

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 6월 29일 (29.06.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호  
WO 2023/121389 A1

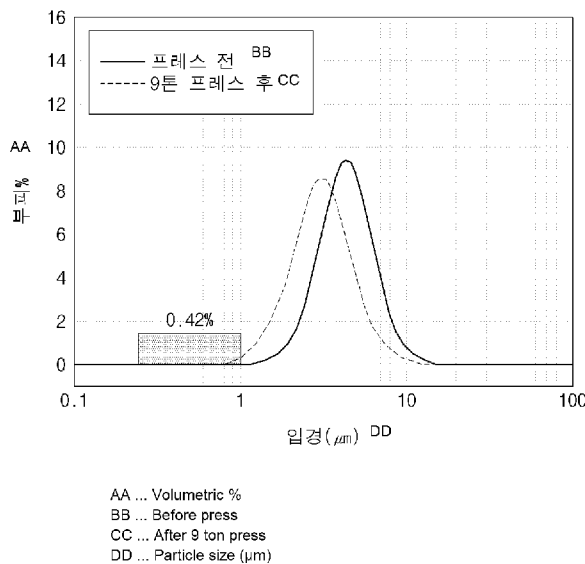
- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/625 (2014.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/627 (2014.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/021182
- (22) 국제출원일: 2022년 12월 23일 (23.12.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2021-0187147 2021년 12월 24일 (24.12.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 조치호 (JO, Chi Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

- 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
유태구 (YOO, Tae Gu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
황진태 (HWANG, Jin Tae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
정해정 (JUNG, Hae Jung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
허종욱 (HEO, Jong Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).  
조현진 (CHO, Hyeon Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material which comprises a lithium composite transition metal oxide in the form of a single particle made of one nodule and/or a quasi-single particle which is an aggregate of at most 30 nodules, wherein the lithium composite transition metal oxide comprises Ni, Co, Mn, and Al, the molar ratio of Ni relative to the total number of moles of metal elements except for lithium is at least 0.83 and less than 1, the ratio of the number of moles of Co relative to the number of moles of Mn is at least 0.5 and less than 1, and the ratio of the number of moles of Co relative to the number of moles of Al is 5 to 15.

(57) 요약서: 본 발명은, 1 개의 노들로 이루어진 단입자 및/또는 30 개 이하의 노들들의 응집체인 유사-단입자 형태인 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Ni, Co, Mn 및 Al 을 포함하고, 리튬을 제외한 금속 원소 전체 몰수에 대한 Ni 의 몰비가 0.83 이상 1 미만이고, Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비가 0.5 이상 1 미만이며, Al 몰수에 대한 Co 몰수의 비가 5 내지 15인 양극 활물질에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지 기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 12월 24일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0187147호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단입자 및 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태의 양극 활물질과, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 리튬 이차 전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 이루어지며, 상기 양극 및 음극은 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질을 포함한다.
- [4] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ), 리튬 망간 산화물( $\text{LiMnO}_2$  또는  $\text{LiMnO}_4$  등), 리튬 인산철 화합물( $\text{LiFePO}_4$ ) 등이 사용되어 왔다. 이 중 리튬 코발트 산화물은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수하다는 장점이 있으나, 원료가 되는 코발트의 가격이 높고, 공급이 불안정하여 대용량 전지에 상업적으로 적용하기 어렵다. 리튬 니켈 산화물은 구조 안정성이 떨어져 충분한 수명 특성을 구현하기 어렵다. 한편, 리튬 망간 산화물은 안정성은 우수하나 용량 특성이 떨어진다는 문제점이 있다. 이에 Ni, Co 또는 Mn을 단독으로 포함하는 리튬 전이금속 산화물들의 문제점들을 보완할 수 있도록 2종 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 복합전이금속 산화물이 개발되었으며, 이 중에서도 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 리튬 니켈코발트망간 산화물이 전기 자동차 전지 분야에서 널리 사용되고 있다.
- [5] 종래의 리튬 니켈코발트망간 산화물은 수십 ~ 수백개의 1차 입자들이 응집된 구형의 2차 입자 형태인 것이 일반적이었다. 그러나 이와 같이 많은 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 리튬 니켈코발트망간 산화물의 경우, 양극 제조 시에 압연 공정에서 1차 입자들이 떨어져나가는 입자 깨짐이 발생하기 쉽고, 충방전 과정에서 입자 내부에 크랙이 발생한다는 문제점이 있다. 양극 활물질의 입자 깨짐이나 크랙이 발생할 경우, 전해액과의 접촉 면적이 증가하여 전해액과의 부반응으로 인한 가스 발생 및 활물질 퇴화가 증가하고 이로 인해 수명 특성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [6] 또한, 최근 전기 자동차용 전지와 같이 고출력, 고용량 전지에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이에 따라 양극 활물질 내의 니켈 함량이 점차 높아지는 추세에 있다. 양극 활물질 내의 니켈 함량이 증가할 경우, 초기 용량 특성은 개선되나 충방전이 반복되면 반응성이 높은  $\text{Ni}^{4+}$  이온이 다량 발생하여 양극

활물질의 구조 붕괴가 발생하고 이로 인해 양극 활물질 퇴화 속도가 증가하여 수명 특성이 떨어지고 전지 안전성이 떨어진다는 문제점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [7] 본 발명은, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전극 제조 및 충방전 과정에서 입자 깨짐 및 크랙 발생을 억제할 수 있고, 값비싼 코발트를 적은 함량으로 포함하면서도 우수한 수명 특성을 구현할 수 있는 양극 활물질과, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [8] 일 구체예에 따르면, 본 발명은, 1개의 노들로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노들들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질이며, 상기 리튬 복합전이금속 산화물이 Ni, Co, Mn 및 Al을 포함하고, 상기 리튬 복합전이금속 산화물 내에서 리튬을 제외한 금속 원소 총 몰수에 대한 Ni의 몰비가 0.83 이상 1 미만이고, Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비(Co/Mn)가 0.5 이상 1 미만이고, Al 몰수에 대한 Co의 몰수의 비(Co/Al)가 5 내지 15, 바람직하게는 5 내지 10인 양극 활물질을 제공한다. 구체적으로는, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Co 몰수 비가 0 초과 0.1 이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.1, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.1, 보다 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07일 수 있으며, 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Ni의 몰수비가 0.83 이상 1 미만, 바람직하게는 0.83 내지 0.95 이하, 더 바람직하게는 0.83 내지 0.90일 수 있고, 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Mn의 몰수 비가 0 초과 0.17 미만, 바람직하게는 0.01 이상 0.17 미만, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.15이고, 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Al의 몰수 비가 0 초과 0.02이하, 바람직하게는, 0.001 내지 0.02, 더 바람직하게는 0.003 내지 0.01일 수 있다.
- [9] 또한, 상기 리튬 복합전이금속 산화물에 있어서, 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Co의 몰비와 Al의 몰비의 합이 0.1 미만, 바람직하게는 0.01 이상 0.1 미만, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.08일 수 있다.
- [10] 구체적으로는, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.
- [11] [화학식 1]
- [12]  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}'_e\text{O}_2$
- [13] 상기 화학식 1에서, M'은 W, Zr, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.83 \leq a < 1$ ,  $0 < b \leq 0.1$ ,  $0 < c < 0.17$ ,  $0 < d \leq 0.02$ ,  $0 \leq e \leq 0.05$ ,  $b < c$ ,  $0.5 \leq b/c < 1$ ,  $5 \leq b/d \leq 15$ 이다.
- [14] 한편, 본 발명에 따른 리튬 복합전이금속 산화물은 노들의 평균 입경이  $0.5\mu\text{m}$  내지  $3\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 평균 입경  $D_{50}$ 이  $2\mu\text{m}$  내지  $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 평균

결정자(crystallite) 크기가 150nm 내지 300nm일 수 있다.

- [15] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 필요에 따라, 상기 리튬 복합전이금속 산화물 입자 표면에 형성되는 코팅층을 더 포함할 수 있으며, 상기 코팅층은, Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원소를 포함할 수 있다.
- [16] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 BET 비표면적이 0.1 내지 1m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 0.3 내지 1m<sup>2</sup>/g, 더 바람직하게는 0.5 내지 1m<sup>2</sup>/g일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질의 분체를 2000kgf의 압력으로 프레스한 후 측정된 프레스 밀도가 2 내지 4g/cc, 바람직하게는 2.5 내지 3.5g/cc일 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질의 분체를 9톤 압력으로 프레스한 후 측정된 체적 누적 입도 분포에서 입경이 1μm 이하인 입자의 비율이 1부피% 이하, 바람직하게는 0.8부피% 이하, 더 바람직하게는 0.5부피% 이하일 수 있다.
- [19] 다른 구체예에 따르면, 본 발명은, 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제공한다.
- [20] 또 다른 구체예에 따르면, 본 발명은, 상기 본 발명에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 양극 활물질은 입자 강도가 우수한 단입자 및 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태로 이루어져 전극 제조 시 압연에 의한 입자 깨짐이나 크랙 발생이 적고, 이에 따라 전해액과의 부반응으로 인한 가스 발생 및 양극 활물질 퇴화가 적어 우수한 수명 특성 및 고온 특성을 구현할 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은 Al을 필수로 포함하되, Co/Al의 몰비 및 Co/Mn의 몰비를 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 상대적으로 적은 양으로 Co를 포함함에도 불구하고, 양극 활물질의 크랙 발생을 최대한 억제할 수 있도록 하였다. 양극 활물질에서 Co 함량이 적어지면 Li 이온의 확산(diffusion) 저항이 커지고, 이로 인해 충방전 시에 리튬 삽입, 탈리에 불균일이 발생하여 결정 구조의 스트레인(Strain)이 심화되어 입자 내부에 크랙이 발생하게 된다. 그러나, 본 발명과 같이 Al을 필수 원소로 포함할 경우, Co를 적은 몰수, 예를 들면, 10몰% 미만으로 포함하는 경우에도 결정 구조 변형을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 크랙 발생으로 인한 수명 특성 저하를 억제할 수 있다.
- [23] 다만, 본 발명자들의 연구에 따르면 Co/Al의 몰비 및 Co/Mn의 몰비가 특정 범위를 벗어날 경우, 저항이 증가하고, 용량 특성 및 수명 특성이 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명에서는 Al을 필수로 포함하되, Co/Al의 몰비 및 Co/Mn의 몰비를 특정 범위로 제어함으로써, 수명 특성 및 용량 특성을 모두 우수하게 구현할 수 있도록 하였다.

### 도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 실시예 1의 양극 활물질 분말을 9톤 압력으로 가압하였을 때, 입도 분포

변화를 보여주는 그래프이다.

- [25] 도 2는 비교예 4의 양극 활물질 분말을 9톤 압력으로 가압하였을 때, 입도 분포 변화를 보여주는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [27] 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 해석되어야 한다.
- [28] 본 발명에서, “단입자”는 1개의 노들로 이루어진 입자를 의미한다. 상기 “노들”은 입계가 존재하지 않은 단결정이거나, 또는 주사전자현미경을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계가 존재하지 않는 다결정일 수 있다. 또한, 본 발명에서 “유사-단입자”는 30개 이하의 노들로 형성된 복합체를 의미한다.
- [29] 본 발명에서 “2차 입자”는 수십 ~ 수백개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자를 의미한다. 구체적으로는, 2차 입자는 50개 이상의 1차 입자들의 응집체이다.
- [30] 본 발명에서 “입자”는 단입자, 유사-단입자, 1차 입자, 노들 및 2차 입자 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함하는 개념이다.
- [31] 본 발명에서 “평균 입경  $D_{50}$ ”은 리튬 복합전이금속 산화물 분말 또는 양극 활물질 분말의 체적누적 입도 분포의 50% 기준에서의 입자 크기를 의미하는 것으로, 리튬 복합전이금속 산화물이 2차 입자인 경우에는 2차 입자의 평균 입경을 의미하고, 상기 리튬 복합전이금속 산화물이 단입자 및 유사-단입자의 조합인 경우에는 상기 평균 입경은 상기 조합에서 입자들의 평균 입경을 의미한다. 상기 평균 입경  $D_{50}$ 은 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 리튬 복합전이금속 산화물 분말 또는 양극 활물질 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입자 크기를 구함으로써 측정될 수 있다.
- [32] 본 발명에서 “결정자(crystallite)”는 실질적으로 동일한 결정 방위를 갖는 입자 단위를 의미하는 것으로, EBSD(Electron Backscatter Diffraction) 분석을 통해 확인될 수 있다. 구체적으로는 이온 밀링을 통해 절단된 양극 활물질 단면을 EBSD 분석하여 얻어진 IPF 맵에서 동일한 색상으로 표시되는 최소 입자 단위이다.
- [33] 한편, 본 발명에서, “평균 결정자 크기”는  $\text{Cu K}\alpha$  X선에 의한 X선 회절 분석(XRD)을 이용하여 정량적으로 분석될 수 있다. 구체적으로는, 측정하고자

하는 입자를 홀더에 넣어 X선을 상기 입자에 조사하여 나오는 회절 격자를 분석함으로써 결정립의 평균 결정 크기를 정량적으로 분석할 수 있다. 샘플링은 일반 분말용 홀더 가운데 패인 홈에 측정 대상 입자의 분말 시료를 넣고 슬라이드 글라스를 이용하여 표면을 고르게 하고, 시료 높이를 홀더 가장자리와 같도록 하여 준비하였다. 그런 다음, LynxEye XE-T 위치 감지기(position sensitive detector)가 장착된 Bruker D8 Endeavor(광원: Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ )를 이용하여, FDS 0.5°, 2 $\theta=15^\circ\sim 90^\circ$  영역에 대하여 step size 0.02도, total scan time이 약 20분인 조건으로 X선 회절 분석을 실시하였다. 측정된 데이터에 대하여, 각 사이트(site)에서의 charge(전이금속 사이트의 금속이온들은 +3, Li 사이트의 Ni 이온은 +2) 및 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 결정립 크기 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에서 구현(implement)되는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하여 고려되었고, fitting 시 측정 범위의 전체 피크(peak)들이 사용되었다. Peak shape은 TOPAS에서 사용가능한 peak type 중 FP(First Principle)로 Lorentzian contribution 만 사용되어 fitting 되었고, 이때, strain은 고려하지 않았다.

- [34] 본 발명에서 "프레스 밀도(press density)"는 HPRM-1000을 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 양극 활물질 분말 5g을 원기둥형의 몰드에 투입한 후, 2000kgf의 힘으로 양극 활물질이 들어있는 몰드를 가압하였다. 이후, 가압된 몰드의 높이를 버니어캘리퍼스로 측정하여 프레스 밀도를 구하였다
- [35] 본 발명에서 "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[36]

[37] 양극 활물질

[38] 이하, 본 발명에 따른 양극 활물질에 대해 설명한다.

- [39] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 1개의 노들로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노들들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Ni, Co, Mn 및 Al을 포함한다. 이때, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 원소의 총 몰수에 대한 Ni의 몰수 비가 0.83 이상 1미만이고, Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비가 0.5 이상 1 미만이며, Al 몰수에 대한 Co의 몰수의 비가 5 내지 15이다.

[40]

- [41] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 1개의 노들로 이루어진 단입자, 30개 이하, 바람직하게는 2개 ~ 20개, 더 바람직하게는 2개 ~ 10개의 노들들의 복합체인 유사-단입자 또는 이들의 혼합물 형태의 리튬 복합전이금속 산화물을 포함한다.

- [42] 이와 같은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물은 1차 입자가 수십~수백개 응집되어 있는 기존의 2차 입자 형태의 리튬

복합전이금속 산화물에 비해 입자 강도가 높기 때문에 압연 시의 입자 깨짐이 적다.

- [43] 또한, 본 발명에 따른 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물의 경우, 입자를 구성하는 노들의 개수가 적기 때문에 충방전 시에 노들들의 부피 팽창, 수축에 따른 변화가 적고, 이에 따라 입자 내부의 크랙 발생도 현저하게 감소한다.

[44]

- [45] 한편, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Ni, Co, Mn 및 Al을 포함하되, 리튬을 제외한 금속 원소의 전체 몰수에 대한 Ni의 몰수 비가 0.83 이상 1 미만, 바람직하게는 0.83 내지 0.95 이하, 더 바람직하게는 0.83 내지 0.90이고, Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비(Co/Mn 몰비)가 0.5 이상 1 미만, 바람직하게는 0.5 내지 0.8이며, Al 몰수에 대한 Co 몰수의 비(Co/Al 몰비)가 5 내지 15, 바람직하게는 5 내지 10일 수 있다. 리튬 복합 전이금속 산화물의 조성이 이러한 조건을 만족할 경우, Co를 적은 몰수, 예를 들면, 10몰% 미만으로 포함하는 경우에도 결정 구조 변형(Strain) 및 크랙 발생이 효과적으로 억제되어 우수한 수명 특성을 구현할 수 있으며, 용량 특성 및 저항 특성이 우수하게 나타난다.

[46]

- [47] 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 입자는, 종래의 2차 입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 입자의 1차 입자와 비교하여 상대적으로 크기가 큰 노들을 포함하고, 리튬 이온의 확산 경로가 되는 노들들 간의 계면이 적기 때문에 리튬 이동성이 떨어지며, 상대적으로 높은 소성 온도에서 제조되기 때문에 입자 표면에 암염상(rocksalt phase)이 형성되어 표면 저항이 높아지게 된다. 이에 따라, 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 입자는 리튬 확산 저항이 크고, 충방전 시에 리튬 이온 이동이 불균일하게 발생하여 결정 구조 변형 및 이로 인한 입자 크랙이 발생하기 쉽고, 입자 크랙으로 인해 수명 특성이 급격히 저하된다는 문제점이 있다.

- [48] 또한, 일반적으로 망간(Mn)은 층상 구조 형성에 불리하고, 높은 산화수로 인해 입성장을 저해하는 역할을 하지만, 코발트(Co)는 층상 구조 형상에 유리한 원소이며, 입성장을 촉진하는 역할을 한다. 따라서, 망간(Mn)의 함량이 많아지면 리튬 복합 전이금속 산화물의 소성 시 결정립 성장이 어려워 단입자 형성이 어렵고, 리튬 이온의 확산 저항이 커지는데 반해, 코발트(Co) 함량이 많아지면 결정립 성장이 촉진되어 단입자 형성이 쉬워지고, 층상 구조가 원활하게 형성되어 리튬 이온 확산 저항이 감소하여 결정 구조 변형 및 입자 크랙이 억제되어 수명 특성을 개선하는 효과를 얻을 수 있다.

- [49] 이러한 이유로 종래에는 단입자 또는 유사-단입자의 경우, 코발트(Co)를 망간(Mn)에 비해 높게 함유하는 것이 일반적이었다. 그러나 코발트는 가격이 비싸고, 공급이 불안정하기 때문에 코발트 함량이 높은 양극 활물질의 경우, 제조 단가가 높아 가격 경쟁력이 떨어지며, 이로 인해 전기 자동차용 전지와

같은 대용량 전지에 적용하기 어렵다.

- [50] 이에 본 발명자들은 Co를 적게 포함하면서도 수명 특성 및 저항 특성이 우수한 단입자 및/또는 유사 단입자 형태의 양극 활물질을 개발하기 위해 부단한 연구를 수행하였으며, 전이금속 원소로 Ni, Co, Mn과 함께 소량의 Al을 필수 원소로 포함하고, Co/Mn의 몰비 및 Co/Al의 몰비가 특정 범위를 만족할 때, 이러한 목적을 달성할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[51]

- [52] 구체적으로는, 상기 리튬 복합전이금속 산화물에서 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Ni의 몰수의 비는 0.83 이상 1 미만, 바람직하게는 0.83 내지 0.95, 더 바람직하게는 0.83 내지 0.90일 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물 내 Ni 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

- [53] 또한, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비(Co/Mn 몰비)가 0.5 이상 1 미만, 바람직하게는 0.5 내지 0.8일 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물 내 Co/Mn 몰비가 0.5 미만인 경우에는, 입자 성장이 불균일하게 발생할 수 있고, Co/Mn의 몰비가 1 이상인 경우에는 Co 함량 증가로 인해 비용 절감 효과가 없다.

- [54] 또한, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Al 몰수에 대한 Co 몰수의 비(Co/Al 몰비)가 5 내지 15, 바람직하게는 5 내지 10일 수 있다. Co/Al 몰비가 5 미만인 경우에는 저항이 증가하고, 용량이 감소하며, 사이클 특성도 저하된다. 또한, Co/Al 몰비가 15를 초과하는 경우에는 크랙 발생 억제 효과가 미미하여 수명 특성 개선 효과가 떨어진다.

[55]

- [56] 한편, 상기 리튬 복합전이금속 산화물에 있어서, 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Co 몰비는 0 초과 0.1 미만, 바람직하게는 0.01 이상 0.1 미만, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.09, 보다 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07일 수 있으며, Mn의 몰비는 0 초과 0.17 미만, 0.01 이상 0.17 미만, 바람직하게는 0.05 내지 0.15일 수 있고, Al의 몰비는 0 초과 0.02 이하, 바람직하게는 0.001 내지 0.02, 더 바람직하게는 0.003 내지 0.01일 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물 내의 Ni, Co, Mn, Al의 몰비가 상기 범위를 만족할 경우, 고온 수명 특성, 율 특성 및 저항 특성이 특히 우수하게 나타난다.

[57]

- [58] 한편, 상기 리튬 복합전이금속 산화물에 있어서, 리튬을 제외한 전체 금속에 대한 Co의 몰비와 Al의 몰비의 합이 0.12 미만, 바람직하게는 0.01 이상 0.12 미만, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.08일 수 있다. Co의 몰비와 Al 몰비의 합이 0.12를 초과할 경우, 가격 경쟁력이 떨어지고, 수명 특성 및 저항 특성이 저하될 수 있다.

[59]

- [60] 더 구체적으로는, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.

- [61] [화학식 1]
- [62]  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}'_e\text{O}_2$
- [63] 상기 화학식 1에서,  $\text{M}'$ 은 Zr, W, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 Zr, Y, Mg, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더 바람직하게는 Zr, Y 또는 이들의 조합일 수 있다.  $\text{M}'$  원소는 필수적으로 포함되는 것은 아니나, 적절한 양으로 포함될 경우, 소성 시의 입 성장을 촉진하거나, 결정 구조 안정성을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [64] 상기  $1+x$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내의 리튬의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$  또는  $0 \leq x \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [65] 상기  $a$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 니켈의 몰수 비를 나타내는 것으로,  $0.83 \leq a < 1$ ,  $0.83 \leq a \leq 0.95$ , 또는  $0.83 \leq a \leq 0.90$ 일 수 있다.
- [66] 상기  $b$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 코발트의 몰수 비를 나타내는 것으로,  $0 < b < 0.1$ ,  $0.01 \leq b < 0.1$ , 또는  $0.03 \leq b \leq 0.09$ 일 수 있다.
- [67] 상기  $c$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 망간의 몰수 비를 나타내는 것으로,  $0 < c < 0.17$ ,  $0.01 \leq c < 0.17$ , 또는  $0.05 \leq c \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [68] 한편, 상기 리튬 복합전이금속 산화물에 있어서, 망간의 몰비  $c$ 는 코발트의 몰비  $b$ 보다 크다. 즉,  $b < c$ 이다.
- [69] 또한, 망간 몰수에 대한 코발트 몰수 비, 즉  $b/c$ 는  $0.5 \leq b/c < 1$ , 또는  $0.5 \leq b/c \leq 0.8$ 이다.
- [70] 상기  $d$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 Al의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 < d \leq 0.02$ ,  $0.001 \leq d \leq 0.02$ , 또는  $0.003 \leq d \leq 0.01$ 일 수 있다.
- [71] 또한, 알루미늄 몰수에 대한 코발트의 몰수 비, 즉,  $b/d$ 는,  $5 \leq b/d \leq 15$  또는  $5 \leq b/d \leq 10$ 일 수 있다.
- [72] 상기  $e$ 는 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중  $\text{M}'$  원소의 몰비를 나타내는 것으로,  $0 \leq e \leq 0.05$ ,  $0 \leq e \leq 0.02$  또는  $0 \leq e \leq 0.01$ 일 수 있다.
- [73]
- [74] 한편, 본 발명에 따른 리튬 복합전이금속 산화물은 노들의 평균 입경이  $0.5 \mu\text{m}$  내지  $3 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $0.8 \mu\text{m}$  내지  $2.5 \mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $0.8 \mu\text{m}$  내지  $1.5 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 노들의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 전기 화학적 특성이 우수한 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 형성할 수 있다. 노들의 평균 입경이 너무 작으면, 리튬 복합전이금속 산화물 입자를 형성하는 노들의 응집 개수가 많아져 압연 시에 입자 깨짐 발생 억제 효과가 떨어지고, 노들의 평균 입경이 너무 크면 노들 내부에서의 리튬 확산 경로가 길어져 저항이 증가하고 출력 특성이 떨어질 수 있다.

- [75] 또한, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 평균 입경  $D_{50}$ 이  $2\mu\text{m}$  내지  $6\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $2\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이 너무 작으면 활물질의 비표면적이 증가하고, 이로 인해 도전재의 증량이 요구되어 전극 밀도가 저하되고, 전극 슬러리의 고형분이 낮아져 전극 제조 시 생산성이 저하될 수 있으며, 전해액 함침성이 떨어져 전기화학 물성이 저하되고,  $D_{50}$ 이 너무 크면 저항이 증가하고, 출력 특성이 저하된다는 문제점이 있다.
- [76]
- [77] 또한, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 평균 결정자(crystallite) 크기가 150nm 내지 300nm, 200nm 내지 280nm, 또는 230nm 내지 280nm일 수 있다. 평균 결정자 크기가 상기 범위를 만족할 경우, 리튬 복합전이금속 산화물 제조 시에 암염 상(rock salt phase) 생성이 감소하여 저항 특성이 우수한 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다. 일반적으로, 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질은 소성 온도를 높여 노들의 크기를 증가시키는 방법으로 제조되는데, 결정자 크기가 작은 상태에서 노들의 크기만 증가시킬 경우, 노들 표면에 암염 상이 형성되어 저항이 증가한다는 문제점이 있다. 그러나, 평균 결정자 크기와 노들의 평균 입경이 함께 증가하면 암염 상 형성이 최소화되면서 저항 증가가 억제되는 효과를 얻을 수 있다.
- [78]
- [79] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 필요에 따라, 상기 리튬 복합전이금속 산화물 입자 표면, Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [80] 리튬 복합전이금속 산화물 입자 표면에 코팅층이 존재할 경우, 코팅층에 의해 전해질과 리튬 복합전이금속 산화물의 접촉이 억제되며, 이로 인해 전해질과의 부반응으로 인한 전이금속 용출이나 가스 발생을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [81] 바람직하게는 상기 코팅 원소는 Co를 포함할 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물 입자 표면에 Co를 포함하는 코팅층이 형성될 경우, 전해액과의 부반응 억제 효과와 함께 출력 개선 및 저항 감소 효과를 얻을 수 있다.
- [82]
- [83] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 BET 비표면적이 0.1 내지  $1\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 0.3 내지  $1\text{m}^2/\text{g}$ , 더 바람직하게는 0.5 내지  $1\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 양극 활물질의 BET 비표면적이 너무 작으면 리튬 이동 경로가 길어져 저항이 증가하고, 방전 용량이 저하될 수 있고, BET 비표면적이 너무 크면 전극 제조 시 요구되는 도전재 함량이 증가하여 전극 밀도가 떨어지고, 전극 슬러리의 고형분이 낮아져 전극 제조 시 생산성이 저하될 수 있다.
- [84]

- [85] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질의 분체를 2000kgf의 압력으로 프레스한 후 측정된 프레스 밀도가 2 내지 4g/cc, 바람직하게는 2.5 내지 3.5g/cc일 수 있다. 양극 활물질 분체의 프레스 밀도가 상기 범위를 만족할 때, 에너지 밀도가 우수한 전극을 제조할 수 있다.
- [86]
- [87] 또한, 본 발명의 양극 활물질은 단입자 및 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하기 때문에 종래의 수십 ~ 수백 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질에 비해 입자 강도가 높고, 압연 후에 입자 깨짐으로 인한 미분 발생이 적다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 양극 활물질의 분체를 9톤(ton) 압력으로 프레스한 후 측정된 체적 누적 입도 분포에서 입경이  $1\mu\text{m}$  이하인 입자의 비율이 1부피% 이하, 바람직하게는 0.8부피% 이하, 더 바람직하게는 0.5부피% 이하일 수 있다. 이와 같이 본 발명의 양극 활물질은 높은 압력을 가한 경우에도 입자 깨짐 및 미분 발생이 적기 때문에 전극 밀도를 증가시킬 수 있으며, 본 발명의 양극 활물질을 적용하여 전극 및 전지를 제조할 경우, 입자 깨짐으로 인한 가스 발생 및 수명 퇴화를 최소화할 수 있다.
- [88]
- [89] 상기와 같은 본 발명의 양극 활물질은 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합한 후 소성하여 제조될 수 있다.
- [90] 이때, 상기 양극 활물질 전구체는 시판되는 양극 활물질 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 알려진 전구체 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [91] 예를 들면, 상기 전구체는 전이금속 수용액과 암모늄 양이온 착물 형성 및 염기성 화합물을 반응기에 투입하여 교반하면서 공침 반응을 진행하여 제조될 수 있다.
- [92] 상기 전이금속 수용액은 전이금속 함유 원료 물질을 물과 같은 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 예를 들면, 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질, 망간 함유 원료 물질을 물에 용해시켜 제조할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 전이금속 수용액은 알루미늄 함유 원료 물질을 더 포함할 수 있다.
- [93] 한편, 상기 전이금속 함유 원료 물질은 전이금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이트, 황화물 또는 산화물 등일 수 있다.
- [94] 구체적으로는, 상기 니켈 함유 원료 물질은, 예를 들면,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 니켈 할로젠화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [95] 상기 코발트 함유 원료 물질은, 예를 들면,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  또는 이들의 조합일 수 있다.
- [96] 상기 망간 함유 원료 물질은, 예를 들면,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn(NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 아세트산 망간, 망간 할로젠화물, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [97] 상기 알루미늄 함유 원료 물질은, 예를 들면,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Al(NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,

(HO)<sub>2</sub>AlCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, HOAl(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Al(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 알루미늄 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, Al의 경우, 전이금속 수용액에 첨가하지 않고, 후술할 소성 단계에서 리튬 원료 물질과 함께 투입하여도 무방하다.

[98] 이때, 상기 각각의 전이금속 함유 원료 물질의 투입량은 최종적으로 생성하고자 하는 양극 활물질에서의 전이금속의 몰비를 고려하여 결정할 수 있으며, 예를 들면, 본 발명에서는, 전이금속 수용액에 포함된 전체 전이금속의 총 몰수에 대한 니켈의 몰수 비가 0.83 이상, 망간에 대한 코발트의 몰수 비가 0.5 이상 1 미만, 알루미늄에 대한 코발트의 몰수 비가 5 내지 15가 되도록 하는 양으로 투입될 수 있다.

[99] 한편, 상기 암모늄 양이온 착물 형성제는, NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 및 NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 용액 형태로 반응기 내로 투입될 수 있다. 이때, 상기 용매로는, 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[100] 상기 염기성 화합물은, NaOH, KOH, 및 Ca(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물일 수 있으며, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 용액 형태로 반응기 내로 투입될 수 있다. 이때, 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[101]

[102] 상기와 같이 전이금속 수용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 반응기에 투입하고 교반하면, 전이금속 수용액 중의 전이금속들이 공침되면서 전이금속 수산화물 형태의 전구체 입자가 생성된다.

[103] 이때, 상기 전이금속 수용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물은 반응 용액의 pH가 원하는 범위가 되도록 하는 양으로 투입된다.

[104]

[105] 상기와 같은 방법으로 전구체 입자가 형성되면, 반응 용액으로부터 양극 활물질 전구체를 분리하여 양극 활물질 전구체를 수득한다. 예를 들면, 반응 용액을 필터링하여 반응 용액으로부터 양극 활물질 전구체를 분리한 후, 분리된 양극 활물질 전구체를 수세 및 건조하여 양극 활물질 전구체를 얻을 수 있다. 이때 필요에 따라 분쇄 및/또는 분급 등의 공정을 수행할 수도 있다.

[106]

[107] 다음으로, 상기 양극 활물질 전구체와, 리튬 원료 물질을 혼합한 후 소성하여 리튬 복합전이금속 산화물을 제조한다. 이때, 필요에 따라 알루미늄 함유 원료 물질 및/또는 M<sup>I</sup> 금속 함유 원료 물질을 함께 혼합하여 소성할 수 있다.

[108] 상기 리튬 원료 물질로는, 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 예를 들면, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>2</sub>, LiOH, LiOH · H<sub>2</sub>O, LiH, LiF, LiCl, LiBr, LiI, CH<sub>3</sub>COOLi, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOLi, Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 또는 이들의 혼합물이 사용될

수 있다.

- [109] 한편, 상기 리튬 원료 물질과 양극 활물질 전구체는 Li: 전구체 내의 총 금속의 몰비가 1:1 내지 1.2:1, 바람직하게는 1:1 내지 1.1:1, 더 바람직하게는 1:1 내지 1.06:1의 비율이 되도록 혼합될 수 있다. 리튬 원료 물질과 양극 활물질 전구체 내의 금속의 혼합비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 층상 결정 구조가 잘 발달되어 용량 특성 및 구조 안정성이 우수한 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [110] 한편, 상기 소성은 단입자 또는 유사-단입자를 형성할 수 있는 온도로 수행된다. 단입자 또는 유사-단입자를 형성하기 위해서는 종래 2차 입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 제조 시보다 높은 온도에서 소성이 수행되어야 하며, 예를 들면, 전구체 조성이 동일한 경우에 종래 2차 입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 제조 시보다 30°C ~ 100°C 정도 높은 온도에서 소성되어야 한다. 단입자 또는 유사-단입자 형성을 위한 소성 온도는 전구체 내 금속 조성에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들면, 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물을 단입자 또는 유사-단입자로 형성하고자 경우, 소성 온도는 700°C 내지 1000°C, 바람직하게는 800°C 내지 950°C 정도일 수 있다. 소성 온도가 상기 범위를 만족할 때, 전기화학적 특성이 우수한 단입자 및 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태를 갖는 양극 활물질이 제조될 수 있다. 소성 온도가 790°C 미만인 경우에는 2차 입자 형태의 양극 활물질이 제조되며, 950°C를 초과할 경우, 소성이 과도하게 일어나 층상 결정 구조가 제대로 형성되지 않아 전기화학적 특성이 저하된다.
- [111]
- [112] 또한, 상기 소성은 산소 분위기 하에서 5 내지 35시간 동안 수행될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 산소 분위기관, 대기 분위기를 포함하여 소성에 충분한 정도의 산소를 포함하는 분위기를 의미한다. 특히, 산소 분압이 대기 분위기보다 더 높은 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [113]
- [114] 한편, 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하고자 하는 경우에는 상기 소성 이후에, 소성을 통해 제조된 리튬 복합전이금속 산화물과 코팅 원료 물질을 혼합한 후, 열처리하는 단계를 더 수행할 수 있다. 이때, 상기 혼합은 고상 혼합 또는 액상 혼합으로 이루어질 수 있으며, 상기 열처리는 코팅 원료 물질에 따라 적절한 온도로 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 공정의 열처리는 200°C ~ 700°C, 또는 300°C ~ 600°C의 온도로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [115]
- [116] 또한, 본 발명의 양극 활물질 제조 시에 상기 소성 후에 수세 공정을 수행하지 않는 것이 바람직하다. 종래에는 니켈(Ni)의 함량이 83몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 제조 시에는 리튬 부산물

함량을 감소시키기 위해 소성 후 수세 공정을 수행하는 것이 일반적이었다. 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 단입자 또는 유사-단입자 형태의 리튬 복합전이금속 산화물 제조 시에 수세 공정을 수행할 경우, 수세 과정에서 리튬 복합전이금속 산화물 표면 특성이 저하되어 저항이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 양극 활물질 제조 시에는 수세를 수행하지 않고, 코팅층 형성 과정에서 통해 리튬 복합전이금속 산화물 표면의 잔류 리튬을 소모하도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 리튬 복합전이금속 산화물을 수세하지 않고 양극 활물질을 제조할 경우, 표면 결함으로 인한 저항 증가를 억제할 수 있다.

[117]

[118] 양극

[119] 다음으로, 본 발명에 따른 양극에 대해 설명한다.

[120] 본 발명에 따른 양극은 본 발명에 따른 단입자 또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다. 구체적으로는, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.

[121] 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 $\mu\text{m}$ 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.

[122]

[123] 또, 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[124] 상기 도전제는 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, 탄소나노튜브 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 도전제는 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[125] 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), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

- [126] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극 활물질, 바인더 및/또는 도전제를 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하고, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [127] 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, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [128] 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[129]

[130] 리튬 이차 전지

[131] 다음으로 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.

[132] 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 본 발명에 따른 양극을 포함한다.

구체적으로는, 상기 리튬 이차전지는 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.

[133]

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

- [135] 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 $\mu\text{m}$ 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.
- [136] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [137] 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;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 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.
- [138] 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), 액정 피치계 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.
- [139] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 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 도전제는 통상적으로 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [140] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극

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, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[141] 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 음극 슬러리를 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[142]

[143] 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 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 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.

[144]

[145] 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.

[146]

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

[148] 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),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -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 설폴란(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.

[149]

[150] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 5.0M, 바람직하게는 0.1 내지 3.0M 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.

[151]

[152] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제로는 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사메틸인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지

10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[153]

[154] 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.

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

[156] 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.

### 발명의 실시를 위한 형태

[157] 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.

[158]

#### [159] 실시예 1

[160] 공침 반응기(용량 20L)에 증류수 4리터를 넣은 뒤 50°C 온도를 유지시키며 28중량% 농도의 암모니아 수용액 100mL를 투입하였다. 그런 다음, 상기 공침 반응기에  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 87 : 5 : 8이 되도록 혼합된 전이금속 용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 용액을 투입하고, 공침 반응시켜 전구체를 형성하였다. 상기 전구체를 분리하여 세척 후 130°C의 오븐에서 건조하여 전구체를 제조하였다.

[161] 상기와 같이 합성된 전구체와 LiOH 및 수산화알루미늄을 Ni+Co+Mn : Al : Li의 몰비가 99 : 1 : 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기, 850°C에서 12시간 열처리하여 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이 2 $\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이 4.13  $\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가 280nm 였다.

[162]

#### [163] 실시예 2

[164]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 87 : 6 : 7이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균

입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4.1\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가  $270\text{nm}$  였다.

[165]

[166] 실시예 3

[167]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 84 : 6 : 10이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2.1\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가  $280\text{nm}$  였다.

[168]

[169] 실시예 4

[170] 전구체와  $\text{LiOH}$  및 수산화알루미늄을  $\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn} : \text{Al} : \text{Li}$ 의 몰비가 99.5 : 0.5 : 1.05가 되도록 혼합한 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.865}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.005}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가  $270\text{nm}$  였다.

[171]

[172] 비교예 1

[173] 공침 반응기(용량 20L)에 증류수 4리터를 넣은 뒤  $50^\circ\text{C}$  온도를 유지시키며 28중량% 농도의 암모니아 수용액 100mL를 투입하였다. 그런 다음, 상기 공침 반응기에  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 87 : 5 : 8이 되도록 혼합된 전이금속 용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 용액을 투입하고, 공침 반응시켜 전구체를 형성하였다. 상기 전구체를 분리하여 세척 후  $130^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 건조하여 전구체를 제조하였다.

[174] 상기와 같이 합성된 전구체와  $\text{LiOH}$ 를  $\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn} : \text{Li}$ 의 몰비가 1 : 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기,  $850^\circ\text{C}$ 에서 12시간 열처리하여 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4.1\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가  $280\text{nm}$  였다.

[175]

[176] 비교예 2

[177]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 84 : 10 : 6이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4.2\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가

270nm 였다.

[178]

[179] **비교예 3**

[180]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 87 : 3 : 10이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $1.8\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $3.9\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가 260nm 였다.

[181]

[182] **비교예 4**

[183] 공침 반응으로 합성된 전구체와  $\text{LiOH}$  및 수산화알루미늄을  $\text{Ni+Co+Mn} : \text{Al} : \text{Li}$ 의 몰비가 99 : 1 : 1.05가 되도록 혼합하고, 산소 분위기,  $760^\circ\text{C}$ 에서 12시간 열처리하여 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 2차 입자 형태였으며, 1차 입자의 평균 입경이  $0.2\mu\text{m}$ , 2차 입자의 평균 입경이  $4\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가 120nm 였다.

[184]

[185] **비교예 5**

[186]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 83 : 8 : 9이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용하고, 공침 반응으로 합성된 전구체와  $\text{LiOH}$  및 수산화알루미늄을  $\text{Ni+Co+Mn} : \text{Al} : \text{Li}$ 의 몰비가 98 : 2 : 1.05가 되도록 혼합점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가 270nm 였다.

[187]

[188] **비교예 6**

[189]  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 83 : 8 : 9이 되도록 혼합된 전이금속 용액을 사용하고, 공침 반응으로 합성된 전구체와  $\text{LiOH}$  및 수산화알루미늄을  $\text{Ni+Co+Mn} : \text{Al} : \text{Li}$ 의 몰비가 99.5 : 0.5 : 1.05가 되도록 혼합점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 복합 전이금속 산화물  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.825}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.005}]\text{O}_2$ 을 제조하였다. 제조된 리튬 복합전이금속 산화물은 단입자 및/또는 유사-단입자 형태였으며, 노들의 평균 입경이  $2\mu\text{m}$ , 리튬 복합전이금속 산화물의  $D_{50}$ 이  $4\mu\text{m}$ , 평균 결정자 크기가 270nm 였다.

[190]

[191] [표1]

|       | 조성                                                                                        | Ni 몰비 | Co/Mn | Co/Al | 입자<br>형태 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|----------|
| 실시예 1 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$   | 0.86  | 0.625 | 5     | 단입자      |
| 실시예 2 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$   | 0.86  | 0.857 | 6     | 단입자      |
| 실시예 3 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$   | 0.83  | 0.6   | 6     | 단입자      |
| 실시예 4 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.865}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.005}]\text{O}_2$ | 0.865 | 0.625 | 10    | 단입자      |
| 비교예 1 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}]\text{O}_2$                   | 0.87  | 0.625 | 0     | 단입자      |
| 비교예 2 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$    | 0.83  | 1.7   | 10    | 단입자      |
| 비교예 3 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$   | 0.83  | 0.3   | 3     | 단입자      |
| 비교예 4 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$   | 0.86  | 0.625 | 5     | 2차 입자    |
| 비교예 5 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$   | 0.81  | 0.89  | 4     | 단입자      |
| 비교예 6 | $\text{Li}[\text{Ni}_{0.825}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.005}]\text{O}_2$ | 0.825 | 0.89  | 16    | 단입자      |

[192]

[193] 실험예 1: 입자 깨짐 평가

[194] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 6에서 제조된 양극 활물질 분말을 지름 2cm 크기의 원기둥 형태의 금속 몰드에 넣고, 9톤 압력으로 프레스한 후, 체적 누적 입도 분포(Particle Size Distribution, PSD)를 측정하여  $1\mu\text{m}$  미만의 미분 발생율을 측정하였다. 입도 분포는 Microtrac 社の S-3500을 이용하여 측정하였으며, 양극 활물질 총 중량에 대하여, 입경  $1\mu\text{m}$  이하의 미분 발생율을 중량%로 환산하였고, 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 도 1 및 도 2에 각각 실시예 1 및 비교예 4에서 제조된 양극 활물질 분말의 프레스 전후의 입도 분포를 도시하였다.

[195]

[196] [표2]

|       | 미분 발생율(%) |
|-------|-----------|
| 실시예 1 | 0.42      |
| 실시예 2 | 0.48      |
| 실시예 3 | 0.45      |
| 실시예 4 | 0.45      |
| 비교예 1 | 0.44      |
| 비교예 2 | 0.46      |
| 비교예 3 | 0.47      |
| 비교예 4 | 15.2      |
| 비교예 5 | 0.48      |
| 비교예 6 | 0.49      |

[197] 상기 표 2를 통해, 단입자 형태의 양극 활물질의 압연 후 미분 발생율이 2차 입자 형태의 양극 활물질(비교예 4)에 비해 현저하게 적음을 확인할 수 있다. 따라서, 단입자 형태의 양극 활물질을 사용하면, 미분에 의한 가스 발생 및 전해액 부반응을 현저하게 감소시킬 수 있다.

[198]

[199] &lt;이차 전지 제조&gt;

[200] 실시예 1~4 및 비교예 1~6에서 각각 제조한 양극 활물질, Super P 및 PVDF 바인더를 95:2:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[201] 음극 활물질로 그라파이트, 도전재로서 Super C, 바인더로서 SBR/CMC를 96:1:3의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제작하고 이를 구리 집전체의 일면에 도포한 후 130°C에서 건조 후 압연하여 음극을 제조하였다.

[202] 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트/디메틸카보네이트/디에틸카보네이트를 1:2:1의 부피비로 혼합한 혼합 유기 용매에 1M 농도의 LiPF<sub>6</sub>을 용해시키고, 2중량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가하여 제조하였다.

[203] 전해액 주입 후, 25°C에서 CC-CV모드로 0.1C로 4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.1C의 정전류로 2.5V까지 방전하여 활성화 공정을 수행하였다.

[204]

[205] 실험예 2: 고온 수명 평가

[206] 상기에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지에 대해 45°C에서 CC-CV모드로 1C로

4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.5 C의 정전류로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 50 사이클 충방전을 수행한 후 용량 유지율을 측정하여 수명 특성을 평가하였다. 측정 결과는 하기 [표 3]에 나타내었다.

[207]

[208] 실험예 3: 용량 및 저항 특성 평가

[209] 상기에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지를 0.1C/0.1C 조건으로 2.5 ~ 4.25V로 1회 충방전 후 초기 방전 용량(단위: mAh) 및 저항(단위:  $\Omega$ )을 측정하였다. 이때 저항은 2.5C로 전류를 10초 동안 인가하였을 때의 전압 변화를 통해 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[210]

[211] [표3]

|       | 용량 유지율(%) | 초기 방전<br>용량(mAh/g) | 저항( $\Omega$ ) |
|-------|-----------|--------------------|----------------|
| 실시예 1 | 94.0      | 206.2              | 9.8            |
| 실시예 2 | 93.9      | 205.8              | 9.7            |
| 실시예 3 | 94.1      | 205.4              | 9.6            |
| 실시예 4 | 92.2      | 205.2              | 9.9            |
| 비교예 1 | 90.1      | 204.5              | 11.2           |
| 비교예 2 | 91.0      | 205.5              | 10.1           |
| 비교예 3 | 88.0      | 204.6              | 10.5           |
| 비교예 4 | 86.0      | 205.5              | 10.5           |
| 비교예 5 | 93.1      | 202.1              | 10.8           |
| 비교예 6 | 93.5      | 203.5              | 10.9           |

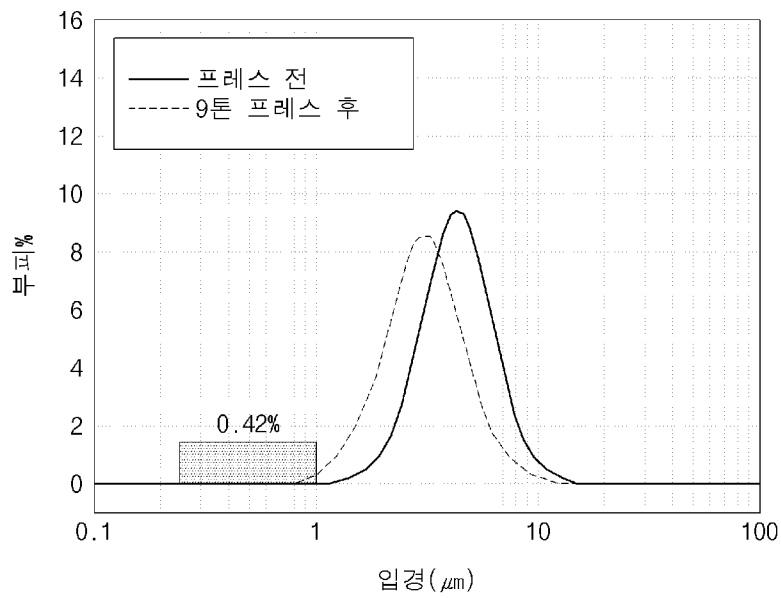
[212] 표 3을 통해, 본 발명의 조성을 만족하는 실시예 1 ~ 4의 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지가 비교예 1 ~ 6의 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지에 비해 고온 수명 특성, 용량 특성 및 저항 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

## 청구범위

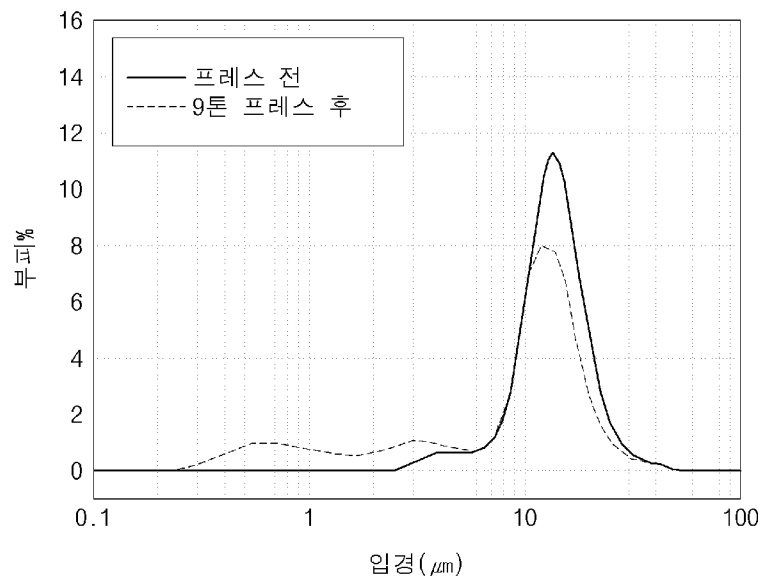
- [청구항 1] 1개의 노들로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노들들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질이며,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 Ni, Co, Mn 및 Al을 포함하고, 리튬을 제외한 금속 원소 전체 몰수에 대한 Ni의 몰비가 0.83 이상 1미만이고, Mn 몰수에 대한 Co 몰수의 비가 0.5 이상 1 미만이며, Al 몰수에 대한 Co 몰수의 비가 5 내지 15인 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 원소의 총 몰수에 대한 Co 몰수 비가 0 초과 0.1 이하인 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Al의 몰수 비가 0 초과 0.02 이하인 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Mn의 몰수 비가 0 초과 0.17 미만인 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물의 리튬을 제외한 전체 금속의 총 몰수에 대한 Co의 몰수와 Al의 몰수의 합의 비가 0.1 미만인 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것인 양극 활물질.  
[화학식 1]  
$$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}^1_e\text{O}_2$$
  
상기 화학식 1에서,  
M<sup>1</sup>은 W, Zr, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,  
 $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.83 \leq a < 1$ ,  $0 < b \leq 0.1$ ,  $0 < c < 0.17$ ,  $0 < d \leq 0.02$ ,  $0 \leq e \leq 0.05$ ,  $b < c$ ,  
 $0.5 \leq b/c < 1$ ,  $5 \leq b/d \leq 10$ 임.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 노들의 평균 입경이 0.5 $\mu\text{m}$  내지 3 $\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물은 평균 입경 D<sub>50</sub>이 2 $\mu\text{m}$  내지 6 $\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

- 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 평균 결정자(crystallite) 크기가 150nm 내지 300nm인 양극 활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 복합전이금속 산화물 입자 표면에 형성되는 코팅층을 더 포함하고,  
상기 코팅층은 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질은 BET 비표면적이  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  내지  $1\text{m}^2/\text{g}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질의 분체를 2000kgf의 압력으로 프레스한 후 측정한 프레스 밀도가 2 내지  $4\text{g}/\text{cc}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질의 분체를 9톤 압력으로 프레스한 후 측정한 체적 누적 입도 분포에서 입경이  $1\mu\text{m}$  미만인 입자의 비율이 1부피% 이하인 양극 활물질.
- [청구항 14] 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극.
- [청구항 15] 청구항 14의 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.

[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/021182

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/625(2014.01)i; H01M 10/627(2014.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                  |                                                                            |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---|--|----|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M 4/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01)<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극 활물질(positive electrode active material), 리튬 복합전이금속 산화물(lithium composite transition metal oxide), 노듈(nodule), 단일자(single particle), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 알루미늄(aluminium)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                  |                                                                            |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2020-0059164 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)<br/>See paragraphs [0047]-[0054], [0100] and [0186]; examples 1 and 3; and table 1.</td> <td>1-9,11-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2020-0070649 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)<br/>See paragraphs [0036], [0074] and [0157].</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021-0005875 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07)<br/>See entire document.</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2020-0110027 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 September 2020 (2020-09-23)<br/>See entire document.</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                  |                                                                            | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | KR 10-2020-0059164 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)<br>See paragraphs [0047]-[0054], [0100] and [0186]; examples 1 and 3; and table 1. | 1-9,11-15 | Y |  | 10 | Y | KR 10-2020-0070649 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)<br>See paragraphs [0036], [0074] and [0157]. | 10 | A | US 2021-0005875 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07)<br>See entire document. | 1-15 | A | KR 10-2020-0110027 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 September 2020 (2020-09-23)<br>See entire document. | 1-15 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                               | Relevant to claim No.                                                      |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2020-0059164 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28)<br>See paragraphs [0047]-[0054], [0100] and [0186]; examples 1 and 3; and table 1. | 1-9,11-15                                                                  |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                  | 10                                                                         |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2020-0070649 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)<br>See paragraphs [0036], [0074] and [0157].                                      | 10                                                                         |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US 2021-0005875 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 January 2021 (2021-01-07)<br>See entire document.                                                          | 1-15                                                                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2020-0110027 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 September 2020 (2020-09-23)<br>See entire document.                                              | 1-15                                                                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                  |                                                                            |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| * Special categories of cited documents:<br>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>“D” document cited by the applicant in the international application<br>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>“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)<br>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” document member of the same patent family |                                                                                                                                                  |                                                                            |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>28 March 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br><b>29 March 2023</b> |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><b>Korean Intellectual Property Office<br/>Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b><br>Facsimile No. +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                    |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                                                  |           |   |  |    |   |                                                                                                             |    |   |                                                                                         |      |   |                                                                                                     |      |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2022/02118**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2020-0099425 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) et al.) 24 August 2020 (2020-08-24)<br>See entire document. | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/021182**

| Patent document<br>cited in search report |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-2020-0059164 | A  | 28 May 2020                          | CN                      | 113169329       | A  | 23 July 2021                         |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3869594         | A1 | 25 August 2021                       |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3869594         | A4 | 22 December 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2022-507671     | A  | 18 January 2022                      |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2023-001232     | A  | 04 January 2023                      |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 7171918         | B2 | 15 November 2022                     |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2327532      | B1 | 17 November 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2021-0408537    | A1 | 30 December 2021                     |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2020-106024     | A1 | 28 May 2020                          |
| KR                                        | 10-2020-0070649 | A  | 18 June 2020                         | US                      | 2020-0185714    | A1 | 11 June 2020                         |
| US                                        | 2021-0005875    | A1 | 07 January 2021                      | CN                      | 111742431       | A  | 02 October 2020                      |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3742533         | A1 | 25 November 2020                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3742533         | A4 | 09 June 2021                         |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2021-514524     | A  | 10 June 2021                         |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 7191342         | B2 | 19 December 2022                     |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2019-0139033 | A  | 17 December 2019                     |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2288292      | B1 | 10 August 2021                       |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2019-235885     | A1 | 12 December 2019                     |
| KR                                        | 10-2020-0110027 | A  | 23 September 2020                    | CN                      | 111697224       | A  | 22 September 2020                    |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3708542         | A1 | 16 September 2020                    |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2385749      | B1 | 11 April 2022                        |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 11349122        | B2 | 31 May 2022                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2020-0295368    | A1 | 17 September 2020                    |
| KR                                        | 10-2020-0099425 | A  | 24 August 2020                       | KR                      | 10-2214463      | B1 | 09 February 2021                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/625(2014.01)i; H01M 10/627(2014.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                      |                                               |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>H01M 4/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질(positive electrode active material), 리튬 복합전이금속 산화물(lithium composite transition metal oxide), 노듈(nodule), 단입자(single particle), 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 망간(manganese), 알루미늄(aluminium)              |                                                                                                      |                                               |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |                                               |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                           | 관련 청구항                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0059164 A (주식회사 엔지화학) 2020.05.28<br>단락 [0047]-[0054], [0100], [0186]; 실시예 1, 3; 및 표 1 참조. | 1-9,11-15                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                      | 10                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0070649 A (주식회사 엔지화학) 2020.06.18<br>단락 [0036], [0074], [0157] 참조.                         | 10                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2021-0005875 A1 (LG CHEM, LTD.) 2021.01.07<br>전체 문헌 참조.                                           | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0110027 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.09.23<br>전체 문헌 참조.                                          | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0099425 A (울산과학기술원 등) 2020.08.24<br>전체 문헌 참조.                                             | 1-15                                          |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                      |                                               |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                      |                                               |
| 국제조사의 실제 완료일<br><b>2023년03월28일(28.03.2023)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                      | 국제조사보고서 발송일<br><b>2023년03월29일(29.03.2023)</b> |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      | 심사관<br>허주형<br>전화번호 +82-42-481-5373            |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2020-0059164 A  | 2020/05/28 | CN 113169329 A       | 2021/07/23 |
|                       |            | EP 3869594 A1        | 2021/08/25 |
|                       |            | EP 3869594 A4        | 2021/12/22 |
|                       |            | JP 2022-507671 A     | 2022/01/18 |
|                       |            | JP 2023-001232 A     | 2023/01/04 |
|                       |            | JP 7171918 B2        | 2022/11/15 |
|                       |            | KR 10-2327532 B1     | 2021/11/17 |
|                       |            | US 2021-0408537 A1   | 2021/12/30 |
|                       |            | WO 2020-106024 A1    | 2020/05/28 |
| KR 10-2020-0070649 A  | 2020/06/18 | US 2020-0185714 A1   | 2020/06/11 |
| US 2021-0005875 A1    | 2021/01/07 | CN 111742431 A       | 2020/10/02 |
|                       |            | EP 3742533 A1        | 2020/11/25 |
|                       |            | EP 3742533 A4        | 2021/06/09 |
|                       |            | JP 2021-514524 A     | 2021/06/10 |
|                       |            | JP 7191342 B2        | 2022/12/19 |
|                       |            | KR 10-2019-0139033 A | 2019/12/17 |
|                       |            | KR 10-2288292 B1     | 2021/08/10 |
| KR 10-2020-0110027 A  | 2020/09/23 | WO 2019-235885 A1    | 2019/12/12 |
|                       |            | CN 111697224 A       | 2020/09/22 |
|                       |            | EP 3708542 A1        | 2020/09/16 |
|                       |            | KR 10-2385749 B1     | 2022/04/11 |
|                       |            | US 11349122 B2       | 2022/05/31 |
| KR 10-2020-0099425 A  | 2020/08/24 | US 2020-0295368 A1   | 2020/09/17 |
|                       |            | KR 10-2214463 B1     | 2021/02/09 |