 5, 6의 양극 활물질의 경우에는 SEM 이미지로부터 측정한 1차 입자의 평균 입자 크기가 500 nm 미만으로 작은 것을 확인할 수 있다.

[358] 그리고, 도 19 및 20을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 경우, 단결정 1차 입자를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[359]

[360] **실험예 3: 입자 분석 3**

[361] 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질을 각각 EBSD가 구비된 주사 전자 현미경(FEI사 quanta250 FEG)을 이용하여 촬영하였다.

[362] 이 중에서, 실시예 1 내지 4, 8, 10, 11 및 비교예 5의 양극 활물질의 단면에 대해 촬영된 2차 입자의 단면에 대한 SEM 이미지의 후방 산란 전자의 회절(EBSD) 패턴(가속 전압 20 kV, WD 16 mm, 측정 배율 5,000 배(너비 16 ㎛ * 높이 16 ㎛), step size 0.025 ㎛의 조건에서 측정)으로부터 관찰되는, 2차 입자의 단면의 크기가 2차 입자의 평균 입경(D_{50}) 범위 내의 크기를 갖는 2차 입자의 단면의 EBSD 패턴에 대하여, 2차 입자의 단면 내에 가로 5 ㎛ * 세로 5 ㎛의 단위 면적을 가운데 영역 및 바깥 영역에 각각 설정하여, 도 24(실시예 1), 도 25(실시예 2), 도 26(실시예 3), 도 27(실시예 4), 도 28(실시예 8), 도 29(실시예 10), 도 30(실시예 11) 및 도 31(비교예 5)에 각각 나타내었고, 해당 단위 면적 내에서 확인되는 그레인의 단면의 개수와, 하기 식 1에 따라 단결정화도를 계산하여 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[363] [식 1]

[364]

$$\text{단결정화도} = \frac{\sum_1^n \frac{4\pi}{3} \times radius(grain)^3}{n}$$

[365]

[366] [표2]

구분	가운데 영역의 단위 면적 내 그레인의 단면의 개수	바깥 영역의 단위 면적 내 그레인의 단면의 개수	단결정화도(㎛^{3})
실시예 1	12	14	0.86
실시예 2	3	6	0.90
실시예 3	8	9	0.92
실시예 4	6	6	0.98
실시예 5	-	-	0.87
실시예 6	-	-	0.87
실시예 7	-	-	0.88
실시예 8	12	19	1.09

실시예 9	-	-	1.20
실시예 10	7	9	1.57
실시예 11	12	13	1.56
비교예 1	-	-	0.85
비교예 2	-	-	0.046
비교예 3	-	-	0.04
비교예 4	-	-	1.09
비교예 5	203	180	0.050
비교예 6	-	-	0.070
비교예 7	-	-	-

[367] 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 단위 면적 내 그레인의 단면 개수가 1개 이상, 150개 이하인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 단위 면적 내 그레인의 단면 개수가 3개 이상, 19개 이하인 것을 확인할 수 있다. 또한, 단결정화도가 0.15 μm^3 이상인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 단결정화도가 0.86 μm^3 이상, 1.57 μm^3 이하인 것을 확인할 수 있다.

[368]

[369] **실험예 4: 입자 분석 4**

[370] 상기 실험예 1에서 얻은 양극 활물질 SEM 이미지로부터, 각각의 실시예 및 비교예들에 존재하는 1차 입자들의 체적 누적 분포의 50 %가 되는 지점에서의 체적의 지름에 해당하는 단입자화도(Dv_{50})를 측정하여, 하기 표 3에 나타내었다.

[371] 구체적으로, 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 8의 양극 활물질의 표면에 대해 촬영된 2차 입자의 표면에 대한 SEM 이미지를 2차원 평면에 투영한 이미지로부터 관찰되는, n개의 1차 입자 각각에 해당하는 픽셀 수를 통하여 1차 입자 각각의 면적을 측정한다. 그 후, 1차 입자의 표면이 원형인 것으로 가정하고, 즉, 상기 1차 입자 각각의 표면 면적과 동일한 면적을 가지는 원의 반지름을 이용하여, 1차 입자의 표면의 반경인 radius를 도출하였다. 상기 radius를 이용하여, 하기 식 5에 따라 체적(Volume) 값을 계산하고, 1차 입자들의 체적 누적 분포의 50 %가 되는 지점에서의 체적의 지름에 해당하는 단입자화도(Dv_{50})를 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

[372] [식 5]

[373]
$$Volume = \frac{4\pi}{3} \times radius^3$$

[374]

[375] [표3]

구분	단입자화도(V_{50})
실시예 1	2.23
실시예 2	2.24
실시예 3	2.26
실시예 4	3.51
실시예 5	2.34
실시예 6	2.21
실시예 7	2.33
실시예 8	1.69
실시예 9	1.70
실시예 10	1.72
실시예 11	2.83
비교예 1	2.23
비교예 2	1.05
비교예 3	1.01
비교예 4	1.69
비교예 5	0.80
비교예 6	0.87
비교예 7	1.69

[376] 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 단입자화도가 1.2 ㎛ 이상, 3.8 ㎛ 이하인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 단입자화도가 1.65 ㎛ 이상, 3.55 ㎛ 이하인 것을 확인할 수 있다.

[377]

[378] **실험예 5: 입자 분석 5**

[379] 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질에 대하여, 표면에 존재하는 Co 및 B 코팅층의 원소 분포를 분석하기 위해 Thermo fisher社의 K-alpha XPS 장비로 전자분광 화학분석(ESCA)를 수행하였다. Depth profiling을 위해 Ar 이온 source를 이용하여 0.3 nm/10s의 속도로 에칭을 수행하여,0~100 nm의 두께의 코팅층에 포함된 B 및 Co 각각의 함량(atomic %)을 측정하고, 그 결과를 각각 표 4(B 코팅층) 및 5(Co 코팅층)에 나타내었다.

[380] 실시예 1의 양극 활물질에 대해서는 표면 코팅 특성을 확인하기 위해 EPMA 단면 분석을 수행하였다. 우선, 실시예 1의 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVDF

바인더를 95:2:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130 ℃에서 건조 후, 전극 공극률이 20%가 되도록 압연하여 양극을 제조하였다. EPMA 단면 분석을 위한 평평한(flat) 표면을 만들기 위해 상기 양극을 HITACHI IM-5000 장비를 이용해 가속 전압 6 kV 조건에서 Ar-ion milling 하여 양극 시료의 단면을 얻은 후, JEOL JXA-iHP200F 장비를 이용해 가속 전압 15 kV, 프로브 전류(probe current) 50nA의 조건에서 양극 시료의 단면 이미지를 관찰하여 도 32에 나타내었다.

[381]

[382] [표4]

에칭 시간 (s)	0	10	30	50	100	200	300	500	1000	2000	3000
실시예 1	10.4	10.7	9.4	8.4	6.6	4.3	3.4	2.4	1.6	1.3	1
실시예 2	11	10.8	9.4	8.1	6.5	4	3.7	2.8	1.9	1.1	1
실시예 3	10.4	10.8	9.4	8.9	6.7	4.3	3.7	2.4	1.7	1.2	1
실시예 4	10.4	10.2	9.2	9	6.8	4.8	3.5	2.8	1.8	1.5	1
실시예 5	10.4	10.7	9.9	8.1	6.7	4.5	3.4	2.9	1.1	1.5	1
실시예 6	10.4	10.1	9.2	8.2	6.1	4.4	3.8	2.8	1.2	1.5	1
실시예 7	10.4	10.8	9.7	8.4	6.2	4	3	2.4	1.5	1.2	1
실시예 8	11.2	11.2	9.1	8.7	6.8	4.2	3.1	2.9	1.9	1.4	1
실시예 9	10.7	10.7	9.1	8.1	6.4	4.9	3	2.8	1.7	1.5	1
실시예 10	10.7	10.8	9.4	8	6.4	4.2	3.4	2.5	1.8	1.5	1
실시예 11	11	11.2	9.2	8.7	6.1	4.5	3.7	2.9	1.9	1.5	1

비교예 1	10	10.9	9.9	8	6.5	4.1	3	2.5	1.2	1.2	1
비교예 2	16.4	17.5	15.1	14.8	11.8	8.9	7	5.9	3.5	2.4	1.5
비교예 3	16	17.5	14.8	14.8	12	8.7	7.8	5.1	3	2	1
비교예 4	10	11	9.8	8.8	6.4	4.9	3.7	2	1.5	1.3	1
비교예 5	16	16.8	15.1	14.8	11.4	8.8	7.5	5.9	3.5	1.9	1.5
비교예 6	15.4	16.4	15	14.8	11.2	8.7	7	5.5	3.8	2	1.1
비교예 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[383] [표5]

에칭 시간 (s)	0	10	30	50	100	200	300	500	1000	2000	3000
실시예 1	1.8	3	4.5	5.4	5.9	4.8	3.9	2.2	1.1	0.9	0.8
실시예 2	1.7	2.9	4.9	5.1	6	4.5	3.8	2.1	1.2	1	1
실시예 3	1.6	2.6	4.5	5.1	6.1	4.6	3.9	2	1	0.7	0.7
실시예 4	1.9	2.7	4.1	5.2	6.2	4.7	3.4	2.4	1.2	0.8	0.8
실시예 5	1.7	2.8	4.2	5.3	5.8	4.7	4	1.9	1.1	0.9	0.9
실시예 6	2	2.8	4.2	5.5	5.9	4.8	3.7	2	0.9	0.7	0.8
실시예 7	1.8	2.7	4.5	5.4	5.5	4.9	3.8	2.1	1.1	0.9	0.6
실시예 8	1.6	3	4.5	5.3	5.9	4.5	3.5	2.2	1.3	1	0.7

실시예 9	1.7	3.1	4.2	5.3	5.9	4.8	3.8	2.1	1	1.1	0.9
실시예 10	2	3.1	4.4	5.1	6	4.9	3.9	2	1.2	0.9	0.8
실시예 11	1.9	3.3	4.5	5.1	6.1	4.9	4	2.1	0.9	1.1	0.7
비교예 1	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.4	0.7	1.0	1.1	0.8
비교예 2	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.4	0.8	0.9	0.9	0.6
비교예 3	0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.4	0.5	0.7	0.8	0.6	0.5
비교예 4	0	0	0	0.2	0.3	0.5	0.5	0.9	0.9	0.8	1.0
비교예 5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4	0.7	0.7	0.8	1.0
비교예 6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.4	0.7	0.7	0.8	1.0
비교예 7	1.8	2.4	4.7	5	5.7	4.7	4	2.1	1.3	1	0.9

[384] 도 1 내지 11의 SEM 이미지 및 상기 표 4, 5 및 도 32를 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 1차 입자의 표면, 1차 입자의 계면 및/또는 2차 입자의 표면에 Co 및/또는 B를 포함하는 코팅부가 형성된 것을 확인할 수 있다. 그리고, 상기 코팅부는 1차 입자의 표면, 1차 입자의 계면 및/또는 2차 입자의 표면의 일부에 형성된 아일랜드 형태와 1차 입자의 표면, 1차 입자의 계면 및/또는 2차 입자의 표면을 감싸며 형성된 코팅층 형태를 모두 갖는 것을 확인할 수 있다.

[385]

[386] **실험예 6: 체적 누적 분포 분석**

[387] 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질에 대하여, 입도 분석기(PSD, Malvern社, martersizer 3500)를 이용하여, D_{min}, D_{50} 및 D_{max}, 입경에 따른 체적 누적 분포에서의 최빈값(Mode), 체적 누적 분포에 따른 최빈값(Mode)에서 나타나는 피크의 y축 최상단의 피크점의 y값(P_{MODE}), θ_L 및 θ_R을 측정하고, θ_L- θ_R을 계산하여 표 6에 나타내었다.

[388]

[389] 그리고, 하기 식 3으로부터 왜도값(S)을 계산하고, 체적 누적 분포에 따른 최빈값(Mode)에서 나타나는 피크의 y축 최상단의 피크점의 y값(P_{MODE})에 대한 왜도값(S)의 비율(S/P_{MODE})을 계산하여, 하기 표 6에 함께 나타내었다.

[390] [식 3]

[391]

$$\text{왜도값(S)} = 3 \times \frac{(\text{부피 평균 입경}) - (D_{50})}{\text{양극 활물질 입경의 표준편차}}$$

[392] 또한, 실시예 1 내지 11 및 비교예 2 및 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 로그 스케일(log scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프를 도 33(실시예 1), 도 34(실시예 2), 도 35(실시예 3), 도 36(실시예 4), 도 37(실시예 5), 도 38(실시예 6), 도 39(실시예 7), 도 40(실시예 8), 도 41(실시예 9), 도 42(실시예 10), 도 43(실시예 11), 도 44(비교예 2) 및 도 45(비교예 5)에 각각 나타내었다.

[393] 그리고, 실시예 1 내지 11 및 비교예 2 및 5의 양극 활물질을 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프를 도 46(실시예 1), 도 47(실시예 2), 도 48(실시예 3), 도 49(실시예 4), 도 50(실시예 5), 도 51(실시예 6), 도 52(실시예 7), 도 53(실시예 8), 도 54(실시예 9), 도 55(실시예 10), 도 56(실시예 11), 도 57(비교예 2) 및 도 58(비교예 5)에 각각 나타내었다.

[394]

[395] [표6]

구분	D_{min} (㎛)	D_{50} (㎛)	D_{max} (㎛)	Mode (㎛)	P_{MODE}	왜도값 (S)	S/P_{MODE}	θ_L	θ_R	θ_L/θ_R	$\theta_L - \theta_R$
실시예 1	2.52	11.47	62.23	12.00	8.51	0.926	0.109	47.980	33.161	1.447	14.819
실시예 2	5.04	10.32	37.00	10.60	13.72	1.037	0.076	71.684	63.089	1.136	8.595
실시	4.62	9.87	37.00	9.92	12.98	0.587	0.045	71.215	62.582	1.138	8.633

예 3											
실시예 4	3.27	10.06	52.33	10.50	12.75	1.007	0.079	50.345	42.751	1.235	7.594
실시예 5	5.04	9.95	37.00	10.37	12.25	0.744	0.061	72.135	65.421	1.103	6.714
실시예 6	5.50	10.62	40.35	10.60	13.32	1.017	0.076	72.842	65.95	1.105	6.892
실시예 7	5.04	10.29	37.00	10.09	13.06	0.761	0.058	72.753	65.005	1.119	7.748
실시예 8	8.48	14.07	37.00	14.27	16.42	0.658	0.040	71.521	64.757	1.104	6.764
실시예 9	8.48	14.13	37.00	14.27	16.31	0.800	0.049	70.695	63.295	1.117	7.400
실시예 10	8.48	14.20	37.00	14.27	16.28	0.781	0.048	70.538	62.812	1.123	7.726
실시예 11	8.48	14.27	37.00	14.27	16.30	0.755	0.046	70.774	63.004	1.123	7.770

비교예 1	6.00	9.97	26.16	10.05	8.51	1.453	0.171	74.860	70.690	1.059	4.170
비교예 2	6.54	9.85	26.16	10.09	16.90	0.596	0.035	75.646	71.020	1.065	4.626
비교예 3	7.13	11.82	37.00	12.00	14.52	0.411	0.028	78.621	73.026	1.077	5.595
비교예 4	3.27	10.06	52.33	10.50	17.23	0.606	0.035	50.345	24.695	2.039	25.650
비교예 5	5.04	9.95	37.00	10.37	18.01	0.653	0.036	72.135	70.860	1.018	1.275
비교예 6	5.50	10.62	40.35	10.60	12.01	1.825	0.152	72.842	68.952	1.056	3.890
비교예 7	8.48	14.38	37.00	14.27	15.295	0.189	0.012	78.256	72.352	1.082	5.904

[396] 표 6을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 상기 D_{50}이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 것을 확인할 수 있다. 또한, $(\theta_L - \theta_R)$ 값이 6 이상 20 이하인 것을 확인할 수 있다. 그리고, 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포를, x축을 x값이 좌에서 우로 증가하는 입자 직경에 대한 선형 스케일(linear scale)로 나타내고, y축을 y값이 하에서 상으로 증가하는 중량 분포를 나타낸 도수 분포 그래프에서, 양의 왜도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[397]

[398] **실험예 7: 압연 밀도 측정**

[399] 자동 펠렛 프레스(Auto Pellet Press, Carver社, 3887.4)를 이용하여 13 mm의 지름을 가지는 원형의 펠렛 홀더에 대해 원기둥 형태의 몰드를 이용하여 두께에 대한 영점을 조절하였다. 이어서, 상기 원형의 펠렛 홀더에 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질을 각각 3 g씩 취하고, 9,000 kgf에 해당하는 힘이 될 때까지 힘을 가하여 형성된 펠렛의 두께를 측정하였다. 이어서, 하기 식 4로 펠렛 체적을 계산하고, 하기 식 2로 압연 밀도를 계산하여, 하기 표 7에 나타내었다.

[400] [식 4]

[401] 펠렛 체적(cm^3) = π(원형의 펠렛 홀더의 반지름)^2 X 펠렛의 두께

[402] [식 2]

[403] 압연 밀도(g/cm^3) = 양극 활물질 무게(g) / 펠렛 체적(cm^3)

[404]

[405] [표7]

구분	압연 밀도(g/cm^3)
실시예 1	3.67
실시예 2	3.68
실시예 3	3.67
실시예 4	3.69
실시예 5	3.68
실시예 6	3.66
실시예 7	3.69
실시예 8	3.75
실시예 9	3.76
실시예 10	3.74
실시예 11	3.76
비교예 1	3.72
비교예 2	3.27
비교예 3	3.30
비교예 4	3.74
비교예 5	3.49
비교예 6	3.46
비교예 7	3.76

[406] 표 7을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, 압연 밀도가 3.60 g/cm^3 이상인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 압연 밀도가 3.66 g/cm^3 이상인 것을 확인할 수 있다.

[407]

[408] **실험예 8: BET 비표면적 측정**

[409] 질소 기체 흡착 및 탈착 방법을 통해 비표면적을 측정하였다. 구체적으로, 빈 셀(cell)의 무게를 측정한 후, 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 양극 활물질을 각각 3 g씩 취하고, 130 ℃에서 3 시간 동안 전처리 하였다. 전처리 과정 후의 셀(cell)의 무게를 측정한 후, 액체 질소가 담긴 듀어통을 준비한 후, 셀(cell)을 체결하였다. 질소 분위기 하에서 기체흡착 분석기(Micromeritics TriStarr II)를 사용하여 질소 기체 흡착량으로부터 BET 비표면적을 측정하여, 하기 표 8에 나타내었다.

[410]

[411] [표8]

구분	비표면적(m^2/g)
실시예 1	0.305
실시예 2	0.294
실시예 3	0.240
실시예 4	0.305
실시예 5	0.312
실시예 6	0.322
실시예 7	0.307
실시예 8	0.332
실시예 9	0.328
실시예 10	0.270
실시예 11	0.338
비교예 1	0.313
비교예 2	0.504
비교예 3	0.592
비교예 4	0.327
비교예 5	0.631
비교예 6	0.729
비교예 7	0.304

[412] 표 8을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질의 경우, BET 비표면적이 0.20 m^2/g 이상, 0.35 m^2/g 이하인 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, BET 비표면적이 0.240 m^2/g 이상, 0.338 m^2/g 이하인 것을 확인할 수 있다.

[413]

[414] **실험예 9: 코인형 반쪽전지 제조 및 충방전 평가**

[415] 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에서 제조된 각각의 양극 활물질 95 중량부, 도전재(Denka社, FX35) 2 중량부, 바인더(KUREHA社, KF9709) 3 중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 양극 슬러리를 20 ㎛ 두께의 알루미늄 집전체의 일면에 도포하고, 양극 활물질층의 기공률이 24 부피%가 되도록 압연하여 양극을 제조하였다.

[416] 음극으로 리튬 금속 전극을 사용하고, 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 이를 전지 케이스 내부에 위치시키고 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하였다. 이 때, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC):디메틸카보네이트(DMC)를 3:3:4의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M의 $LiPF_6$를 용해시켜 제조하였다.

[417] 상기 제조된 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7의 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 이용하여 25 ℃에서 0.1 C 정전류로 4.25 V까지 CC/CV 모드로 충전을 실시(종료 전류 0.05 C)한 후, 2.5 V가 될 때까지 CC 모드로 방전을 실시하면서 충전 용량 및 방전 용량을 측정하여, 하기 표 9에 나타내었다. 이 때, 1 C = 200 mA/g으로 설정하였다.

[418] 또한, 상기 제조된 리튬이차전지를 45 ℃에서 0.5 C 정전류로 4.25 V까지 CC/CV 모드로 충전을 실시(종료 전류 0.05 C)한 후, 2.5 V가 될 때까지 1.0 C 정전류로 CC 모드로 방전을 실시하는 것을 한 싸이클로하여, 50 싸이클을 반복하고, 첫 번째 싸이클의 방전 용량 대비 50 번째 싸이클의 방전 용량 백분율을 용량 유지율로 하여, 하기 표 9에 함께 나타내었다.

[419]

[420] [표9]

구분	충전 용량	방전 용량	효율	직류저항	고온(45 ℃) 용량 유지율
	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(Ω)	(%)
실시예 1	233.6	209.0	89.5	18.5	96.17
실시예 2	233.4	208.4	89.3	20.2	96.30
실시예 3	233.6	207.1	88.7	20.4	96.93
실시예 4	231.1	205.8	89.1	19.4	96.57
실시예 5	232.6	207.7	89.3	18.4	95.80

실시예 6	231.7	208.7	90.1	18.2	96.20
실시예 7	232.0	207.9	89.6	13.2	96.50
실시예 8	247.9	216.5	87.3	29.2	93.67
실시예 9	247.6	216.3	87.3	30.2	94.00
실시예 10	247.4	215.1	86.9	30.2	95.45
실시예 11	245.9	212.4	86.4	30.5	94.92
비교예 1	245.9	207.1	84.2	22.1	93.10
비교예 2	232.4	212.1	91.3	19.6	94.90
비교예 3	231.1	211.7	91.6	20.4	94.50
비교예 4	246.2	215.2	87.4	31.1	92.40
비교예 5	242.6	222.8	91.8	24.5	95.20
비교예 6	242.9	223.4	92.0	23.1	95.30
비교예 7	224.1	213.2	95.1	24.6	90.80

[421]

[422] **실험예 10: 고율 방전 용량 평가**

[423] 상기 실험예 9에서 제조된 리튬이차전지를 이용하여, 25 ℃에서 0.5 C 정전류로 4.25 V까지 CC/CV 모드로 충전을 실시(종료 전류 0.05 C)한 후, 0.1 C 정전류로 2.5 V가 될 때까지 CC 모드로 방전을 실시하면서 방전 용량을 측정하였다. 또한, 25 ℃에서 0.5 C 정전류로 4.25 V까지 CC/CV 모드로 충전을 실시(종료 전류 0.05 C)한 후, 1.0 C 정전류로 2.5 V가 될 때까지 CC 모드로 방전을 실시하면서 방전 용량을 측정하고, 25 ℃에서 0.5 C 정전류로 4.25 V까지 CC/CV 모드로 충전을 실시(종료 전류 0.05 C)한 후, 2.0 C 정전류로 2.5 V가 될 때까지 CC 모드로 방전을 실시하면서 방전 용량을 측정하여, 0.5 C 충전 이후 0.1 C의 방전 시의 방전 용량에 대한 백분율을 하기 표 10에 나타내었다.

[424]

[425] [표10]

구분	(1.0 C 방전 용량) / (0.1 C 방전 용량) X 100 (%)	(2.0 C 방전 용량) / (0.1 C 방전 용량) X 100 (%)
실시예 1	92.77	90.64
실시예 2	92.72	90.64
실시예 3	92.70	90.48

실시예 4	92.66	90.44
실시예 5	92.82	90.43
실시예 6	92.85	90.58
실시예 7	92.83	90.64
실시예 8	93.43	91.02
실시예 9	93.38	90.95
실시예 10	93.35	90.87
실시예 11	93.04	89.78
비교예 1	92.04	89.42
비교예 2	87.47	86.18
비교예 3	87.60	86.28
비교예 4	89.87	87.77
비교예 5	90.44	87.63
비교예 6	90.84	88.74
비교예 7	93.36	90.97

[426] 상기 표 9 및 10을 참조하면, 실시예 1 내지 11의 양극 활물질을 포함하는 전지의 경우, 방전 용량이 크고, 효율 및 고온 용량 유지율이 높으며, 직류 저항이 낮고, 율 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이에 비해, Co나 B 중 한가지 원소만을 코팅부에 포함하는 비교예들을 살펴보면, 비교예 1의 양극 활물질을 포함하는 전지의 경우, 효율과 고온 용량 유지율이 낮고, 비교예 2, 3 내지 6의 양극 활물질을 포함하는 전지의 경우, 율 특성이 좋지 않은 문제가 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 7의 양극 활물질을 포함하는 전지의 경우, 고온 용량 유지율이 확연히 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[427] 이와 같은 결과로부터, 본 발명의 양극 활물질은 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질에 있어서, 종래의 2차 입자의 문제점과, 단입자의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 양극 활물질로, 1차 입자의 크기가 미크론 수준인 2차 입자 형태의 양극 활물질을 구현함으로써, 리튬이차전지의 수명 향상 및 가스 발생량 저감 등의 셀 특성은 물론, 밀도 특성이 우수하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고,
상기 복수 개의 1차 입자는 SEM 이미지로부터 측정한 평균 입자 크기가 1.5 ㎛ 이상, 5.0 ㎛ 이하이며, 상기 1차 입자의 입자 크기는 1차 입자의 장경을 기준으로 한 입자 크기이고,
1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나에 형성된 코팅부를 포함하고,
상기 코팅부는 코팅 원소로 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 코팅부는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나의 일부에 형성된 아일랜드형 코팅부; 또는 1차 입자 표면, 1차 입자 계면 및 2차 입자 표면 중 적어도 하나를 감싸며 형성된 코팅층인 양극 활물질.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 중 적어도 하나 이상의 코팅부를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코팅부는 코발트(Co)를 포함하는 코팅부, 코발트(Co) 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부 및 붕소(B)를 포함하는 코팅부가 순차적으로 형성된 코팅부를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코팅부는 코발트-붕소 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 코팅부는 코팅 원소로 알루미늄(Al)을 더 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
전체 전이금속 중 니켈을 60 몰% 이상으로 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
하기 화학식 1로 표시되는 평균 조성을 갖는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 것인 양극 활물질:
[화학식 1]

$Li_xNi_aCo_bMn_cM^1_dO_2$

상기 화학식 1에서,

M^1은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, V, F, P, S 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

$0.9\leq x\leq 1.3$, $0.6\leq a<1.0$, $0<b<0.4$, $0<c<0.4$, $0\leq d\leq 0.2$, $a+b+c+d=1$이다.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

상기 복수 개의 1차 입자는 단결정 1차 입자를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 11] 제1항에 있어서,

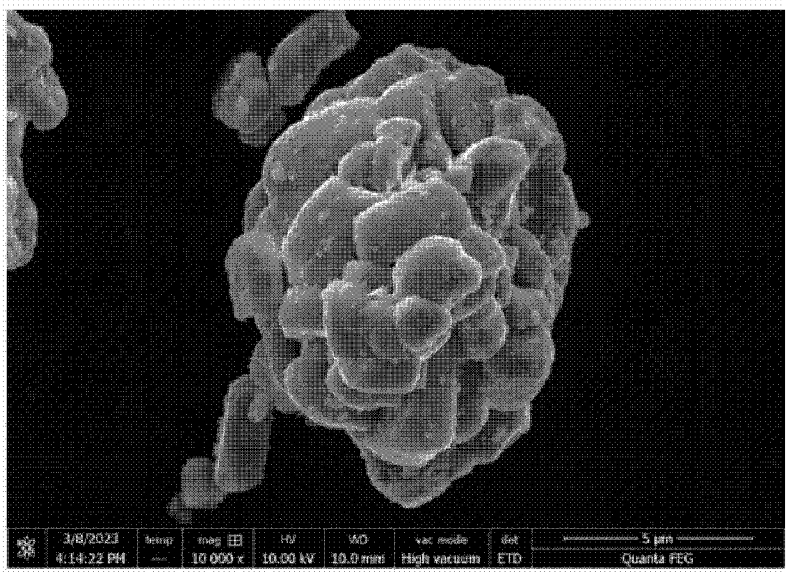
상기 2차 입자는 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정한 체적 누적 분포에 따른 평균 입경(D_{50})이 7.0 ㎛ 이상, 20.0 ㎛ 이하인 것인 양극 활물질.

[청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

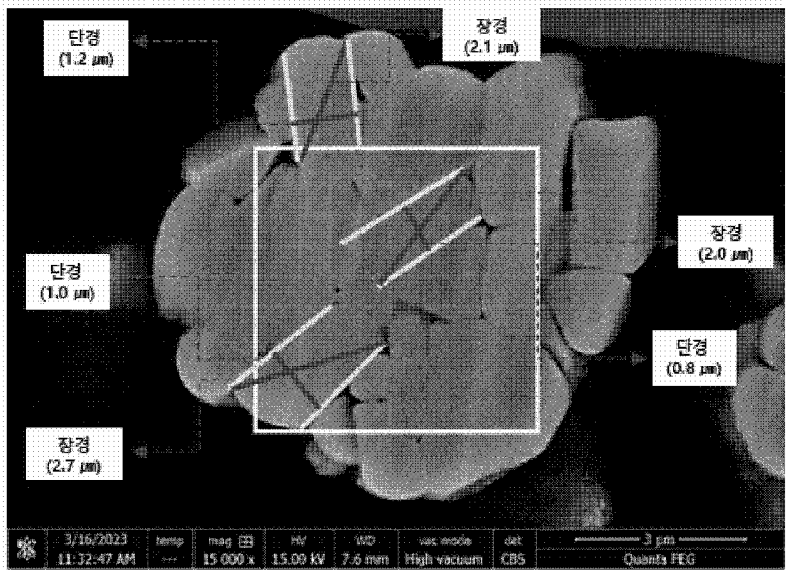
[청구항 13] 제12항에 따른 양극; 음극; 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지.

[도1]

(A)

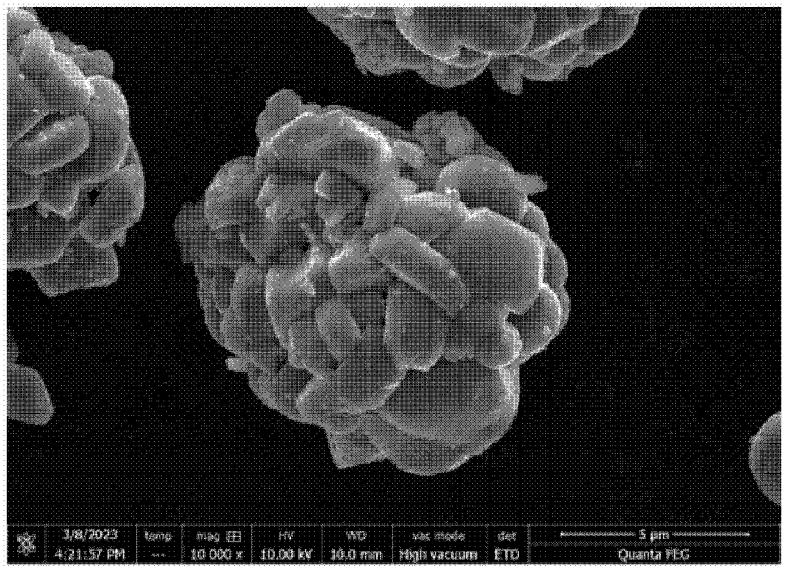

3/8/2023
4:14:22 PM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

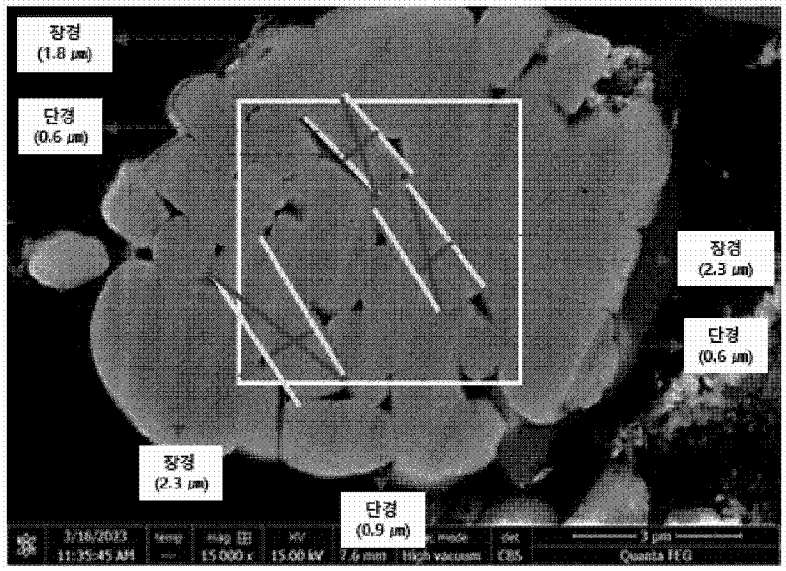

단경
(1.2 µm)
장경
(2.1 µm)
장경
(2.0 µm)
단경
(1.0 µm)
단경
(0.8 µm)
장경
(2.7 µm)
3/16/2023
11:32:47 AM
temp
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.6 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도2]

(A)

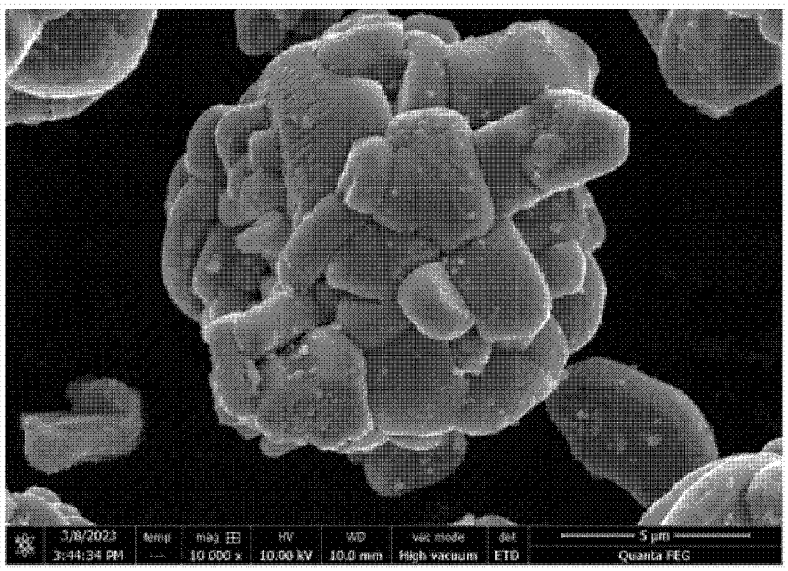

3/8/2023
4:21:57 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

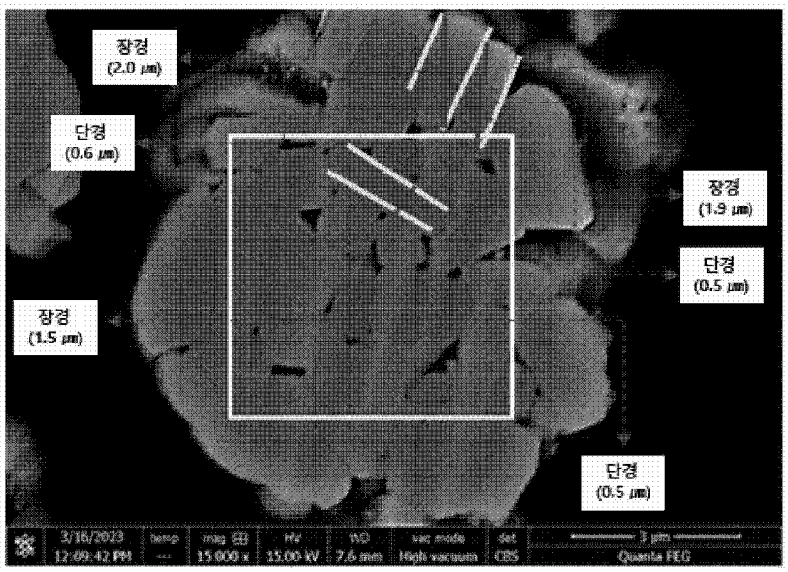

장경
(1.8 µm)
단경
(0.6 µm)
장경
(2.3 µm)
단경
(0.6 µm)
장경
(2.3 µm)
단경
(0.9 µm)
3/16/2023
11:35:45 AM
temp
---
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.6 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
5 µm
Quanta FEG

[도3]

(A)

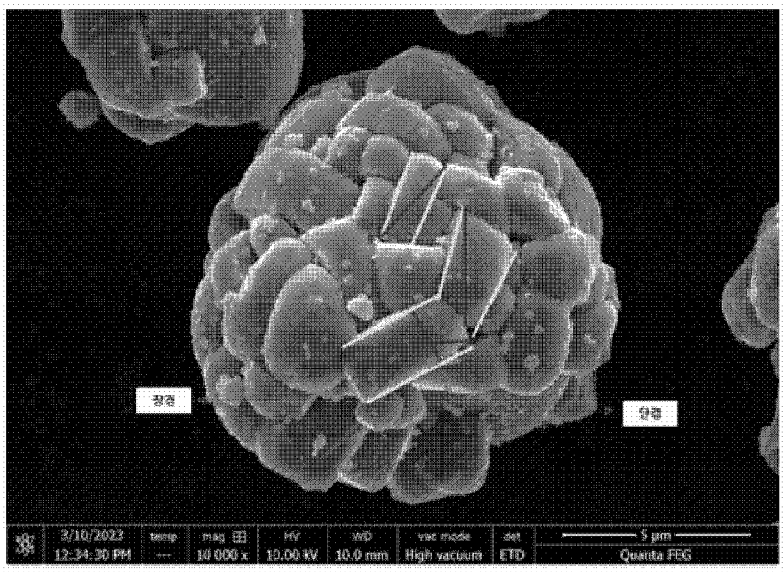

3/8/2023
3:44:34 PM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 μm
Quanta FEG

(B)

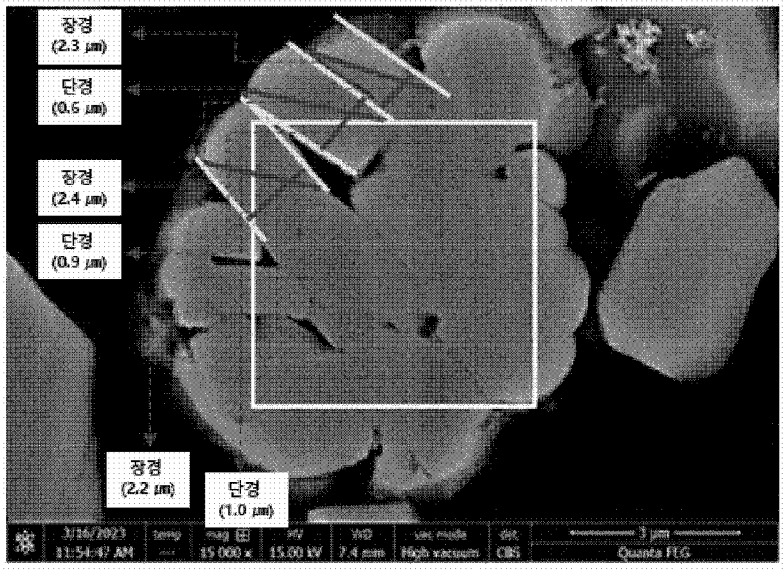

장경
(2.0 μm)
단경
(0.6 μm)
장경
(1.9 μm)
단경
(0.5 μm)
장경
(1.5 μm)
단경
(0.5 μm)
3/16/2023
12:09:42 PM
temp
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.6 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 μm
Quanta FEG

[도4]

(A)

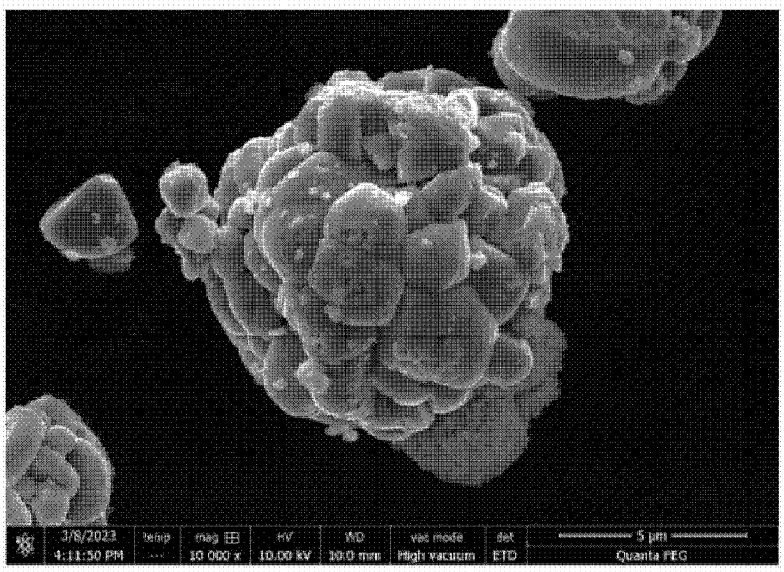

장경
단경
3/10/2023
12:34:30 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

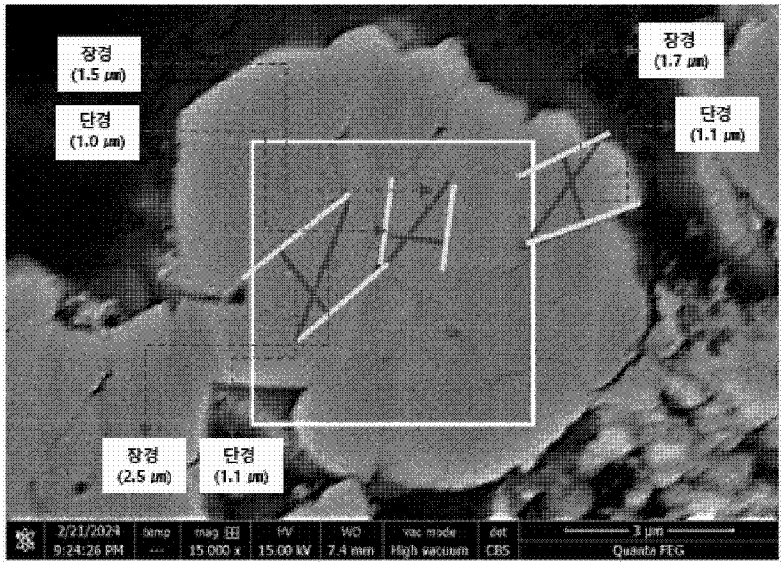

장경
(2.3 µm)
단경
(0.6 µm)
장경
(2.4 µm)
단경
(0.9 µm)
장경
(2.2 µm)
단경
(1.0 µm)
3/16/2023
11:54:47 AM
temp
---
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도5]

(A)

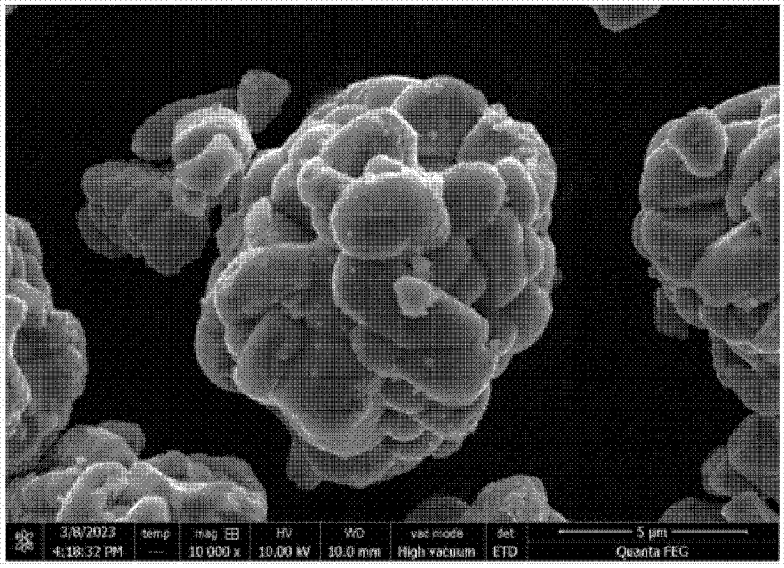

3/8/2023
9:11:30 PM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

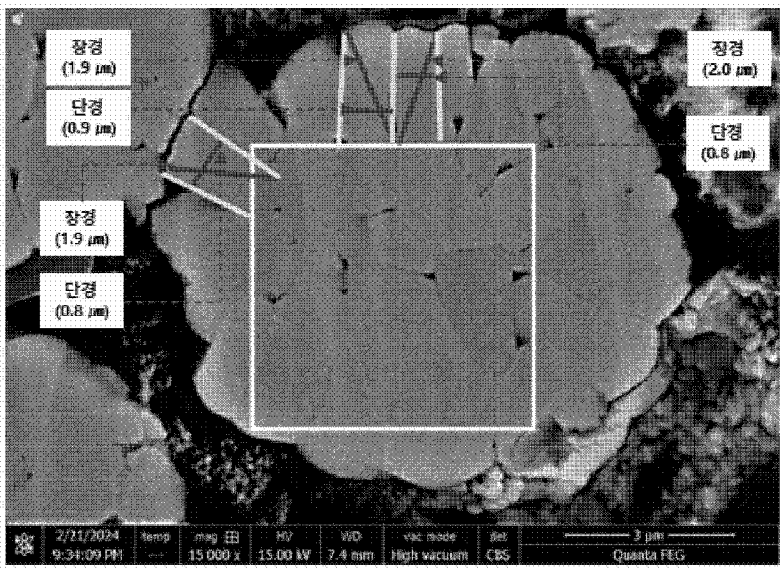

장경
(1.5 ㎛)
단경
(1.0 ㎛)
장경
(1.7 ㎛)
단경
(1.1 ㎛)
장경
(2.5 ㎛)
단경
(1.1 ㎛)
2/21/2024
9:24:26 PM
temp
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도6]

(A)

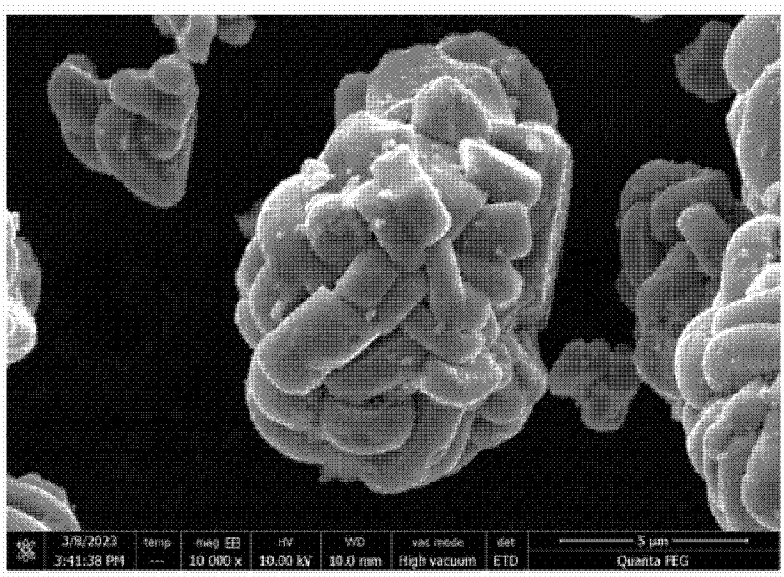

3/8/2023
4:18:32 PM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

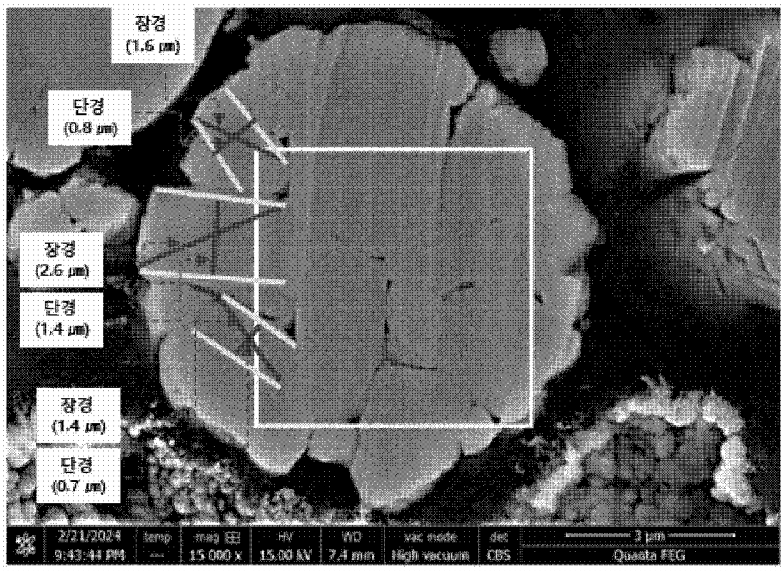

장경
(1.9 ㎛)
단경
(0.9 ㎛)
장경
(1.9 ㎛)
단경
(0.8 ㎛)
장경
(2.0 ㎛)
단경
(0.6 ㎛)
2/21/2024
9:34:09 PM
temp
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도7]

(A)

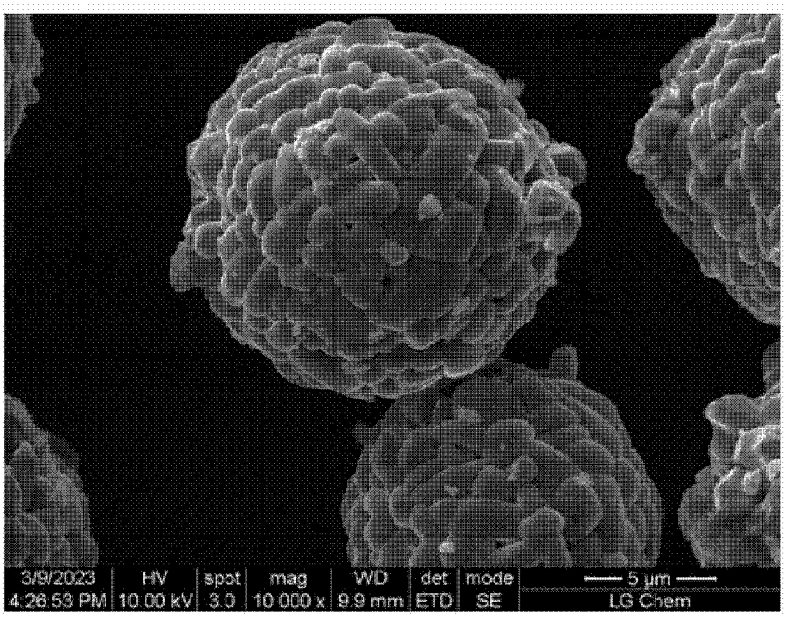

3/8/2023
3:41:38 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

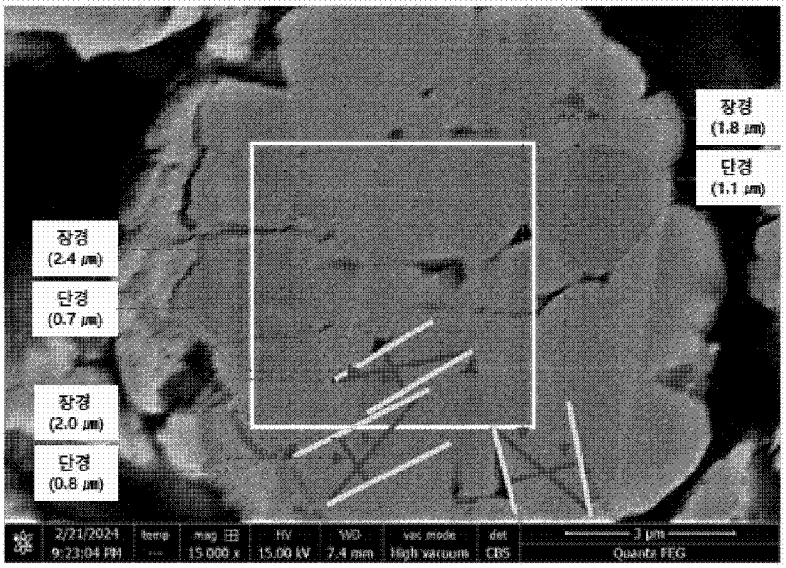

장경
(1.6 ㎛)
단경
(0.8 ㎛)
장경
(2.6 ㎛)
단경
(1.4 ㎛)
장경
(1.4 ㎛)
단경
(0.7 ㎛)
2/21/2024
9:43:44 PM
temp
---
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도8]

(A)

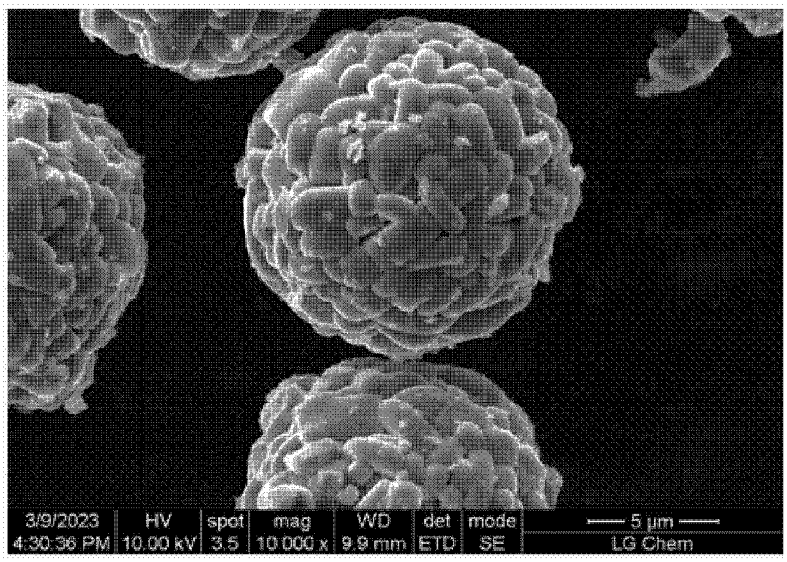

3/9/2023
4:26:53 PM
HV
10.00 kV
spot
3.0
mag
10 000 x
WD
9.9 mm
det
ETD
mode
SE
5 µm
LG Chem

(B)

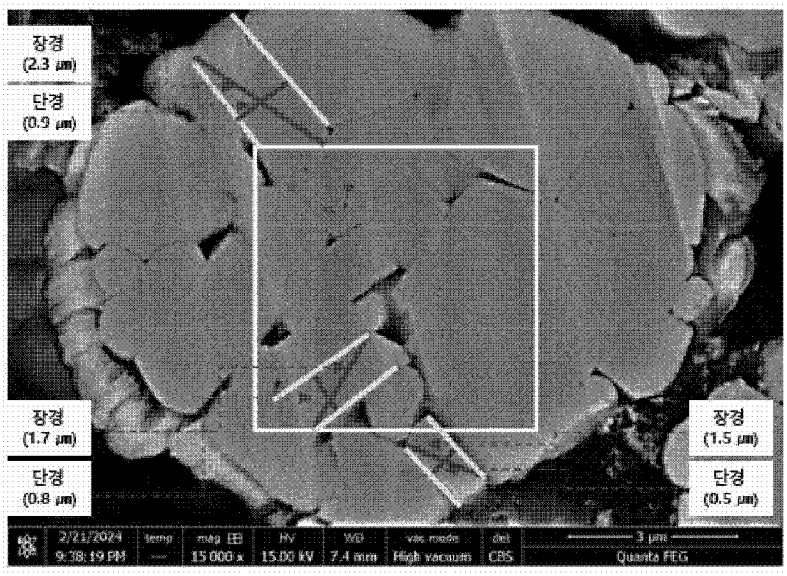

장경
(1.8 µm)
단경
(1.1 µm)
장경
(2.4 µm)
단경
(0.7 µm)
장경
(2.0 µm)
단경
(0.8 µm)
2/21/2024
9:23:04 PM
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도9]

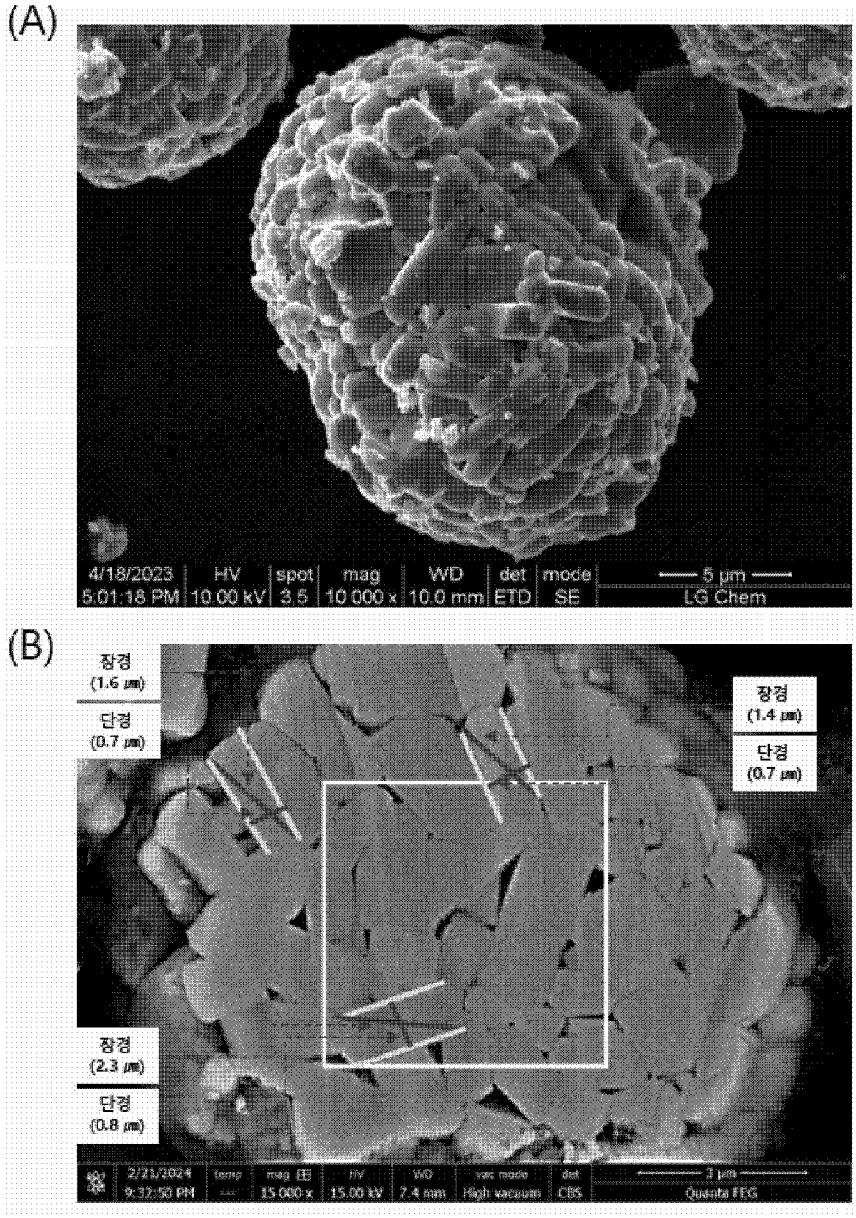
(A)


3/9/2023
4:30:36 PM
HV
10.00 kV
spot
3.5
mag
10 000 x
WD
9.9 mm
det
ETD
mode
SE
5 µm
LG Chem

(B)

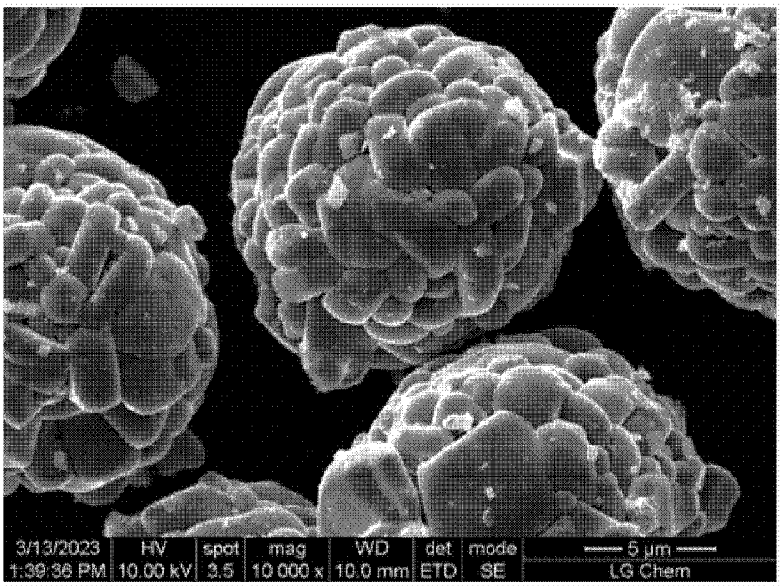

장경
(2.3 µm)
단경
(0.9 µm)
장경
(1.7 µm)
단경
(0.8 µm)
장경
(1.5 µm)
단경
(0.5 µm)
2/21/2024
9:38:19 PM
15 000 x
15.00 kV
7.4 mm
High vacuum
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도10]

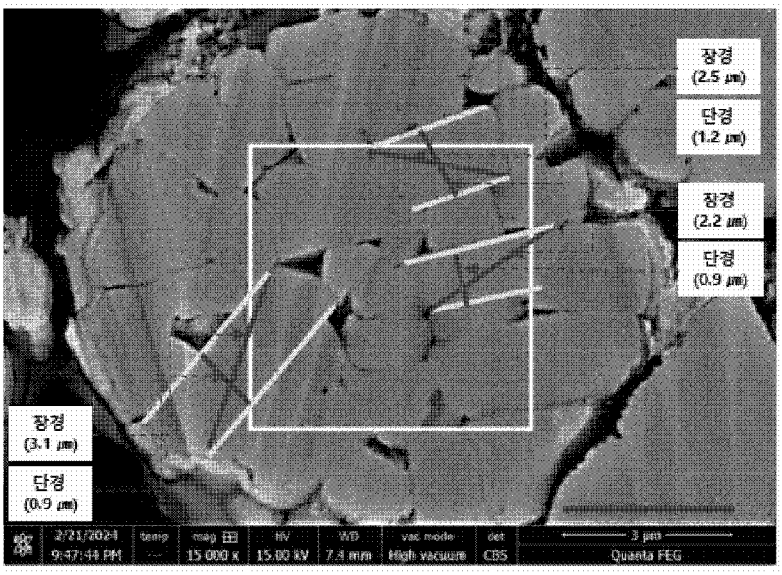

(A)
4/18/2023 | HV | spot | mag | WD | det | mode
5:01:18 PM | 10.00 kV | 3.5 | 10 000 x | 10.0 mm | ETD | SE
5 μm
LG Chem
(B)
장경
(1.6 μm)
단경
(0.7 μm)
장경
(1.4 μm)
단경
(0.7 μm)
장경
(2.3 μm)
단경
(0.8 μm)
2/21/2024 | temp | mag | HV | WD | vac mode | det
9:32:50 PM | ... | 15 000 x | 15.00 kV | 7.4 mm | High vacuum | CBS
3 μm
Quanta FEG

[도11]

(A)

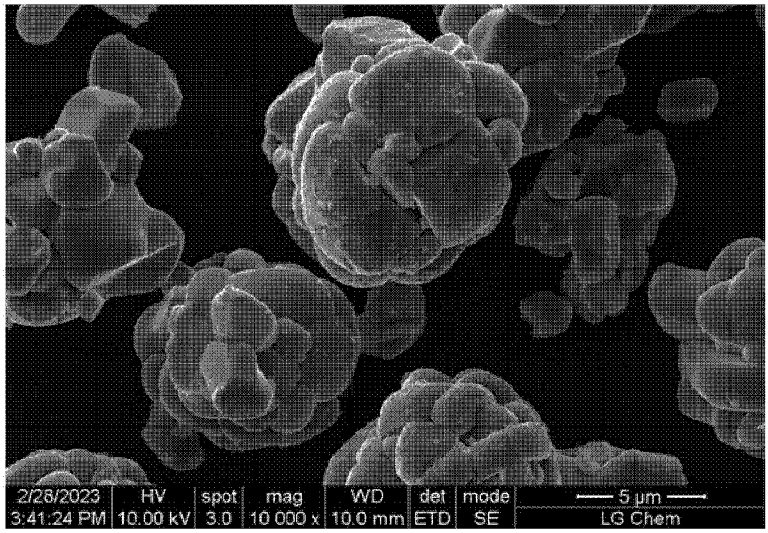

3/13/2023 | HV | spot | mag | WD | det | mode | 5 μm
1:39:36 PM | 10.00 kV | 3.5 | 10 000 x | 10.0 mm | ETD | SE | LG Chem

(B)

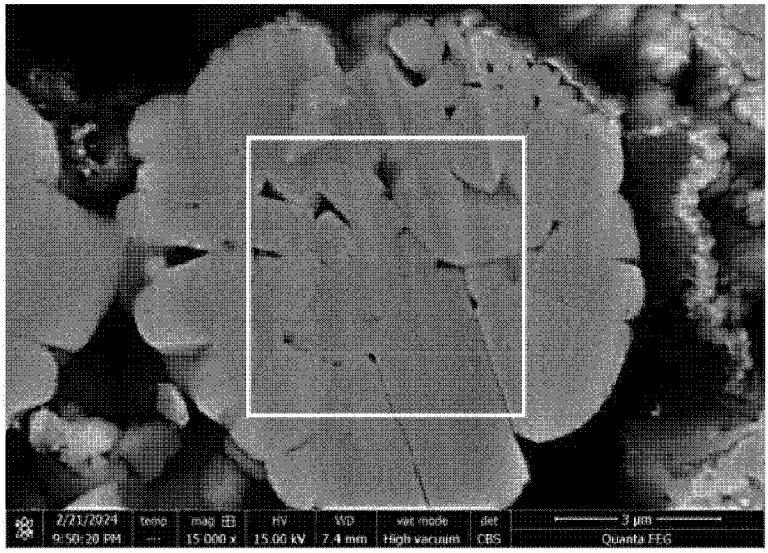

장경
(2.5 μm)
단경
(1.2 μm)
장경
(2.2 μm)
단경
(0.9 μm)
장경
(3.1 μm)
단경
(0.9 μm)
2/21/2024 | temp | mag | HV | WD | vac mode | det | 3 μm
9:47:44 PM | --- | 15 000 x | 15.00 kV | 7.4 mm | High vacuum | CBS | Quanta FEG

[도12]

(A)

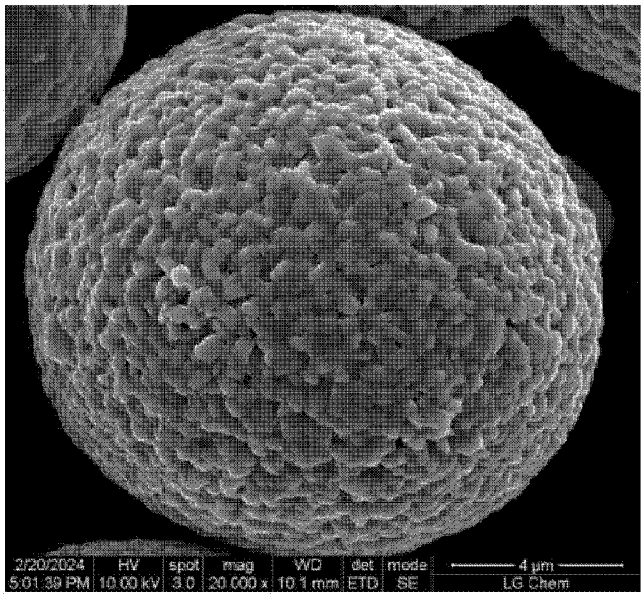

2/28/2023 | HV | spot | mag | WD | det | mode | 5 μm
3:41:24 PM | 10.00 kV | 3.0 | 10 000 x | 10.0 mm | ETD | SE | LG Chem

(B)

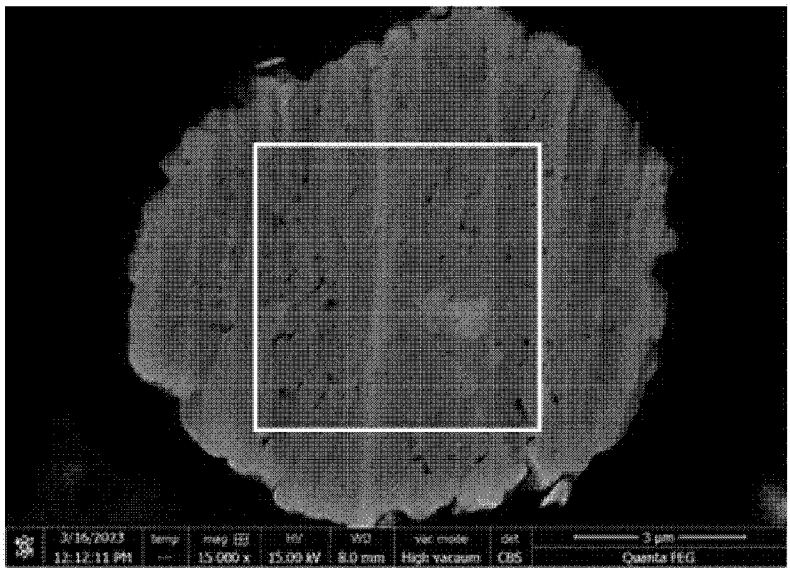

2/21/2024 | temp | mag | HV | WD | vac mode | det | 3 μm
9:50:20 PM | --- | 15 000 x | 15.00 kV | 7.4 mm | High vacuum | CBS | Quanta FEG

[도13]

(A)

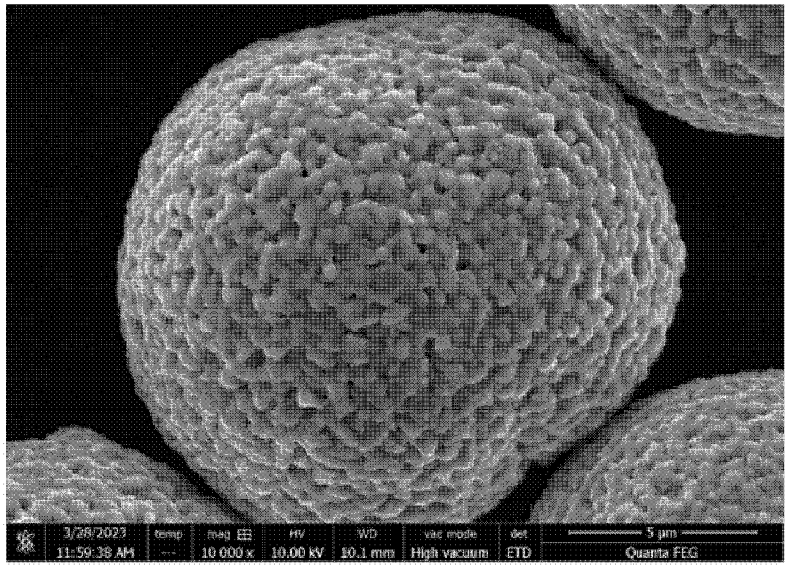

2/20/2024 5:01:39 PM
HV 10.00 kV
spot 3.0
mag 20.000 x
WD 10.1 mm
det ETD
mode SE
4 μm
LG Chem

(B)

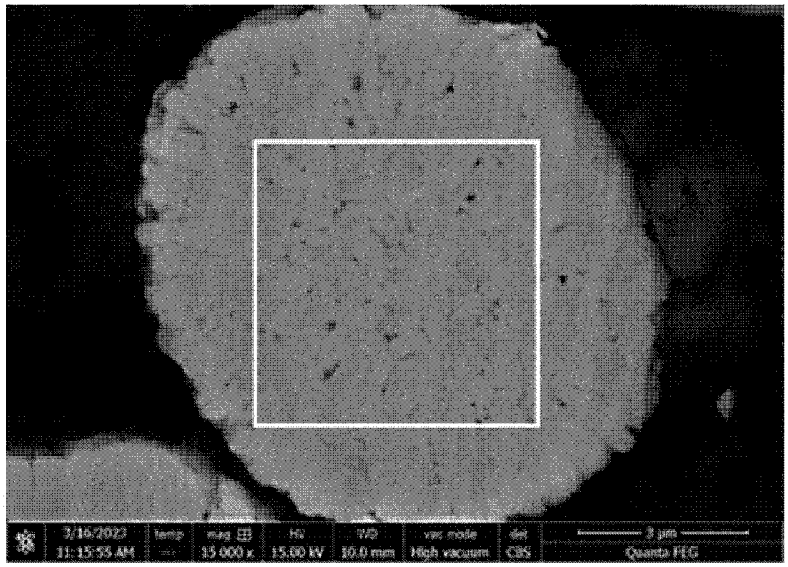

3/16/2023 12:12:11 PM
15.000 x
15.00 kV
8.0 mm
High vacuum
CBS
3 μm
Quanta FEG

[도14]

(A)

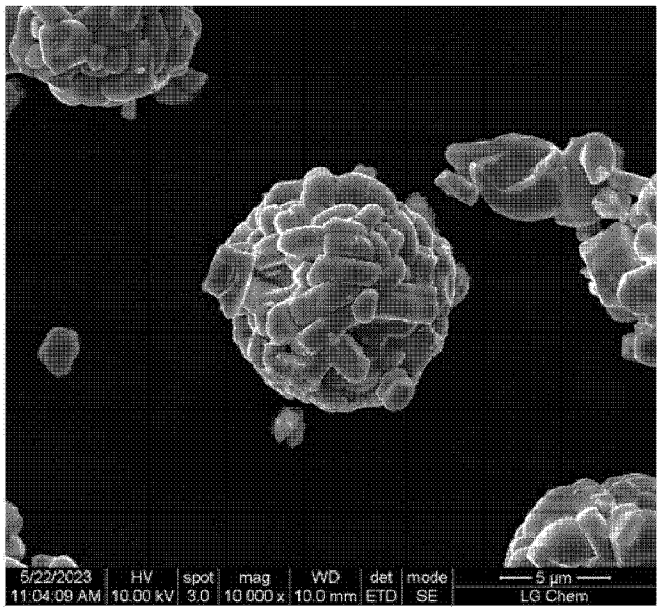

3/28/2023
11:59:38 AM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.1 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

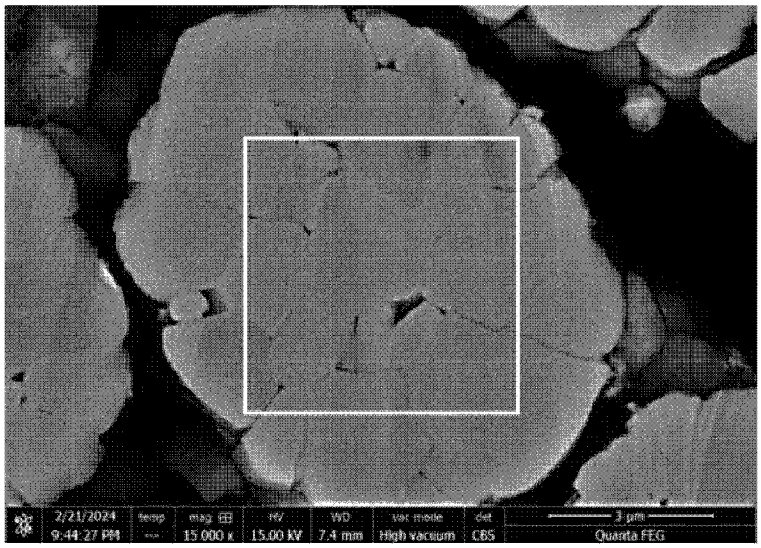

3/16/2023
11:15:55 AM
temp
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

[도15]

(A)

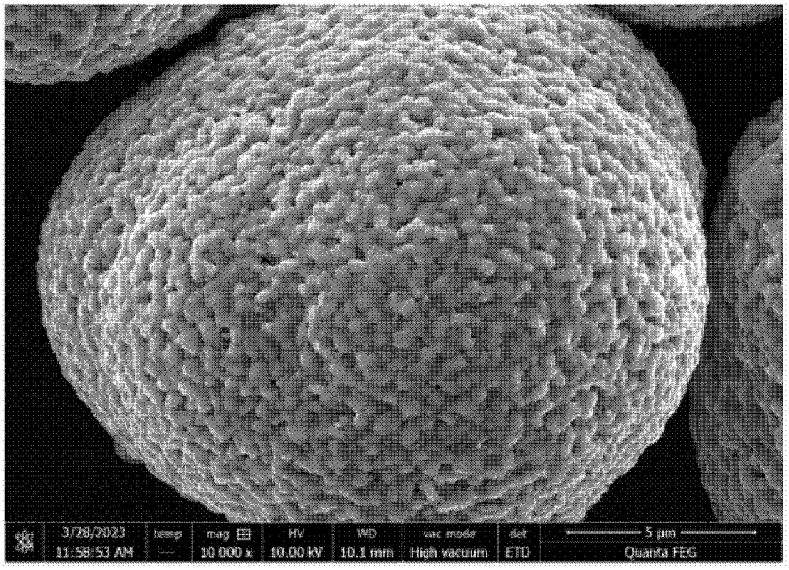

5/22/2023 | HV | spot | mag | WD | det | mode | 5 μm
11:04:09 AM | 10.00 kV | 3.0 | 10 000 x | 10.0 mm | ETD | SE | LG Chem

(B)

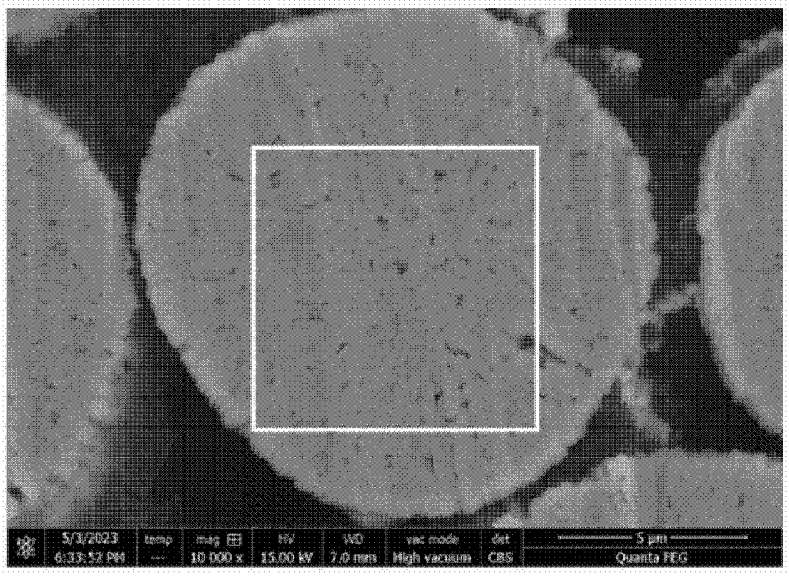

2/21/2024 | temp | mag | HV | WD | vac mode | det | 3 μm
9:44:27 PM | --- | 15 000 x | 15.00 kV | 7.4 mm | High vacuum | CBS | Quanta FEG

[도16]

(A)

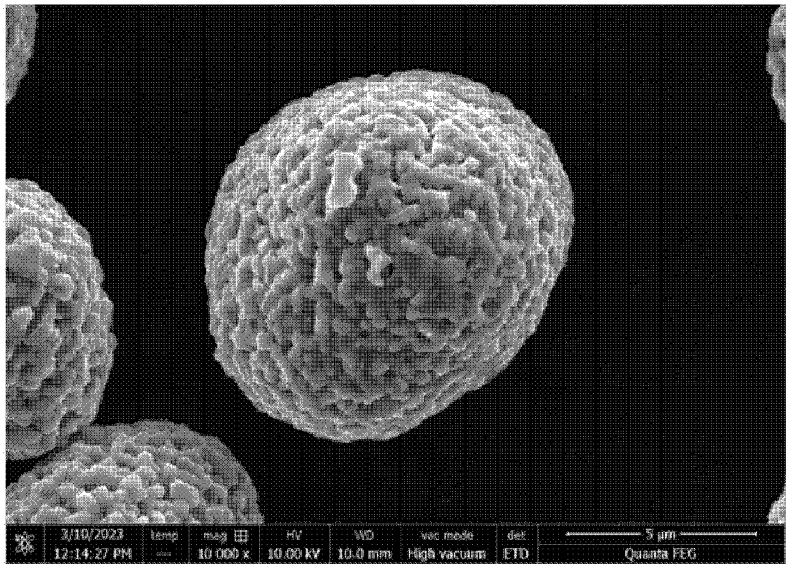

3/28/2023
11:58:53 AM
temp
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.1 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

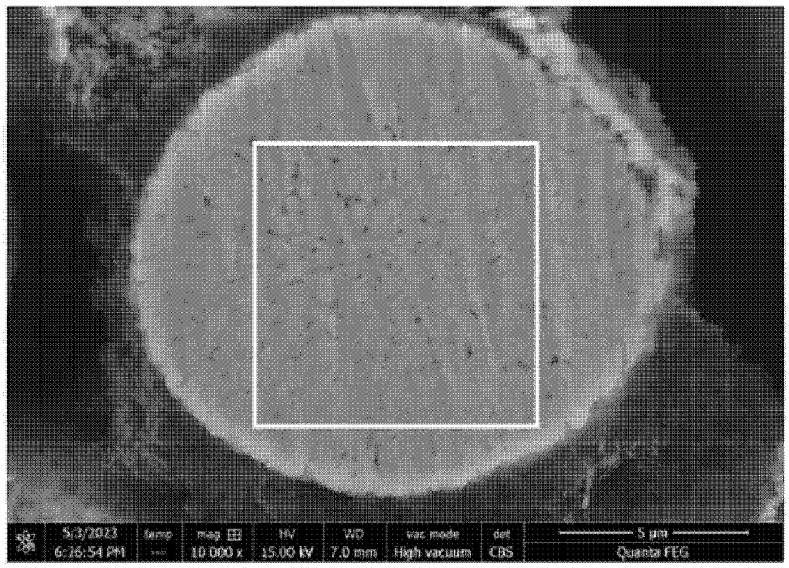

5/3/2023
6:33:52 PM
temp
mag
10 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.0 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
5 µm
Quanta FEG

[도17]

(A)

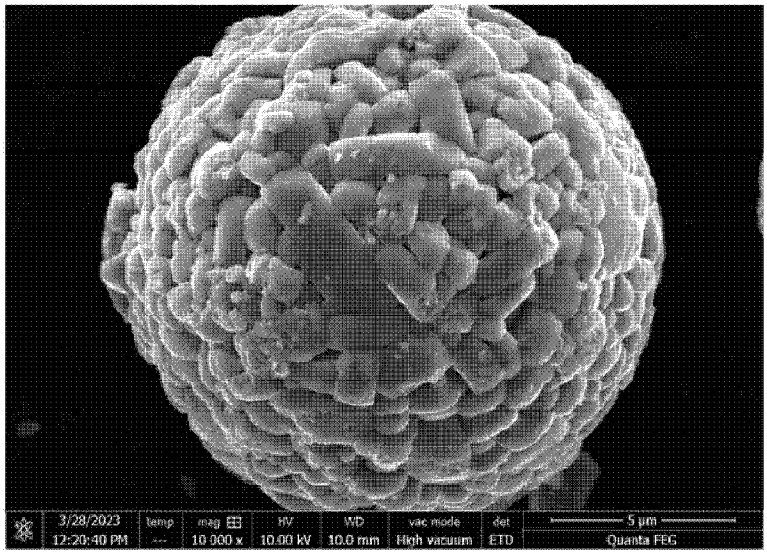

3/10/2023
12:14:27 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

(B)

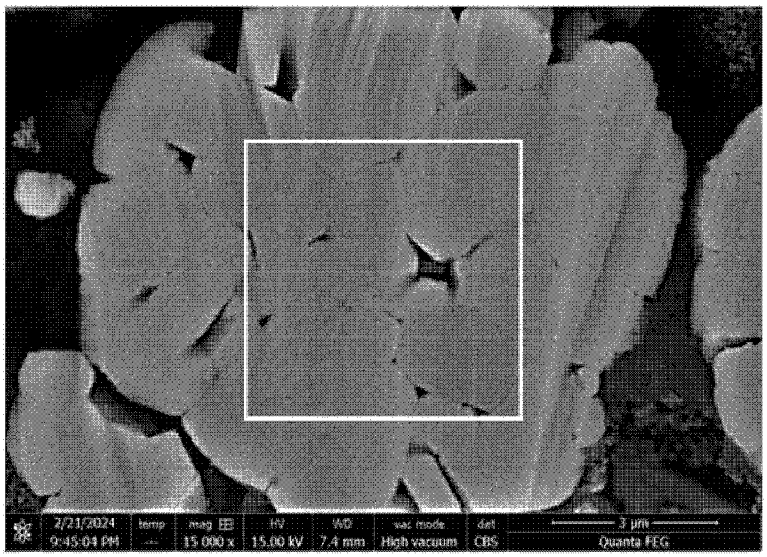

5/3/2023
6:26:54 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.0 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
5 µm
Quanta FEG

[도18]

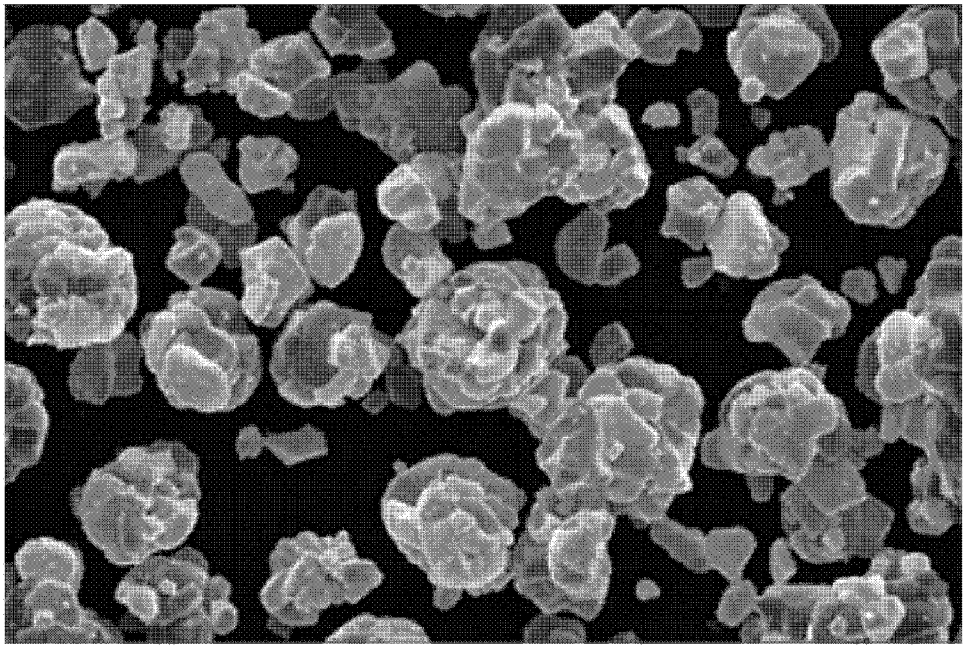
(A)


3/28/2023
12:20:40 PM
temp
---
mag
10 000 x
HV
10.00 kV
WD
10.0 mm
vac mode
High vacuum
det
ETD
5 µm
Quanta FEG

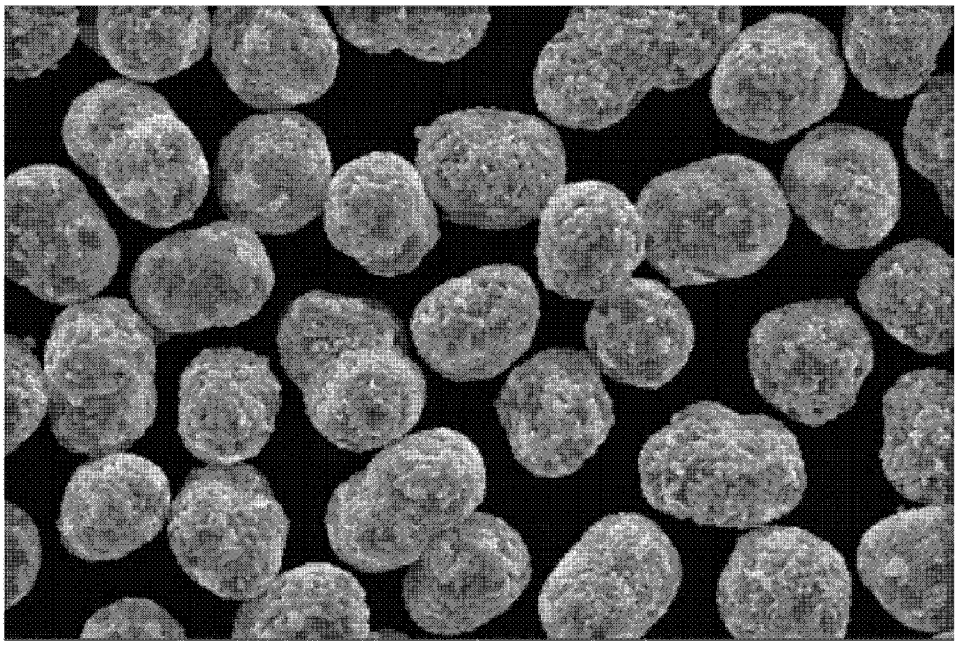
(B)


2/21/2024
9:45:04 PM
temp
---
mag
15 000 x
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
vac mode
High vacuum
det
CBS
3 µm
Quanta FEG

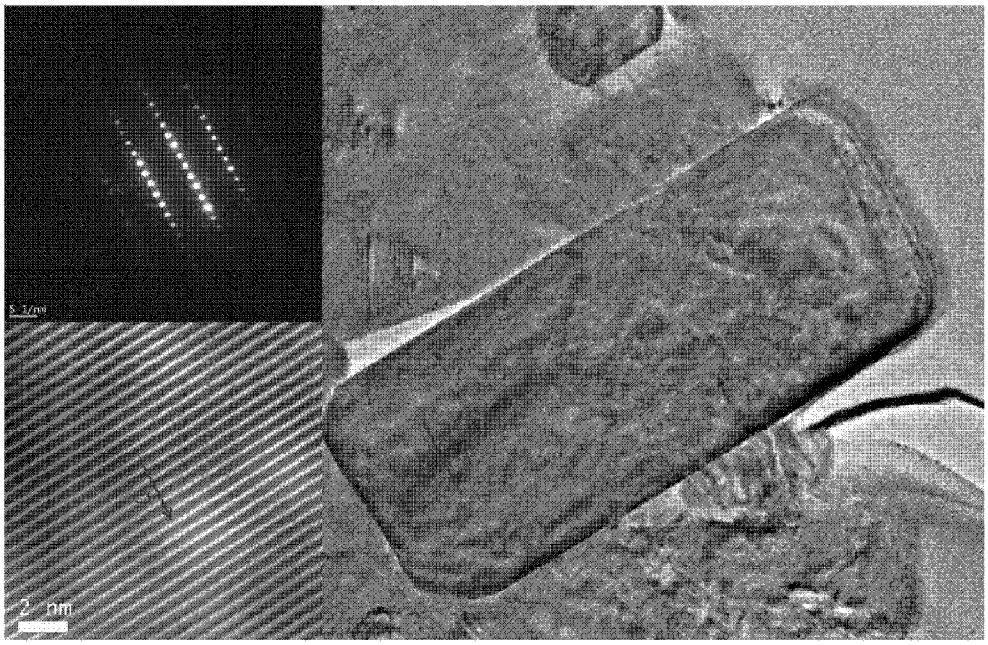
[도19]



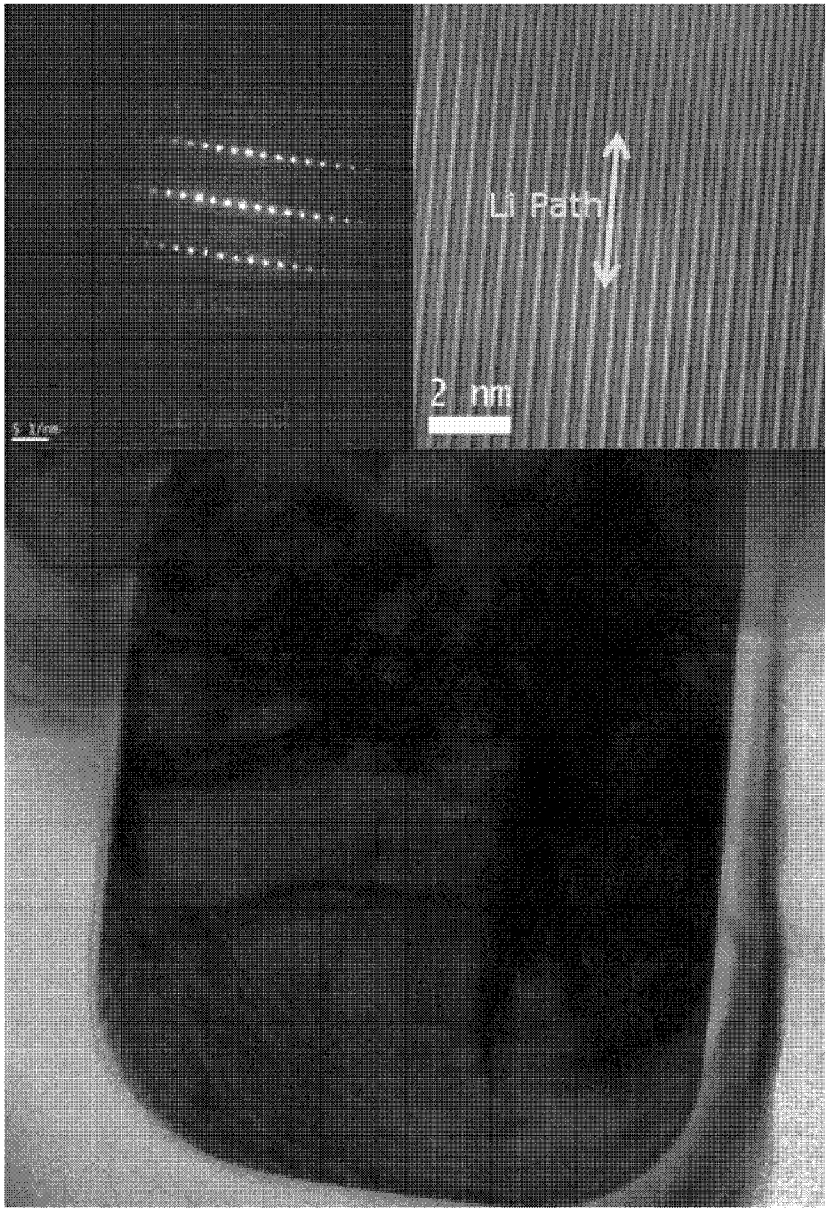
[도20]



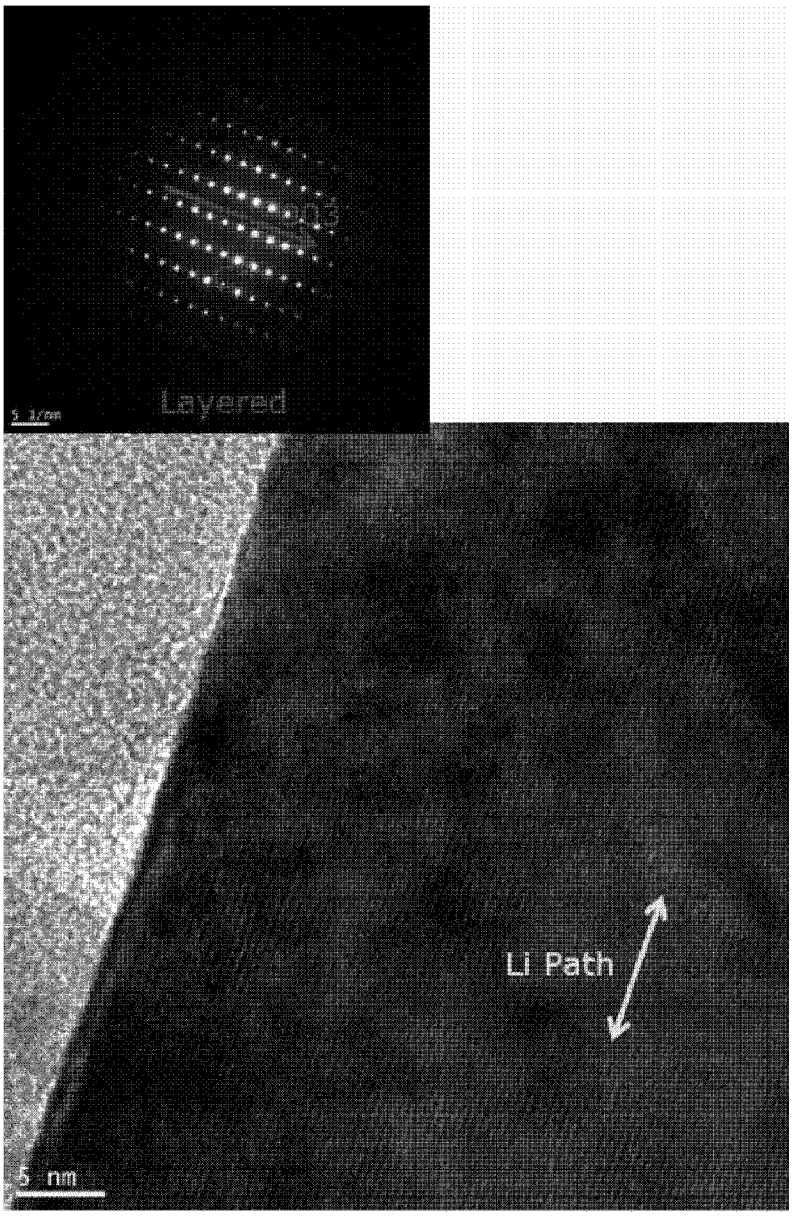
[도21]



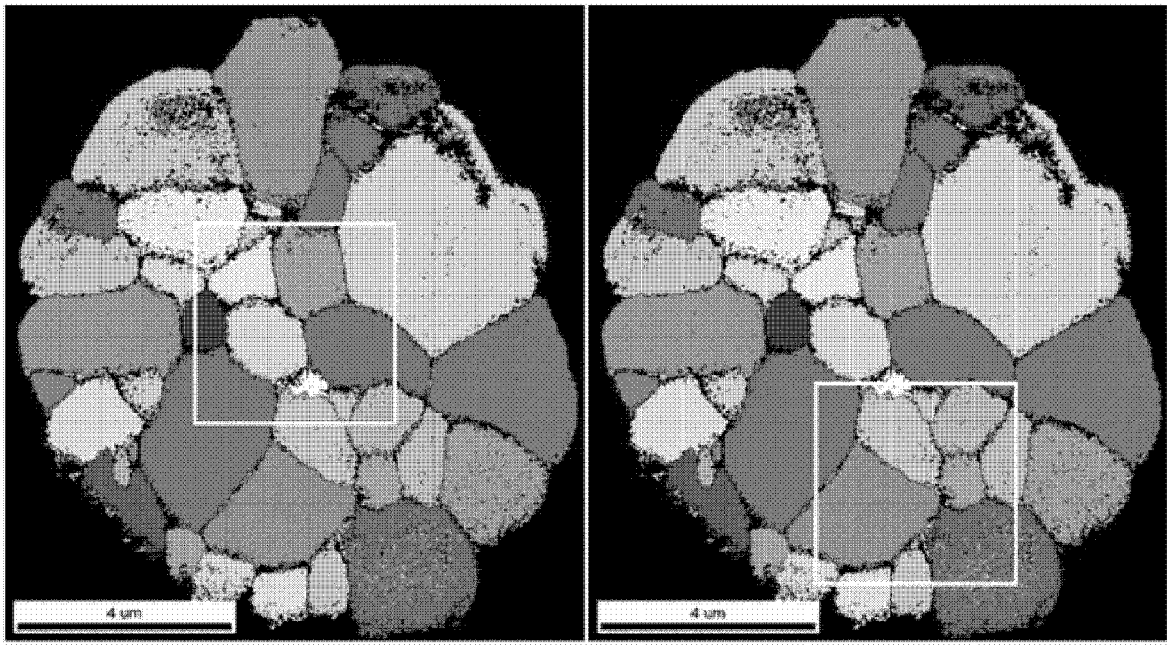
[도22]



[도23]



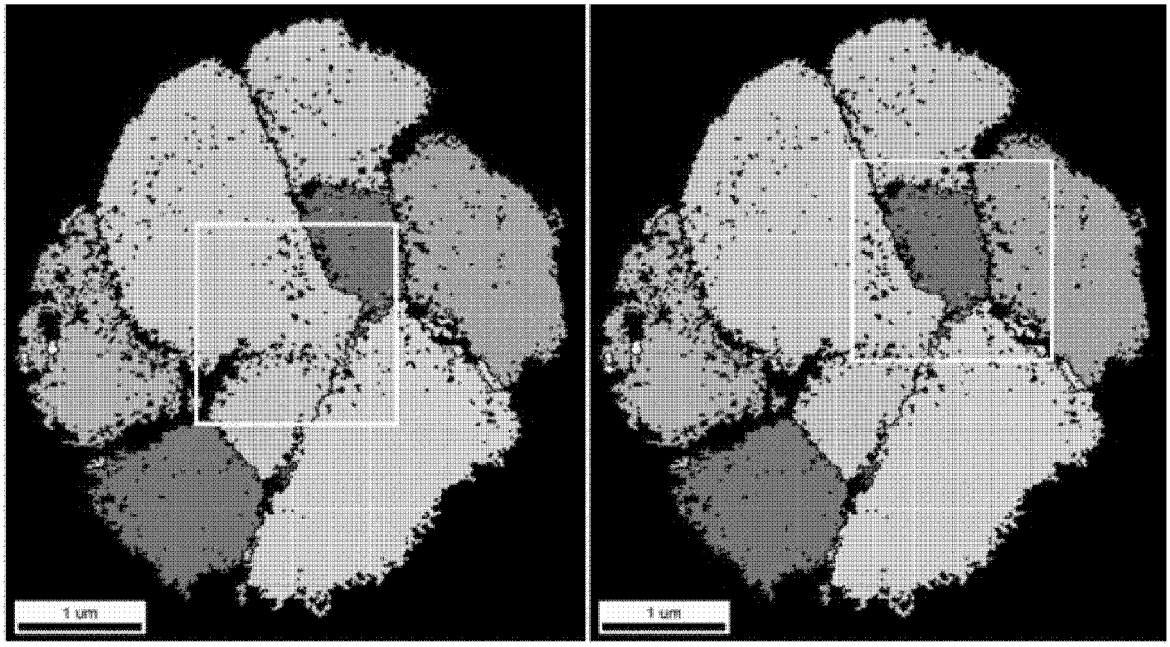
[도24]



12EA
가운데 영역

14EA
바깥 영역

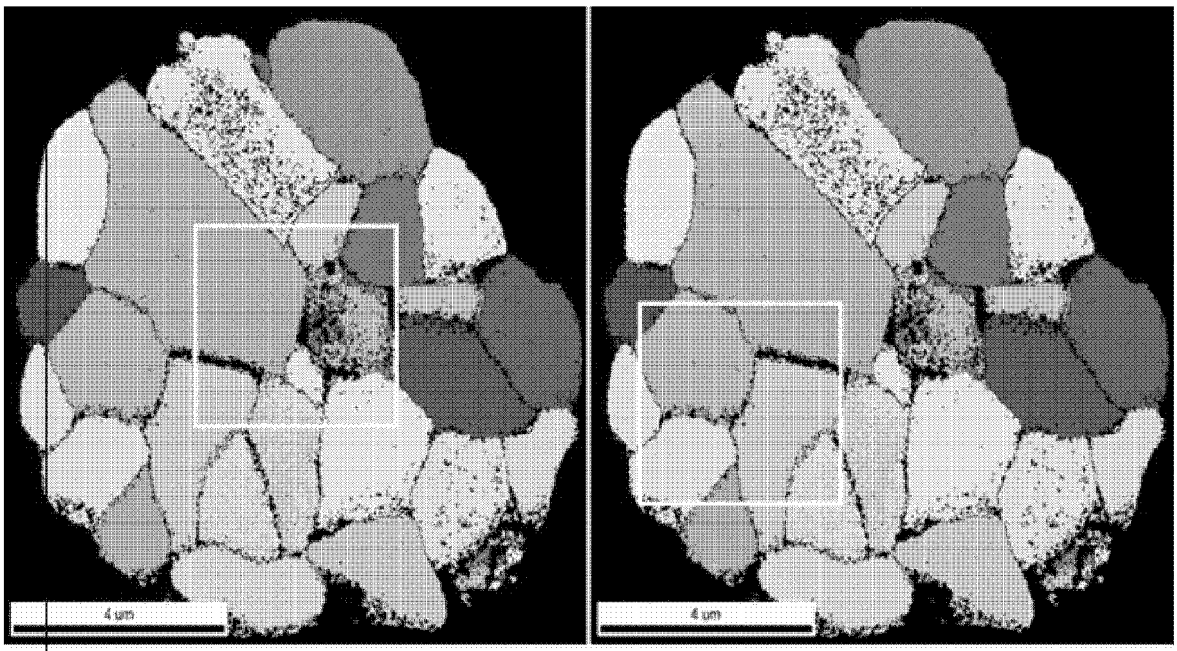
[도25]



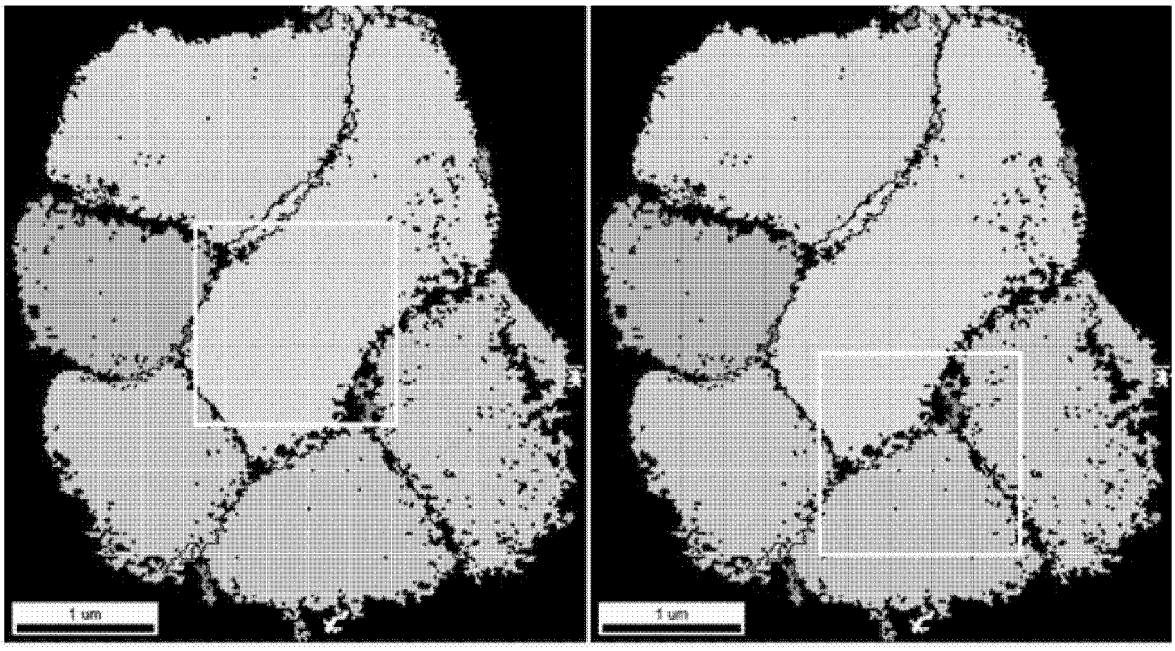
3EA
가운데 영역

6EA
바깥 영역

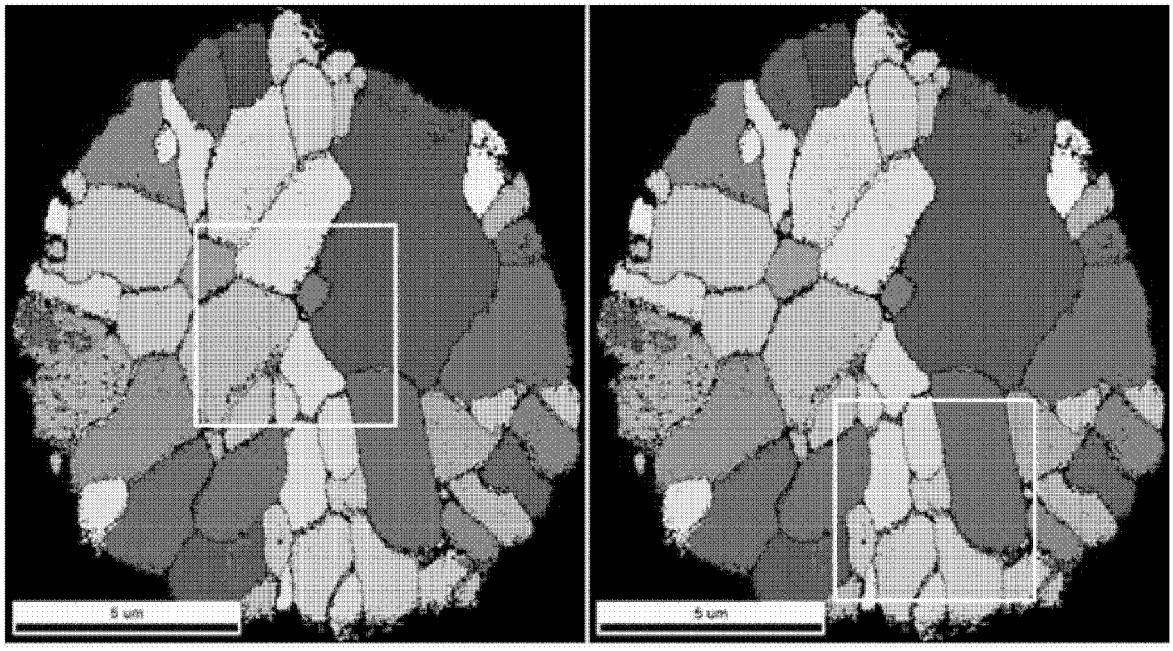
[도26]



[도27]



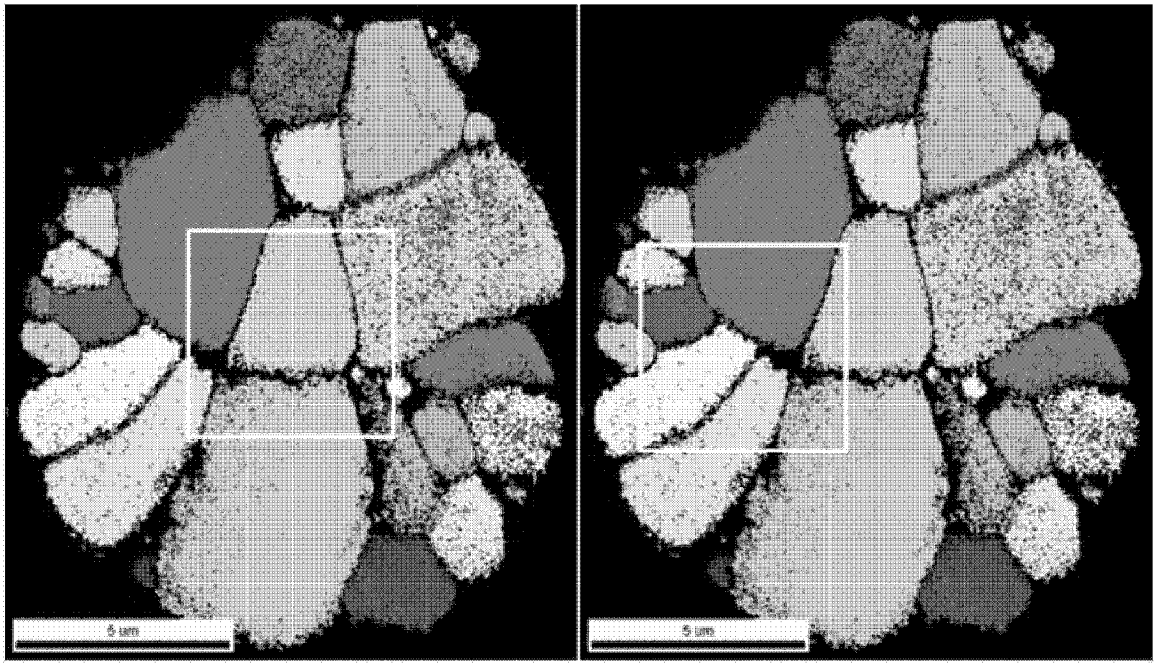
[도28]



12EA
가운데 영역

19EA
바깥 영역

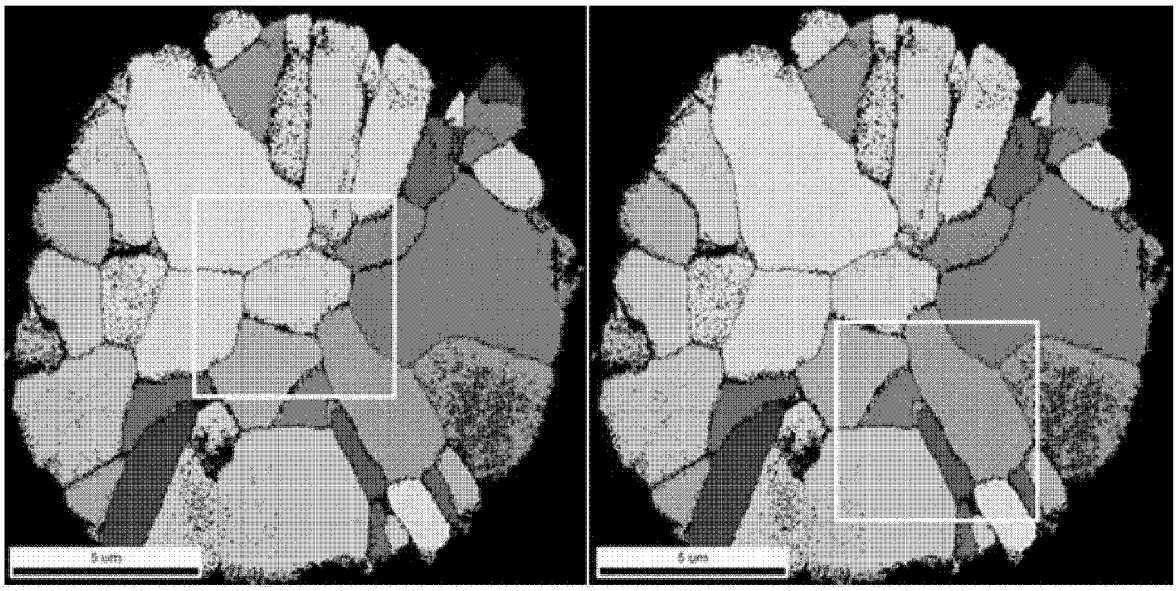
[도29]



7EA
가운데 영역

9EA
바깥 영역

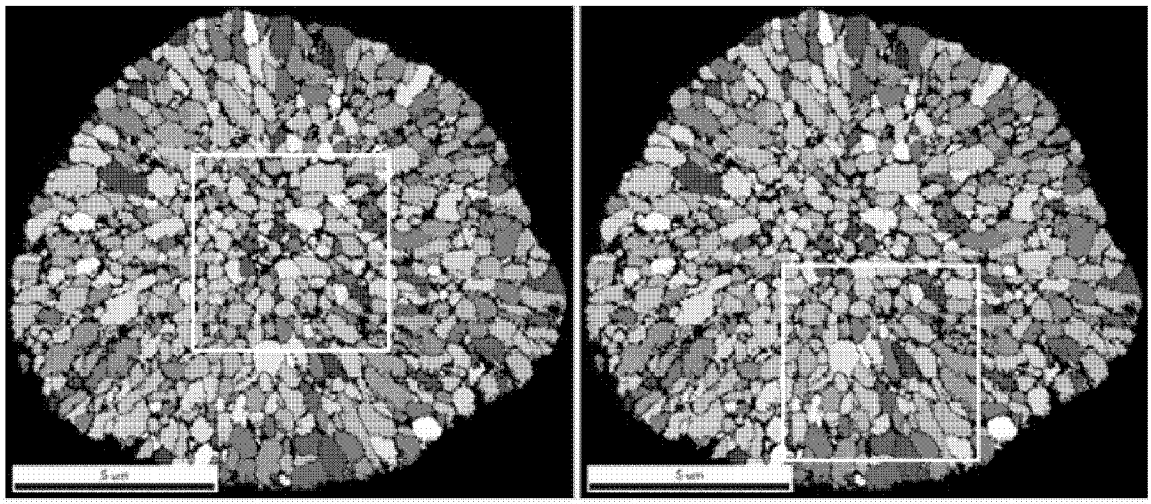
[도30]



12EA
가운데 영역

13EA
바깥 영역

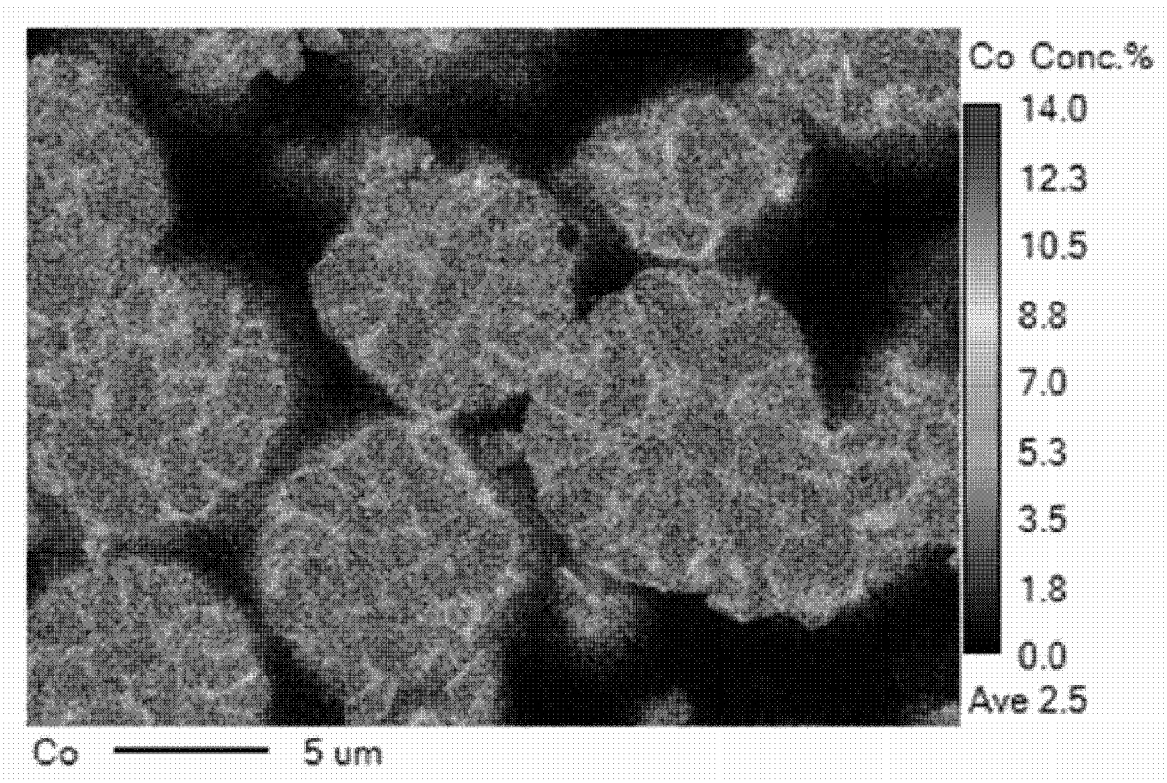
[도31]



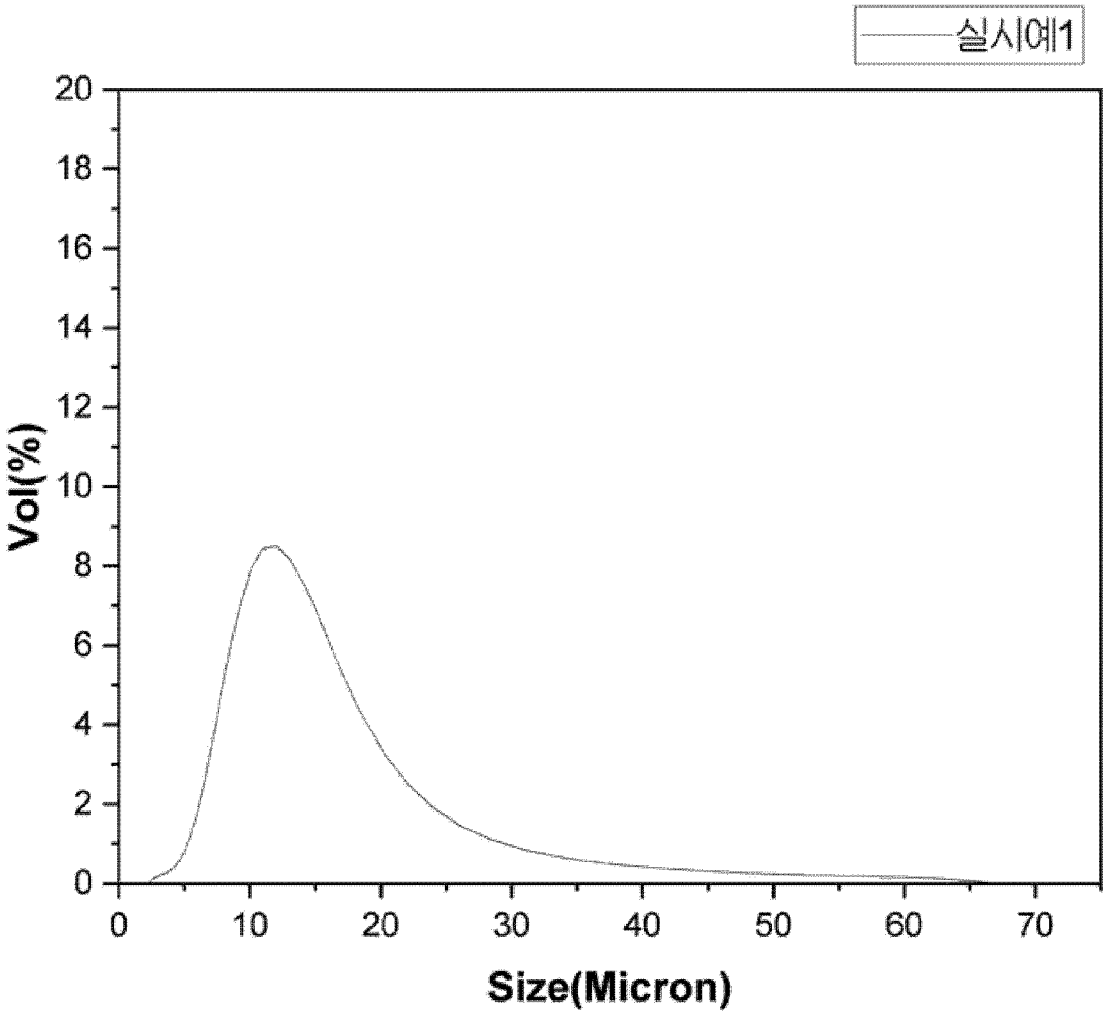
203EA
가운데 영역

180EA
바깥 영역

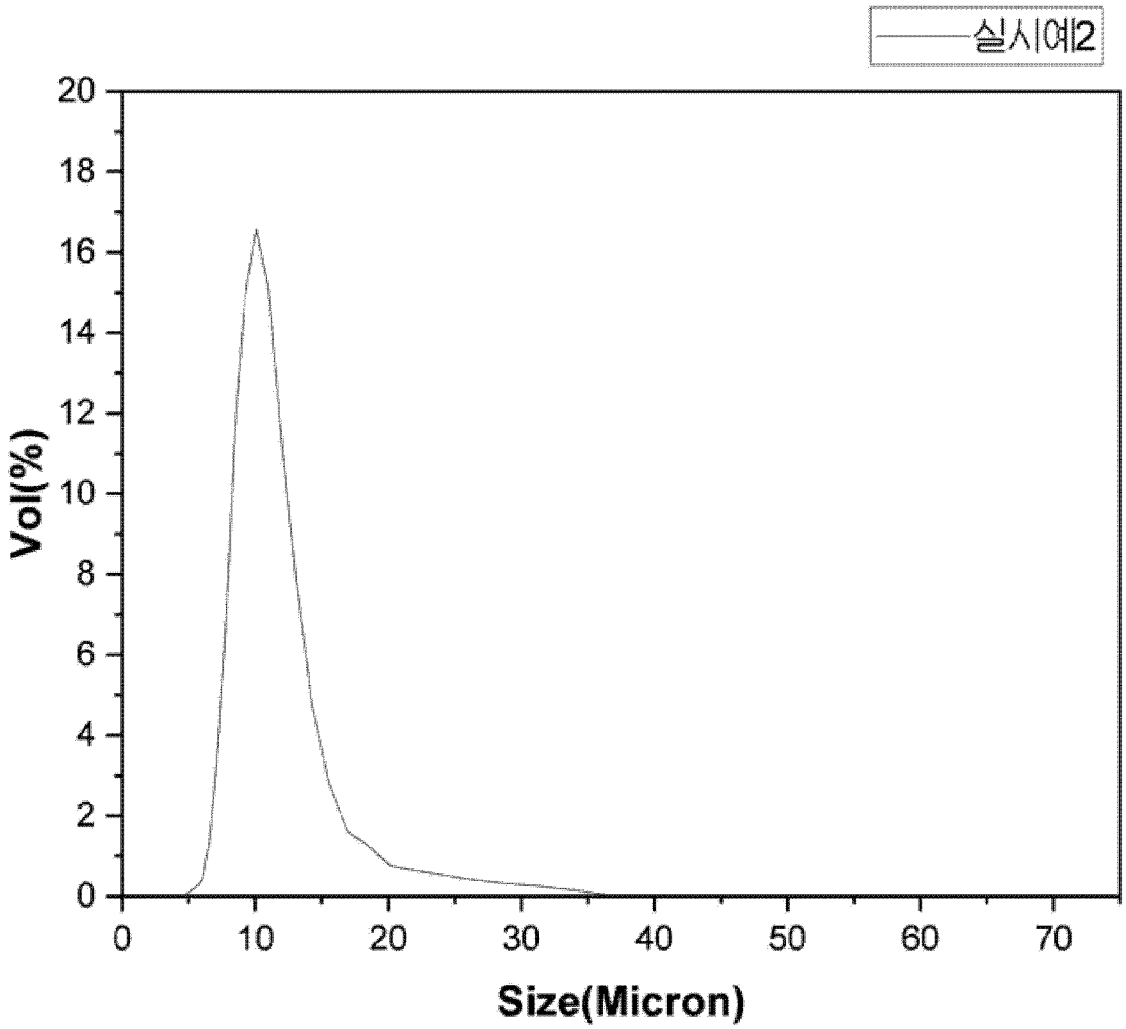
[도32]


Co Conc.%
14.0
12.3
10.5
8.8
7.0
5.3
3.5
1.8
0.0
Ave 2.5
Co
5 um

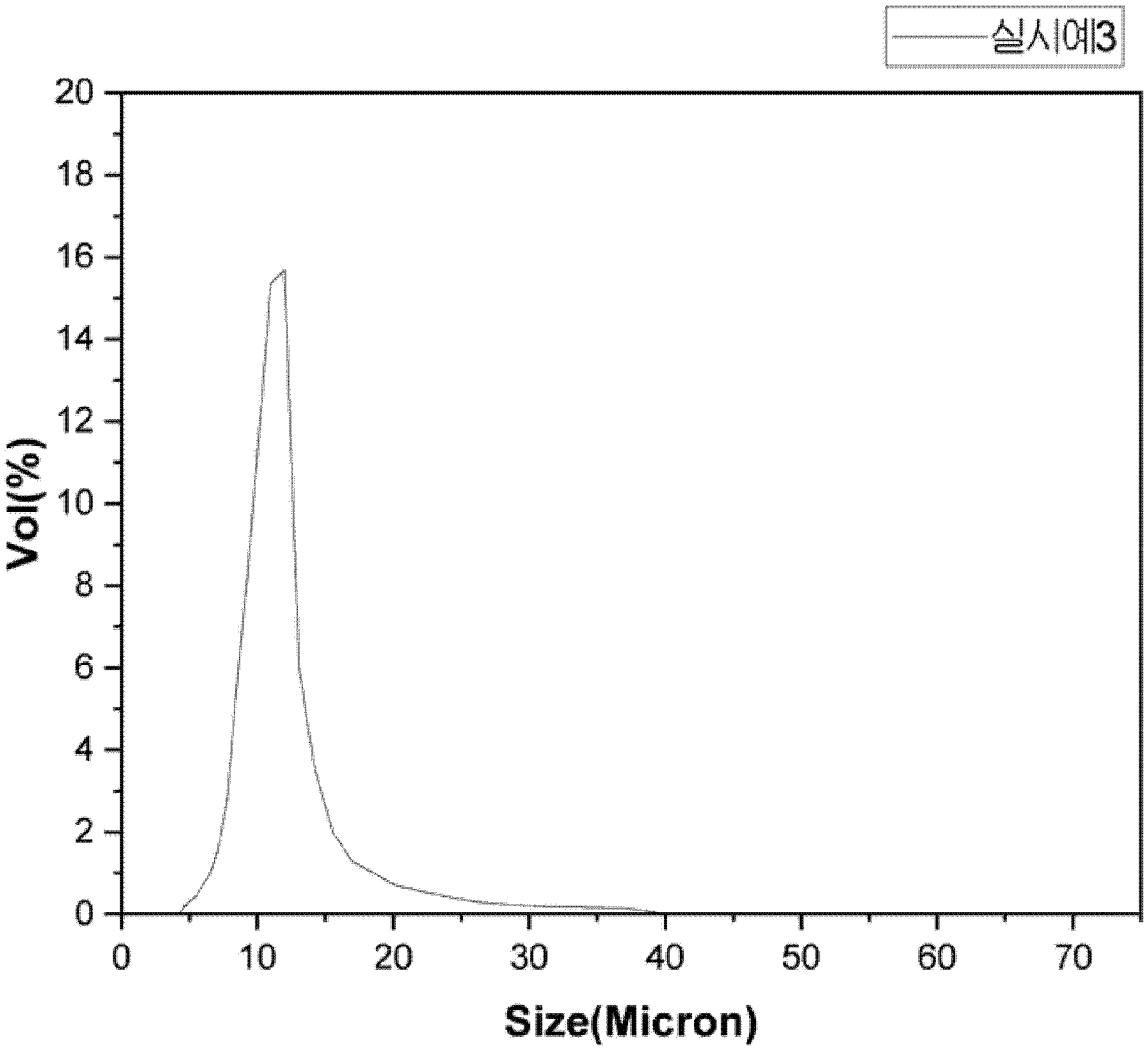
[도33]


실시예1
Vol(%)
Size(Micron)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
10
20
30
40
50
60
70

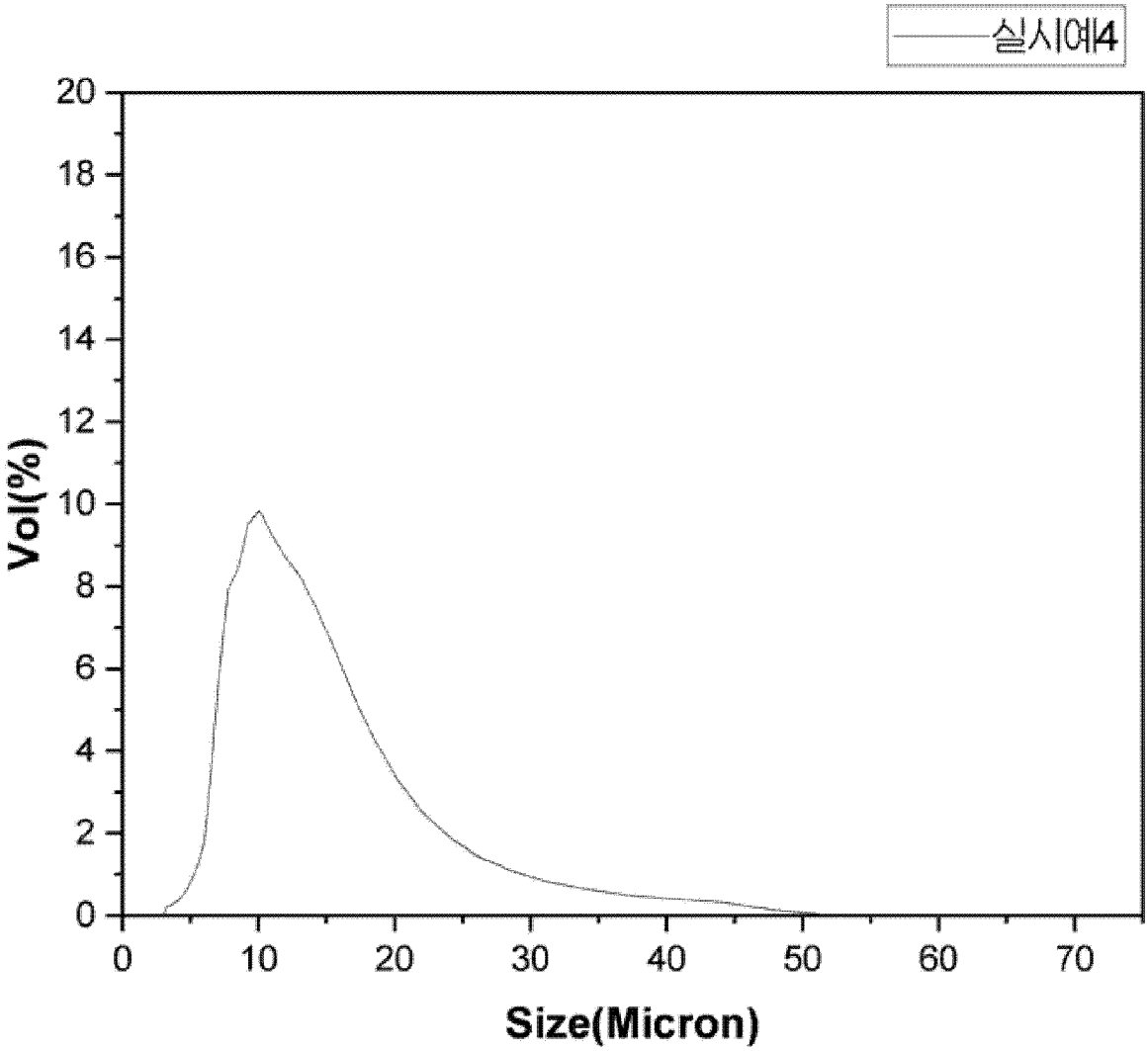
[도34]



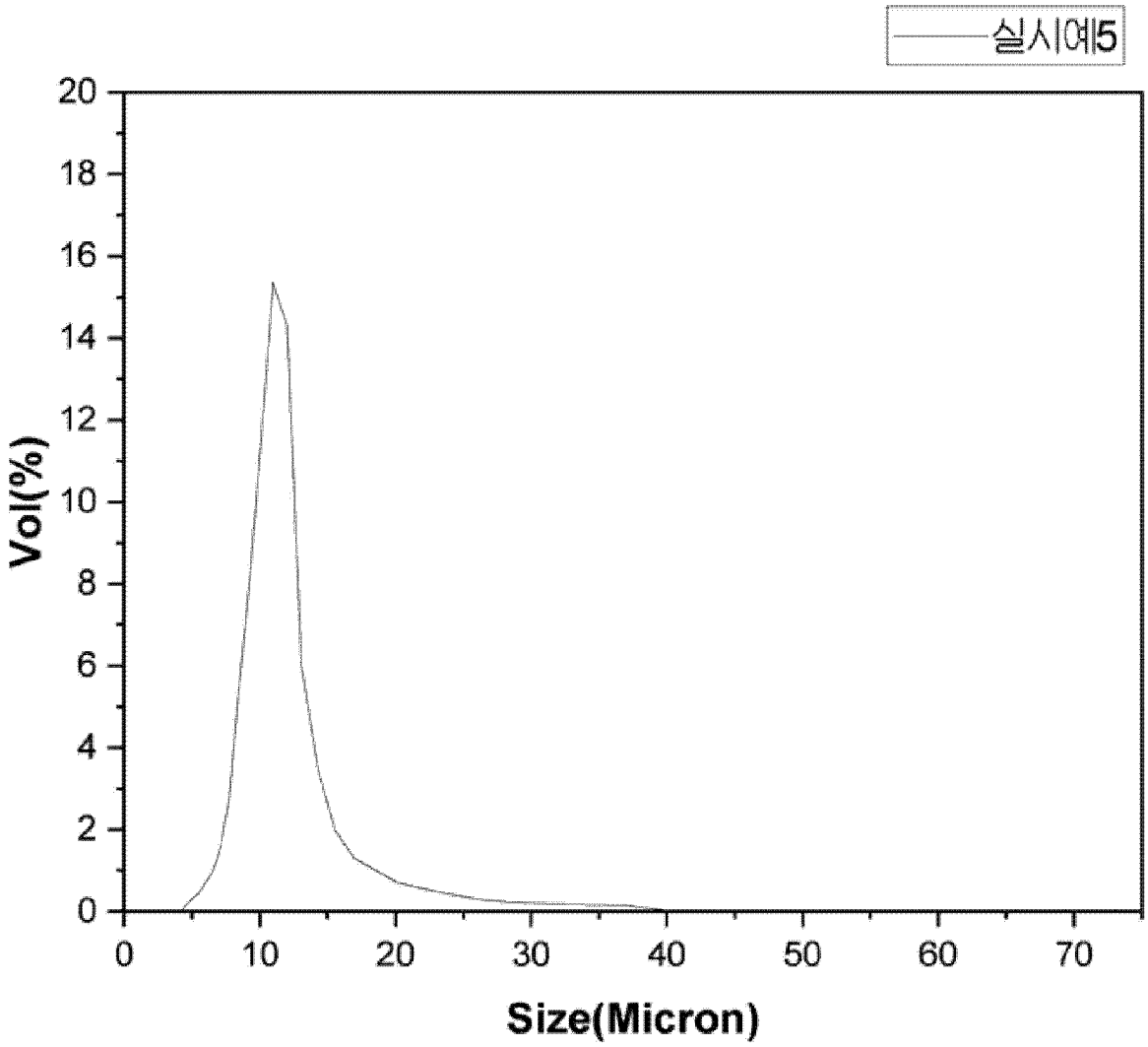
[도35]



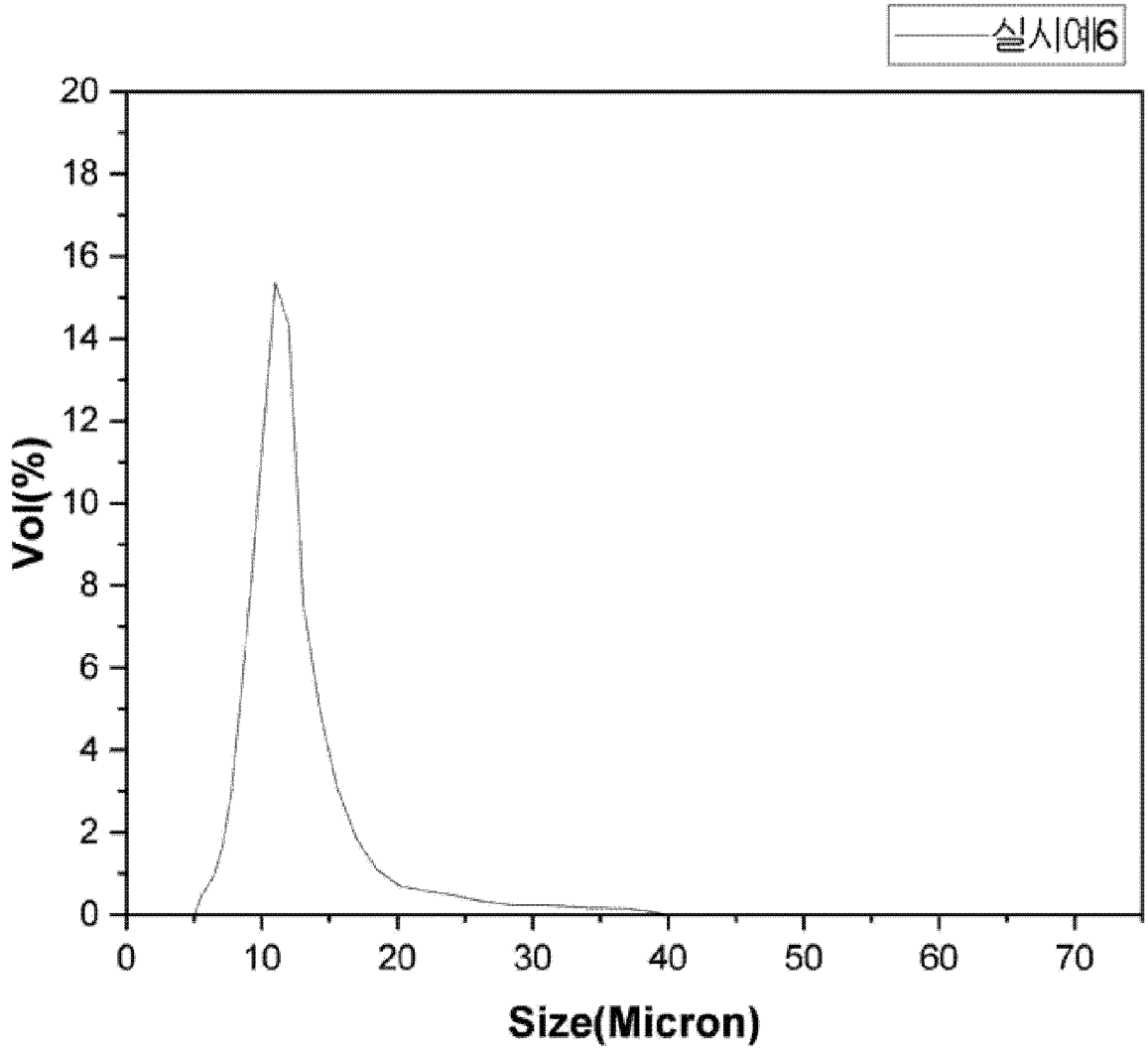
[도36]



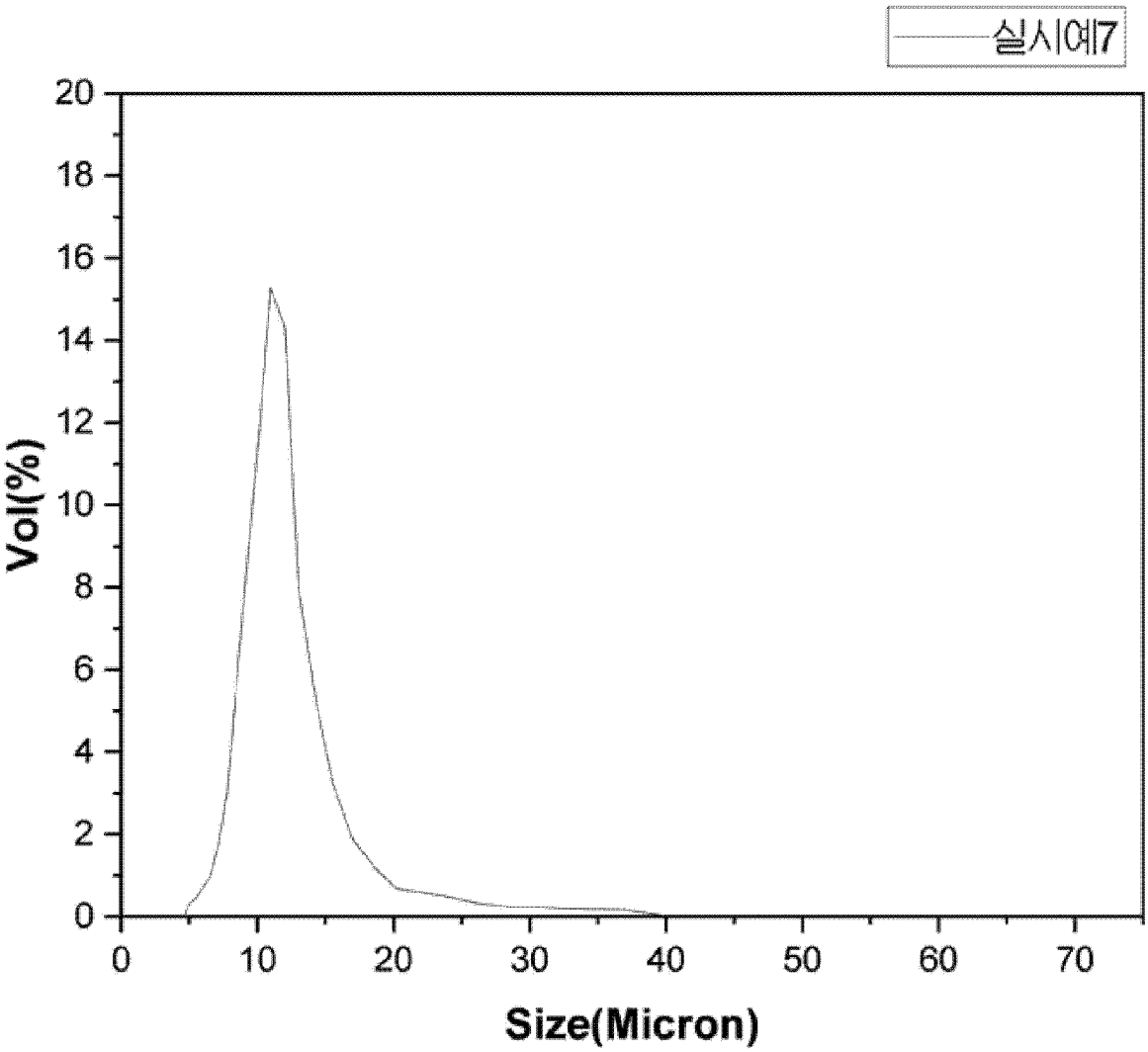
[도37]



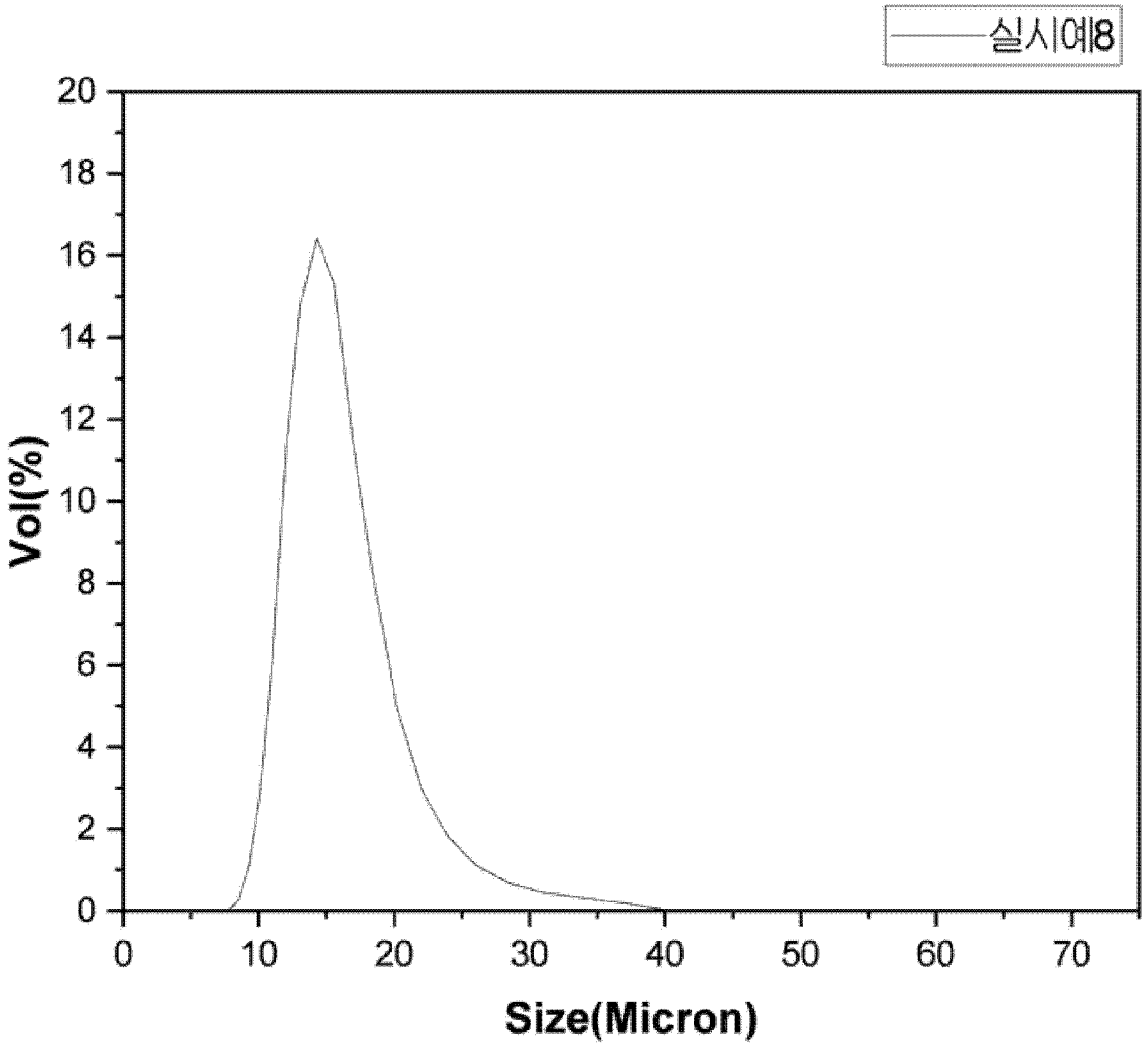
[도38]



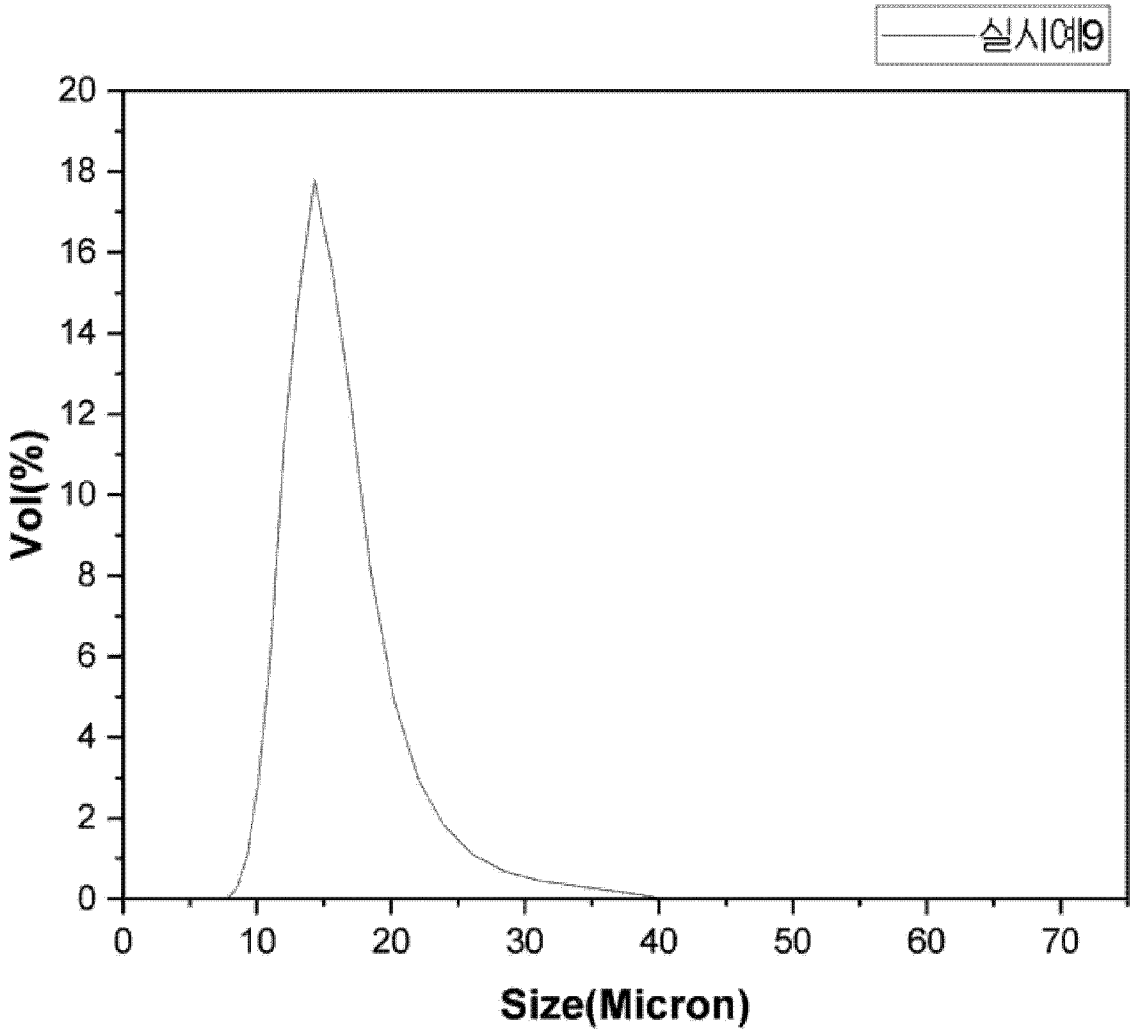
[도39]



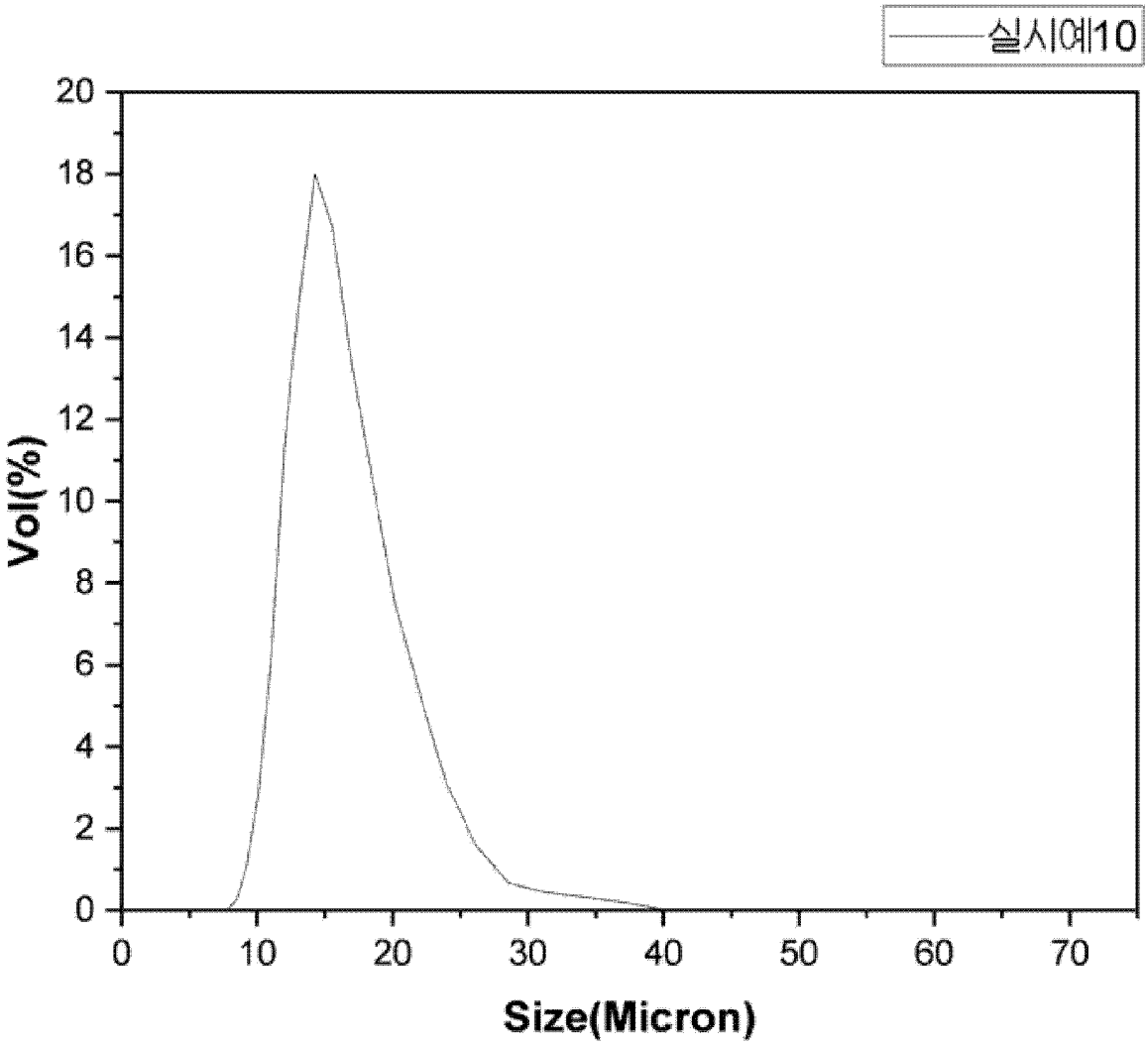
[도40]



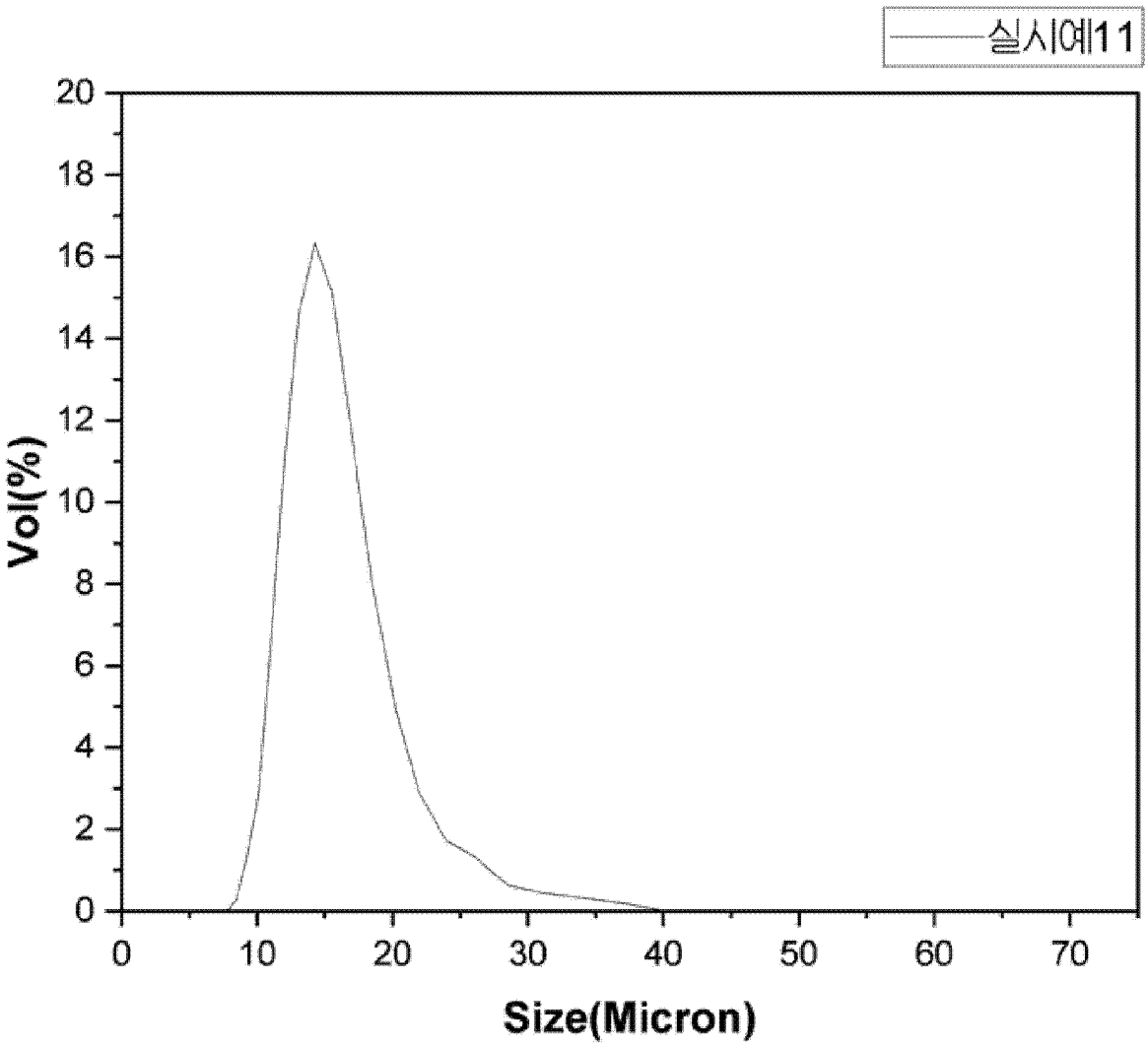
[도41]



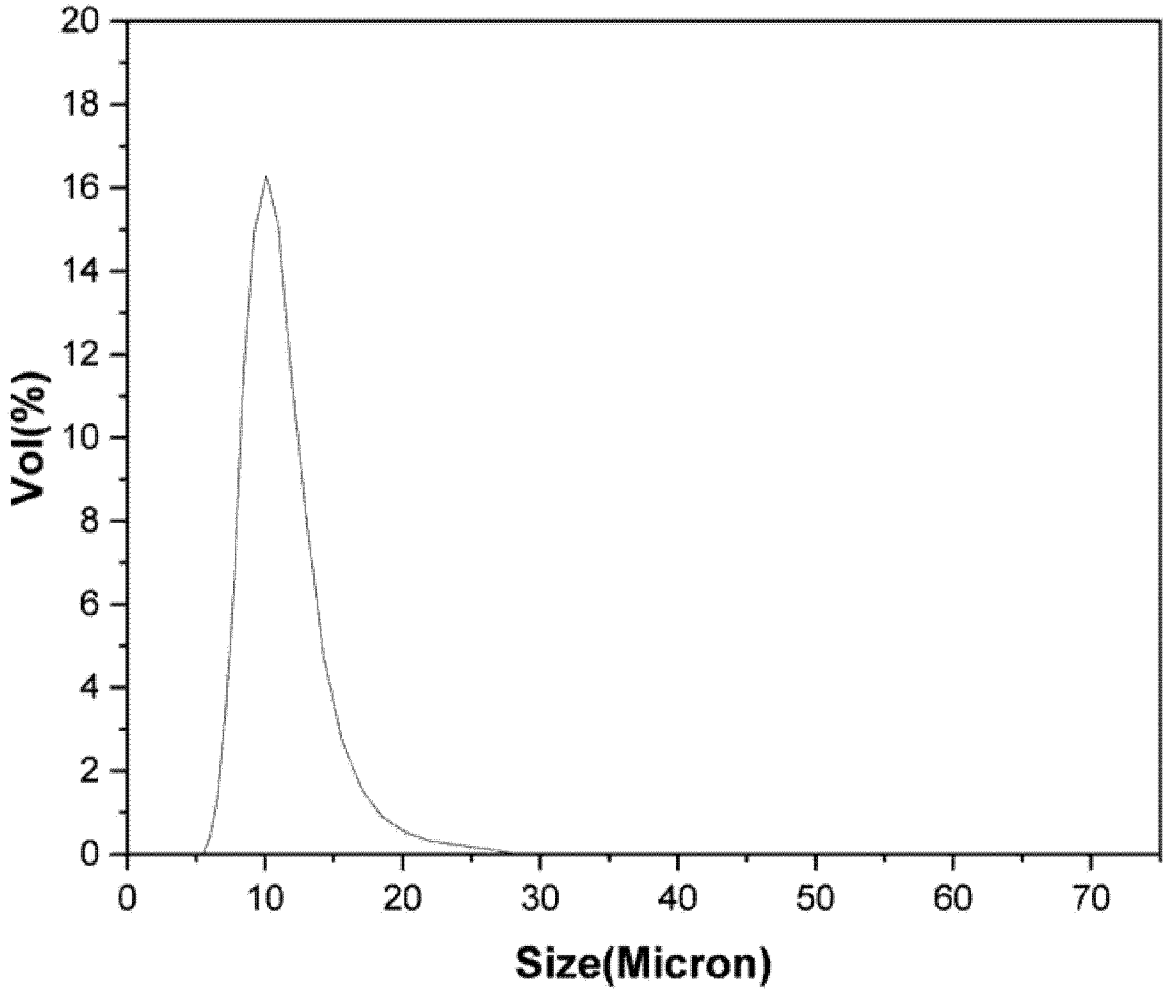
[도42]


실시예10
Vol(%)
Size(Micron)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
10
20
30
40
50
60
70

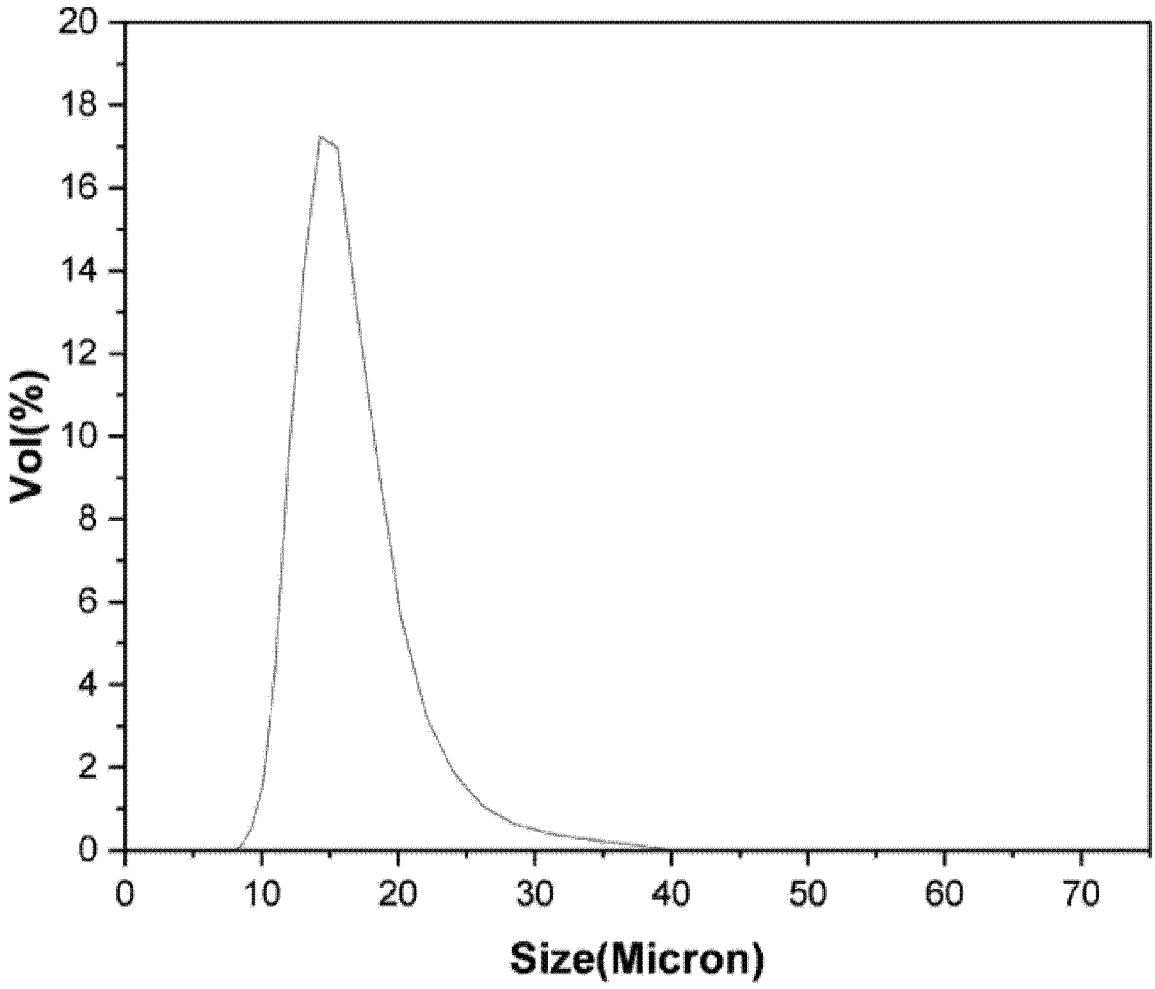
[도43]


실시예11
Vol(%)
Size(Micron)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0
10
20
30
40
50
60
70

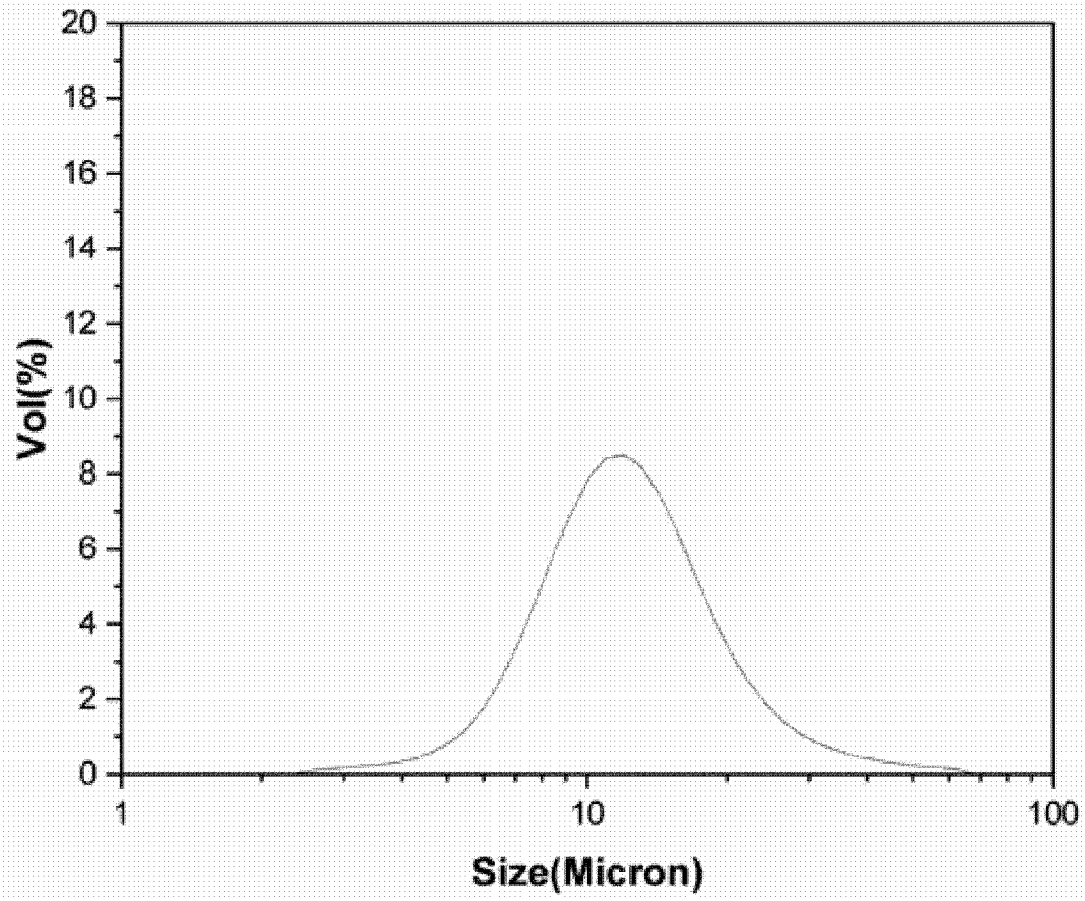
[도44]



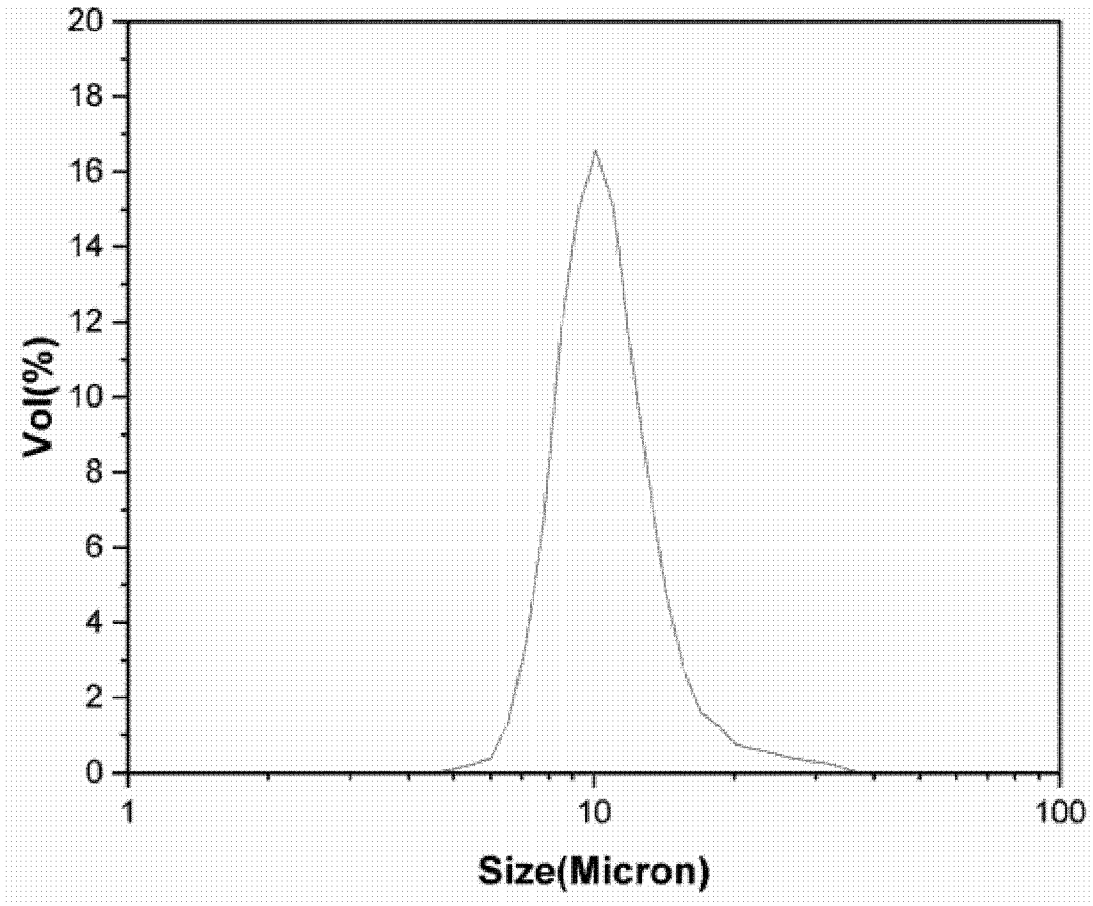
[도45]



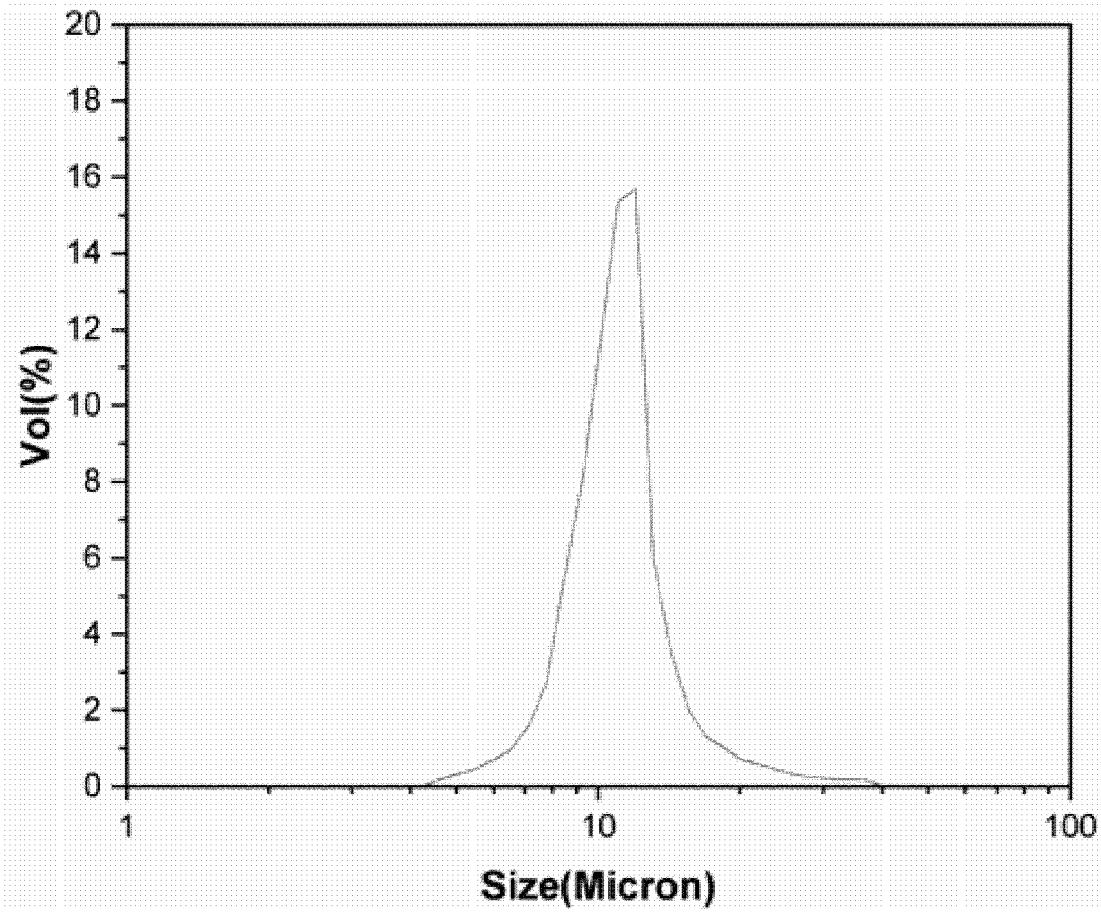
[도46]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

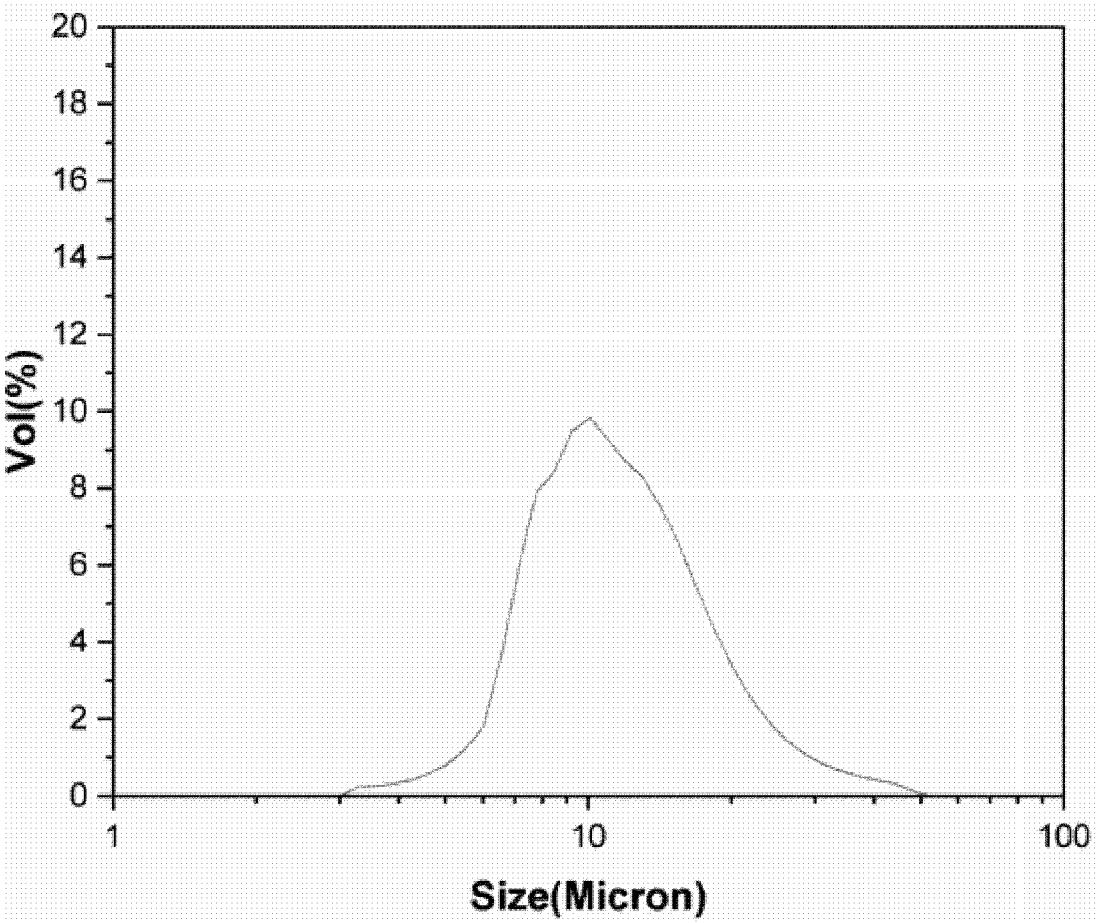
[도47]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

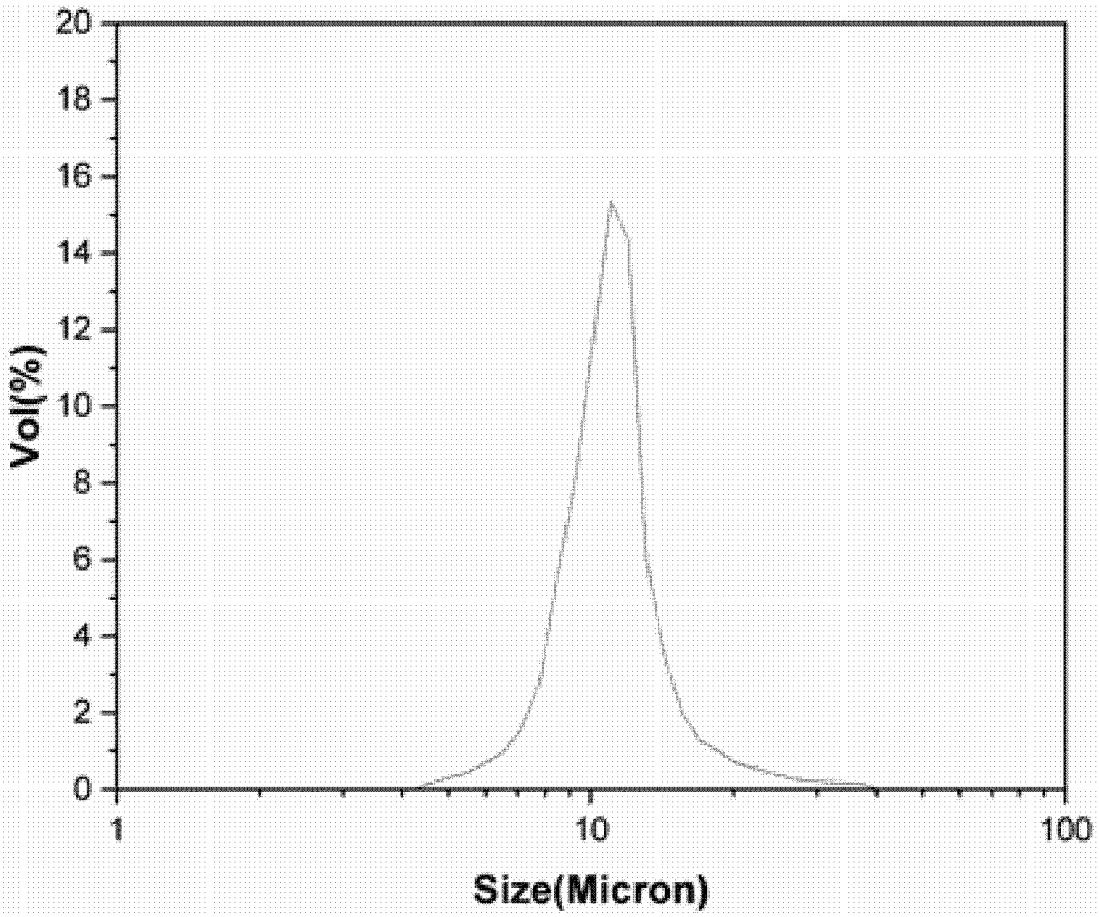
[도48]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

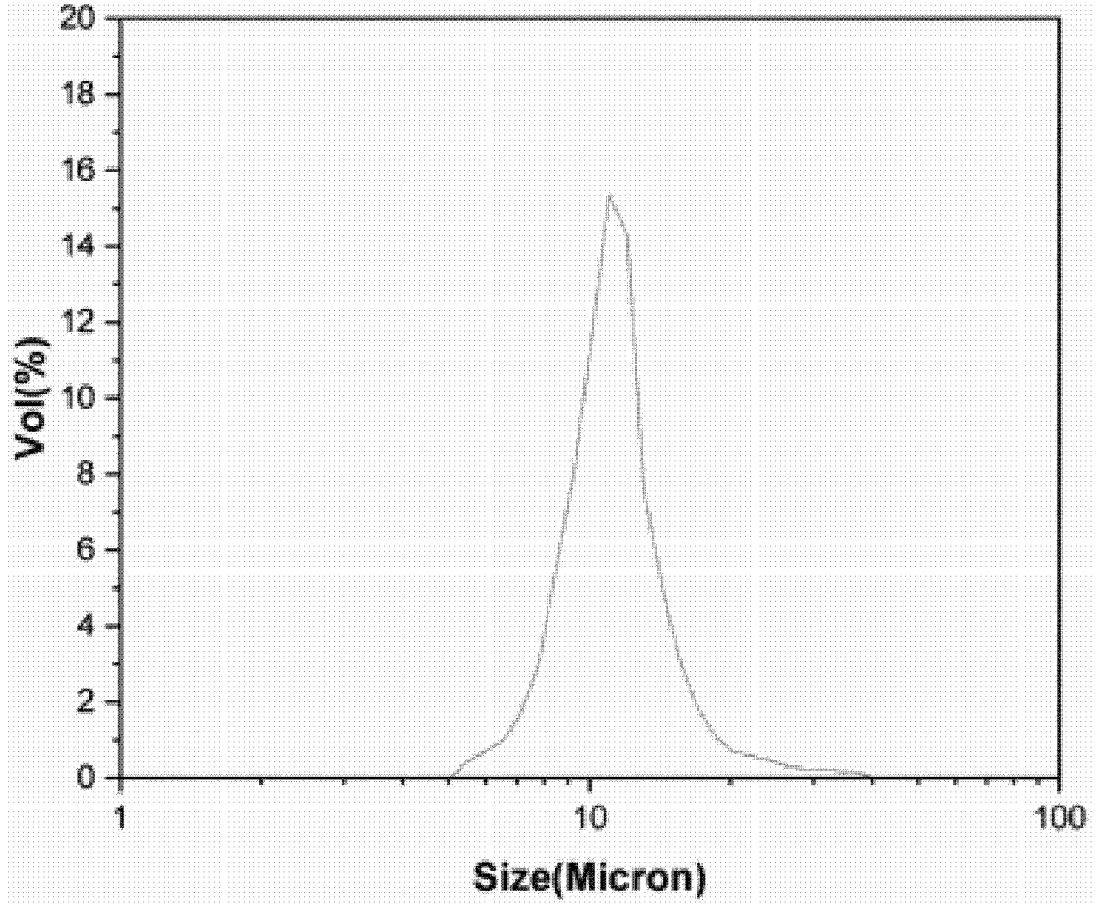
[도49]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

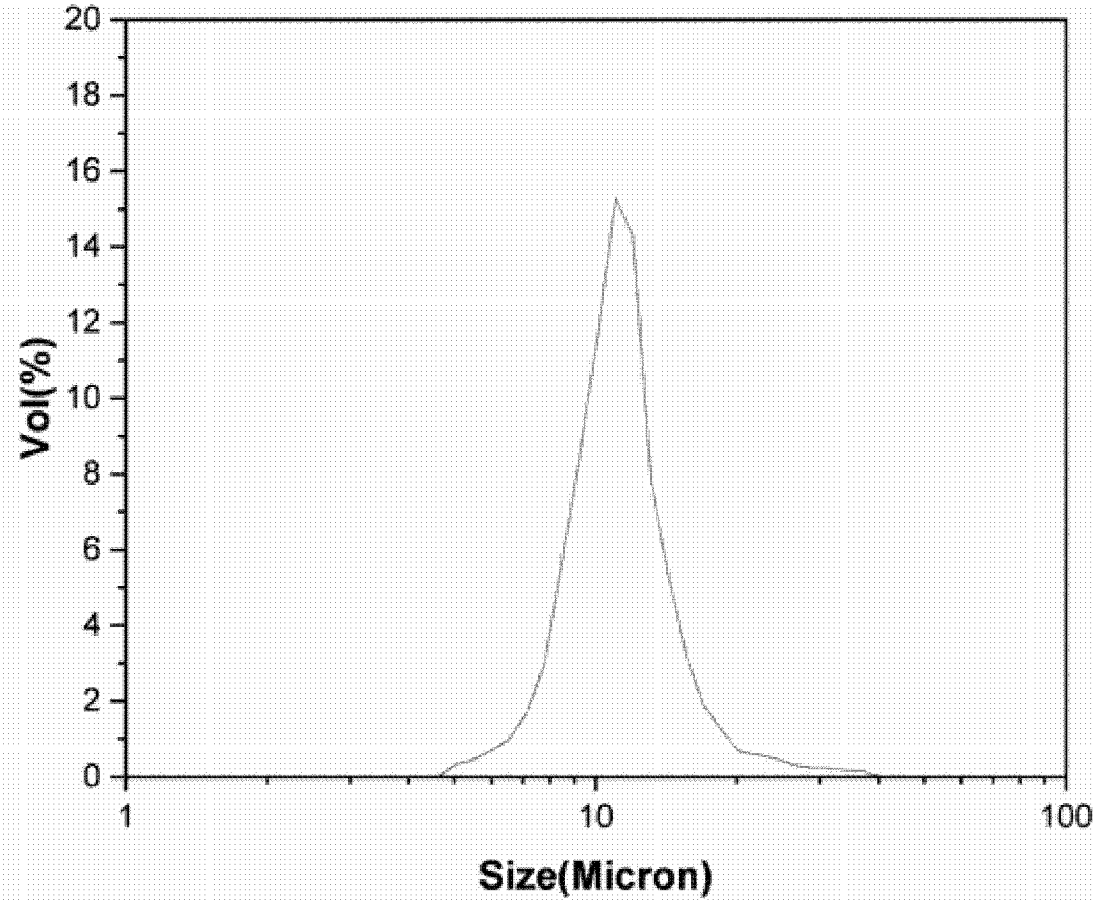
[도50]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

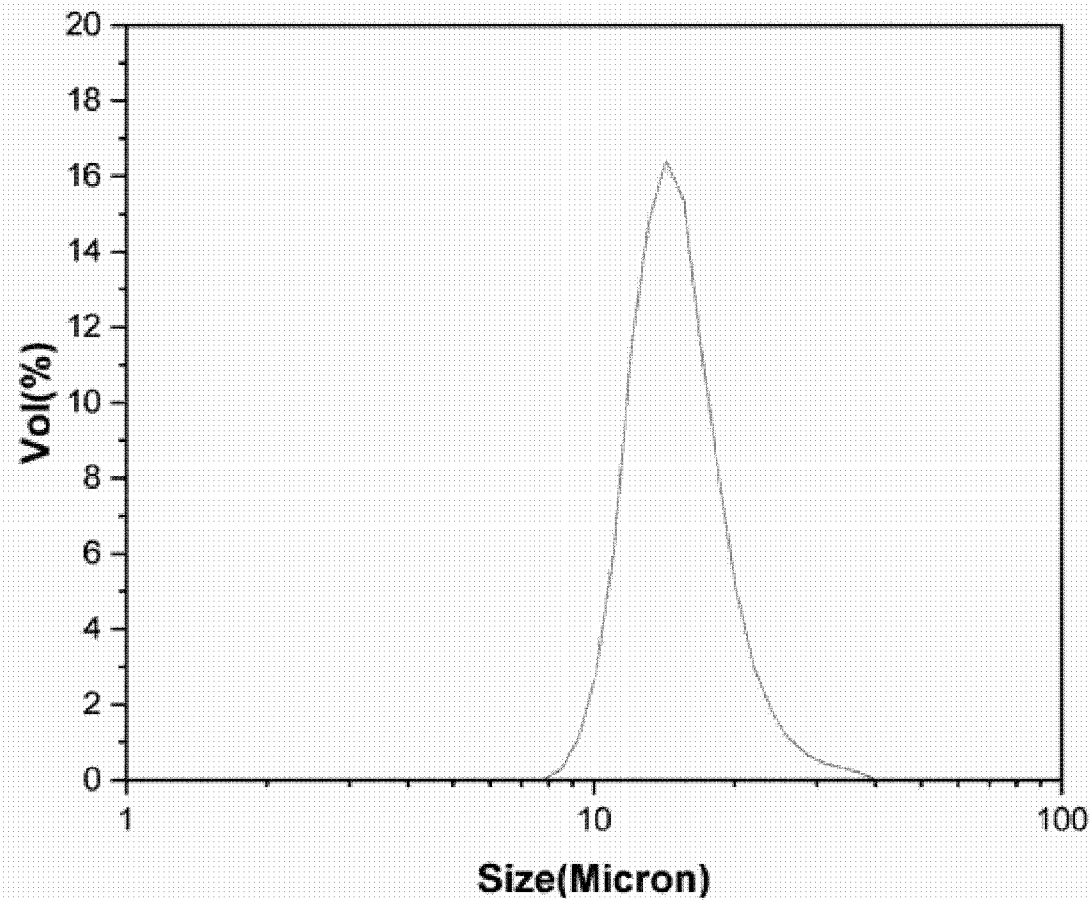
[도51]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

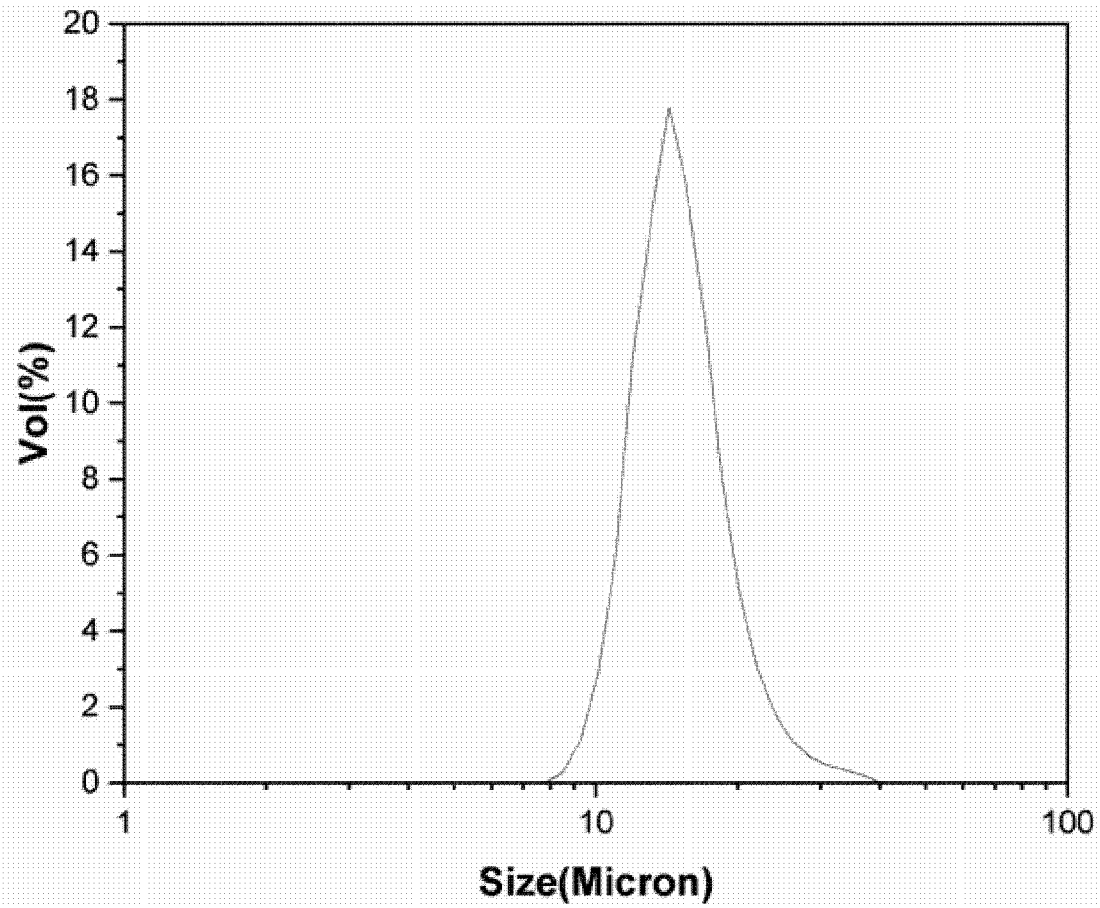
[도52]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

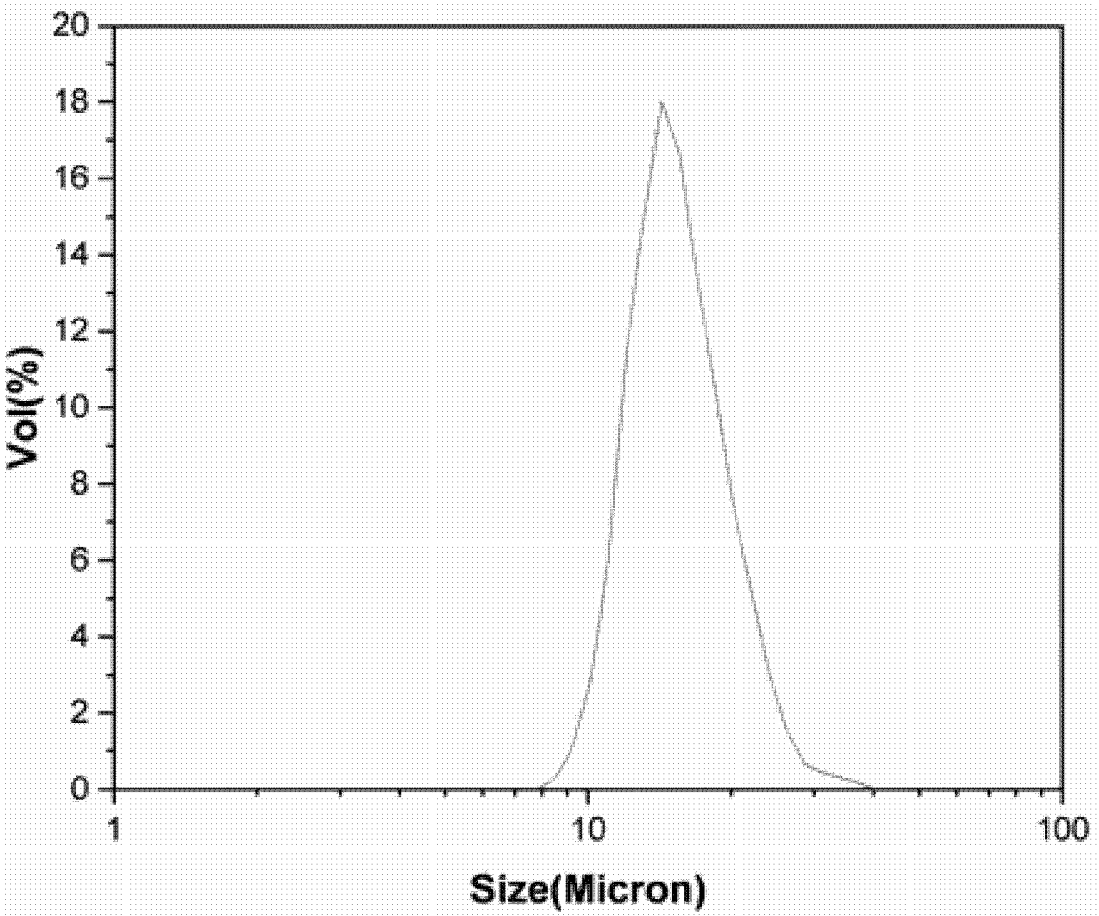
[도53]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

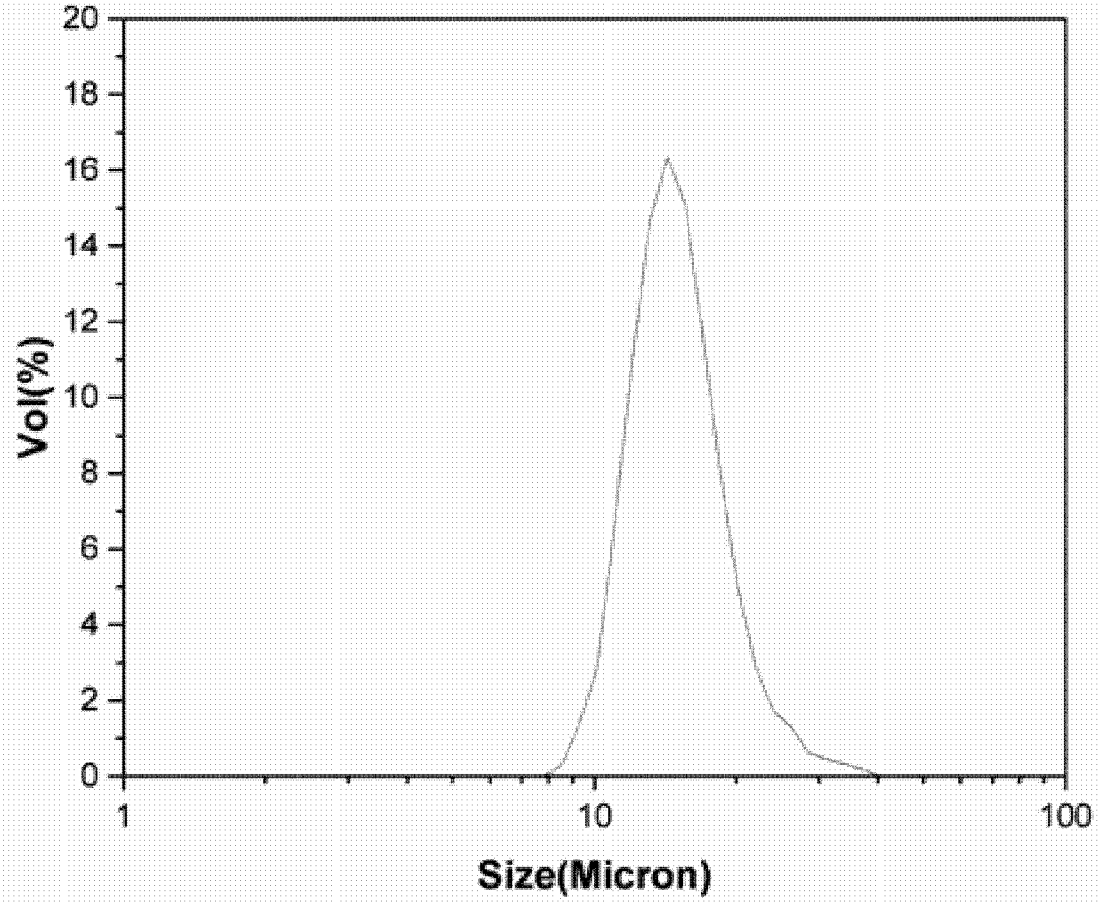
[도54]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

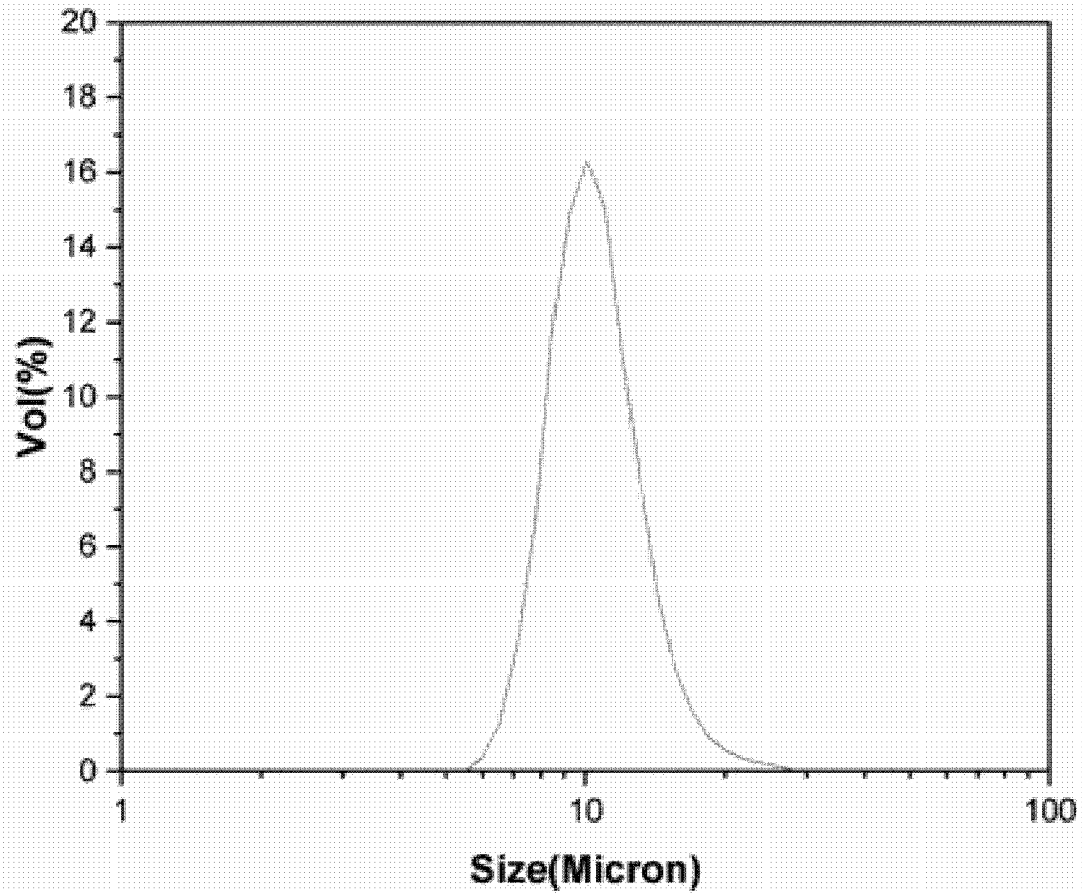
[도55]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

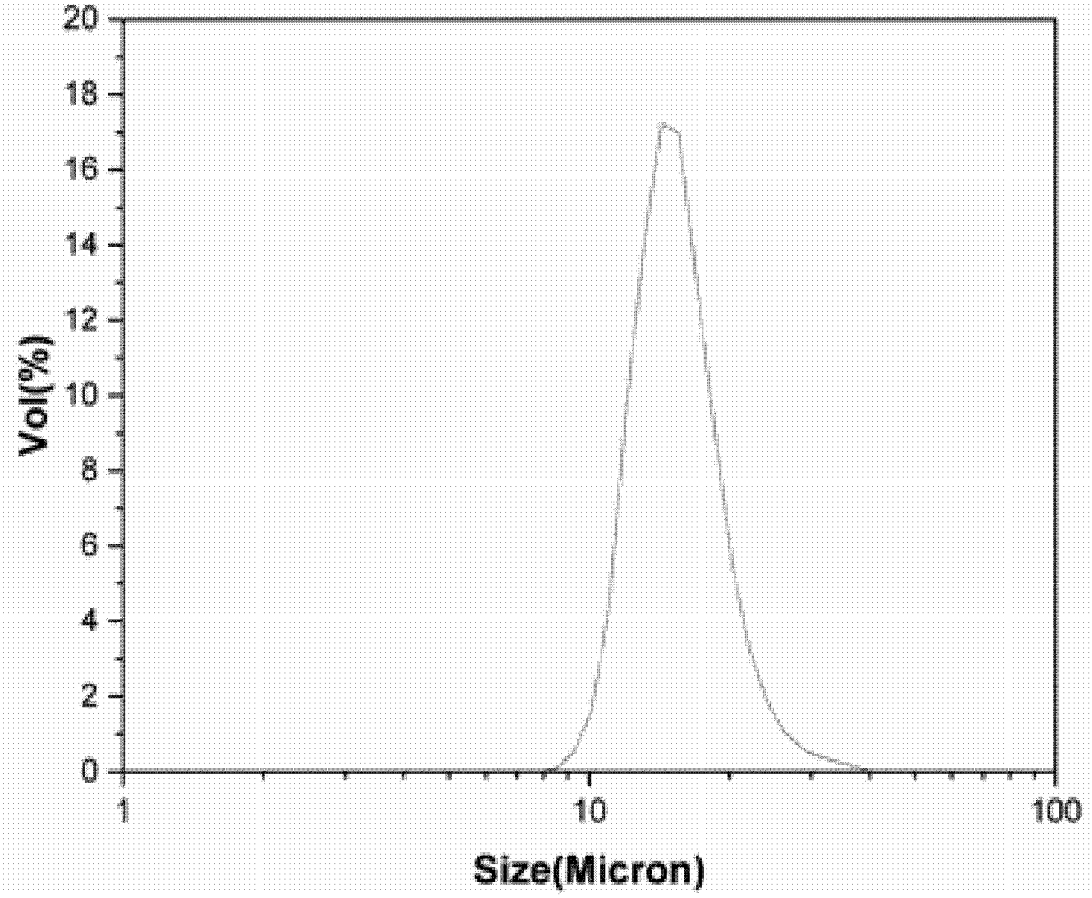
[도56]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

[도57]


Vol(%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
10
100
Size(Micron)

[도58]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/005820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/204(2021.01)

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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 1차 입자(primary particle), 2차 입자(secondary particle), 입경(particle diameter), 코팅(coating), 코발트(cobalt), 붕소(boron), 알루미늄(aluminum), 단결정(single crystal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2023-0026841 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 February 2023 (2023-02-27) See claims 1, 6 and 26-27; paragraphs [0024], [0029], [0035], [0155] and [0200]; and table 1.	1-3,5-13
Y		4
Y	KR 10-2002-0062012 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 July 2002 (2002-07-25) See claims 1, 5 and 11.	4
A	KR 10-2023-0031939 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 07 March 2023 (2023-03-07) See entire document.	1-13
A	KR 10-2021-0018085 A (L & F CO., LTD.) 17 February 2021 (2021-02-17) See entire document.	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 August 2024	**05 August 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/005820

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-062683 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 25 April 2016 (2016-04-25) See entire document.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/005820

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0026841 A	27 February 2023	CN 115939331 A	07 April 2023
		EP 4151602 A1	22 March 2023
		JP 2023-029310 A	03 March 2023
		JP 7460708 B2	02 April 2024
		US 2023-0076517 A1	09 March 2023
KR 10-2002-0062012 A	25 July 2002	CN 1225044 C	26 October 2005
		CN 1366363 A	28 August 2002
		JP 2002-279991 A	27 September 2002
		JP 4060602 B2	12 March 2008
		KR 10-0428616 B1	27 April 2004
		US 2002-0142224 A1	03 October 2002
		US 6797435 B2	28 September 2004
KR 10-2023-0031939 A	07 March 2023	CN 116802834 A	22 September 2023
		EP 4075547 A1	19 October 2022
		EP 4075547 A4	02 August 2023
		JP 2023-513558 A	31 March 2023
		US 2023-0119115 A1	20 April 2023
		WO 2022-088151 A1	05 May 2022
KR 10-2021-0018085 A	17 February 2021	WO 2021-025370 A1	11 February 2021
JP 2016-062683 A	25 April 2016	KR 10-2016-0032664 A	24 March 2016
		US 2016-0079597 A1	17 March 2016

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/005820

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/204(2021.01)

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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 1차 입자(primary particle), 2차 입자(secondary particle), 입경(particle diameter), 코팅(coating), 코발트(cobalt), 붕소(boron), 알루미늄(aluminum), 단결정(single crystal)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2023-0026841 A (삼성에스디아이 주식회사) 2023.02.27 청구항 1, 6, 26-27; 단락 [0024], [0029], [0035], [0155], [0200]; 표 1	1-3,5-13
Y		4
Y	KR 10-2002-0062012 A (삼성에스디아이 주식회사) 2002.07.25 청구항 1, 5, 11	4
A	KR 10-2023-0031939 A (컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드) 2023.03.07 전체 문헌	1-13
A	KR 10-2021-0018085 A (주식회사 엘 엔 에프) 2021.02.17 전체 문헌	1-13
A	JP 2016-062683 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2016.04.25 전체 문헌	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년08월05일(05.08.2024)	**2024년08월05일(05.08.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/005820

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0026841 A	2023/02/27	CN 115939331 A	2023/04/07
		EP 4151602 A1	2023/03/22
		JP 2023-029310 A	2023/03/03
		JP 7460708 B2	2024/04/02
		US 2023-0076517 A1	2023/03/09
KR 10-2002-0062012 A	2002/07/25	CN 1225044 C	2005/10/26
		CN 1366363 A	2002/08/28
		JP 2002-279991 A	2002/09/27
		JP 4060602 B2	2008/03/12
		KR 10-0428616 B1	2004/04/27
		US 2002-0142224 A1	2002/10/03
		US 6797435 B2	2004/09/28
KR 10-2023-0031939 A	2023/03/07	CN 116802834 A	2023/09/22
		EP 4075547 A1	2022/10/19
		EP 4075547 A4	2023/08/02
		JP 2023-513558 A	2023/03/31
		US 2023-0119115 A1	2023/04/20
		WO 2022-088151 A1	2022/05/05
KR 10-2021-0018085 A	2021/02/17	WO 2021-025370 A1	2021/02/11
JP 2016-062683 A	2016/04/25	KR 10-2016-0032664 A	2016/03/24
		US 2016-0079597 A1	2016/03/17