

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 11월 23일 (23.11.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/224450 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/006946

(22) 국제출원일:

2023년 5월 22일 (22.05.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0062249 2022년 5월 20일 (20.05.2022) KR

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

(72) 발명자: 이응주 (LEE, Eung Ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 백현희 (BAEK, Hyeon Hui); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정종석 (JEONG, Jong Seok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김종필 (KIM, Jong Pil); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정원식 (JUNG,

Won Sig); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이태영 (RHEE, Tae Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최환영 (CHOI, Hwan Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

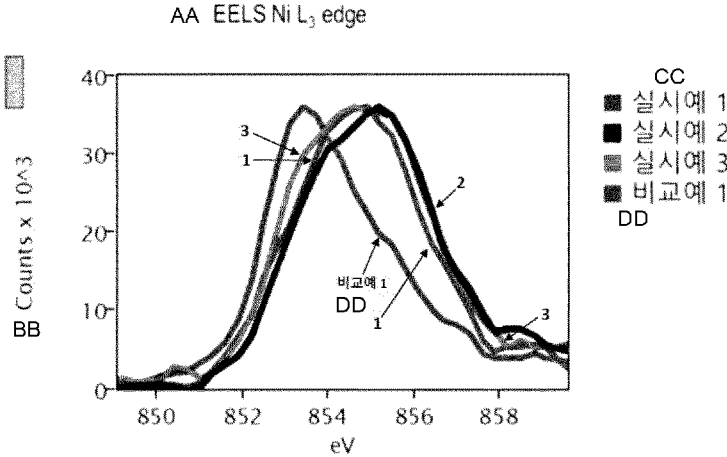
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(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, 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,

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 및 이의 제조방법



AA ... EELS Ni L3 edge
BB ... Counts x 10³
CC ... Example
DD ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material and a preparation method therefor, the cathode active material comprising a lithium transition metal oxide in the form of a single particle having a surface portion and a core, wherein a cobalt coating formed on the outer surface of the surface portion is included, and the surface portion has a layered (R-3m) structure and contains nickel having an average oxidation number of +2.36 to +3.00.

(57) 요약서: 본 발명은 표면부 및 코어를 갖는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 표면부의 외각에 형성되어 있는 코발트 코팅을 포함하고, 상기 표면부는 층상형(R-3m) 구조를 가지고, +2.36 내지 +3.00의 평균 산화수를 갖는 니켈을 포함하는 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2023/224450 A1

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 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2022년 05월 20일에 출원된 한국특허출원 제10-2022-0062249호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 전기 자동차 등의 기술 발전에 따라 고용량 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있으며, 이에 따라 용량 특성이 우수한 하이 니켈(High Ni) 양극 활물질을 이용한 양극에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 하이 니켈 양극 활물질은 이를 제조하기 위하여 공침법(Co-precipitation)이 사용되므로 제조된 하이 니켈 양극 활물질은 1차입자가 묻쳐진 2차입자의 형태를 갖게 된다. 그러나, 2차입자의 형태를 갖는 활물질은 장기간의 충방전과정에서 2차입자에 미세 균열이 발생하여 부반응을 유발하게 되며, 또한 2차입자는 에너지 밀도 향상을 위해 전극 밀도를 증가시킬 경우 2차입자의 구조 붕괴를 유발하여 활물질과 전해액 감소에 인한 에너지 밀도 저하 및 수명 특성 저하가 발생한다는 단점을 가진다.
- [5] 이와 같은 2차 입자 형태의 하이 니켈 양극 활물질이 지니는 문제를 해결하기 위하여 최근에는 단입자형 니켈계 양극 활물질의 개발이 이루어지고 있다. 단입자형 니켈계 양극 활물질은 높은 에너지 밀도를 위해 전극 밀도를 증기시킬 경우에도 입자의 붕괴가 일어나지 않는 장점을 가진다. 그러나, 단입자형 니켈계 양극 활물질은 이를 제조하기 위해서 상대적으로 높은 소성 온도가 요구되므로, R-3m의 층상 구조가 제대로 유지되지 못하고 리튬이 결정 구조 밖으로 빠져나오면서 NiO와 같은 Fm-3m 락-솔트(rock-salt) 구조로 상변화가 일어나며 양극 활물질의 결정성이 떨어지면서, 제조된 단입자의 표면부에 NiO의 비율이 증가하게 되며, NiO의 증가에 따라 저항이 증가하고, 에너지 밀도 및 출력 저하가 발생하는 문제가 있다. 또한, 소성 온도가 낮아질 경우에는 과소성된 2차 입자 형태로 존재하여 수명 및 가스 발생 개선 효과가 단입자로부터 기대하던 수준에 미치지 못한다는 문제점을 가진다.
- [6] 따라서, 높은 전극 밀도를 가지면서, 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타내는 양극활물질에 대한 개발이 여전히 요구되고 있다.
- [7] [선행기술문헌]
- [8] [특허문헌]
- [9] (특허문헌 1) KR 2019-0094529 A1

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 높은 전극 밀도를 가지면서, 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타내는 양극활물질을 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 높은 전극 밀도를 가지면서, 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타내는 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질을 제공한다.

[13] (1) 본 발명은 표면부 및 코어로 구분되는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 표면부 상에 형성된 코발트를 포함하는 코팅부를 포함하고, 상기 표면부는 층상형(R-3m) 구조를 가지고, 상기 표면부가 포함하는 니켈은 +2.36 내지 +3.00의 평균 산화수를 갖는 양극 활물질을 제공한다.

[14] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 표면부는 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각으로부터 중심 방향으로 깊이 1 nm 내지 50 nm까지의 영역인 양극 활물질을 제공한다.

[15] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 표면부 및 코팅부 전체를 기준으로 상기 코발트 및 니켈은 Co/Ni 값(mol/mol)이 0.10 내지 0.80을 만족하는 양극 활물질을 제공한다.

[16] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 상기 표면부의 외각 총면적을 기준으로 10% 내지 100%에 형성되어 있는 양극 활물질을 제공한다.

[17] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 아일랜드 형태로 위치하는 양극 활물질을 제공한다.

[18] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅부는 LiCoO_2 의 조성을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[19] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 50개 이하의 결정립을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[20] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 표면부는 NiO 층으로부터 변환된 니켈코발트망간 산화물 층상 구조를 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[21] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물인 양극 활물질을 제공한다.

[22] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물인 양극 활물질을 제공한다.

[23] [화학식 1]

[24] $\text{Li}_4\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z^1\text{M}_{1-x-y-z}^2\text{O}_2$

- [25] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Mn 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^2 는 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, S, Sr, Ta, La 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0.6 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.
- [26] (11) 본 발명은 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물인 양극 활물질을 제공한다.
- [27] [화학식 2]
- [28] $Li_aNi_bCo_cMn_dM^1_eO_2$
- [29] 상기 화학식 2에서, M^1 은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, Sn, Y, Zn, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.8 \leq b < 1$, $0 < c < 0.2$, $0 < d < 0.2$, $0 \leq e < 0.1$, $b+c+d+e=1$ 이다.
- [30] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [31] (12) 본 발명은 1) 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자 및 코발트 소스를 혼합하는 단계; 및 2) 상기 단계 1)의 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [32] (14) 본 발명은 상기 (12)에 있어서, 상기 단계 1)에서 추가 금속 소스를 더 혼합하는 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [33] (15) 본 발명은 상기 (12) 또는 (13)에 있어서, 상기 단계 2)의 열처리는 500 내지 800°C에서 이루어지는 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [34] 본 발명의 양극 활물질은 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 코발트를 포함하는 코팅부를 포함하면서 NiO층이 감소된 표면 부를 가지므로, 높은 전극 밀도를 가지면서, 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 대한 EELS 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [37] 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.

- [38] 본 발명에서 용어 '1차 입자'는 주사전자현미경(SEM)을 통해 양극 활물질의 단면을 관찰하였을 때 1개의 덩어리로 구별되는 최소 입자 단위를 의미하는 것으로, 복수개의 결정립으로 이루어질 수 있다.
- [39] 본 발명에서 용어 '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자가 응집되어 형성되는 2차 구조체를 의미한다. 상기 2차 입자의 평균입경은 입도 분석기를 이용하여 측정될 수 있다.
- [40] 본 발명에서 용어 '단입자 형태'는 용어 '단입자형'으로 대체되어 사용될 수 있으며, 종래의 방법으로 제조된 수백개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자 형태와 대비되는 형태를 의미한다. 또한, 본 발명에서 용어 '단입자형 양극 활물질' 또는 '단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물'은 종래의 방법으로 제조된 수백개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자 형태의 양극 활물질과 대비되는 개념으로 1개 내지 50개 이하의 입자, 1개 내지 40개 이하의 입자, 1개 내지 30개 이하의 입자, 1개 내지 20개 이하의 입자, 1개 내지 15개 이하의 입자, 1개 내지 10개 이하의 입자, 또는 1개 내지 5개 이하의 입자로 이루어진 양극 활물질 또는 리튬 전이금속 활물질을 의미한다.
- [41] 본 발명에서 용어 '단결정'은 용어 '단결정성'으로 대체되어 사용될 수 있으며, 50개 이하, 구체적으로 1개 내지 30개의 결정립을 포함하는 양극 활물질 또는 리튬 전이금속 산화물을 의미한다. 통상적으로 단결정 입자는 전체 시료가 단 하나의 결정립(grain) 또는 그레인 영역으로 이루어진 입자를 나타낸다. 본 발명에서 단입자형 양극 활물질 또는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 소수의 결정립을 포함함에 따라 하나의 단결정 입자와 유사한 특성을 나타내는 것일 수 있다.
- [42] 상기 '단입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질을 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, 상기 '결정립(grain)' 또는 '그레인 영역'은 시료 내 원자들이 한 방향으로 연속적, 주기적으로 배열된 영역을 의미한다. 상기 결정립은 전자 후방 산란 회절(ESBD) 분석기를 이용하여 분석할 수 있다.
- [43] 본 발명에서 용어 '평균입경(D_{50})'은 입경에 따른 체적 누적 분포의 50% 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 평균입경은 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 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.
- [44] 본 발명의 양극 활물질은 표면부 및 코어로 구분되는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 표면부 상에 형성된 코발트를 포함하는 코팅부를 포함하는 것으로, 상기 표면부는 층상형(R-3m) 구조를 가지고, 상기 표면부가 포함하는 니켈은 +2.36 내지 +3.00의 평균 산화수를 갖는 것이다.
- [45] 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면부는 층상형(R-3m) 구조를 갖는 것으로, 상기 코발트를 포함하는 코팅부가 표면부 상에 형성되기 전에는 높은

NiO 함량을 가지고 있으며, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 제조시 요구되는 높은 소성 온도에 의해 상기 NiO의 형성이 유도된다. 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면부에 포함된 NiO는 저항의 증가, 에너지 밀도 및 출력 저하 등의 원인이 될 수 있다.

- [46] 본 발명의 양극 활물질은 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물과 코발트 소스(원료 물질)을 혼합한 후 열처리하는 과정을 통해 형성된 코발트를 포함하는 코팅부를 포함하는 것으로, 상기 코팅부는 상기 열처리 과정에서 상기 코발트가 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면에서 중심방향으로 확산되면서 형성된 층일 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 상기 코팅부를 형성하는 과정에서 표면부의 NiO 층이 니켈코발트망간(NCM) 산화물 층상 구조로 변환됨으로써, 저항 증가, 에너지 밀도 저하 및 출력 저하 등의 원인이 감소 및 제거되어 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [47] 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 표면부 및 코어로 구분된다. 상기 표면부는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 외각을 나타내는 것으로, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각으로부터 중심 방향으로 일정한 두께를 갖는 영역을 의미하며, 구체적으로 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각으로부터 중심 방향으로 깊이 1 nm 내지 50 nm, 구체적으로 5 내지 30 nm까지의 영역을 의미한다.
- [48] 또한, 상기 코어는 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물에서 상기 표면부를 제외한 내부를 의미한다.
- [49] 상기 표면부에 포함된 니켈의 평균 산화수는 구체적으로 +2.36 내지 +2.95, +2.36 내지 +2.91, +2.37 내지 +2.95, 더욱 구체적으로 +2.37 내지 +2.91일 수 있다. 상기 표면부에 포함된 니켈의 평균 산화수는 코팅부를 형성하는 코발트의 코팅량에 따라 변화될 수 있으며, 상기 범위를 만족할 때 표면에 적정량의 코팅부가 형성되어 리튬 전이금속 산화물의 NiO 퇴화층이 니켈코발트망간(NCM) 산화물 층상 구조로 충분히 변환됨으로써 NiO 퇴화층의 층상 구조 붕괴 등으로 인한 양이온 혼합(cation mixing)과 구조적 불안정성 문제가 일어나지 않도록 할 수 있다. 이에 따라, 상기 표면부는 NiO 층으로부터 변환된 니켈코발트망간 산화물 층상 구조를 포함할 수 있다.
- [50] 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각으로부터 중심 방향으로 깊이 10 nm까지의 니켈(Ni)의 평균 산화수는 +2.50 내지 +3.00일 수 있고, 구체적으로 +2.50 내지 +2.95, +2.50 내지 +2.90, +2.50 내지 +2.88, +2.52 내지 +2.95, +2.52 내지 +2.90, +2.52 내지 +2.88일 수 있으며, 더욱 구체적으로 +2.54 내지 +2.86일 수 있다. 상기 니켈의 평균 산화수가 상기 10 nm까지의 평균 산화수 범위를 만족할 경우, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 NiO 퇴화층에 대한 적절한 감소 효과가 얻어질 수 있다.
- [51] 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각, 즉 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각 표면에 형성되어 있을 수 있고, 상기 표면부의 외각의 일부 또는 전

부에 형성되어 있을 수 있으며, 상기 표면부의 외각 총면적을 기준으로 10% 내지 100%(면적%)에 형성되어 있을 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각 일부에 형성되어 있을 수 있고, 상기 표면부의 외각 총면적을 기준으로 30% 내지 90%에 형성되어 있을 수 있다.

- [52] 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 아일랜드 형태로 형성되어 있을 수 있다. 상기 아일랜드 형태는 상기 표면부의 외각에 불연속적으로 형성되어 있는 형태를 의미하며, 즉 상기 코팅부는 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 외각 표면에 부분적으로 분산되어 분포되어 있을 수 있다.
- [53] 상기 코팅부는 LiCoO_2 의 조성을 포함할 수 있고, 구체적으로 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 아일랜드 형태의 LiCoO_2 로서 포함될 수 있다.
- [54] 상기 표면부 및 코팅부 전체를 기준으로 상기 코발트 및 니켈은 Co/Ni 값(mol/mol)이 0.10 내지 0.80, 구체적으로 0.15 내지 0.80, 0.20 내지 0.80, 0.10 내지 0.75, 0.15 내지 0.75, 더욱 구체적으로 0.20 내지 0.75를 만족할 수 있다. 상기 Co/Ni 값이 상기 범위에 비해 과소할 경우 코발트가 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자 내부로 과도하게 확산(diffusion)되어 표면층의 코발트 농도가 낮아져 코발트를 포함하는 코팅부 형성의 효과가 발휘되기 어렵고, 코발트가 입자 내부로 과도하게 확산되는 과정에서 상기 입자 표면에 NiO 퇴화층이 다시 형성될 수 있다. 또한, Co/Ni 값이 상기 범위에 비해 과대한 경우는 코팅된 코발트가 Co_3O_4 또는 리튬코발트 산화물($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$) 형태의 별도 산화물로 입자 표면에 존재할 수 있으며, 이 경우 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 NiO 퇴화층이 니켈코발트망간(NCM) 산화물 층상 구조로 충분히 변환되지 못하고, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 형성된 불필요한 양의 코팅부가 저항으로 작용하거나 용량 감소의 원인이 될 수 있다.
- [55]
- [56] 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.
- [57] 구체적으로, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.
- [58] [화학식 1]
- [59] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{M}^2_{1-x-y-z}\text{O}_2$
- [60] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Mn 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^2 는 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, S, Sr, Ta, La 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0.9 \leq a \leq 1.3$, $0.6 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.
- [61] 상기 a 는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬의 몰비를 나타내는 것으로, $1.0 \leq a \leq 1.3$, 구체적으로 $1.0 \leq a \leq 1.25$, 더욱 구체적으로 $1.0 \leq a \leq 1.20$ 일 수 있다.

- [62] 상기 x는 전체 전이금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0.6 \leq x < 1.0$, 구체적으로 $0.6 \leq x \leq 0.99$ 또는 $0.70 \leq x \leq 0.99$, 더욱 구체적으로 $0.8 \leq x \leq 0.95$ 일 수 있다. 니켈 함유량이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [63] 상기 y는 전체 전이금속 중 코발트의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq y \leq 0.40$, 구체적으로 $0 \leq y \leq 0.35$, 더욱 구체적으로 $0.01 \leq y \leq 0.30$ 일 수 있다.
- [64] 상기 z는 전체 전이금속 중 원소 M¹의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq z \leq 0.40$, 구체적으로 $0 \leq z \leq 0.35$, 더욱 구체적으로 $0.01 \leq z \leq 0.30$ 일 수 있다.
- [65] 상기 1-x-y-z는 전체 전이금속 중 M²의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq 1-x-y-z \leq 0.4$, 구체적으로 $0 \leq 1-x-y-z \leq 0.35$, 더욱 구체적으로 $0 \leq 1-x-y-z \leq 0.30$ 일 수 있다.
- [66] 또한, 구체적으로 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.
- [67] [화학식 2]
- [68] $\text{Li}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{M}^1_f\text{O}_2$
- [69] 상기 화학식 2에서, M¹은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, Sn, Y, Zn, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.8 \leq c < 1$, $0 < d < 0.2$, $0 < e < 0.2$, $0 \leq f < 0.1$, $c+d+e+f=1$ 이다.
- [70] 또한, 구체적으로 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.
- [71] [화학식 3]
- [72] $\text{Li}_g\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Mn}_j\text{O}_2$
- [73] 상기 화학식 2에서, $0.9 \leq g \leq 1.1$, $0.8 \leq h < 1$, $0 < i < 0.2$, $0 < j < 0.2$, $h+i+j=1$ 이다.
- [74] 상기 양극 활물질은 비표면적 및 양극 합제밀도를 고려하여 1 내지 50 μm 의 평균입경(D₅₀)을 가질 수 있으며, 구체적으로 2 내지 20 μm 의 평균입경(D₅₀)을 갖는 것일 수 있다. 본 발명의 일례에 따른 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 0.1 μm 내지 10 μm 인 입자가 응집되어 형성된 단입자형 양극 활물질일 수 있다. 상기 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 압연율, 전극 공극 등에서 장점을 가질 수 있고, 평균 입경이 상기 범위에 비해 과소하거나 과대할 경우, 전극 용량, 수명 특성, 저항 등에서 성능이 저하될 수 있다.
- [75]
- [76] 본 발명은 또한 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [77] 상기 양극 활물질은 1) 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자 및 코발트 (Co) 소스를 혼합하는 단계; 및 2) 상기 단계 1)의 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [78] 상기 단계 1)에서 상기 코발트 소스는 상기 양극 활물질을 기준으로 0.1 몰% 내지 10 몰%, 구체적으로 0.5 몰% 내지 5 몰%, 더욱 구체적으로 1 몰% 내지 3 몰%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 코발트 소스가 상기 범위에 비해 과소량 사용될 경우, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면부의 외각에 충분한 코팅부를 형성

하지 못할 수 있고, 상기 코발트 소스가 과대량 사용될 경우 필요 이상 코팅부가 형성되거나 미반응 코발트 화합물이 입자 표면에 남아 저항 증가 및 용량 감소 등의 단점을 가져올 수 있다.

- [79] 상기 단계 1)에서는 추가 금속 소스를 더 혼합하는 과정이 이루어질 수 있다. 상기 추가 금속 소스는 상기 코발트 소스와 함께 사용되어 이후의 단계를 거쳐 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면부에 코팅될 수 있다. 상기 추가 금속 소스가 형성하는 코팅은 상기 코발트 소스가 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면부의 외각에 형성하는 코팅부에 혼합되어 함께 코팅되거나 또는 별개의 코팅으로 형성될 수 있다. 상기 추가 금속 소스는 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면부에 코팅되어 금속 산화물, 리튬 금속 산화물, 코발트금속 산화물, 또는 리튬코발트금속 산화물 형태로 형성될 수 있다.
- [80] 상기 단계 1)의 혼합은 건식 혼합일 수 있으며, 예컨대 용매 없이 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물에 파우더형의 코발트 소스 물질을 혼합하는 것일 수 있다. 이와 같은 건식 혼합은 단순 혼합 과정일 수 있으며, 공정의 단순화로 비용 절감 및 품질 안정화의 이점을 발휘할 수 있다.
- [81] 2) 상기 단계 1)의 혼합물을 열처리하는 단계에서는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 표면에서 중심 방향으로 코발트가 확산되면서 코팅부가 형성된다. 상기 코팅부가 형성될 때, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 아일랜드 형태의 코팅부가 불연속적으로 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에서는, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자와 코발트(Co) 소스가 건식 혼합된 후, 열처리가 수행되므로, 상기 코팅부가 아일랜드 형태로 형성될 수 있다.
- [82] 상기 단계 2)의 열처리는 500°C 내지 800°C에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 600°C 내지 800°C, 더욱 구체적으로 650°C 내지 750°C에서 이루어질 수 있다.
- [83] 상기 열처리 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 열처리를 위한 승온 과정에서 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 표면에 존재하던 코발트, 구체적으로 리튬 전이금속 산화물의 표면에 아일랜드 형태로 형성되어 LiCoO_2 상으로 존재하던 코발트가 리튬 전이금속 산화물 내부로 적절한 깊이로 침투하여 퇴화층인 NiO층을 적절히 니켈코발트망간(NCM) 산화물 층상 구조로 변화시킬 수 있으며, 이에 따라 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 표면부가 층상형(R-3m) 구조를 가지면서, 상기 표면부에 최외각 방향으로 니켈의 산화수가 증가하는 산화수 구배층이 포함되도록 하여 충방전 용량, 초기 효율, 초기 저항 등 셀 성능에서 우수한 효과를 발휘하도록 할 수 있다. 상기 단계 2)의 열처리 온도가 낮을 경우, 코팅부의 두께가 두꺼워지고 코팅부가 지나치게 많이 형성되어 전술한 바와 같은 코팅부 형성에 따른 이점이 발휘되기 어렵고, 상기 단계 2)의 열처리 온도가 높을 경우, 코발트가 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 내부로 깊이 도핑되어 상기 표면부에 코팅부가 적절히 형성되지 못할 수 있다.

- [84] 상기 단계 2)의 열처리는 2시간 내지 12시간, 구체적으로 2시간 내지 9시간, 더욱 구체적으로 2시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리가 상기 시간 범위 내로 수행될 경우 우수한 생산성을 나타낼 수 있고, 이와 함께 균일한 소성이 이루어지도록 할 수 있다.
- [85] 상기 코발트 소스는 코발트를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 질산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 예컨대 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등을 들 수 있고, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 사용될 수 있다.
- [86] 상기 추가 금속 소스는, 예컨대 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si, Cr, Hf, Ta, La, Ba, Ce, Sn, Y 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 질산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 구체적으로, ZnO , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlSO_4 , AlCl_3 , Al-이소프로폭사이드 (Al-isopropoxide), AlNO_3 , TiO_2 , WO_3 , AlF , H_2BO_3 , HBO_2 , H_3BO_3 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$, $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_3\text{B}$, $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)\text{B}$, Li_3WO_4 , $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [87] 상기 추가 금속 소스는 상기 추가 금속이 양극 활물질 내 전체 금속 물수를 기준으로 100 ppm 내지 50,000 ppm, 구체적으로 200 ppm 내지 10,000 ppm이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 추가 금속이 상기 범위로 포함될 경우, 전해액과의 부반응이 효과적으로 억제되는 효과가 기대될 수 있고, 전기 화학적 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [88] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자는 전이금속산화물 전구체와 리튬원료물질을 혼합하여 1차 소성하고, 1차 소성에 의해 제조된 가소성품을 해쇄 후 2차 소성하여 제조된 것일 수 있다.
- [89] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [90] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체, 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [91] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 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.

- [92] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [93] 이때, 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, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 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 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [94] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [95] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 용매중에 혼합 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [96] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [97] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

- [98] 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [99] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [100] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.
- [101] 상기 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [102] 상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [103] 상기 음극활물질로는 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; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [104] 또한, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

- [105] 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매중에 분산시켜 제조한 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [106] 한편, 상기 리튬이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [107] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [108] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [109] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고

유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[110] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

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

[112] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

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

[114] 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.

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

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

[117]

[118] 실시예

- [119] 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.
- [120] **제조예 1**
- [121] 양극 활물질 전구체[조성: $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$, 평균입경(D_{50}) $3.5\ \mu\text{m}$]와 리튬 원료 물질로 LiOH 를 1:1.05의 물비로 혼합하고, 산소 분위기 하 850°C 의 온도에서 9시간 동안 1차 소성하여 가소성품을 제조한 후,
- [122] 상기 가소성품을 해쇄 후 산소 분위기 하 750°C 의 온도에서 9시간 동안 2차 소성하여 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.
- [123] **실시예 1**
- [124] 제조예 1에서 제조된 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 및 파우더 형태의 코발트 소스 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (화유 코발트사)를 각각 98 몰% 및 2 몰%의 비율로 혼합하였다.
- [125] 혼합물을 700°C 의 온도로 5시간 동안 열처리하여 케이크(cake) 상태의 양극 활물질을 얻어 이를 분쇄하여 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [126] **실시예 2**
- [127] 상기 실시예 1에서 혼합물을 740°C 의 온도로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [128] **실시예 3**
- [129] 상기 실시예 1에서 혼합물을 660°C 의 온도로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [130] **비교예 1**
- [131] 상기 제조예 1에서 제조된 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 단입자형 양극 활물질로 사용하였다.
- [132] **비교예 2**
- [133] 상기 실시예 1에서 혼합물을 400°C 의 온도로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [134] **비교예 3**
- [135] 상기 실시예 1에서 혼합물을 900°C 의 온도로 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [136] **비교예 4**
- [137] 제조예 1에서 제조된 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 및 파우더 형태의 코발트 소스 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (화유 코발트사)를 99.98 몰% 및 0.02 몰%의 비율로 혼합하였다.
- [138] 혼합물을 750°C 의 온도로 5시간 동안 열처리하여 케이크(cake) 상태의 양극 활물질을 얻어 이를 분쇄하여 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.
- [139] **비교예 5**

[140] 제조예 1에서 제조된 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 및 파우더 형태의 코발트 소스 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (화유 코발트사)를 99.98 몰% 및 0.02 몰%의 비율로 혼합하였다.

[141] 혼합물을 700°C의 온도로 5시간 동안 열처리하여 케이크(cake) 상태의 양극 활물질을 얻어 이를 분쇄하여 파우더 형태의 단입자형 양극 활물질을 제조하였다.

[142]

[143] **실험예 1**

[144] 1) EELS 측정

[145] 양극 활물질 파우더를 FEI社의 Helios G4 UX FIB 장비를 이용하여 100 내지 200 nm 두께의 박막 시료로 만든 뒤, FEI社의 Titan G2 80-200 ChemiSTEM 장비와 Gatan Continuum S EELS system을 사용하여 시료의 Ni L3 Energy loss 스펙트럼을 측정하였으며, Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 레퍼런스 스펙트럼을 활용한 비선형 리스트-스퀘어(nonlinear least-square) 피팅을 통하여 양극 활물질 최외곽으로부터 중심 방향으로 10 nm 깊이의 표면부의 Ni 평균 산화수를 측정하였다. Ni^{2+} 레퍼런스 스펙트럼의 경우 에너지 로스(energy loss)가 낮은 쪽으로 Ni L3 피크가 형성되고, Ni^{3+} 레퍼런스 스펙트럼의 경우 에너지 로스가 높은 쪽으로 Ni L3 피크가 형성된다. 그 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

[146] 2) 표면부의 Co/Ni 측정

[147] Thermo fisher社 K-alpha XPS 장비를 이용하여 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) 분석을 통하여 10 nm 깊이까지의 양극 활물질 파우더 표면의 Co/Ni 함량의 비율을 측정한 다음, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[148] [표 1]

	Ni 산화수 (~10 nm)	표면부의 Co/Ni 측정 (~10 nm)
실시예 1	2.60	0.33
실시예 2	2.91	0.20
실시예 3	2.42	0.75
비교예 1	2.21	0.06
비교예 2	2.30	0.83
비교예 3	2.35	0.09
비교예 4	2.25	0.11
비교예 5	2.27	0.12

[149] 표 1을 참조하면, EELS 측정결과 실시예 1 내지 3의 경우 Ni의 산화수가 +2.4 내지 3.0의 범위를 만족하였으나, 비교예 1 내지 5은 +2의 산화 상태를 갖는 NiO 형태의 퇴화층의 Ni으로 인한 영향으로 Ni의 산화수가 +2.4 미만임을 확인할 수 있

었다. 또한, Co/Ni 측정 결과 실시예 1 내지 3의 경우 0.1 내지 0.8 수준의 Co/Ni 비율을 나타내며, 비교예 1 내지 3의 경우 0.1 미만 또는 0.8 초과 Co/Ni 비율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

- [150] 한편, 비교예 4 및 5는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 및 파우더 형태의 코발트 소스의 열처리는 각각 실시예 2 및 1과 같거나 유사한 수준의 온도에서 수행되었지만, 리튬 전이금속 산화물에 비해 파우더 형태의 코발트 소스가 소량 사용된 것으로, Co/Ni 값은 0.1 내지 0.8의 범위를 만족하였지만, Ni의 산화수는 +2.4 미만이었다. 이로서 Ni의 산화수가 +2.4 내지 3.0의 범위를 만족하기 위해서는 적정량의 코발트 코팅부가 형성되어야 함을 확인할 수 있었다. 또한, 도 1을 통하여, 실시예 1 내지 3은 에너지 로스가 높은 쪽으로 Ni L3 피크가 형성되어 Ni^{3+} 에 가까운 상태이고, 비교예 1은 에너지 로스가 낮은 쪽으로 Ni L3 피크가 형성되어 Ni^{2+} 에 가까운 상태임을 확인할 수 있었다.

[151]

[152] 실험예 2

[153] 양극의 제조

- [154] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질질을 이용하여, 도전재로 카본블랙(Denka 社, DenkaBlack) 및 바인더로 PVdF(Kureha 社, KF1300)를 95:3:2의 중량비(양극 활물질:도전재:바인더)로 용매(대정화금社, N-메틸피롤리돈(NMP))에 첨가하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조하였다.

- [155] 상기 제조된 양극 활물질층 형성용 조성물을 두께 20 μm 인 알루미늄 호일 집전체의 일면에 코팅하고, 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 동안 건조하여 양극 활물질층을 형성하였다. 이어서 상기 양극 활물질층에 대하여 롤 프레싱(Roll Pressing) 방식으로 압연하였고, 압연 후 양극 활물질층의 공극률이 20%인 양극을 제조하였다.

- [156] 실시예 1에서 제조된 양극 활물질질을 대신하여 각각 실시예 2 및 3과 비교예 1 내지 3의 양극 활물질질을 이용하여 상기 방법과 마찬가지로 양극을 제조하였다.

- [157] 상기 양극과 함께 리튬 금속을 음극으로 사용하여 코인 형태의 하프셀(coin half-cell)을 제조하였다.

[158] 전기화학적 특성 평가

- [159] 상기에서 제조된 하프셀을 이용하여 하기와 같이 전기화학적 특성을 평가하였다.

- [160] 제조된 코인 하프 셀들을 각각 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.2 C의 정전류(CC) 4.25 V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25 V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.05 mAh가 될 때까지 1회째 충전을 행하여 충전 용량을 측정하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.2 C의 정전류로 2.5 V가 될 때까지 방전하여 1사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 상기 1사이클째의 충/방전 효율을 평가하였다.

- [161] 동일 방법으로 만충전하고, 0.2 C 방전 전류를 10초간 인가하여 전류 인가 직전과 10초 후 전압의 차이를 전류로 나눠 초기 저항(DCIR)을 측정하였다.

[162] 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[163] [표2]

	충전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	DCIR (Ω)
실시예 1	244.1	215.3	88.2	22.1
실시예 2	243.2	215.7	88.7	21.6
실시예 3	223.8	213.1	87.4	22.4
비교예 1	240.5	206.4	85.7	28.9
비교예 2	240.7	206.1	85.7	28.6
비교예 3	241.3	207.2	85.9	25.8
비교예 4	241.2	208.3	86.2	26.3
비교예 5	240.9	210.1	86.5	25.7

[164] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3의 양극 활물질은 Ni의 산화수가 +2.4 내지 3.0의 범위를 만족하는 것으로, 이를 만족하지 못하는 비교예 1 내지 5의 양극 활물질에 비해 높은 방전용량과 효율을 나타내면서도 낮은 초기 저항을 가짐을 확인할 수 있다.

[165] 이를 통해, 표면부의 외각에 형성되어 있는 코발트 코팅이 NiO 퇴화층을 상대적으로 코발트 농도가 높은 NCM 구조가 되도록 하여 층상 구조의 붕괴 등으로 인한 양이온 혼합(cation mixing)과 구조적 불안정성을 개선할 수 있고, 결과적으로 저항 증가, 용량 저하, 출력 저하 등의 문제를 해결할 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

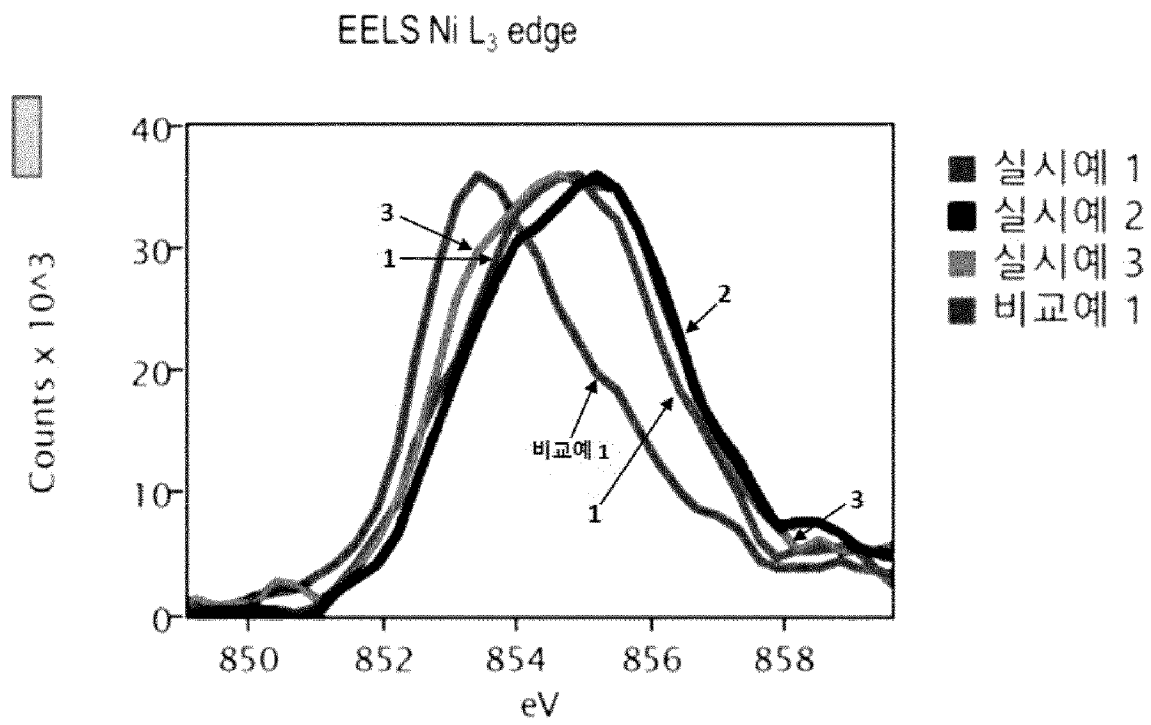
- [청구항 1] 표면부 및 코어로 구분되는 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 표면부 상에 형성된 코발트를 포함하는 코팅부를 포함하고, 상기 표면부는 층상형(R-3m) 구조를 가지고, 상기 표면부가 포함하는 니켈은 +2.36 내지 +3.00의 평균 산화수를 갖는 양극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 표면부는 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물의 최외각으로부터 중심 방향으로 깊이 1 nm 내지 50 nm까지의 영역인 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 표면부 및 코팅부 전체를 기준으로 상기 코발트 및 니켈은 Co/Ni 값 (mol/mol)이 0.10 내지 0.80을 만족하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 상기 표면부의 외각 총면적을 기준으로 10% 내지 100%에 형성되어 있는 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 코팅부는 상기 표면부의 외각에 아일랜드 형태로 위치하는 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 코팅부는 LiCoO_2 의 조성을 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물은 50개 이하의 결정립을 포함하는 것인 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 표면부는 NiO 층으로부터 변환된 니켈코발트망간 산화물 층상 구조를 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물인 양극 활물질.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물인 양극 활물질:
- [화학식 1]
- $$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{M}^2_{1-x-y-z}\text{O}_2$$
- 상기 화학식 1에서, M^1 은 Mn 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, M^2 는 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, S, Sr, Ta, La 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0.6 \leq x < 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.

- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이
 금속 산화물인 양극 활물질:
 [화학식 2]

$$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^1_e\text{O}_2$$

 상기 화학식 2에서, M^1 은 Al, Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr,
 Ba, Ce, Sn, Y, Zn, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,
 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.8 \leq b < 1$, $0 < c < 0.2$, $0 < d < 0.2$, $0 \leq e < 0.1$, $b+c+d+e=1$ 이다.
- [청구항 12] 1) 단입자 형태의 리튬 전이금속 산화물 입자 및 코발트 소스를 혼합하는
 단계; 및
 2) 상기 단계 1)의 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 제 1 항의 양극
 활물질 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
 상기 단계 1)에서 추가 금속 소스를 더 혼합하는 양극 활물질 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
 상기 단계 2)의 열처리는 500 내지 800°C에서 이루어지는 양극 활물질 제
 조방법.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/006946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **C01G 53/00**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극활물질(cathode active material), 단일자(single particle), 리튬전이금속산화물(lithium transition metal oxide), 층상형(layered structure), 코팅(coating), 산화수(oxidation number)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0059241 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) See claims 1, 3, 5, 11 and 13; and paragraphs [0105] and [0127]-[0132].	1-14
DY	KR 10-2019-0093547 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 09 August 2019 (2019-08-09) See claims 1 and 5.	1-14
Y	KR 10-2017-0053368 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 May 2017 (2017-05-16) See claim 8.	3
Y	KR 10-2018-0056310 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 28 May 2018 (2018-05-28) See claims 1, 3, 5, 7 and 10.	5-6,10-11
A	KR 10-2020-0099424 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) et al.) 24 August 2020 (2020-08-24) See claims 1-2, 10, 14 and 18; and paragraphs [0111] and [0113]-[0116].	1-14



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

22 August 2023

Date of mailing of the international search report

22 August 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/006946

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0059241	A	30 May 2019		CN	111164806	A	15 May 2020
				CN	111164806	B	21 April 2023
				CN	116154148	A	23 May 2023
				EP	3680968	A1	15 July 2020
				EP	3680968	A4	18 November 2020
				JP	2020-520539	A	09 July 2020
				JP	6929588	B2	01 September 2021
				US	11594727	B2	28 February 2023
				US	2020-0295367	A1	17 September 2020
				US	2023-0163295	A1	25 May 2023
KR 10-2019-0093547	A	09 August 2019		KR	10-2084689	B1	29 May 2020
KR 10-2017-0053368	A	16 May 2017		KR	10-2460961	B1	31 October 2022
				US	10340510	B2	02 July 2019
				US	2017-0133668	A1	11 May 2017
KR 10-2018-0056310	A	28 May 2018		CN	108075115	A	25 May 2018
				CN	108075115	B	23 September 2022
				EP	3327834	A1	30 May 2018
				EP	3327834	B1	29 April 2020
				US	10868305	B2	15 December 2020
				US	2018-0145322	A1	24 May 2018
KR 10-2020-0099424	A	24 August 2020		KR	10-2175126	B1	06 November 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극활물질(cathode active material), 단일자(single particle), 리튬전이금속산화물(lithium transition metal oxide), 층상형(layered structure), 코팅(coating), 산화수(oxidation number)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0059241 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.30 청구항 1, 3, 5, 11, 13; 단락 [0105], [0127]-[0132]	1-14
DY	KR 10-2019-0093547 A (울산과학기술원) 2019.08.09 청구항 1, 5	1-14
Y	KR 10-2017-0053368 A (삼성에스디아이 주식회사) 2017.05.16 청구항 8	3
Y	KR 10-2018-0056310 A (삼성전자주식회사 등) 2018.05.28 청구항 1, 3, 5, 7, 10	5-6,10-11
A	KR 10-2020-0099424 A (울산과학기술원 등) 2020.08.24 청구항 1-2, 10, 14, 18; 단락 [0111], [0113]-[0116]	1-14

☐ 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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2023년08월22일(22.08.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년08월22일(22.08.2023)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0059241 A	2019/05/30	CN 111164806 A	2020/05/15
		CN 111164806 B	2023/04/21
		CN 116154148 A	2023/05/23
		EP 3680968 A1	2020/07/15
		EP 3680968 A4	2020/11/18
		JP 2020-520539 A	2020/07/09
		JP 6929588 B2	2021/09/01
		US 11594727 B2	2023/02/28
		US 2020-0295367 A1	2020/09/17
		US 2023-0163295 A1	2023/05/25
KR 10-2019-0093547 A	2019/08/09	KR 10-2084689 B1	2020/05/29
KR 10-2017-0053368 A	2017/05/16	KR 10-2460961 B1	2022/10/31
		US 10340510 B2	2019/07/02
		US 2017-0133668 A1	2017/05/11
KR 10-2018-0056310 A	2018/05/28	CN 108075115 A	2018/05/25
		CN 108075115 B	2022/09/23
		EP 3327834 A1	2018/05/30
		EP 3327834 B1	2020/04/29
		US 10868305 B2	2020/12/15
		US 2018-0145322 A1	2018/05/24
KR 10-2020-0099424 A	2020/08/24	KR 10-2175126 B1	2020/11/06