



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월26일  
(11) 등록번호 10-2256298  
(24) 등록일자 2021년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/525 (2010.01) CO1G 53/00 (2006.01)  
HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 4/36 (2006.01)  
HO1M 4/505 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/525 (2013.01)  
CO1G 53/006 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0073588  
(22) 출원일자 2018년06월26일  
심사청구일자 2019년06월11일  
(65) 공개번호 10-2020-0001082  
(43) 공개일자 2020년01월06일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020180063849 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
삼성에스디아이 주식회사  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
(72) 발명자  
윤필상  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
현장석  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
양우영  
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
(74) 대리인  
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

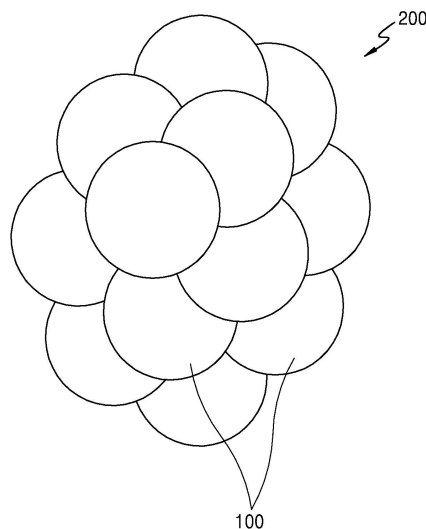
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지

(57) 요약

입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며, 상기 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 상기 다공성 코어부 상에 방사형으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셀부를 포함하며, 상기 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함하는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체가 제공된다. 상기 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체를 이용하면, 리튬의 삽입 및 탈리가 용이하고 리튬이온의 확산거리가 짧은 니켈계 활물질을 얻을 수 있다. 이러한 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지는 리튬의 이용률이 향상되고 충방전에 따른 활물질의 깨짐이 억제되어 용량 및 수명이 증가한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C01G 53/50* (2013.01)

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/366* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*C01P 2004/20* (2013.01)

*C01P 2004/32* (2013.01)

*C01P 2004/50* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며,

상기 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 상기 다공성 코어부 상에 방사형으로 다층으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셸부를 포함하며,

상기 일차 입자는 단축과 장축을 가지는 비구형 입자를 포함하며,

상기 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함하며,

상기 다공성 코어부는 입자상 구조체의 중심으로부터 최외곽까지의 총거리 중, 중심으로부터 50 내지 70길이% 영역이고, 상기 셸부는 입자상 구조체의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 최외곽으로부터 30 내지 50길이% 이내의 영역이고,

상기 셸부가 구비하는 일차 입자의 장축이 입자상 구조체의 표면에 수직인 방향과  $\pm 30^\circ$  의 방향을 이루도록 배열되며,

상기 이차 입자의 표면을 구성하는 일차 입자의 50% 이상의 장축이 (100) 면 또는 (110) 면을 향하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체:

[화학식 1]



화학식 1 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

$0 < x \leq 1/3$ 이고,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $1/3 \leq (1-x-y-z) < 1$ 이다.

**청구항 2**

제1 항에 있어서,

상기 이차 입자가, 다중심 등방 배열로 배치되는 입자상 구조체로 이루어진, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1 항에 있어서,

상기 일차 입자는 플레이트 입자(plate particle)를 포함하고,

상기 플레이트 입자의 장축이 방사형으로 배열되고,

상기 플레이트 입자는 두께와 길이 비율이 1:2 내지 1:20인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

**청구항 5**

제1 항에 있어서,

상기 이차 입자의 크기는 5 내지  $25\mu\text{m}$ 인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1 항에 있어서,

상기 니켈계 활물질 전구체에서 니켈의 함량은 전이금속의 총함량을 기준으로 하여 33몰% 내지 95몰%이고, 망간의 함량 및 코발트의 함량에 비하여 같거나 높은 함량인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

**청구항 8**

제1 항에 있어서,

상기 니켈계 활물질 전구체는  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ ,  $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$  또는  $Ni_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}(OH)_2$ 인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

**청구항 9**

제1 항, 제2 항, 제4 항 내지 제5 항, 제7 항 및 제8 항 중 어느 항의 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법으로서,

공급원료를 제1 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드(seed)를 형성하는 제1 단계;

상기 1단계에서 형성된 전구체 시드에 공급원료를 제2 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드를 응집시켜 성장시키는 제2 단계; 및

상기 2단계에서 성장된 전구체 입자에 공급원료를 제3 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 입자의 성장을 조절하는 제3 단계를 포함하며,

상기 공급원료는 착화제, pH 조절제 및 니켈계 활물질 전구체 형성을 금속원료를 포함하며,

상기 니켈계 활물질 전구체 형성을 금속원료의 제2 공급속도는 제1 공급속도보다 크고 제3 공급속도는 제2 공급속도보다 크고,

상기 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계로 갈수록 반응 혼합물의 교반속도가 순차적으로 감소하며,

상기 제1 단계에서 교반동력은 1.5 이상 4 이하  $kW/m^2$ 이고, 제2 단계에서 교반동력은 1 이상 3 이하  $kW/m^2$ 이며, 제3 단계에서 교반동력은 0.5 이상 2 이하  $kW/m^2$ 인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

**청구항 10**

제9 항에 있어서,

상기 니켈계 활물질 전구체 형성을 금속원료의 제2 공급속도는 제1 공급속도를 기준으로 10 내지 50% 증가하고, 제3 공급속도는 제2 공급속도를 기준으로 10 내지 50% 증가하는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

**청구항 11**

제9 항에 있어서,

상기 니켈계 활물질 전구체 형성을 금속원료는 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈, 불화니켈, 황산망간, 질산망간, 염화망간, 불화망간, 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 불화코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제9 항에 있어서,

상기 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계로 갈수록 반응 혼합물의 pH는 감소되거나 유지되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

**청구항 14**

제1 항, 제2 항, 제4 항 내지 제5 항, 제7 항 및 제8 항 중 어느 항의 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진, 리튬이차전지용 니켈계 활물질.

**청구항 15**

제14 항의 리튬이차전지용 니켈계 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는, 리튬이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 휴대용 전자기기, 통신기기 등이 발전함에 따라 고에너지 밀도의 리튬 이차전지에 대한 개발의 필요성이 높다. 하지만 고에너지 밀도의 리튬이차전지는 안전성이 저하될 수 있어 이에 대한 개선이 필요하다. 리튬이차전지의 양극 활물질로는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물, 리튬 코발트 산화물 등이 사용된다. 그런데 이러한 양극 활물질을 이용하는 경우 충방전시 이차 입자 크기에 따른 리튬 이온의 이동거리가 정해지고, 이러한 물리적인 거리로 인해 충방전의 효율이 높지 못했다. 또한 리튬이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 일차 입자에 발생하는 크랙으로 인하여 리튬이차전지의 장기 수명이 저하되고 저항이 증가하고 용량 특성이 만족스러운 수준에 도달하지 못하여 이에 대한 개선이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 일 측면은 리튬 이온 이용률이 향상된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체를 제공하는 것이다.  
 [0004] 다른 측면은 상술한 니켈계 활물질 전구체의 제조방법을 제공하는 것이다.  
 [0005] 또 다른 측면은 상술한 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진 니켈계 활물질과 이를 함유한 양극을 포함한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 일 측면에 따라,  
 [0007] 입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며,  
 [0008] 상기 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 상기 다공성 코어부 상에 방사형으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셀부를 포함하며,  
 [0009] 상기 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함하는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체가 제공된다.  
 [0010] 다른 측면에 따라  
 [0011] 공급원료를 제1 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드(seed)를 형성하는 1 단계;  
 [0012] 상기 1단계에서 형성된 전구체 시드에 공급원료를 제2 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드를 응집시켜 성장시키는 2 단계; 및  
 [0013] 상기 2단계에서 성장된 전구체 입자에 공급원료를 제3 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 입자의 성장을 조절하는 3 단계를 포함하며,

- [0014] 상기 공급원료는 착화제, pH 조절제 및 니켈계 활물질 전구체 형성용 금속원료를 포함하며,
- [0015] 상기 니켈계 활물질 전구체 형성용 금속원료의 제2 공급속도는 제1 공급속도보다 크고 제3 공급속도는 제2 공급속도보다 큰, 상기 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법이 제공된다.
- [0016] 또 다른 측면에 따라, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진 리튬이차전지용 니켈계 활물질이 제공된다.
- [0017] 또 다른 측면에 따라, 리튬이차전지용 니켈계 활물질을 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지가 제공된다.

**발명의 효과**

- [0018] 일 측면에 따른 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체를 이용하면, 양극 활물질과 전해액의 계면에서 리튬의 확산이 용이해지고, 활물질 내부로의 확산이 용이한 니켈계 활물질을 얻을 수 있다. 또한, 리튬의 삽입 및 탈리가 용이하고 리튬이온의 확산거리가 짧은 니켈계 활물질을 얻을 수 있다. 이러한 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지는 리튬의 이용률이 향상되고 충방전에 따른 활물질의 깨짐이 억제되어 용량 및 수명이 증가한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 일구현예에 따른 니켈계 활물질 전구체가 포함하는 이차 입자의 개략도이다.
- 도 2a는 도 1의 이차 입자가 포함하는 입자상 구조체의 개략적인 부분 투시도이다.
- 도 2b는 도 1의 이차 입자가 포함하는 입자상 구조체의 보다 구체적인 부분 투시도이다.
- 도 3은 일구현예에 따른 니켈계 활물질 B 및 종래의 니켈계 활물질 A에 대한 리튬이온의 이동거리를 비교하여 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 예시적인 구현예에 따른 리튬이차전지의 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 니켈계 활물질 및 이를 포함한 양극을 구비한 리튬이차전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이하는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0021] 본 명세서에서 용어 "입자상 구조체"는 복수의 일차 입자가 응집하여 형성된 입자 형태의 구조체를 의미한다.
- [0022] 본 명세서에서 용어 "등방 배열(isotropical arrangement)"은 물체를 관찰하는 방향이 달라져도 그 성질이 변하지 않는 배열이며, 방향성을 알 수 없는 배열을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서 용어 "다중심(multicenter)"은 하나의 입자 내에서 복수의 중심을 가짐을 의미한다. 다중심 입자는 입자 표면에서 입자 중심으로 리튬 이온이 이동해야 할 길이가 단축된다. 리튬 이온의 이동 거리가 단축되므로 내부 저항이 감소하며 충방전 효율 및 장수명에 유리한 입자 구조가 된다.
- [0024] 본 명세서에서 용어 "방사형 중심"은 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이 다공성 코어부와 다공성 코어부 상에 방사형으로 배열되는 일차 입자를 구비하는 셀부를 함유한 입자상 구조체의 중심을 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 "방사형"은 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이 셀부가 구비하는 일차 입자의 장축이 입자상 구조체의 표면에 수직인 방향 또는 수직인 방향과  $\pm 30^\circ$  의 방향을 이루도록 배열되는 형태를 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서 입자의 "크기"는 입자가 구형인 경우 평균직경을 나타내며 입자가 비구형인 경우에는 평균 장축 길이를 나타낸다. 입자의 크기는 입자 크기 분석기(particle size analyzer(PSA))를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서 용어 "기공 크기"는 기공이 구형 또는 원형인 경우 기공 크기는 기공의 평균직경 또는 기공의 개구 폭(opening width)을 의미한다. 기공이 타원형 등과 같이 비구형 또는 비원형인 경우 기공 크기는 평균 장축 길이를 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 용어 "불규칙 다공성 기공"은 기공 크기 및 형태가 규칙적이지 않고, 균일성이 없는 기공을 의미한다. 불규칙 다공성 기공을 포함한 코어부는 셀부와 다르게 비정형 입자를 포함할 수 있고 이러한 비정형 입자는 셀부와 달리 규칙성 없이 배열된다.

- [0029] 이하의 도면들에서 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 지칭하며, 도면상에서 각 구성요소의 크기는 설명의 명료성과 편의상 과장되어 있다. 또한, 이하에 설명되는 실시예는 단지 예시적인 것에 불과하며, 이러한 실시예들로부터 다양한 변형이 가능하다. 또한, 이하에서 설명하는 층 구조에서, "상부"나 "상"이라고 기재된 표현은 접촉하여 바로 위에 있는 것뿐만 아니라 비접촉으로 위에 있는 것도 포함한다.
- [0030] 일구현예에 따른 리튬차전지용 니켈계 활물질 전구체는 입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며, 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 다공성 코어부 상에 방사형으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셀부를 포함하며, 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함한다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 리튬차전지용 니켈계 활물질 전구체는 복수의 입자상 구조체(100)를 구비하는 이차 입자(200)를 포함한다. 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 입자상 구조체(100)가, 다공성 코어부(10) 및 다공성 코어부(10) 상에 방사형으로 배치되는 일차 입자(30)를 구비하는 셀부(20)를 포함한다. 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 이차 입자(200)는 복수의 입자상 구조체(100)를 포함하며, 하나의 입자상 구조체(100)는 하나의 방사형 중심을 포함한다. 따라서, 이차 입자(200)는 복수의 방사형 중심을 포함한다.
- [0032] 도 1, 도 2a, 및 도 2b를 참조하면, 이차 입자(200)가 복수의 입자상 구조체(100)의 조립체로서 복수의 방사형 중심을 포함하므로, 하나의 입자상 구조체로 이루어진 통상적인 이차 입자에 비하여 충방전 시의 리튬 이온의 확산 거리가 단축된다. 따라서, 이러한 이차 입자(200)로 이루어진 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다. 또한, 입자상 구조체(100)의 코어부(10)가 다공성이며, 코어부(10) 상에 일차 입자(30)가 방사형으로 배치되어 셀부(20)를 구성하므로 충방전 시의 일차 입자(30)의 부피변화를 효과적으로 수용한다. 따라서, 충방전 시 이차 입자(200)의 부피 변화에 의한 이차 입자(200)의 균열을 억제한다.
- [0033] 도 2a 및 2b를 참조하면, "셀부(20)"는 입자상 구조체(100)의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 최외곽으로부터 30 내지 50길이%, 예를 들어 40길이%의 영역 또는 입자상 구조체(100)의 표면에서 2 $\mu$ m 이내의 영역을 의미한다. "코어부(10)"는 입자상 구조체(100)의 중심으로부터 최외곽까지의 총거리 중, 중심으로부터 50 내지 70길이%, 예를 들어 60 길이%의 영역 또는 입자상 구조체(100)의 표면에서 2 $\mu$ m 이내의 영역을 제외한 나머지 영역을 의미한다. 입자상 구조체(100)의 중심은 예를 들어 입자상 구조체(100)의 기하학적 중심(geometrical center)이다. 도 2a 및 도 2b에서 입자상 구조체(100)가 완전한 구형으로 도시되나, 입자상 구조체(100)가 구형으로 한정되지 않으며 구형 또는 비구형이다. 비구형 입자상 구조체(100)는 예를 들어 타원형, 정육면체형, 직육면체형 등의 다양한 형태를 가질 수 있으나 이들로 한정되지 않는다. 도 2a 및 도 2b에서 입자상 구조체(100)가 완전한 입자 형태를 가지나, 이러한 입자상 구조체(100)가 복수개 조립되어 얻어지는 도 1의 이차 입자(200)에서는 입자상 구조체(100)의 일부가 다른 입자상 구조체와 중복됨에 의하여 입자상 구조체(100)는 부분적인 입자 형태를 가진다.
- [0034] 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 이차 입자(200)는 다중심을 가지며, 등방 배열로 배치되는 복수의 입자상 구조체(100)로 이루어진다. 이차 입자(200)가 복수의 입자상 구조체(100)를 포함하며, 입자상 구조체(100)마다 중심에 해당하는 다공성 코어부(10)를 포함하므로, 이차 입자(200)는 다중심을 가진다. 따라서, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 이차 입자(200)의 내부의 복수의 각각의 중심에서 이차 입자(200)의 표면까지 리튬 이온이 이동하는 경로가 단축된다. 결과적으로, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이하다. 또한, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 이차 입자(200)가 포함하는 복수의 입자상 구조체(100)가 일정한 방향성 없이 배치되는 등방 배열 배치를 가지므로, 이차 입자(200)가 배치되는 구체적인 방향에 무관하게 균일한 리튬 이온의 이용이 가능하다. 도 3을 참조하면, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 하나의 입자상 구조체로 이루어진 이차 입자(A)에서 리튬 이온의 제1 이동 거리(L1)는 이차 입자의 반지름에 해당하나, 복수의 이차상 구조체로 이루어진 이차 입자(B)에서 리튬 이온의 제2 이동 거리(L2)는 입자상 구조체의 반지름에 해당하므로, 제2 이동 거리(L2)가 제1 이동 거리(L1)에 비하여 더 작다. 따라서, 니켈의 함량을 증가시키지 않고서도 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해져 방전 용량이 증가된다.
- [0035] 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 이차 입자(200)의 표면을 구성하는 일차 입자의 장축(31)이 (100) 면 또는 (110) 면을 향할 수 있다. 이차 입자(200)의 표면을 구성하는 일차 입자의 50% 이상, 50% 내지 90%, 60% 내지 90%, 70% 내지 80%의 장축(31)이 (100) 면 또는 (110) 면을 향할 수 있다. 이차 입자(200)의 표면을 구성하는 일차 입자의 장축(31)이 이차 입자(200)의 (100) 면 또는 (110) 면을 향할 경우, 니켈계 활물질과 전해액의 계면에서 리튬의 확산이 용이하고, 니켈계 활물질 내부로의 리튬 이온의 확산도 용이하다. 따라서, 이러한 이차

입자(200)로 이루어진 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다.

[0036] 도 1을 참조하면, 이차 입자(200)는 예를 들어 복수의 입자상 구조체(100)가 조립되는 형태에 따라 구형 또는 비구형이다. 이차 입자(200)의 최빈도 입자의 구형화도는 0.850 내지 0.980, 또는 0.880 내지 0.950이다. 이러한 구형화도를 갖는 니켈계 활물질 전구체 및 이로부터 얻어지는 니켈계 활물질이 이러한 범위의 구형화도를 가짐에 의하여 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다.

[0037] 도 2b를 참조하면, 예시적인 하나의 일차 입자(30)는 단축과 장축을 가지는 비구형 입자이다. 단축은 일차 입자(30)의 임의의 양 말단의 거리가 가장 작은 지점을 연결한 축이며, 장축은 일차 입자(30)의 임의의 양 말단의 거리가 가장 큰 지점을 연결한 축이다. 일차 입자(30)의 단축과 장축의 비는 예를 들어, 1:2 내지 1:20, 1:3 내지 1:20, 또는 1:5 내지 1:15이다. 일차 입자(30)가 이러한 범위의 단축과 장축의 비를 가짐에 의하여 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다.

[0038] 도 2b를 참조하면, 일차 입자(30)는 비구형 입자로서 예를 들어 플레이트 입자(plate particle)를 포함한다. 플레이트 입자는 서로 이격되어 대향하는 2개의 표면을 가지는 입자로서, 2개의 표면 사이의 거리인 두께에 비하여 표면의 길이가 크다. 플레이트 입자의 표면의 길이는 표면을 정의하는 2개의 길이 중에서 더 큰 값이다. 표면을 정의하는 2개의 길이는 서로 다르거나 같으며, 두께에 비하여 크다. 플레이트 입자의 두께가 단축의 길이이며 표면의 길이가 장축의 길이이다. 플레이트 입자가 가지는 표면의 형태는 삼면체, 사면체, 오면체, 육면체 등의 다면체이거나, 원형, 타원형 등이나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 플레이트 입자의 표면 형태로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 플레이트 입자는 예를 들어 나노디스크, 사각형 나노시트, 오각형 나노시트, 육각형 나노시트이다. 플레이트 입자의 구체적인 형태는 이차 입자가 제조되는 구체적인 조건에 따라 달라진다. 플레이트 입자의 대향하는 2개의 표면이 서로 평행하지 않을 수 있으며, 표면 및 측면 사이의 각도도 다양하게 변형될 수 있으며, 표면과 측면의 모서리도 라운드 형태일 수 있으며, 표면 및 측면이 각각 평면 또는 곡면일 수 있다. 플레이트 입자의 장축이, 입자상 구조체(100)의 다공성 코어부(10) 상에 방사형으로 배열되어 셀부(20)를 구성한다. 플레이트 입자의 단축의 길이와 장축의 길이의 비는 예를 들어, 1:2 내지 1:20, 1:3 내지 1:20, 또는 1:5 내지 1:15이다. 예시적인 하나의 플레이트 입자의 평균 두께는 100 내지 250nm, 또는 100nm 내지 200nm이고, 평균 표면의 길이는 250nm 내지 1100nm, 또는 300nm 내지 1000nm이다. 플레이트 입자의 평균 표면 길이는 평균 두께 대비 2 내지 10배이다. 플레이트 입자가 이러한 범위의 두께, 평균 표면 길이, 및 이들의 비율(ratio)을 가짐에 의하여 플레이트 입자가 다공성 코어부 상에 방사형으로 배치되기 더욱 용이하고 결과적으로 플레이트 입자를 포함하는 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이하다.

[0039] 도 1을 참조하면, 니켈계 활물질 전구체에서, 이차 입자(200)의 크기는 예를 들어 5 $\mu$ m 내지 25 $\mu$ m, 또는 8 내지 20 $\mu$ m이다. 이차 입자(200)가 이러한 범위의 크기를 가짐에 의하여, 니켈계 활물질 전구체에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다. 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 니켈계 활물질 전구체에서 입자상 구조체(100)의 크기는 예를 들어 2 $\mu$ m 내지 7 $\mu$ m, 3 $\mu$ m 내지 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m 내지 5 $\mu$ m, 또는 3 $\mu$ m 내지 4 $\mu$ m이다. 입자상 구조체(100)가 이러한 범위의 크기를 가짐에 의하여, 복수의 입자상 구조체(100)가 조립되어 등방 배열 배치를 가지는 것이 용이해지며 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질에서 리튬 이온의 이용이 더욱 용이해진다.

[0040] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 입자상 구조체(100)가 포함하는 다공성 코어부(10)에서 기공의 크기(size)는 150nm 내지 1 $\mu$ m, 150nm 내지 550nm, 또는 200nm 내지 800nm이다. 또한, 입자상 구조체(100)가 포함하는 셀부(20)의 기공 크기는 150 nm 미만, 100nm 이하, 또는 20 내지 90nm 이다. 입자상 구조체(100)가 포함하는 다공성 코어부(10)의 기공도(porosity)는 5 내지 15%, 또는 5 내지 10% 이다. 또한, 입자상 구조체(100)가 포함하는 셀부(20)의 기공도는 1 내지 5%, 또는 1 내지 3%이다. 입자상 구조체(100)가 이러한 범위의 기공의 크기 및 기공도를 가짐에 의하여, 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질의 용량 특성이 우수하다. 예시적인 하나의 입자상 구조체(100)에서 셀부(20)의 기공도는 다공성 코어부(10)의 기공도에 비하여 작게 제어된다. 예를 들어, 다공성 코어부(10)에서의 기공 크기 및 기공도는 셀부(20)에서의 기공 크기 및 기공도에 비하여 크며 불규칙적으로 제어된다. 입자상 구조체(100)의 다공성 코어부(10) 및 셀부(20)에서의 기공도가 범위 및 관계를 충족할 때 셀부(20)의 치밀도가 다공성 코어부(10) 비하여 증가함에 의하여, 입자상 구조체(100)와 전해액과의 부반응이 효과적으로 억제된다.

[0041] 예시적인 하나의 입자상 구조체(100)에서 다공성 코어부(10)에는 닫힌 기공이 존재하고 셀부(20)에는 닫힌 기공 및/또는 열린 기공이 존재할 수 있다. 닫힌 기공은 전해질 등이 포함되기 어려운 데 반하여, 열린 기공은 입자



상 구조체(100)의 기공 내부에 전해질 등을 함유할 수 있다. 또한 입자상 구조체(100)의 다공성 코어부(10)에는 불규칙 다공성 기공이 존재할 수 있다. 불규칙 다공성 구조를 포함한 코어부(10)는 셀부(20)와 마찬가지로 플레이트 입자를 포함하며, 코어부(10)의 플레이트 입자는 셀부(20)와 달리 규칙성 없이 배열되어 있다.

[0042] 상기 니켈계 활물질 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0043] [화학식 1]

[0044]  $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2$

[0045] 상기 화학식 1 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,  $x \leq (1-x-y-z)$ ,  $y \leq (1-x-y-z)$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 < 1-x-y-z < 1$ 이다. 이와 같이 화학식 1의 니켈계 활물질 전구체에서는 니켈의 함량이 코발트의 함량에 비하여 같거나 크고 니켈의 함량이 망간의 함량에 비하여 같거나 크다. 상기 화학식 1에서  $0 < x \leq 1/3$ 이고,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $1/3 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$ 일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 화학식 1에서 x는 0.1 내지 0.3이고, y는 0.05 내지 0.3이고, z는 0일 수 있다.

[0046] 상기 니켈계 활물질 전구체는 예를 들어  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ ,  $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ ,  $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$  또는  $Ni_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}(OH)_2$ 일 수 있다.

[0047] 다른 일 구현예에 따른 니켈계 활물질 전구체 제조방법은, 공급원료를 제1 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드(seed)를 형성하는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 형성된 전구체 시드에 공급원료를 제2 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드를 성장시키는 제2 단계; 및 상기 제2 단계에서 성장된 전구체 시드에 공급원료를 제3 공급속도로 공급하고 교반하여 전구체 시드 성장을 조절하는 제3 단계를 포함하며, 공급원료는 착화제, pH 조절제 및 니켈계 활물질 전구체 형성용 금속원료를 포함하며, 니켈계 활물질 전구체 형성용 금속원료의 제2 공급속도는 제1 공급속도보다 크고 제3 공급속도는 제2 공급속도보다 크다.

[0048] 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계에서 금속원료의 공급속도를 순차적으로 증가시킴에 의하여 상술한 새로운 구조를 가지는 니켈계 활물질 전구체가 얻어진다. 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계에서 반응 온도는 40 ~ 60°C, 교반동력은 0.5 ~ 6.0kW/m<sup>2</sup>이고 pH는 10 내지 12 범위이며, 반응 혼합물이 포함하는 착화제의 함량은 0.3 내지 0.6M, 예를 들어 0.35 내지 0.45M 범위이다. 이러한 범위에서 상술한 구조에 더욱 부합하는 니켈계 활물질 전구체가 얻어질 수 있다. 교반동력은 교반속도에 비례한다.

[0049] 제1단계에서, 착화제 및 pH 조절제를 함유하며 pH가 제어된 수용액을 포함하는 반응기에 금속원료, 착화제를 일정한 속도로 투입하면서 pH를 제어하여 전구체 시드를 형성 및 성장시킨다. 제1 단계에서 전구체 입자의 성장속도가 0.30 ~ 0.05 μm/hr일 수 있다. 제1 단계에서 반응 혼합물의 교반동력은 1.5 이상 4 이하 kW/m<sup>2</sup>, 또는 3.0kW/m<sup>2</sup> 이며, pH는 10.0 내지 12.0 범위일 수 있다. 예를 들어, 제1 단계에서 금속원료의 공급속도는 1.0 내지 10.0 L/hr, 예를 들어 5.0 L/hr이고, 착화제의 공급속도는 금속원료의 몰 투입 속도 대비 0.3 내지 0.6배, 예를 들어 0.45배이다. 반응 혼합물의 온도는 40 내지 60°C, 예를 들어 50°C이며, 반응 혼합물의 pH는 10.5 내지 11.50이다.

[0050] 제2 단계에서 반응 조건을 변경하여 제1 단계에서 생성된 전구체 시드를 성장시킨다. 제2 단계에서 전구체 시드의 성장속도는 제1단계의 전구체 시드의 성장속도와 동일하거나 20% 이상 증가시킨다. 제2 단계에서 금속원료의 공급속도는 제1 단계의 금속원료의 공급속도와 비교하여 1.2배 이상, 예를 들어 1.2배 내지 2.5배이고, 반응 혼합물에서의 착화제 농도는 제1 단계에서의 착화제 농도를 기준으로 하여 0.05M 이상, 예를 들어 0.05 내지 0.15M 증가되도록 공급할 수 있다. 제2 단계에서 반응 혼합물의 교반 동력은 1 이상 3 이하 kW/m<sup>2</sup>, 또는 2.5 kW/m<sup>2</sup> 이며, pH는 10.5 내지 11.0 범위일 수 있다. 제2 단계에서 얻어지는 전구체 입자의 평균입경(D50)이 9 내지 12μm, 예를 들어 약 10μm일 수 있다.

[0051] 제3 단계에서 전구체 시드에 입자의 성장속도를 조절하여 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체를 수득한다. 제2 단계에서 전구체 입자의 평균입경(D50)이 9 내지 12μm, 예를 들어 약 10μm에 도달하면 제3 단계를 진행한다. 제3 단계에서는 전구체 입자의 성장속도를 제2 단계 보다 2배 이상, 예를 들어 3배 이상 증가시킬 수 있다. 이를 위하여, 제2 단계를 거친 반응기 내부의 반응 생성물의 일부를 제거하여 반응기 내부에서 반응 생성물의 농도를 희석시킬 수 있다. 반응기 내부로부터 제거된 생성물은 다른 반응기에서 사용될 수 있다. 제3

단계에서 금속원료의 공급속도는 제2 단계의 금속원료의 공급속도와 비교하여 1.1배 이상, 예를 들어 1.1배 내지 1.5배이고, 반응 혼합물에서의 착화제 농도는 제2 단계에서의 착화제 농도와 동일하거나 제2 단계에서의 착화제 농도를 기준으로 하여 0.05M 이상, 예를 들어 0.05 내지 0.15M 증가되도록 공급할 수 있다. 제3 단계에서 침전물이 급속 성장하여 니켈계 활물질 전구체가 얻어진다. 3단계에서 반응 혼합물의 교반동력은 0.5 이상 2 이하  $\text{kW/m}^2$ , 또는 2  $\text{kW/m}^2$  이며, pH는 10.5 내지 11 범위일 수 있다.

[0052] 전구체 제조방법에서, 제1단계, 제2단계, 및 제3단계로 진행함에 따라 금속원료의 공급속도는 순차적으로 증가할 수 있다. 예를 들어, 금속원료의 제2 단계에서의 공급속도는 제1 단계에서의 공급속도를 기준으로 10 내지 50%로 증가하고, 제3 단계에서의 공급속도는 제2 단계에서의 공급속도를 기준으로 10 내지 50%로 증가할 수 있다. 이와 같이 금속원료의 공급속도를 점차적으로 증가시킴에 의하여, 상술한 구조에 더욱 부합하는 니켈계 활물질 전구체가 얻어질 수 있다.

[0053] 전구체 제조방법에서, 금속원료는 니켈계 활물질 전구체의 조성을 고려하여 이에 대응되는 금속 전구체를 이용할 수 있다. 금속원료는 예를 들어 금속 카보네이트, 금속 셀페이트, 금속 나이트레이트, 금속 클로라이드, 금속 플루오라이드 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 금속 전구체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 를 들어, 니켈(Ni) 함유 화합물로서 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈 및 불화니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 이용할 수 있다. 예를 들어, 금속(M) 함유 화합물로서 황산망간, 질산망간, 염화망간, 불화망간, 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 불화코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 이용할 수 있다.

[0054] 전구체 제조방법에서, 제1단계, 제2단계, 제3단계로 진행함에 따라 반응기에서 반응 혼합물의 교반동력이 순차적으로 감소될 수 있다. 제1 단계에서 교반동력은 1.5 이상 4 이하  $\text{kW/m}^2$ 이고, 제2 단계에서 교반동력은 1 이상 3 이하  $\text{kW/m}^2$ 이며, 제3 단계에서 교반동력은 0.5 이상 2 이하  $\text{kW/m}^2$ 인 일 수 있다. 이와 같이 교반동력이 점차적으로 감소됨에 의하여, 상술한 구조에 더욱 부합하는 니켈계 활물질 전구체가 얻어질 수 있다. 또한, 전구체 제조방법에서, 제1단계, 제2단계, 제3단계로 진행함에 따라 반응기에서 반응 혼합물의 교반속도는 순차적으로 감소될 수 있다. 이와 같이 교반속도가 점차적으로 감소됨에 의하여, 상술한 구조에 더욱 부합하는 니켈계 활물질 전구체가 얻어질 수 있다.

[0055] 전구체 제조방법에서, 제1 단계, 제2 단계 및 제3 단계로 진행함에 따라 반응기에서 반응 혼합물의 pH는 유지되거나 순차적으로 감소될 수 있다. 예를 들어, 제1 단계 내지 제3 단계에서의 반응 혼합물의 pH는, 반응온도가 50℃일 때, 10.0 내지 11.50 범위일 수 있다. 예를 들어, 제3 단계에서의 반응 혼합물의 pH는 반응온도가 50℃일 때 제1 단계의 반응 혼합물의 pH와 동일하거나 제1 단계의 반응 혼합물의 pH에 비하여 0.5 내지 1.5, 또는 0.5 내지 1.0 낮을 수 있다. 예를 들어, 반응온도 50℃에서 제2 단계에서의 반응 혼합물의 pH는 제1 단계에서의 반응 혼합물의 pH와 동일하거나 제1 단계에서의 반응 혼합물의 pH에 비하여 0.5 내지 1.0 낮고, 제3 단계에서의 반응 혼합물의 pH는 제2 단계에서의 반응 혼합물의 pH와 동일하거나 제2 단계에서의 반응 혼합물의 pH에 비하여 0.35 내지 0.55 낮을 수 있다. 이와 같이 반응 혼합물의 pH가 유지되거나 순차적으로 감소됨에 의하여, 상술한 구조에 더욱 부합하는 니켈계 활물질 전구체가 얻어질 수 있다.

[0056] 전구체 제조방법에서, 제2 단계에서의 반응 혼합물이 포함하는 착화제의 농도는 제1 단계에서의 반응 혼합물이 포함하는 착화제의 농도에 비하여 증가되거나 유지될 수 있으며, 제3 단계에서의 반응 혼합물이 포함하는 착화제의 농도는 제2 단계에서의 반응 혼합물이 포함하는 착화제의 농도에 비하여 증가되거나 유지될 수 있다.

[0057] 니켈계 활물질 전구체 입자의 성장속도 제어를 위해 입자를 성장시키는 금속원료의 투입량을 제1 단계 대비 제2 단계에서 15 내지 35%, 예를 들어 약 25% 증가시키고, 제3 단계에서는 제2 단계 대비 20 내지 35%, 예를 들어 약 33% 증가시킬 수 있다. 또한, 제2 단계에서는 암모니아수 투입량을 제1 단계의 암모니아수의 투입량을 기준으로 하여 10 내지 30 %, 예를 들어 약 20% 증가시켜 입자의 치밀도를 증가시킬 수 있다.

[0058] pH 조절제는 반응기 내부에서 금속이온의 용해도를 낮추어 금속이온이 수산화물로 석출되도록 하는 역할을 한다. pH 조절제는 예를 들어 암모늄 하이드록사이드, 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 등이다. pH 조절제는 예를 들어 수산화나트륨(NaOH)이다.

[0059] 착화제는 공침반응에서 침전물의 형성 반응 속도를 조절해주는 역할을 한다. 착화제는 암모늄 하이드록사이드( $\text{NH}_4\text{OH}$ )(암모니아수), 시트르산(citric acid), 구연산, 아크릴산, 타르타르산, 글리코산 등이다. 착화제의 함량은 통상적인 수준으로 사용된다. 착화제는 예를 들어 암모니아수이다.

- [0060] 다른 일구현예에 따른 니켈계 활물질은 상술한 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진다. 니켈계 활물질은 예를 들어 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다.
- [0061] [화학식 2]
- [0062]  $Li_a(Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z)O_2$
- [0063] 상기 화학식 2 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,  $1.0 \leq a \leq 1.3$ 이고,  $x \leq (1-x-y-z)$ ,  $y \leq (1-x-y-z)$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 < 1-x-y-z < 1$ 일 수 있다.
- [0064] 화학식 2로 표시되는 화합물은 니켈의 함량이 코발트의 함량에 비하여 크고 니켈의 함량이 망간의 함량에 비하여 크다. 상기 화학식 2에서  $1.0 \leq a \leq 1.3$ ,  $0 < x \leq 1/3$ 이고,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $1/3 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$ 일 수 있다.
- [0065] 화학식 2에서 a는 예를 들어 1 내지 1.1이고, x는 0.1 내지 0.3이고, y는 0.05 내지 0.3이고, z는 0일 수 있다.
- [0066] 니켈계 활물질에서 예를 들어 니켈의 함량은 전이금속 총함량을 기준으로 하여 33몰% 내지 95몰%, 예를 들어 50 내지 90몰%, 예를 들어 60 내지 85몰%일 수 있다. 전이금속 총함량은 상기 화학식 2에서 니켈, 코발트 및 망간의 총함량을 나타낸다.
- [0067] 니켈계 활물질은 예를 들어  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ ,  $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$ ,  $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ,  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ , 또는  $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ 일 수 있다.
- [0068] 니켈계 활물질은 리튬이 결정 구조 내에 배치되고, 수산화물이 산화물로 변경된 것을 제외하고는 상술한 니켈계 활물질 전구체와 실질적으로 유사/동일한 입자 구조 및 특성을 가질 수 있다.
- [0069] 니켈계 활물질이 포함하는 이차 입자는 다중심을 가지며, 등방 배열로 배치되는 복수의 입자상 구조체로 이루어지므로, 이차 입자 표면에서 중심부까지의 리튬 이온 및 전자의 이동 거리가 감소되므로, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 용이해지고, 전자의 전달이 용이하다. 또한, 니켈계 활물질이 포함하는 입자상 구조체는 다공성 코어부 및 다공성 코어부 상에 방사형으로 배치되는 일차 입자를 구비함에 의하여 충방전시 니켈계 활물질의 부피를 효과적으로 수용하므로 니켈계 활물질의 스트레스가 감소될 수 있다. 따라서, 상술한 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어지는 니켈계 활물질은 니켈의 함량을 증가시키지 않는다고 하더라도 동일한 조성 대비 용량 특성이 더 우수하다.
- [0070] 니켈계 활물질 전구체로부터 니켈계 활물질을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 건식일 수 있다.
- [0071] 니켈계 활물질은 예를 들어 리튬 전구체 및 니켈계 활물질 전구체를 일정 몰비로 혼합하고 이를 600 내지 800℃에서 1차 열처리(저온 열처리)하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다.
- [0072] 리튬 전구체는 예를 들어 수산화리튬, 플루오르화리튬, 탄산리튬, 또는 그 혼합물을 사용한다. 리튬 전구체와 니켈계 활물질 전구체의 혼합비는 예를 들어 상기 화학식 2의 니켈계 활물질을 제조할 수 있도록 화학양론적으로 조절된다.
- [0073] 혼합은 건식 혼합일 수 있고, 믹서 등을 이용하여 실시할 수 있다. 건식 혼합은 밀링을 이용하여 실시할 수 있다. 밀링 조건은 특별히 한정되지 않으나, 출발물질로 사용한 전구체의 미분화 등과 같은 변형이 거의 없도록 실시할 수 있다. 니켈계 활물질 전구체와 혼합되는 리튬 전구체의 사이즈를 미리 제어할 수 있다. 리튬 전구체의 사이즈(평균입경)는 5 내지 15 $\mu$ m, 예를 들어 약 10 $\mu$ m 범위이다. 이러한 사이즈를 갖는 리튬 전구체를 전구체와 300 내지 3,000rpm으로 밀링을 실시함에 의하여 요구되는 혼합물을 얻을 수 있다. 밀링 과정에서 믹서 내부 온도가 30℃ 이상으로 올라가는 경우에는 믹서 내부 온도를 상온(25℃) 범위로 유지할 수 있도록 냉각 과정을 거칠 수 있다.
- [0074] 저온 열처리는 산화성 가스 분위기하에서 실시된다. 산화성 가스 분위기는 산소 또는 공기와 같은 산화성 가스를 이용하며, 예를 들어 상기 산화성 가스는 산소 또는 공기 10 내지 20 부피%와 불활성가스 80-90 부피%로 이루어진다. 저온 열처리는 리튬 전구체 및 니켈계 활물질 전구체의 반응이 진행되면서 치밀화 온도 이하의 범위에서 실시할 수 있다. 치밀화온도는 결정화가 충분히 이루어져 활물질이 제공할 수 있는 충전용량을 구현할 수

있는 온도이다. 저온 열처리는 예를 들어 600 내지 800℃, 구체적으로 650 내지 800℃에서 실시된다. 저온 열처리 시간은 열처리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 3 내지 10시간이다.

- [0075] 니켈계 활물질의 제조 방법은, 저온 열처리 후에 반응기 내부로부터 배기를 억제하고 산화성 가스 분위기에서 수행되는 2차 열처리(고온 열처리) 단계를 추가할 수 있다. 고온 열처리는 예를 들어 700 내지 900℃에서 실시된다. 고온 열처리 시간은 고온 열처리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 3 내지 10시간이다.
- [0076] 다른 일구현예에 따른 리튬이차전지는 상술한 리튬이차전지용 니켈계 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함한다.
- [0077] 리튬이차전지의 제조방법은 특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용되는 방법이라면 모두 가능하다. 리튬이차전지는 예를 들어 하기의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0078] 양극 및 음극은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.
- [0079] 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 상기 양극 활물질로서 일구현예에 따른 양극 활물질을 이용한다.
- [0080] 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 기여하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0081] 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0083] 바인더, 도전제 및 용매의 함량은 통상적인 수준이다.
- [0084] 양극 집전체는 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0085] 이와 별도로 음극 활물질, 바인더, 도전제, 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다. 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이 사용된다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로서, 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질 등을 사용할 수 있다.
- [0086] 바인더는 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예는 양극과 동일한 종류를 사용할 수 있다.
- [0087] 도전제는 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0088] 용매의 함량은 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 음극 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0089] 도전제 및 용매는 양극 제조시와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.
- [0090] 음극 집전체로는, 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요

철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0091] 이러한 과정에 따라 제작된 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재한다.
- [0092] 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머; 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0093] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0094] 상기 비수 전해액으로는, 비제한적인 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, N,N-포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0095] 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등이 사용될 수 있다. 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등이 사용될 수 있다.
- [0096] 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ , 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르복실산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0097] 도 4는 일구현예에 따른 리튬이차전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0098] 도 4를 참조하면, 리튬이차전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지 케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬이차전지(1)가 완성된다. 상기 전지 케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지(1)는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬이차전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0099] 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다. 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지 팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트 폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬 이차 전지는 고온에서 저장 안정성, 수명특성 및 고출 특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다.
- [0100] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.
- [0101] 제조예 1: 니켈계 활물질 전구체의 제조(6:6:2): 3스텝 방법
- [0102] 공침법을 통해 니켈계 활물질 전구체( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ )를 합성하였다. 하기 제조과정에서 니켈계 활물질 전구체를 형성하는 금속원료로는 황산니켈( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 황산코발트( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 및 황산망간( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )을 6:2:2 몰비가 되도록 용매인 증류수에 녹여 혼합 용액을 준비하였다. 또한, 착화합물 형성을 위해 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )와 침전제로서 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ )을 준비하였다.
- [0103] 1단계: 공급속도 5.0 L/hr, 교반동력 1.5kW/m<sup>3</sup>,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.35M, pH 10.5~11.0

- [0104] 교반기가 부착된 반응기에 농도가 0.35 mol/L(M)인 암모니아수를 넣었다. 교반동력 1.5 kW/m<sup>3</sup>, 반응온도 50℃를 유지하면서, 금속원료(황산니켈, 황산코발트 및 황산망간의 혼합용액) 5.0 L/hr, 암모니아수 0.53 L/hr로 투입하였다. 이어서 수산화나트륨(NaOH)을 pH 유지를 위해 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물의 pH는 0.15~11.0으로 유지하였다. 이러한 pH 범위에서 6시간 동안 교반하여 제1 단계 반응을 실시하였다.
- [0105] 2단계: 공급속도 6.5 L/hr, 교반동력 1.0kW/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 0.40M, pH 10.5~11.0
- [0106] 반응을 시작하고 5시간 후, 반응기내 교반동력을 1.0 kW/m<sup>3</sup>으로 감소시키고 반응온도 50℃를 유지하면서 금속원료 6.5 L/hr, 0.40 mol/L(M) 암모니아수 0.77 L/hr 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물의 pH가 10.5~11.0으로 유지하였다. 반응기내 입자의 평균입경 D50이 약 11 $\mu$ m 도달할 때까지 16시간 동안 교반하여 2단계 반응을 진행하였다.
- [0107] 3단계: 공급속도 8.50 L/hr, 교반동력 0.5kW/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 0.40M, pH 10.5~11.0
- [0108] 2단계 반응을 실시한 후, 반응기내 입자의 평균입경(D50)이 약 11 $\mu$ m에 도달하면 반응기내 교반 동력을 0.5 kW/m<sup>3</sup>으로 감소시키고 반응 온도 약 50℃를 유지하면서 금속원료 8.50 L/hr, 0.40 mol/L(M) 암모니아수 1.03 L/hr 투입하고, NaOH는 pH 유지를 위해 투입하였다. 반응기 내의 용액의 pH는 10.5~11.0으로 유지하였다. 이러한 pH 범위 5시간 동안 교반하여 3단계 반응을 실시하였다. 이어서, 반응기 내의 슬러리 용액을 여과 및 고순도의 증류수로 세척한 후 열풍 오븐에서 24 시간 건조하여 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>)를 수득하였다.
- [0109] 제조예 2: 니켈계 활물질 전구체의 제조(7:1.5:1.5)
- [0110] 제조예 1에서 금속원료로서 황산니켈(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 황산코발트(CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 및 황산망간(MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)을 6:2:2 몰비 대신 7:1.5:1.5 몰비가 되도록 혼합 용액을 준비하여 하기와 같은 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>(OH)<sub>2</sub>)를 합성하였다.
- [0111] 1단계: 공급속도 5.0 L/hr, 교반동력 3.0kW/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 0.35M, pH 11.0~11.5
- [0112] 교반기가 부착된 반응기에 농도가 0.35 mol/L(M)인 암모니아수를 넣었다. 교반동력 3.0 kW/m<sup>3</sup>, 반응온도 50℃를 유지하면서, 금속원료(황산니켈, 황산코발트 및 황산망간의 혼합용액) 5.0 L/hr, 암모니아수 0.53 L/hr로 투입하였다. 이어서 수산화나트륨(NaOH)을 pH 유지를 위해 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물의 pH는 11.0~11.5로 유지하였다. 이러한 pH 범위에서 6시간 동안 교반하여 1 단계 반응을 실시하였다.
- [0113] 2단계: 공급속도 6.50 L/hr, 교반동력 2.5kW/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 0.40M, pH 10.5~11.00
- [0114] 1 단계 반응을 시작하고 6시간 후, 반응기내 교반동력을 2.5 kW/m<sup>3</sup>으로 감소시키고 반응온도 50℃를 유지하면서 금속원료 6.50 L/hr, 0.40 mol/L(M) 암모니아수 0.77 L/hr 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물의 pH는 10.5~11.0으로 유지하였다. 반응기내 입자의 평균입경 D50이 약 10 $\mu$ m 도달할 때까지 16시간 동안 교반하여 2 단계 반응을 진행하였다.
- [0115] 3단계: 공급속도 8.50 L/hr, 교반동력 2.0kW/m<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 0.45M, pH 10.5~11.0
- [0116] 2단계 반응을 실시한 후, 반응기내 입자의 평균입경(D50)이 약 10 $\mu$ m에 도달하면 반응기내 교반 동력을 2.0 kW/m<sup>3</sup>으로 감소시키고 반응 온도 약 50℃를 유지하면서 금속원료 8.50 L/hr, 0.45 mol/L(M) 암모니아수 1.15 L/hr 투입하고, NaOH는 pH 유지를 위해 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물의 pH는 10.5~11.0으로 유지하였다. 이러한 pH 범위에서 6시간 동안 교반하여 3단계 반응을 실시하였다. 이어서, 반응기 내의 슬러리 용액을 여과 및 고순도의 증류수로 세척한 후 열풍 오븐에서 24 시간 건조하여 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>(OH)<sub>2</sub>)를 수득하였다.
- [0117] 비교제조예 1: 니켈계 활물질 전구체의 제조(6:2:2): 1스텝 방법
- [0118] 하기 비교제조과정에서 니켈계 활물질 전구체를 형성하는 금속원료로는 황산니켈(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 황산코발트(CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 및 황산망간(MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)을 6:2:2 몰비가 되도록 용매인 증류수에 녹여 혼합 용액을 준비하였고, 착화합물 형성을 위해 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)와 침전제로서 수산화나트륨(NaOH)을 준비하였다.
- [0119] 교반기가 부착된 반응기에 농도가 0.50 mol/L인 암모니아수를 부가하고 교반속도 1.5kW, 반응온도 50℃를 유지

하면서, 금속원료 6.00 L/hr, 0.50 mol/L(M) 암모니아수 1.4 L/hr의 속도로 동시에 투입하고 NaOH는 pH 유지를 위하여 투입하였다. 반응기 내의 반응 혼합물은 pH 11.4 ~ 11.6로 유지하였다. 이러한 pH 범위에서 33시간 동안 교반한 후 반응이 정상상태가 되면 오버플로우(overflow)되는 반응 결과물을 수집하였다.

[0120] 수집된 반응 결과물을 세척한 후, 150℃에서, 24시간 동안 열풍 건조를 실시하여 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>)을 제조하였다.

[0121] 비교제조예 2: 니켈계 활물질 전구체의 제조

[0122] 제조예 1에서 제2 단계에서 금속원료 공급속도를 6.50 L/hr 대신 4.50 L/hr로 하고, 반응기 내부의 암모니아수 농도를 0.40 mol/L 에서 0.30 mol/L가 되도록 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>)를 제조하였다. 그러나, 제2 단계에서 다량의 미분이 발생하여 입자의 크기를 더 이상 성장시킬 수 없었다.

[0123] 비교제조예 3: 니켈계 활물질 전구체의 제조

[0124] 제조예 1에서 제2 단계에서 교반동력을 1.0kW/m<sup>3</sup> 대신 3.0kW/m<sup>3</sup>으로 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>)를 제조하였다. 그러나, 제2 단계에서 다량의 미분이 발생하여 입자의 크기를 더 이상 성장시킬 수 없었다.

[0125] 실시예 1: 니켈계 활물질의 제조

[0126] 제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체인 복합 금속 하이드록사이드(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>) 및 수산화리튬(LiOH)을 건식으로 1:1 몰비로 혼합하고 이를 산소 분위기에서 약 700℃에서 6시간 동안 열처리를 실시하여 니켈계 활물질(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)을 얻었다. 이렇게 얻은 니켈계 활물질의 내부는 다공성 구조를 갖고 외부는 방사형 배열 구조를 가졌다. 이러한 니켈계 활물질을 공기 분위기에서 약 800℃에서 6시간 동안 열처리를 실시하여 일차 입자의 방사형 중심을 적어도 2개 이상 분산하여 일차 입자 응집체가 다중심(multicenter) 등방 배열로 배치된 이차 입자를 함유한 니켈계 활물질(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)를 얻었다.

[0127] 실시예 2: 니켈계 활물질의 제조

[0128] 제조예 1의 니켈계 활물질 전구체 대신 제조예 2의 니켈계 활물질 전구체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니켈계 활물질을 제조하였다.

[0129] 비교예 1: 니켈계 활물질의 제조

[0130] 제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체 대신 비교제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니켈계 활물질을 제조하였다.

[0131] 제작예 1: 코인셀 제조

[0132] 양극 활물질로서 실시예 1에 따라 얻은 니켈계 활물질(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)을 이용하여 코인셀을 다음과 같이 제조하였다.

[0133] 실시예 1에 따라 얻은 니켈계 활물질(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>) 96g, 폴리비닐리덴플로라이드 2g 및 용매인 N-메틸피롤리돈 47g, 도전제인 카본블랙 2g의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하여 균일하게 분산된 양극 활물질 층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0134] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[0135] 상기 양극과 상대극으로서 리튬 금속 대극을 사용하여 2032 타입의 코인셀(coin cell)을 제조하였다. 상기 양극과 리튬 금속 대극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터(두께: 약 16μm)를 개재하고, 전해액을 주입하여 2032 타입 코인셀을 제작하였다. 상기 전해액으로서 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:5의 부피비로 혼합한 용매에 용해된 1.1M LiPF<sub>6</sub>가 포함된 용액을 사용하였다.

[0136] 제작예 2: 코인셀 제조

[0137] 실시예 1의 니켈계 활물질 대신 실시예 2의 니켈계 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법

에 따라 실시하여 코인셀을 제조하였다.

[0138] 비교제작예 1: 코인셀 제조

[0139] 실시예 1의 니켈계 활물질 대신 비교예 1의 니켈계 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 코인셀을 제작하였다.

[0140] 평가예 1: 전자주사현미경 분석

[0141] 제조예 1, 제조예 2 및 비교제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체에 대한 전자주사현미경(SEM) 분석을 실시하였다. 전자주사현미경은 마젤란 400L(magellan 400L, FEI 사)을 이용하였고, 샘플 단면은 JEOL사의 CP2를 이용하여 6kV, 150uA, 4시간 동안 밀링하여 전처리를 실시하였다. 그리고 전자주사현미경 분석은 350V 조건에서 실시하였다.

[0142] SEM 분석 결과에 따르면, 제조예 1 및 제조예 2에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체에서 이차 입자가 각각 3 내지 4개의 방사형 중심을 포함하는 다중심 구조였다. 입자상 구조체가 다공성 코어부와 다공성 코어부 상에 일차 입자가 방사형으로 배열 구조를 포함하는 셀부를 가지며, 복수의 입자상 구조체가 각각 포함하는 방사형 중심이 등방 배열됨으로써 니켈계 활물질 전구체의 이차 입자를 이루고 있음을 확인하였다. 그러나, 비교제조예 1의 니켈계 활물질 전구체는 하나의 이차 입자가 하나의 중심만을 포함하였다.

[0143] 제조예 1, 제조예 2 및 비교제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체를 일부 파단하고, 그 단면에 대한 SEM 분석을 실시하였다. 분석 결과, 제조예 1 및 제조예 2의 니켈계 활물질 전구체에서 일차 입자가 플레이트 입자를 포함함을 확인하였다.

[0144] 평가예 2: 조성 분석

[0145] 제조예 1, 제조예 2 및 비교제조예 1에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체의 조성을 유도결합 플라즈마 분광법(ICP)를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

구분	Ni 함량(mol%)	Co 함량(mol%)	Mn 함량(mol%)
제조예 1	0.607	0.198	0.195
제조예 2	0.705	0.145	0.149
비교제조예 1	0.607	0.197	0.196

[0147] 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예 1 및 비교제조예 1의 니켈계 활물질 전구체는  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$ 의 조성을 가지며, 제조예 2의 니켈계 활물질 전구체는  $Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}(OH)_2$ 의 조성을 가짐을 확인하였다.

[0148] 평가예 3: 초기 충전 효율(Initial charge efficiency: I.C.E)

[0149] 제작예 1, 2 및 비교제작예 1에 따라 제조된 코인셀을 25°C에서, 0.1C에서 1회 충전을 실시하여 화성(formation)을 진행하였다. 이어서, 0.1C에서 충방전을 1회 실시하여 초기 충전 효율을 확인하였다. 충전시에는 CC(constant current) 모드로 시작하여 이후 CV(constant voltage)로 바꾸어서 4.3V, 0.05C에서 컷오프되도록 셋팅하였으며 방전시에는 CC(constant current) 모드에서 3.0V에서 컷오프로 셋팅하였다. 하기 식 1에 따라 초기 충전 효율(Initial charge efficiency: I.C.E)을 측정하여 표 2에 나타내었다.

[0150] [식 1]

[0151] 초기 충전 효율[%]=[1<sup>st</sup> 사이클 방전용량/1<sup>st</sup> 사이클 충전용량] × 100

**표 2**

구분	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	I.C.E (%) (%)
제작예 1	196.4	186.4	94.9
제작예 2	202.2	194.2	96.0
비교제작예 1	200.0	180.9	90.5

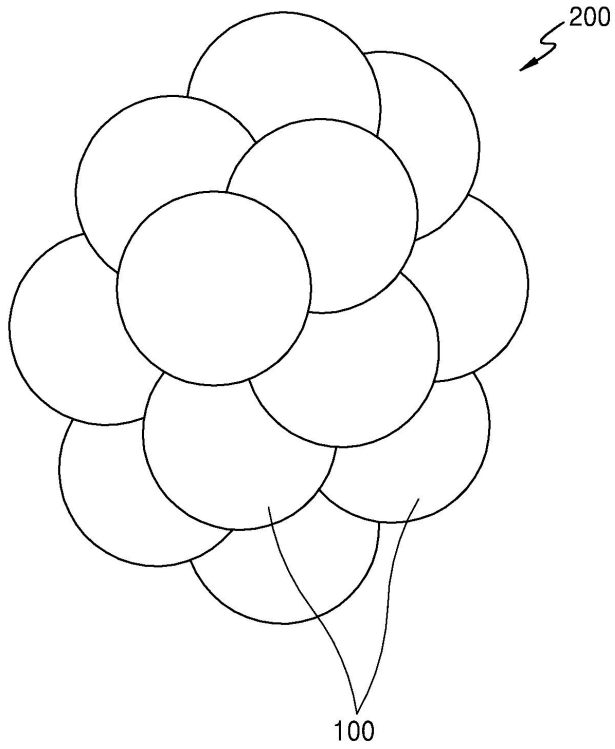




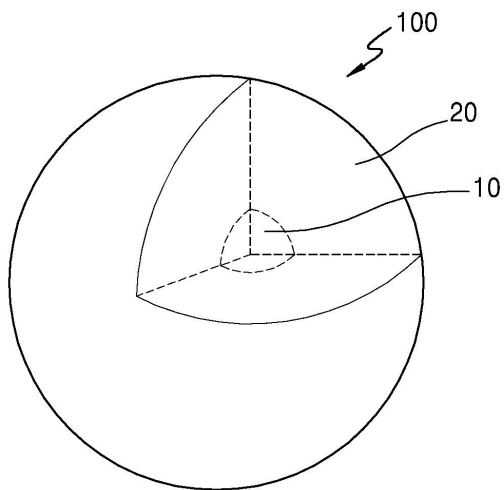
100: 입자상 구조체      200: 이차 입자

도면

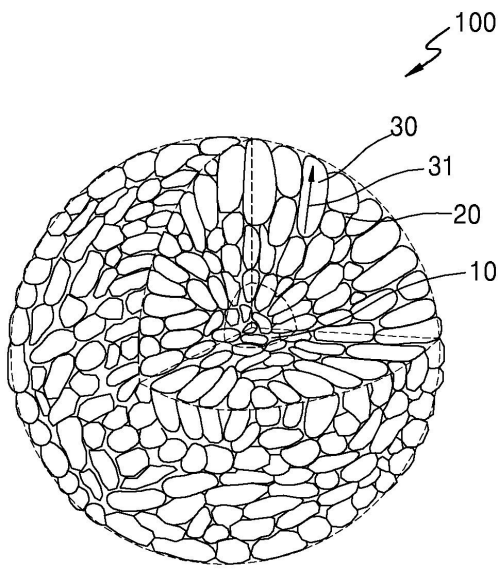
도면1



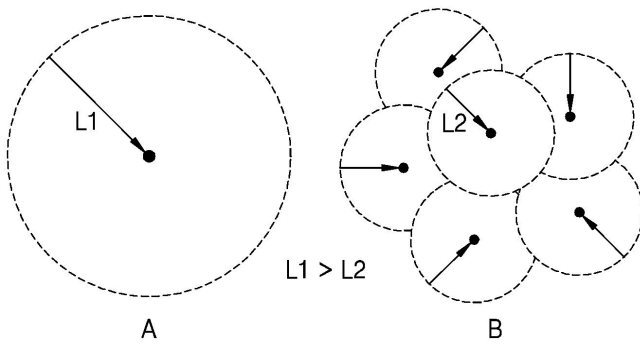
도면2a



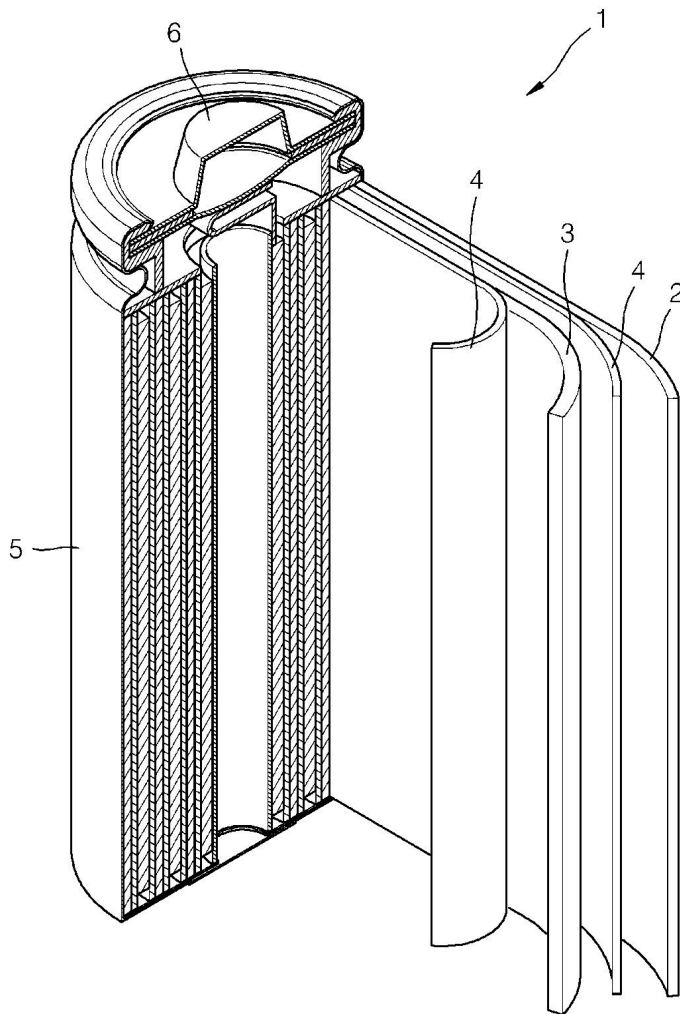
도면2b



도면3



도면4



**【심사관 직권보정사항】**

**【직권보정 1】**

**【보정항목】** 청구범위

**【보정세부항목】** 청구항 1

**【변경전】**

입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며,

상기 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 상기 다공성 코어부 상에 방사형으로 다층으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셀부를 포함하며,

상기 일차 입자는 단축과 장축을 가지는 비구형 입자를 포함하며,

상기 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함하며,

상기 다공성 코어부는 입자상 구조체의 중심으로부터 최외곽까지의 총거리 중, 중심으로부터 50 내지 70길이% 영역이고, 상기 셀부는 입자상 구조체의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 최외곽으로부터 30 내지 50길이% 이내의 영역이고,

상기 셀부가 구비하는 일차 입자의 장축이 입자상 구조체의 표면에 수직인 방향과  $\pm 30^\circ$ 의 방향을 이루도록 배열되며,

상기 이차 입자의 표면을 구성하는 일차 입자의 50% 이상의 장축이 (100) 면 또는 (110) 면을 향하며, 상기 니켈계 활물질 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체:

[화학식 1]



화학식 1 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

$1.0 \leq a \leq 1.3$ ,  $0 < x \leq 1/3$ 이고,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $1/3 \leq (1-x-y-z) < 1$ 이다.

**【변경후】**

입자상 구조체를 복수개 구비하는 이차 입자를 포함하며,

상기 입자상 구조체가, 다공성 코어부 및 상기 다공성 코어부 상에 방사형으로 다층으로 배치되는 일차 입자를 구비하는 셸부를 포함하며,

상기 일차 입자는 단축과 장축을 가지는 비구형 입자를 포함하며,

상기 이차 입자는 복수의 방사형 중심을 포함하며,

상기 다공성 코어부는 입자상 구조체의 중심으로부터 최외곽까지의 총거리 중, 중심으로부터 50 내지 70길이% 영역이고, 상기 셸부는 입자상 구조체의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 최외곽으로부터 30 내지 50길이% 이내의 영역이고,

상기 셸부가 구비하는 일차 입자의 장축이 입자상 구조체의 표면에 수직인 방향과  $\pm 30^\circ$ 의 방향을 이루도록 배열되며,

상기 이차 입자의 표면을 구성하는 일차 입자의 50% 이상의 장축이 (100)면 또는 (110)면을 향하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체:

[화학식 1]



화학식 1 중, M은 보론(B), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 지르코늄(Zr), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

$0 < x \leq 1/3$ 이고,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $1/3 \leq (1-x-y-z) < 1$ 이다.