(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 11 월 21 일 (21.11.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/221497 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/005807

(22) 국제출원일: 2019 년 5 월 15 일 (15.05.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0056751 2018 년 5 월 17 일 (17.05.2018) KR

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

(72) 발명자: **박성빈 (PARK, Sung Bin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이동훈 (LEE, Dong Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **조형만 (CHO, Hyung Man)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한정민 (HAN, Jung Min)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **황진태 (HWANG, Jin Tae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정왕모 (JUNG, Wang Mo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

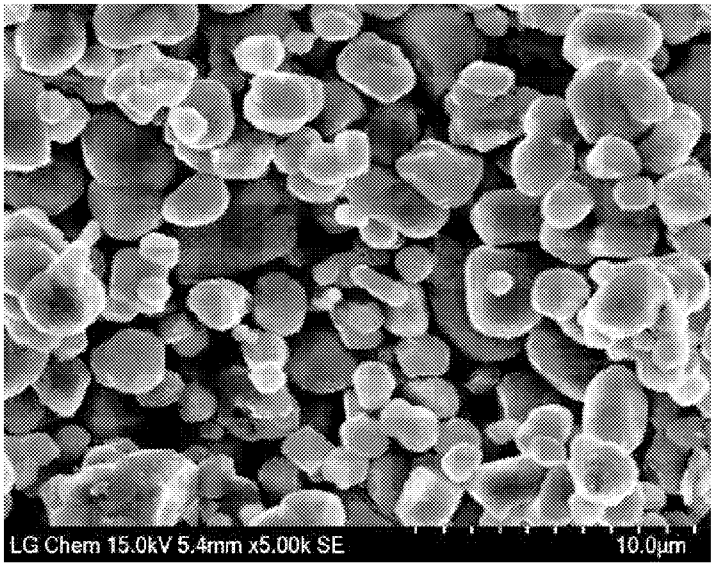
(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a secondary battery, wherein the cathode active material is a lithium composite transition metal oxide containing nickel (Ni), cobalt (Co) and manganese (Mn), wherein the lithium composite transition metal oxide has a nickel (Ni) content of 65 mol% or more and a manganese (Mn) content of 5 mol% or more of the total transition metal content, consists of single particles, and has a crystallite size of 180 nm or greater.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상이며, 단입자(single particle)로 이루어지며, 결정 사이즈(Crystalite size)가 180nm 이상인 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

WO 2019/221497 A1

[다음 쪽 계속]

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 5월 17일자 한국 특허 출원 제10-2018-0056751호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[8] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[9] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물($LiMnO_2$ 또는 $LiMn_2O_4$ 등), 리튬 인산철 화합물($LiFePO_4$) 등이 사용되었다. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$)은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수한 장점이 있어, 널리 사용되고 있으며, 고전압용 양극 활물질로 적용되고 있다. 그러나, 코발트(Co)의 가격 상승 및 공급 불안정 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에 한계가 있어, 이를 대체할 수 있는 양극 활물질 개발의 필요성이 대두되었다.

[10] 이에 따라, 코발트(Co)의 일부를 니켈(Ni)과 망간(Mn)으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합 전이금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 그러나, 종래 개발된 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물은 일반적으로 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태로서, 비표면적이 크고, 입자 강도가 낮으며, 리튬 부산물의 함량이 높기 때문에 셀 구동시 가스 발생량이 많고, 안정성이 떨어지는 문제가 있었다. 특히, 고용량

확보를 위해 니켈(Ni)의 함량을 65몰% 이상으로 증가시킨 고함량 니켈(High-Ni)의 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우 구조적 및 화학적 안정성이 더욱 저하되고, 열 안정성 확보가 더욱 어렵다. 이에, 고용량 구현이 가능한 고함량 니켈(High-Ni)의 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 안정성이 확보된 양극 활물질의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 고용량 구현을 위해 니켈(Ni)을 65몰% 이상 함유한 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, 안정성이 개선된 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다. 구체적으로, 비표면적을 감소시키고, 입자 강도를 개선하여 압연시 입자 깨짐을 억제하며, 리튬 부산물의 함량을 감소시켜 전해액과의 부반응을 감소시킨 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질을 제공하고자 한다. 또한, 셀 구동시 가스 발생량을 감소시킬 수 있고, 열 안정성이 확보된 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질을 제공하고자 한다.

[13] 또한, 본 발명은 높은 망간(Mn) 함량 및 낮은 코발트(Co) 함량에도 불구하고, 용이하게 단입자(single particle)의 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질을 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상이며, 단입자(single particle)로 이루어지며, 결정 사이즈(Crystalite size)가 180nm 이상인 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[16] 또한, 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상인 전구체를 마련하는 단계; 및 상기 전구체를 600℃ 내지 800℃에서 선소성하는 단계; 상기 선소성된 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 850℃ 이상의 온도로 2차 소성하여, 단입자(single particle)로 이루어진 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[18]

발명의 효과

[19] 본 발명에 따르면, 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질의 비표면적을 감소시키고, 입자 강도를 개선하며, 리튬 부산물의 함량을 감소시켜 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지는 셀 구동시 가스 발생량이 감소될 수 있으며, 열 안정성이 확보될 수 있다.

[20] 또한, 본 발명에 따르면, 높은 망간(Mn) 함량 및 낮은 코발트(Co)에도 불구하고, 용이하게 단입자(single particle)의 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[21]

도면의 간단한 설명

[22] 도 1 내지 도 4는 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진이다.

[23] 도 5는 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 양극 활물질에 대해 시차주사열량측정기(SETARAM Instrumentation, Sensys evo DSC)를 이용하여 온도에 따른 열류량(Heat Flow)을 측정한 그래프이다.

[24] 도 6 내지 도 9는 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀(full cell)의 누설전류를 측정한 그래프이다.

[25]

발명의 실시를 위한 형태

[26] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 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.

[27]

[28] <양극 활물질>

[29] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상이며, 단입자(single particle)로 이루어지고, 결정 사이즈(Crystalite size)가 180nm 이상이다.

[30]

[31] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전체 전이금속 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상, 보다 바람직하게는 70몰% 내지 95몰% 미만, 더욱 바람직하게는 80몰% 내지 93몰%를 만족하는 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합

전이금속 산화물일 수 있다.

[32] 또한, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전체 전이금속 함량 중 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 5몰% 내지 10몰%, 더욱 바람직하게는 5몰% 내지 8몰%를 만족할 수 있다.

[33] 또한, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 입자 내 망간(Mn)의 농도가 일정할 수 있다. 입자 내 망간(Mn)의 농도가 일정하게 분포됨으로써 양극 활물질의 열 안정성이 우수할 수 있다. 본 발명에 있어서, 입자 내 망간(Mn)의 농도가 일정하다는 것은, 입자 전체에서 망간(Mn)의 농도가 동일한 경우 뿐만 아니라, 입자 전체에 걸쳐 망간(Mn)의 농도 차가 1.5몰% 이하인 경우를 포함하는 의미로 해석한다.

[34] 일반적으로, 망간(Mn)은 층상 구조 형성에 불리하고, 높은 산화수로 인해 입성장을 저해하는 역할을 하지만, 코발트(Co)는 층상 구조 형성에 유리한 원소이며 NCM계의 입성장을 촉진하는 역할을 한다. 즉, 망간(Mn)의 함량이 많아지면 리튬 복합 전이금속 산화물의 소성시 결정립 성장이 어려워지며, 코발트(Co)는 결정립 성장을 촉진시키므로 코발트(Co)의 함량이 적어질수록 단입자(single particle)의 형성이 어렵다. 그러나, 본 발명에 따르면, 특정 조건 하에서 전구체 선소성을 수행함으로써 상기와 같은 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물이더라도 용이하게 단입자(single particle)의 양극 활물질을 형성할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 하기에서 자세하게 설명한다.

[35] 이와 같이 단입자(single particle)이며, 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성을 갖는 본 발명의 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질은, 고용량 구현이 가능하면서도, 동시에 우수한 안정성을 확보할 수 있다. 구체적으로, 비표면적이 감소되고, 입자 강도가 개선되어 압연시 입자 깨짐이 억제되며, 리튬 부산물의 함량이 감소되어 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있다. 또한, 이러한 본 발명의 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질은 우수한 구조적 안정성 및 화학적 안정성이 확보되어, 셀 구동시 가스 발생량을 감소시킬 수 있으며, 열 안정성을 확보할 수 있다.

[36]

[37] 본 발명의 상기 양극 활물질은 응집된 2차 입자의 형태가 아닌 단입자(single particle), 즉 1차 입자로 이루어진다. 본 발명에 있어서, '1차 입자'는 단일 입자의 1차 구조체를 의미하고, '2차 입자'는 2차 입자를 구성하는 1차 입자에 대한 의도적인 응집 또는 조립 공정 없이도 1차 입자 간의 물리적 또는 화학적 결합에 의해 1차 입자들끼리 응집된 응집체, 즉 2차 구조체를 의미한다.

[38] 상기 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 2 내지 10㎛일 수 있다. 보다 바람직하게는 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 3 내지 7㎛, 가장 바람직하게는 6 내지 7㎛일 수 있다. 상기 1차 입자의 평균 입경(D_{50})을 갖는 단입자(single particle)로 이루어진 양극 활물질의 경우, 입자 강도가 커져 압연시 입자 깨짐을 억제할 수 있고, 압연

밀도를 향상시킬 수 있으며, 비표면적이 감소되고, 리튬 부산물이 감소되어 전해액과의 부반응에 의한 가스 발생량을 감소시킬 수 있다.

[39] 본 발명에 있어서, 평균 입경(D_{50})은 입경 분포 곡선에서 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[40]

[41] 상기 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 180nm 이상이며, 보다 바람직하게는 200nm 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 220nm 이상일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 결정 사이즈(Crystalite size)를 만족하는 양극 활물질은 압연에 의한 입자 깨짐을 억제할 수 있으며, 수명 특성 및 안정성이 향상될 수 있다.

[42] 본 발명에 있어서, '입자'는 마이크로 단위의 알갱이를 지칭하며, 이를 확대하여 관측하면 수십 나노 단위의 결정 형태를 가진 '그레인(grain)'으로 구분할 수 있다. 이를 더욱 확대하면 원자들이 일정한 방향의 격자구조를 이루는 형태의 구분된 영역을 확인할 수 있으며, 이를 '결정립(crystallite)'이라고 하며, XRD에서 관측하는 입자의 크기는 결정립(Crystallite)의 크기로 정의된다. 결정 사이즈(Crystalite size)를 측정하는 방법은 XRD data의 peak broadening을 이용하여 crystallite size를 가늠할 수 있으며, scherrer equation을 통해 정량적으로 계산할 수 있다.

[43]

[44] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 원소(M)에 대한 리튬(Li)의 몰비율(Li/M)이 0.98 내지 1.05일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1.00 내지 1.04, 더욱 바람직하게는 1.02 내지 1.03일 수 있다. 양극 활물질 제조시 특정 조건 하에서 전구체 선소성을 수행하고, 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Li/M를 만족하도록 리튬 원료물질의 투입량을 조절함으로써 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물이더라도 용이하게 단입자(single particle)의 양극 활물질을 형성할 수 있다.

[45]

[46] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 Sr, Zr, Mg, Y 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 입성장 촉진 원소를 더 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 Sr 및/또는 Zr의 입성장 촉진 원소를 더 포함할 수 있다. 상기 입성장 촉진 원소는 상기 양극 활물질 전체 중량에 대하여 500 내지 2,000ppm 함유될 수 있으며, 보다 바람직하게는 800 내지 1,800ppm,

더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,500ppm 함유될 수 있다. 상기 입성장 촉진 원소가 상기 범위 내로 함유됨으로써 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물이더라도 용이하게 단입자(single particle)의 양극 활물질을 형성할 수 있다. 일반적으로, 망간(Mn)은 층상 구조 형성에 불리하고, 높은 산화수로 인해 입성장을 저해하는 역할을 하지만, 코발트(Co)는 층상 구조 형성에 유리한 원소이며 NCM계의 입성장을 촉진하는 역할을 한다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 입성장 촉진 원소를 도핑하게 되면 양극 활물질의 표면 에너지를 높이는 역할을 하여 입성장을 지속적으로 이루어질 수 있게 할 수 있다.

[47]

[48] 또한, 상기 양극 활물질은 Cl 불순물의 함량이 20ppm 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10ppm 이하, 더욱 바람직하게는 5ppm 이하를 만족할 수 있다. 양극 활물질에 Cl 불순물이 함유될 경우 Al 양극 집전체가 부식되는 문제점이 있을 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 제조시 Cl 함유 원료물질을 사용하지 않음으로써 Cl 불순물이 20ppm 이하로 함유되도록 할 수 있다.

[49]

[50] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[51] [화학식 1]

[52] $Li_{1+p}[Ni_{1-(x1+y1+z1)}Co_{x1}Mn_{y1}M^{a}_{z1}]_{1-p}O_2$

[53] 상기 식에서, M^a는 Sr, Zr, Mg, Y 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며, $-0.02\leq p\leq 0.05$, $0<x1\leq 0.4$, $0.05\leq y1\leq 0.4$, $0\leq z1\leq 0.1$, $0.05<x1+y1+z1\leq 0.35$이다.

[54]

[55] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 1+p에 해당하는 함량, 즉 $0.98\leq 1+p\leq 1.05$로 포함될 수 있다. 1+p가 0.98 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.05를 초과하면 양극 활물질 표면에 Li 잔류물이 많아 저항이 높아지는 문제가 있을 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과 및 활물질 제조시의 단입자(single particle) 형성의 효과를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.0\leq 1+p\leq 1.04$의 함량으로 포함될 수 있다.

[56]

[57] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은 1-(x1+y1+z1)에 해당하는 함량, 예를 들어, $0.65\leq 1-(x1+y1+z1)<0.95$로 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni은 $0.70\leq 1-(x1+y1+z1)<0.95$로 포함될 수 있다.

[58]

[59] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x1에 해당하는 함량, 즉 $0<x1\leq 0.4$으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속

산화물 내 Co의 함량이 0.4를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.1 \leq x1 \leq 0.3$의 함량으로 포함될 수 있다.

[60]

[61] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Mn은 y1에 해당하는 함량, 즉 $0.05 \leq y1 \leq 0.4$으로 포함될 수 있다. Mn은 양극 활물질의 안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 상기 Mn은 보다 구체적으로 $0.05 \leq y1 \leq 0.2$의 함량으로 포함될 수 있다.

[62]

[63] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^a는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, M^a는 z1에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq z1 \leq 0.1$로 포함될 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 전체 양극 활물질 중량에 대한 잔존하는 리튬 부산물의 함량이 0.5중량% 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.48중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.46중량% 이하일 수 있다.

[66] 상기 비표면적 및/또는 리튬 부산물 함량을 만족함으로써 전해액과의 부반응을 감소시키며, 셀 구동시 가스 발생량을 감소시킬 수 있다.

[67] 상기 양극 활물질은 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 열분석 시, 열류량이 최대인 메인 피크가 235℃ 이상에서 측정될 수 있으며, 보다 바람직하게는 235℃ 내지 240℃, 더욱 바람직하게는 236℃ 내지 238℃에서 측정될 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질이 우수한 열안정성을 확보한 것을 확인할 수 있다.

[68]

[69] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 입자 표면에 Al, B, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 코팅부가 형성될 수 있다. 상기 코팅부는 보다 바람직하게는 Al, B 및/또는 Nb를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 Al를 포함할 수 있다. 상기 코팅부를 더 형성함으로써 입자 표면의 리튬 부산물을 더욱 감소시키고, 셀 구동시 가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있다.

[70]

[71] **<양극 활물질의 제조방법>**

[72] 다음으로, 본 발명의 양극 활물질의 제조방법을 설명한다.

[73]

[74] 본 발명의 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상인 전구체를 마련하는 단계; 및 상기 전구체를 600℃ 내지 800℃에서

선소성하는 단계; 상기 선소성된 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 850℃ 이상의 온도로 2차 소성하여, 단입자(single particle)로 이루어진 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하여 제조한다.

[75]

[76] 상기 양극 활물질의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.

[77] 먼저, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상인 전구체를 마련한다.

[78] 상기 양극 활물질 전구체는 시판되는 양극 활물질 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

[79] 예를 들면, 상기 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[80] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $Ni(OH)_2$, NiO, NiOOH, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $NiC_2O_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[81] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $Co(OH)_2$, CoOOH, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4$, $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[82] 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[83] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.

[84] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl, CH_3COONH_4, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한

유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[85] 상기 염기성 화합물은 NaOH, KOH 또는 $Ca(OH)_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[86] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.

[87] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40℃내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[88] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질의 농도를 조절하여, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상인 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다. 상기 전구체는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 전구체 2차 입자의 평균 입경(D_{50})이 3 내지 6㎛일 수 있으며, 보다 바람직하게는 3 내지 5㎛, 더욱 바람직하게는 3 내지 4㎛일 수 있다.

[89]

[90] 다음으로, 상기 전구체를 600℃ 내지 800℃에서 선소성한다. 보다 바람직하게는 630℃ 내지 780℃, 더욱 바람직하게는 650℃ 내지 750℃로 선소성할 수 있다. 전구체를 상기 온도 범위 내에서 선소성함으로써, 2차 입자 내부의 가스를 제거하고, 금속 이온과 산소의 결합력을 확보할 수 있다. 금속 이온과 산소의 안정적인 결합력을 확보함으로써, 이후 소성시 열 에너지를 입성장에 사용할 수 있다. 따라서, 이러한 전구체 선소성을 거침으로써 리튬 원료물질과 혼합 후 수행하는 2차 소성시 용이하게 단입자(single particle)를 형성할 수 있다. 상기 선소성 온도가 600℃ 미만인 경우 금속 이온과 산소가 충분히 결합하지 못하는 문제점이 있으며, 800℃를 초과하는 경우 금속 산화물들의 층 분리가 발생하는 문제점이 있을 수 있다.

[91] 상기 선소성은 4 내지 8시간 동안 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 5 내지 7시간 동안 수행할 수 있다. 상기 선소성은 대기(air) 분위기 또는 산소 분위기 하에서 수행할 수 있다.

[92]

[93] 다음으로, 상기 선소성된 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 850℃ 이상의 온도로 2차 소성하여, 단입자(single particle)로 이루어진 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한다. 선소성된 전구체를 리튬 원료물질과 함께 850℃ 이상의 온도로 2차 소성함으로써, 단입자(single particle)를 형성할 수 있으며, 보다 구체적으로 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 2 내지 10㎛인 단입자(single particle)를

형성할 수 있다.

[94] 상기 리튬 원료물질로는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 소스는 Li_2CO_3, $LiNO_3$, $LiNO_2$, LiOH, $LiOH \cdot H_2O$, LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, CH_3COOLi, Li_2O, Li_2SO_4, CH_3COOLi, 또는 $Li_3C_6H_5O_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[95] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬을 제외한 전체 금속 원소(M)에 대한 리튬(Li)의 몰비율(Li/M)이 0.98 내지 1.05가 되도록 상기 리튬 원료물질을 혼합할 수 있다. 보다 바람직하게는 Li/M이 1.00 내지 1.04, 더욱 바람직하게는 1.02 내지 1.03이 되도록 리튬 원료물질을 혼합할 수 있다. Li/M이 상기 범위를 만족하도록 리튬 원료물질의 투입량을 조절함으로써 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물이더라도 용이하게 단입자(single particle)의 양극 활물질을 형성할 수 있다.

[96] 상기 2차 소성은 850℃ 이상의 온도, 보다 바람직하게는 880℃ 내지 980℃, 더욱 바람직하게는 870 내지 900℃에서 수행할 수 있다. 상기 2차 소성은 6 내지 24시간 동안 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 7 내지 20시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12시간 동안 수행할 수 있다. 상기 2차 소성은 산소 분위기 또는 대기 분위기에서 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 산소 분위기에서 수행할 수 있다.

[97] 상기 2차 소성시, Sr, Zr, Mg, Y 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 입성장 촉진 원소를 포함하는 입성장 촉진제를 더 혼합한 후 소성할 수 있으며, 보다 바람직하게는 Sr 및/또는 Zr의 입성장 촉진 원소를 포함하는 입성장 촉진제를 더 혼합할 수 있다. 상기 입성장 촉진제는, 양극 활물질 전체 중량에 대하여 상기 입성장 촉진 원소가 500 내지 2,000ppm 함유되도록 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 800 내지 1,800ppm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 1,500ppm 함유되도록 혼합할 수 있다. 상기 입성장 촉진제가 상기 범위 내로 더 혼합됨으로써 니켈(Ni) 65몰% 이상 및 망간(Mn) 5몰% 이상 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물이더라도 용이하게 단입자(single particle)의 양극 활물질을 형성할 수 있다.

[98] 상기 2차 소성은 제조되는 단입자(single particle)의 NCM계 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 2 내지 10㎛가 되도록 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 3 내지 7㎛, 가장 바람직하게는 6 내지 7㎛가 되도록 소성을 수행할 수 있다.

[99]

[100] 다음으로, 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬 부산물을 제거하기 위해, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 수세하는 공정을 더 수행할 수 있다.

[101] 니켈을 고 농도로 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우, 니켈 함량이 적은 리튬 복합 전이금속 산화물에 비해 구조적으로 불안정하기 때문에 제조 공정에서 미반응 수산화리튬이나 탄산리튬과 같은 리튬 부산물이 더 많이 발생한다. 양극 활물질에 리튬 부산물이 다량 존재할 경우, 리튬 부산물과 전해액이 반응하여 가스 발생 및 스웰링 현상이 발생하게 되고, 이로 인해 고온 안정성이 현저하게 저하되게 된다. 따라서, 고농도 니켈을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물로부터 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정을 더 수행할 수 있다.

[102] 상기 수세 단계는, 예를 들면, 초순수에 리튬 복합 전이금속 산화물을 투입하고, 교반시키는 방법으로 수행될 수 있다. 이때, 상기 수세 온도는 20℃ 이하, 바람직하게는 10℃ 내지 20℃일 수 있으며, 수세 시간은 10분 내지 1시간 정도일 수 있다. 수세 온도 및 수세 시간이 상기 범위를 만족할 때, 리튬 부산물이 효과적으로 제거될 수 있다.

[103]

[104] 다음으로, 선택적으로 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과, Al, B, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 코팅 원료물질을 혼합하고 열처리하여 코팅부를 형성할 수 있다. 상기 코팅 원료물질은 보다 바람직하게는 Al, B 및/또는 Nb를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 Al를 포함할 수 있다. 상기 코팅 원료물질은 Al의 경우 예를 들어, $Al(OH)_3$, Al_2O_3, $AlPO_4$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ 등이 사용될 수 있다.

[105] 상기 열처리는 250℃ 내지 350℃의 온도로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 270℃ 내지 300℃의 온도로 수행될 수 있다. 상기 열처리는 4 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.

[106] 상기 코팅부를 더 형성함으로써 입자 표면의 리튬 부산물을 더욱 감소시키고, 셀 구동시 가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있다.

[107]

[108] <양극 및 이차전지>

[109] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[110]

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

[112] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도

있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[113]

[114] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

[115] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[116]

[117] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 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 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[118]

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

[120] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸셀폭사이드(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.

[121]

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

[123]

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

[125]

[126] 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.

[127]

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

[129] 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.

[130]

[131] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[132]

[133] 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; SiO_β($0 < \beta < 2$), SnO_2, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

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

[135]

[136] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[137]

[138] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[139]

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

[141] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸

아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 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. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[142]

[143] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 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.

[144]

[145] 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

내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[146]

[147] 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.

[148]

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

[150] 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.

[151]

[152] 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.

[153]

[154] **실시예 1**

[155] 60℃로 설정된 회분식 배치(batch)형 5L 반응기에서, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $MnSO_4$를 니켈:코발트:망간의 몰비가 82:12:6의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2.4M 농도의 전구체 형성 용액을 준비하였다.

[156] 공침 반응기(용량 5L)에 탈이온수 1리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 25% 농도의 NaOH 수용액 10ml를 투입한 후, 60℃ 온도에서 1200rpm의 교반속도로 교반하며, pH 12.0을 유지하도록 하였다.

[157] 이후 상기 전구체 형성 용액을 180ml/hr의 속도로 각각 투입하고, NaOH 수용액 및 NH_4OH 수용액을 함께 투입하면서 18시간 공침 반응시켜 니켈-코발트-망간 함유 수산화물($Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$)의 입자를 형성하였다. 상기 수산화물 입자를 분리하여 세척 후 120℃의 오븐에서 건조하여 양극 활물질 전구체(D_{50} =4㎛)를 제조하였다. 이와 같이 제조된 양극 활물질 전구체는 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태였다.

[158] 이와 같이 제조된 양극 활물질 전구체를 700℃, 대기(air) 분위기, 5시간 동안 선소성하였다. 이후 선소성된 양극 활물질 전구체 및 리튬 원료물질 LiOH을 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.02이 되도록 헨셀 믹서(700L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mmx330mm 크기의 알루미나 도가니에 넣고, 산소(O_2) 분위기 하 880℃에서 10시간 동안 2차

소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하였다.

[159] 이와 같이 제조된 리튬 복합 전이금속 산화물 300g을 초순수 300mL에 넣고 30분 동안 교반하여 수세하고, 20분간 필터링을 수행하였다. 필터링된 리튬 복합 전이금속 산화물을 진공 오븐에서 130℃로 10시간 건조시킨 후 체거름(seiving)을 진행하여, 양극 활물질을 제조하였다. 이와 같이 제조된 양극 활물질은 Cl이 불순물로 5ppm 함유되어 있었다.

[160]

[161] **실시예 2**

[162] 2차 소성시, 양극 활물질 전체 중량에 대하여 1,200ppm이 되도록 $SrCO_3$를 더 혼합한 후 소성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[163]

[164] **실시예 3**

[165] 선소성 온도를 600℃로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[166]

[167] **실시예 4**

[168] 선소성 온도를 780℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[169]

[170] **실시예 5**

[171] 2차 소성시, 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.01가 되도록 리튬 원료물질 LiOH을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[172]

[173] **실시예 6**

[174] 2차 소성시, 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.04이 되도록 리튬 원료물질 LiOH을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[175]

[176] **비교예 1**

[177] 선소성하지 않은 양극 활물질 전구체를 리튬 원료물질과 혼합한 후, 산소(O_2) 분위기 하 880℃에서 10시간 동안 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[178]

[179] **비교예 2**

[180] 선소성하지 않은 양극 활물질 전구체를 리튬 원료물질과 혼합한 후, 산소(O_2) 분위기 하 770℃에서 10시간 동안 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한

것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[181]

[182] **비교예 3**

[183] 선소성 온도를 400℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[184]

[185] **비교예 4**

[186] 선소성 온도를 1,000℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[187]

[188] **[실험예 1: 양극 활물질 관찰]**

[189] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진을 도1 내지 도 4에 나타내었다.

[190] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 1, 2로 제조된 양극 활물질은 단일 입자의 1차 구조체(단입자(single particle))를 형성하였으나, 전구체를 선소성 하지 않은 비교예 1 및 비교예 2의 경우 1차 입자들끼리 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다. 도3(비교예 1)의 경우 1차 입자가 꽤 많이 성장되었으나, 단입자를 형성하지 못하고, 여전히 응집된 2차 입자 형태였다.

[191]

[192] **[실험예 2: 양극 활물질 비표면적, 1차 입자 입경 및 결정 사이즈]**

[193] 상기 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 제조된 양극 활물질의 비표면적, 1차 입자 입경 및 결정 사이즈를 측정하였다. 실시예 1~6의 1차 입자 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정하였고, 비교예 1~4의 1차 입자 입경은 SEM 사진을 이용하여 측정하였으며, 결정 사이즈(Crystalite size)는 XRD를 측정하여 그 값을 계산하였다.

[194] [표1]

	단입자(single particle) 여부	1차 입자 (㎛)	결정 사이즈 (nm)
실시예1	O	D_{50} 6.5	220
실시예2	O	D_{50} 7.0	250
실시예3	O	D_{50} 6.2	230
실시예4	O	D_{50} 6.6	230
실시예5	O	D_{50} 6.2	215
실시예6	O	D_{50} 6.0	215
비교예1	X	1~4	180
비교예2	X	0.5~1	150
비교예3	X	1~4	190
비교예4	X	2~5	220

[195] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1~6에서 제조된 양극 활물질은 단입자(single particle) 형태인 반면, 비교예 1~4에서 제조된 양극 활물질은 단입자(single particle) 형태가 아닌 응집된 2차 입자 형태였다. 또한, 실시예 1~6의 양극 활물질은 결정 사이즈가 비교예 1~3의 양극 활물질보다 증가하였다.

[196]

[197] **[실험예 3: 리튬 부산물 측정]**

[198] 상기 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 제조된 각각의 양극 활물질 5g을 물 100mL에 분산시킨 후 0.1M의 HCl로 적정하면서 pH 값의 변화를 측정하여 pH 적정 곡선(pH titration Curve)을 얻었다. 상기 pH 적정 곡선을 이용하여 각 양극 활물질 내의 LiOH 잔류량과 Li_2CO_3 잔류량을 계산하였으며, 이들을 합한 값을 전체 리튬 부산물 잔류량으로 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[199] [표2]

	리튬 부산물 잔류량 (중량%)
실시예1	0.44
실시예2	0.40
실시예3	0.45
실시예4	0.46
실시예5	0.38
실시예6	0.35
비교예1	0.6
비교예2	0.7
비교예3	0.65
비교예4	0.7

[200] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1~6에서 제조된 양극 활물질은 리튬 부산물 함량이 0.5중량% 이하로, 비교예 1~4의 양극 활물질보다 리튬 부산물 함량이 감소되었다.

[201]

[202] **[실험예 4: 열 안정성 평가]**

[203] 시차주사열량측정기(SETARAM Instrumentation, Sensys evo DSC)를 이용하여 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 양극 활물질의 온도에 따른 열류량(Heat Flow)을 측정하였다. 구체적으로는 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 양극 활물질 16mg을 DSC 측정용 내압펜에 투입한 후 전해액(EVPS) 20μL를 주입하였다. DSC 분석을 위한 온도 범위는 25℃ ~ 400℃로 하였으며, 승온 속도는 10℃/min으로 하였다. 각각의 양극 활물질에 대하여 3회 이상 DSC 측정을 실시하여 평균값을 산측하였다. 측정 결과는 표 3 및 도 5에 도시하였다.

[204] [표3]

	메인 피크(Main peak) 측정 온도 (℃)
실시예1	235
실시예2	236
실시예3	235
비교예1	225
비교예2	220

[205] 상기 표 3 및 도 5를 참조하면, 실시예 1~3의 양극 활물질은 235℃ 이상에서 메인 피크(main peak)가 나타나는데 반해, 비교예 1~2의 양극 활물질은

상대적으로 낮은 온도인 약 220~225℃에서 메인 피크(main peak)가 나타난 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1~3의 양극 활물질이 비교예 1~2의 양극 활물질에 비해 우수한 열 안정성을 가짐을 보여주는 것이다.

[206]

[207] **[실험예 5: 누설전류 평가]**

[208] 상기 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[209] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[210] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은
에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의
리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)를 용해시켜 제조하였다.

[211] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해 충방전 실험을 진행하였다. 구체적으로, 50℃에서 0.2C/0.2C 충방전 후 CCCV 모드로 4.7V가 될 때까지 0.2C로 충전하고 130시간으로 종료 설정을 한 후, 130시간 동안의 용량을 시간으로 나누어서 평균 누설 전류(leak current)를 구하였으며, 그 결과를 하기 표 4 및 도 6 내지 도 9에 나타내었다.

[212] [표4]

	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	평균 누설전류(mAh/hr, 130hr)
실시예1	224	204	0.08
실시예2	223	202	0.05
실시예3	225	205	0.05
실시예4	224	205	0.04
실시예5	225	204	0.06
실시예6	225	204	0.06
비교예1	225	205	0.15
비교예2	225	207	0.23
비교예3	225	205	0.18
비교예4	220	195	-

[213] 상기 표 4 및 도 6~9를 참조하면, 실시예 1~6의 양극 활물질을 사용한 경우 충방전 용량이 우수하였으며, 누설전류(leak current)가 거의 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 1~3의 양극 활물질을 사용한 경우 130시간 동안의 누설전류(leak current) 양이 현저히 증가한 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 4의 경우 선소성 온도가 너무 높아 Ni, Co, Mn의 상분리(phase separation)가 일어나 용량이 적게 구현된 것으로 보인다.

[214]

[215] **[실험예 6: 고온 저장 특성 평가]**

[216] 상기 실시예 1~6, 비교예 1~3에서 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 실험예 5과 같이 제조된 리튬 이차전지 하프셀(Half cell)에 대해, CCCV 모드로 0.5C, 4.4V가 될 때까지 충전(종료 전류 1/20C)하였다. 이와 같이 충전된 양극 2장과 폴리에틸렌 세퍼레이터 2장을 코인셀 하판에 번갈아 적층시켰다. 이후 전해액을 주입한 후 가스켓으로 덮어 제조된 코인셀을 알루미늄 파우치에 넣어 진공으로 실링하였다. 그 후 2주간 60℃에서 저장하여 발생된 가스를 GC-MS(gas chromatograph-mass spectrometer)을 이용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 6 에 나타내었다.

[217] [표6]

	고온 저장 가스 발생량(㎕/g)
실시예1	2,000
실시예2	1,800
실시예3	1,850
실시예4	1,850
실시예5	2,000
실시예6	1,900
비교예1	3,500
비교예2	4,800
비교예3	3,200

[218] 상기 표 6을 참조하면, 실시예 1~6에서 제조된 양극 활물질은 비교예 1~3에서 제조된 양극 활물질에 비하여 고온 저장 가스 발생량이 현저히 감소되었다.

청구범위

[청구항 1] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상이며, 단입자(single particle)로 이루어지며, 결정 사이즈(Crystalite size)가 180nm 이상인 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 Cl 불순물의 함량이 20ppm 이하인 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 전체 양극 활물질 중량에 대한 잔존하는 리튬 부산물의 함량이 0.5중량% 이하인 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 열분석 시, 열류량이 최대인 메인 피크가 235℃ 이상에서 측정되는 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 5] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상이고, 망간(Mn)의 함량이 5몰% 이상인 전구체를 마련하는 단계; 및
상기 전구체를 600℃ 내지 800℃에서 선소성하는 단계;
상기 선소성된 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 850℃ 이상의 온도로 2차 소성하여, 단입자(single particle)로 이루어진 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;
를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 선소성은 4시간 내지 8시간 동안 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 전구체는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 2차 입자의 평균 입경(D_{50})이 3 내지 6㎛인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 2차 소성은 880℃ 내지 980℃에서 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬을 제외한 전체 금속 원소(M)에 대한 상기 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비율(Li/M)이 0.98 내지 1.05이

되도록 리튬 원료물질을 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

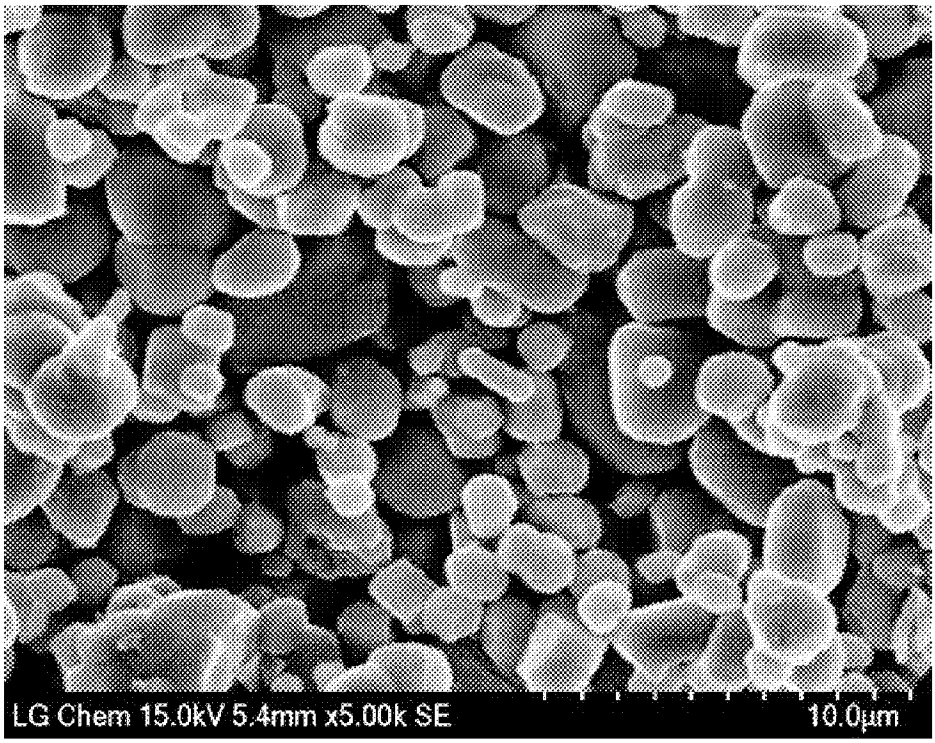
[청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 2차 소성시, Sr, Zr, Mg, Y 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 입성장 촉진 원소를 포함하는 입성장 촉진제를 더 혼합한 후 소성하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 입성장 촉진제는, 양극 활물질 전체 중량에 대하여 상기 입성장 촉진 원소가 500 내지 2,000ppm 함유되도록 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

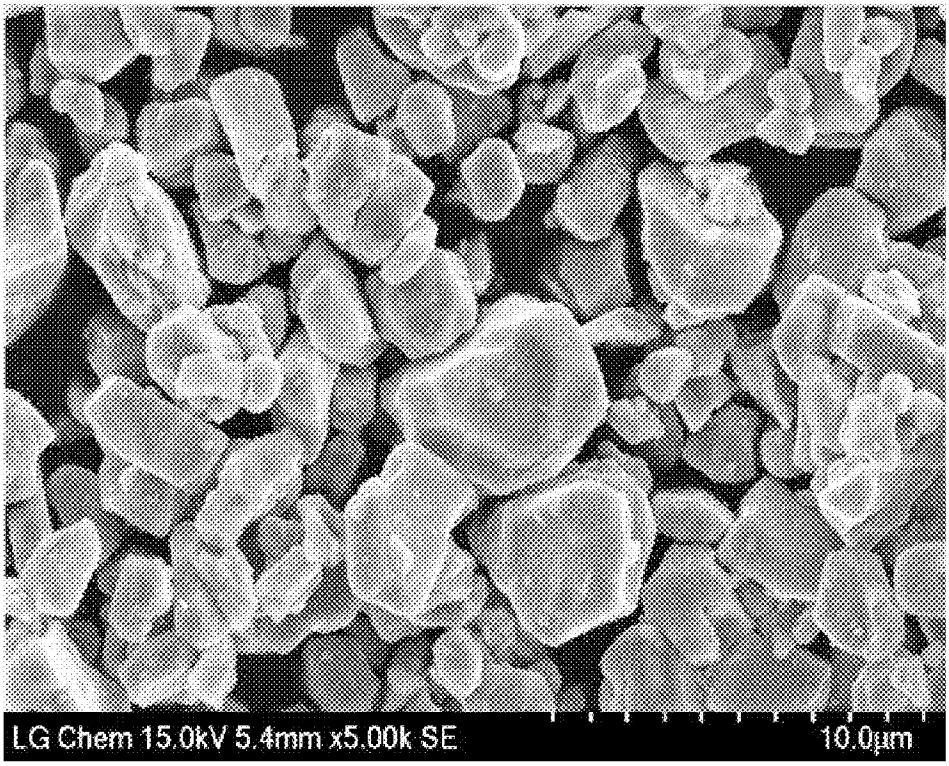
[청구항 12] 제5항에 있어서,
상기 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 2 내지 10㎛인 1차 입자가 되도록 소성하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 13] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극.

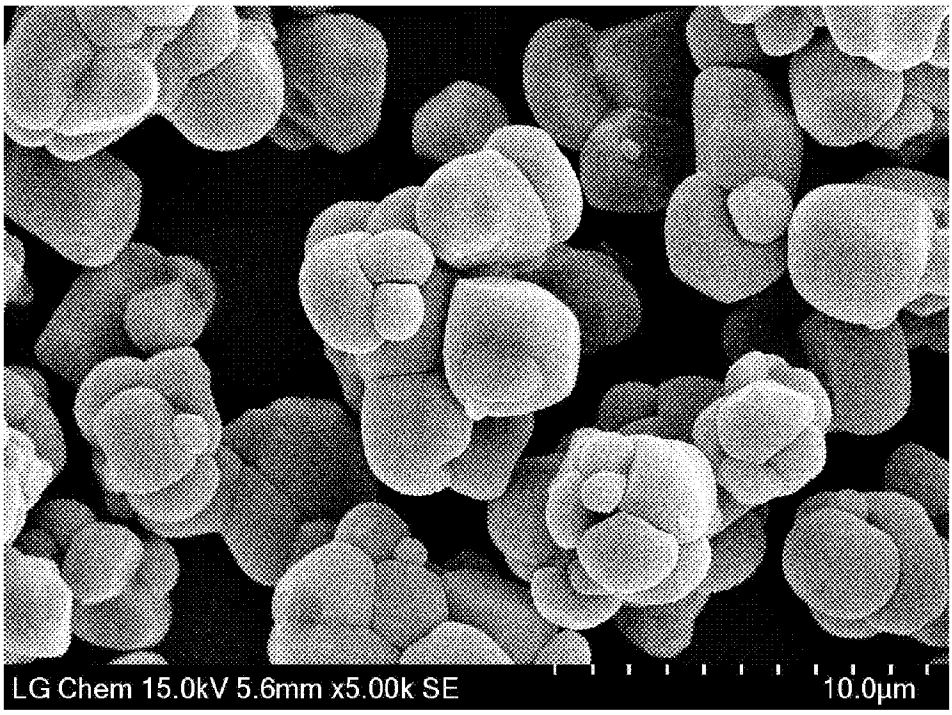
[도1]


LG Chem 15.0kV 5.4mm x5.00k SE
10.0μm

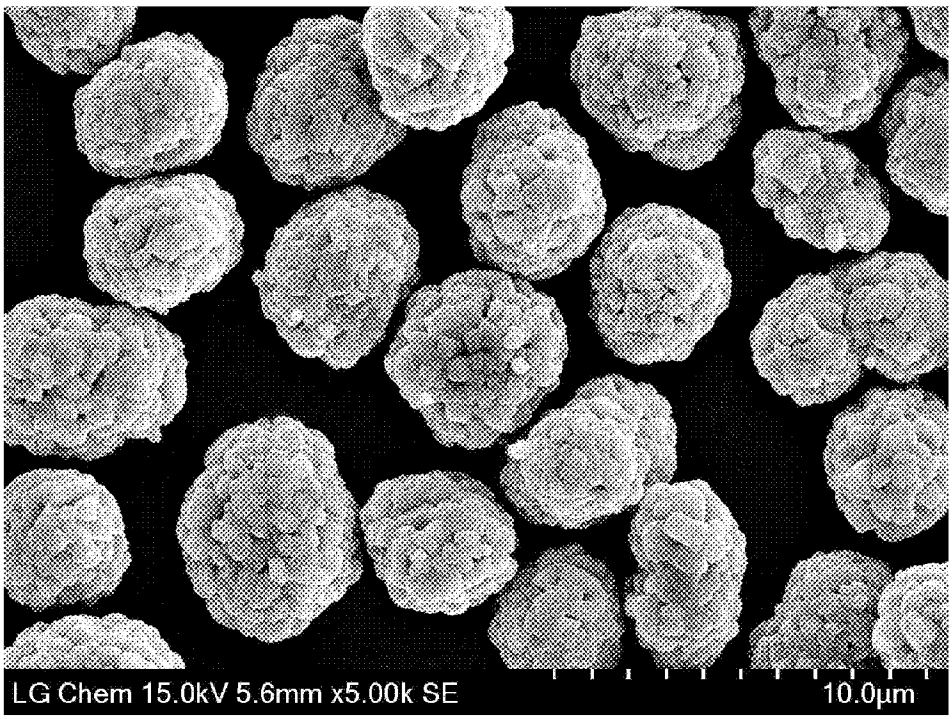
[도2]


LG Chem 15.0kV 5.4mm x5.00k SE
10.0μm

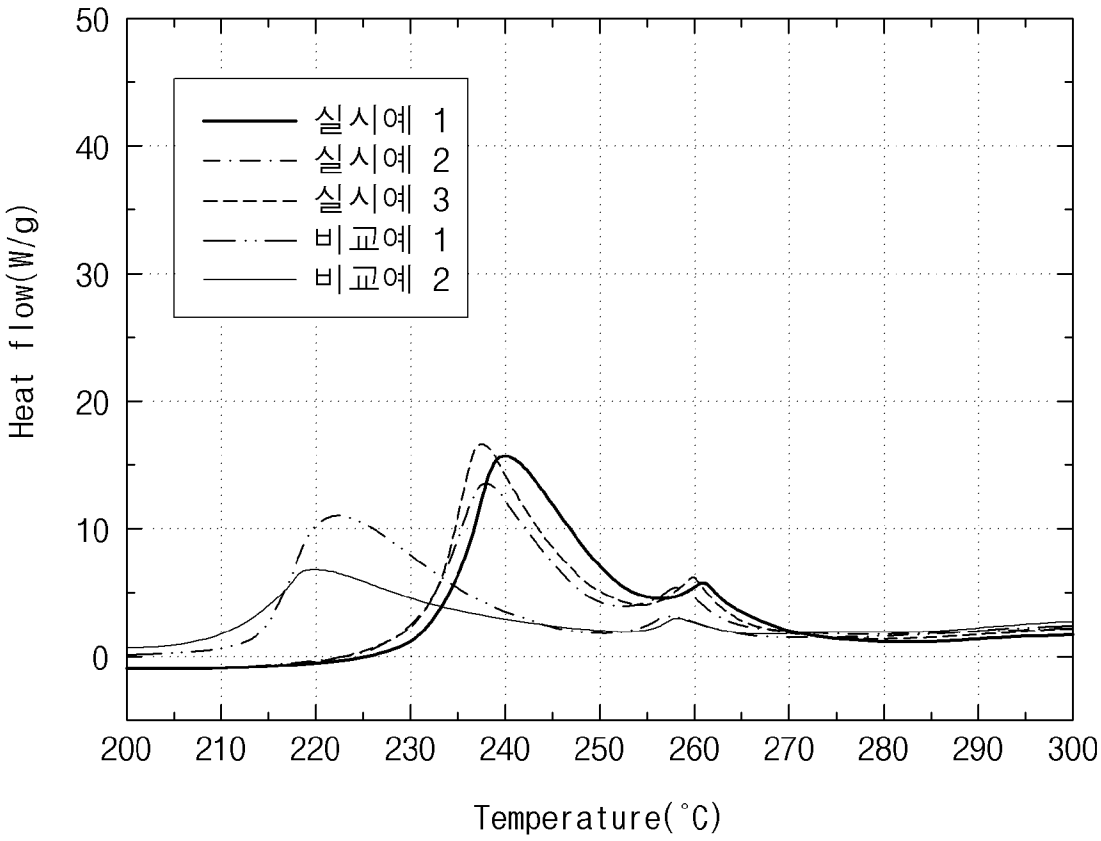
[도3]


LG Chem 15.0kV 5.6mm x5.00k SE
10.0μm

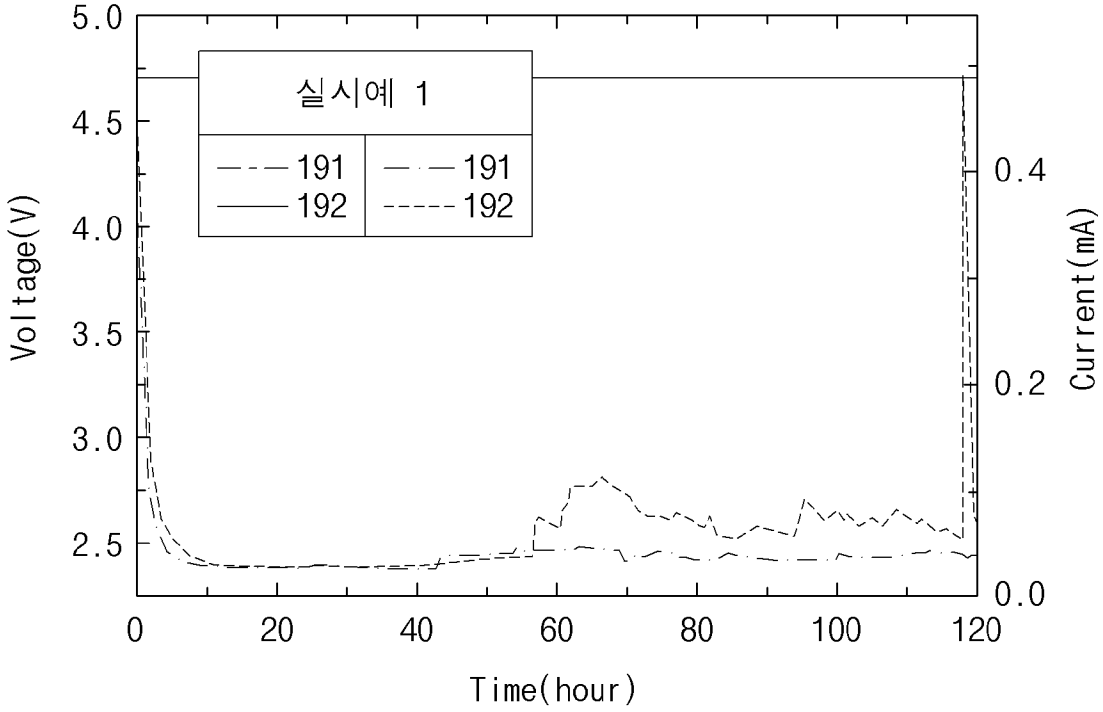
[도4]


LG Chem 15.0kV 5.6mm x5.00k SE
10.0μm

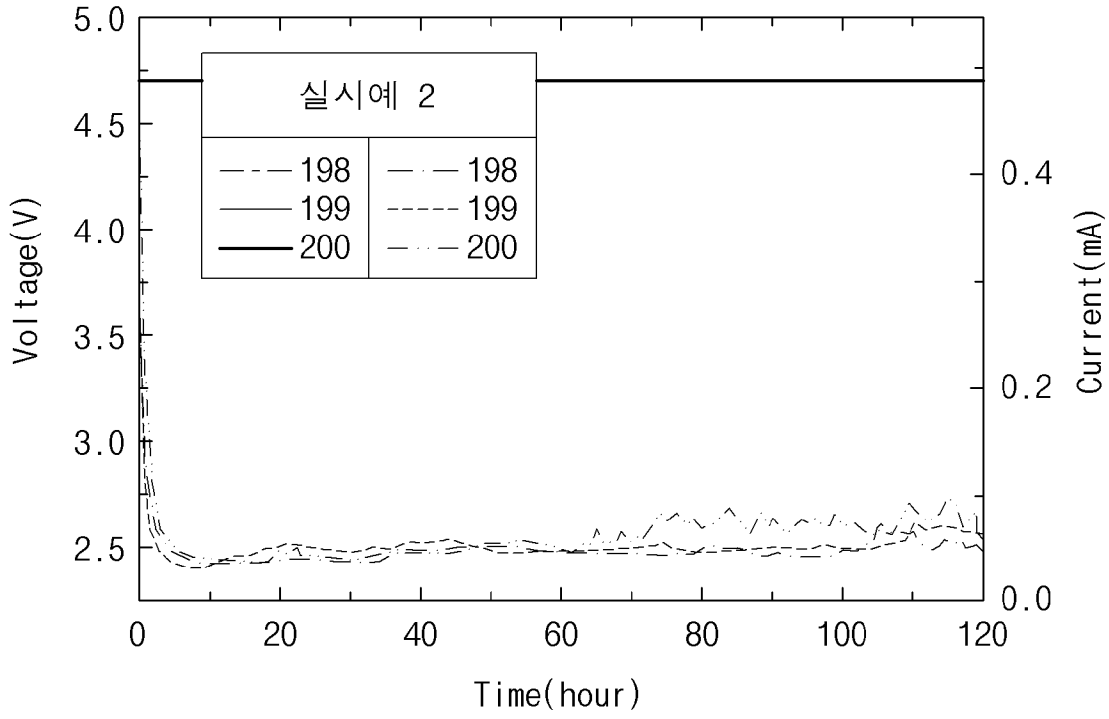
[도5]


실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
비교예 2
Heat flow(W/g)
Temperature(°C)
50
40
30
20
10
0
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300

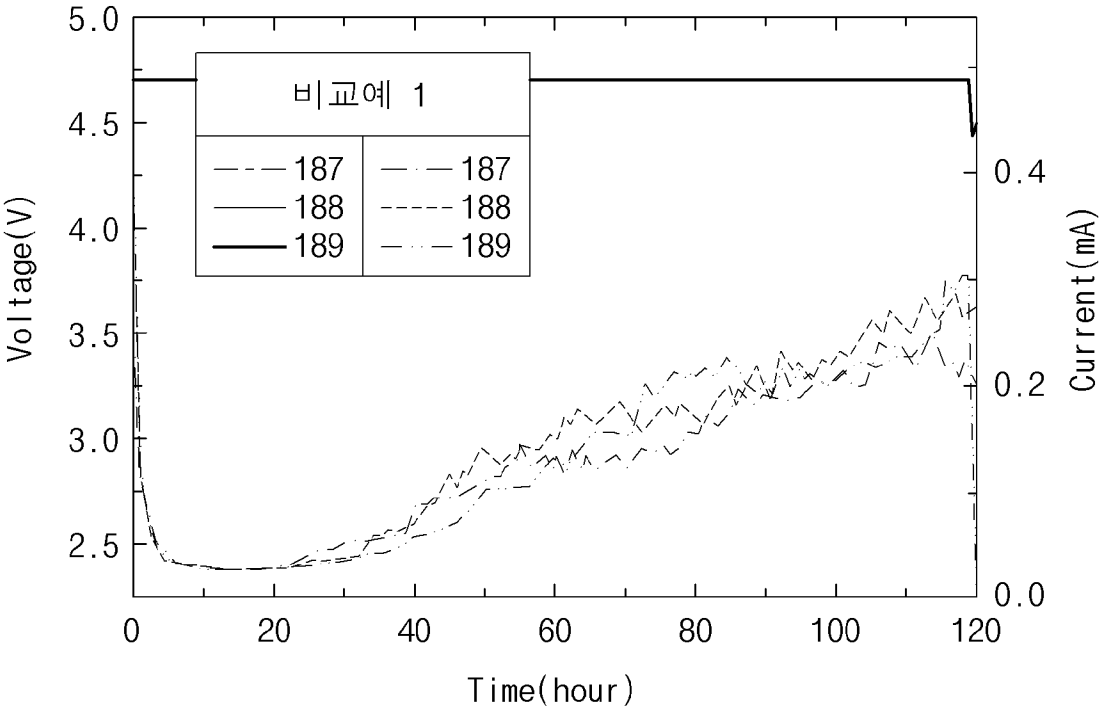
[도6]


실시예 1
191
191
192
192
Voltage(V)
Current(mA)
Time(hour)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120

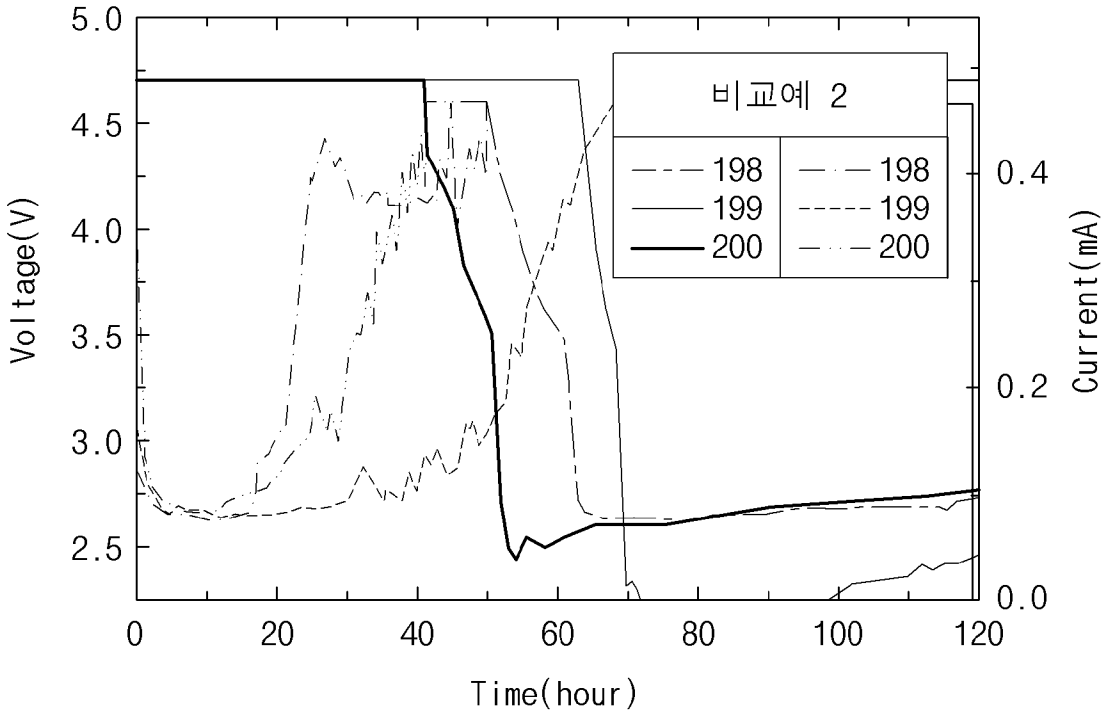
[도7]


실시예 2
198
199
200
198
199
200
Voltage(V)
Current(mA)
Time(hour)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120

[도8]


비교예 1
187
188
189
187
188
189
Voltage(V)
Current(mA)
Time(hour)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120

[도9]


비교예 2
198
199
200
198
199
200
Voltage(V)
Current(mA)
Time(hour)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/005807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525; C01G 53/00; H01M 10/44; H01M 4/02; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/052

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: single particle, cathode, calcination, nickel rich, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-054159 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 February 2006 See paragraphs [0036], [0069], [0072] and claims 1-2.	1-13
A	JP 2013-082581 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 09 May 2013 See claims 1-3.	1-13
A	JP 6026403 B2 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 16 November 2016 See claims 1-3.	1-13
A	JP 2007-273108 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD. et al.) 18 October 2007 See claims 1-8.	1-13
A	JP 2008-181839 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 August 2008 See claims 1-6.	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

"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
21 AUGUST 2019 (21.08.2019)	**21 AUGUST 2019 (21.08.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/005807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-054159 A	23/02/2006	None	
JP 2013-082581 A	09/05/2013	JP 5803539 B2	04/11/2015
JP 6026403 B2	16/11/2016	TW 201242152 A	16/10/2012
		TW 201242156 A	16/10/2012
		TW I453979 B	21/09/2014
		WO 2012-128288 A1	27/09/2012
JP 2007-273108 A	18/10/2007	CN 101047247 A	03/10/2007
		CN 101047247 B	26/01/2011
		JP 5008328 B2	22/08/2012
		KR 10-1381761 B1	07/04/2014
		KR 10-2007-0098564 A	05/10/2007
		US 2007-0231691 A1	04/10/2007
		US 8187747 B2	29/05/2012
JP 2008-181839 A	07/08/2008	JP 5181482 B2	10/04/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/005807

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/525; C01G 53/00; H01M 10/44; H01M 4/02; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/052

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: 단입자(single particle), 양극(cathode), 소성(calcination), 고니켈(nickel rich), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2006-054159 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2006.02.23 단락 [0036], [0069], [0072] 및 청구항 1-2 참조.	1-13
A	JP 2013-082581 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2013.05.09 청구항 1-3 참조.	1-13
A	JP 6026403 B2 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 2016.11.16 청구항 1-3 참조.	1-13
A	JP 2007-273108 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD. 등) 2007.10.18 청구항 1-8 참조.	1-13
A	JP 2008-181839 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2008.08.07 청구항 1-6 참조.	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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 08월 21일 (21.08.2019)	2019년 08월 21일 (21.08.2019)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/005807

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-054159 A	2006/02/23	없음	
JP 2013-082581 A	2013/05/09	JP 5803539 B2	2015/11/04
JP 6026403 B2	2016/11/16	TW 201242152 A	2012/10/16
		TW 201242156 A	2012/10/16
		TW I453979 B	2014/09/21
		WO 2012-128288 A1	2012/09/27
JP 2007-273108 A	2007/10/18	CN 101047247 A	2007/10/03
		CN 101047247 B	2011/01/26
		JP 5008328 B2	2012/08/22
		KR 10-1381761 B1	2014/04/07
		KR 10-2007-0098564 A	2007/10/05
		US 2007-0231691 A1	2007/10/04
		US 8187747 B2	2012/05/29
JP 2008-181839 A	2008/08/07	JP 5181482 B2	2013/04/10