



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월22일

(11) 등록번호 10-2424399

(24) 등록일자 2022년07월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0141836
(22) 출원일자 2020년10월29일
심사청구일자 2020년10월29일
(65) 공개번호 10-2021-0052320
(43) 공개일자 2021년05월10일
(30) 우선권주장
1020190137853 2019년10월31일 대한민국(KR)
1020200127324 2020년09월29일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150006283 A*
KR1020180010122 A*
KR1020180062237 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- (72) 발명자
길동현
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

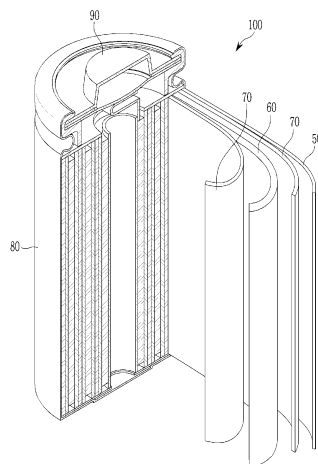
심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 대입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하고, 상기 소입경 입자는 리튬 할라이드를 포함하며, 상기 대입경 입자는 10 내지 20 μm 의 평균 입경(D50)을 가지고, 상기 소입경 입자는 1 내지 8 μm 의 평균 입경(D50)을 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

C01P 2004/82 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고,
상기 대입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하고,
상기 소입경 입자에만 리튬 할라이드가 포함되고,
상기 대입경 입자는 10 내지 20 μm 의 평균 입경(D50)을 가지고, 상기 소입경 입자는 1 내지 8 μm 의 평균 입경(D50)을 가지는,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 소입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 소입경 입자는 단일 입자(single crystal particle)를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 대입경 2차 입자는 100 nm 내지 200 nm의 평균 두께를 가지는 1차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 소입경 2차 입자는 200 내지 500 nm 평균 두께를 가지는 1차 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 대입경 입자는, 상기 대입경 입자와 상기 소입경 입자의 총 중량에 대하여 50 중량% 내지 90중량%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 리튬 할라이드는 상기 소입경 입자의 표면에 코팅되어 있는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 리튬 할라이드는 상기 소입경 입자의 표면에 필름 형태로 코팅되어 있는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬 할라이드는 LiF를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 할라이드는 소입경 입자 100 몰에 대하여, 0.1 몰 내지 1.0 몰로 포함되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 대입경 입자는 복수의 플레이트 형상의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면에 대하여 수직방향으로 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 소입경 입자는 복수의 플레이트 형상의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면에 대하여 수직방향으로 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 X선 회절 스펙트럼 분석에서 (003)면 피크의 반가폭이 0.15° 내지 0.17° 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 대입경 입자는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 소입경 입자는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 표면에 1,400 ppm 이하의 잔류 리튬을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 3.1 내지 3.4 g/cm³의 합제 밀도를 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 19

대입경 금속 수산화물 전구체 및 소입경 금속 수산화물 전구체를 제조하고,

대입경 금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 대입경 입자를 제조하고,

소입경 금속 수산화물 전구체, 리튬 원료 물질 및 리튬 할라이드(LiX)의 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 리튬 할라이드를 포함하는 소입경 입자를 제조하고,

상기 대입경 입자와 소입경 입자를 혼합하여 양극 활물질을 제조하는,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 20

제1항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자기기, 통신기기 등이 발전함에 따라 고에너지 밀도의 리튬 이차 전지에 대한 개발의 필요성이 높다.

[0003] 이러한 종류의 리튬 이차 전지는 전극 집전체 상에 전극 활물질을 포함하는 전극 활물질층이 형성된 양극과 음극을 포함한다. 양극 활물질로는 리튬 이온의 층간 삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 리튬 코발트 산화물(Li_xCoO₂), 리튬 니켈 산화물(Li_xNiO₂), 리튬 니켈 코발트 산화물(Li_x(NiCo)O₂), 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(Li_x(NiCoMn)O₂), 스피넬형 리튬망간 산화물(Li_xMn₂O₄), 이산화망간(MnO₂) 등과 같은 산화물 또는 리튬 철 인산염(Li_xFePO₄), 리튬 망간 인산염(Li_xMnPO₄) 등과 같은 올리빈(olivine)형이나 NASICON형 인산염(phosphates), 규산염(silicates), 고분자 재료 등을 사용할 수 있다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬 금속이나 그 합금 또는 리튬이온이 층간 삽입(intercalation)될 수 있는 화합물이 사용될 수 있는데, 고분자 재료나 탄소 재료가 사용될 수 있으며, 인조 또는 천연흑연(graphite) 등의 흑연계, 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbon), 또는 이흑연화성 탄소(graphitizable carbon), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF), 탄소나노월(carbon nanowall, CNW) 등과 같은 탄소계 물질 등이 사용될 수 있다.

[0005] 한편, 다공성 구조를 가지는 양극 활물질은 BET 비표면적이 크기 때문에 양극 활물질 표면의 잔류 리튬 수치가 매우 높다. 따라서, 가스 발생과 같은 부반응이 발생하고 궁극적으로 전지의 안정성이 저해된다.

[0006] 종래의 기술은 잔류 리튬을 저감하기 위하여 양극 활물질 제조 후에 세정 공정을 실시하고 있으나, 세정 공정의

비용이 추가되고, 세정으로 인한 양극 활물질의 표면 손상이 발생하는 등, 전지의 성능이 저하되는 문제가 발생하고 있다. 또한 잔류 리튬을 저감하기 위해 양극 활물질의 코팅 공정을 추가로 수행하고 있으나, 전지의 율 특성, 용량 특성 등이 저하되는 문제가 발생하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 일 구현예는 활물질 표면의 잔류 리튬과 가스발생이 저감되고, 합제 밀도가 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0008] 다른 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 또 다른 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 일 구현예는 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 대입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하고, 상기 소입경 입자는 리튬 할라이드를 포함하며, 상기 대입경 입자는 10 내지 20 μm 의 평균 입경(D50)을 가지고, 상기 소입경 입자는 1 내지 8 μm 의 평균 입경(D50)을 가지는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0011] 상기 소입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 소입경 입자는 단일 입자(single crystal particle)를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 대입경 2차 입자는 100 nm 내지 200 nm의 평균 두께를 가지는 1차 입자를 포함할 수 있고, 상기 소입경 2차 입자에 포함되는 1차 입자의 평균 두께는 200 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [0014] 상기 대입경 입자는, 상기 대입경 입자와 상기 소입경 입자의 총 중량에 대하여 50 중량% 내지 90중량%로 포함될 수 있다.
- [0015] 상기 리튬 할라이드는 상기 소입경 입자의 표면에 코팅될 수 있다.
- [0016] 상기 리튬 할라이드는 상기 소입경 입자의 표면에 필름 형태로 코팅될 수 있다.
- [0017] 상기 리튬 할라이드는 LiF를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 리튬 할라이드는 소입경 입자 100 몰에 대하여, 0.1 몰 내지 1.0 몰로 포함될 수 있다.
- [0019] 상기 대입경 입자와 소입경 입자는 복수의 플레이트 형상의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면에 대하여 수직방향으로 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가질 수 있다.
- [0020] 상기 양극 활물질은 X선 회절 스펙트럼 분석에서 (003)면 피크의 반가폭이 0.15° 내지 0.17° 일 수 있다.
- [0021] 상기 대입경 입자 및 소입경 입자는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가질 수 있다.
- [0022] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0025] (상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.3$, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)
- [0026] 상기 양극 활물질은 표면에 1,400 ppm 이하의 잔류 리튬을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 양극 활물질은 3.1 내지 3.4 g/cm^3 의 합제 밀도를 가질 수 있다. 다른 일 구현예는 대입경 금속 수산화물 전구체 및 소입경 금속 수산화물 전구체를 제조하고; 대입경 금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 대입경 입자를 제조하고; 소입경 금속 수산화물 전구체, 리튬

원료 물질 및 리튬 할라이드(LiX)의 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 리튬 할라이드를 포함하는 소입경 입자를 제조하고; 상기 대입경 입자와 소입경 입자를 혼합하여 양극 활물질을 제조하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0028] 또 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0029] 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함하여 합제 밀도가 개선된 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[0030] 양극 활물질에 리튬 할라이드를 포함하여 양극 활물질 표면의 잔류 리튬을 저감하고, 가스발생을 억제하여, 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자가 혼합된 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이다.
 도 2는 대입경 2차 입자와 소입경 단일 입자가 혼합된 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이다.
 도 3은 대입경 2차 입자를 구성하는 배향된 1차 입자들을 개략적으로 보인 도면이다.
 도 4는 판상형 1차 입자의 형상을 나타낸 모식도이다.
 도 5는 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 사시도이다.
 도 6는 실시예 2-1 내지 실시예 2-3, 실시예 3 및 비교예 2에 따라 제조된 코인 셀의 고온 가스발생량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이로 인해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0033] 본 명세서에서 "대입경 2차 입자"와 "소입경 2차 입자"는 각각 "대입경 리튬 니켈계 복합 산화물 2차 입자"와 "소입경 리튬 니켈계 복합 산화물 2차 입자"를 의미한다.

[0034] 또한 본 명세서에서 "2차 입자"는 "대입경 리튬 니켈계 복합 산화물 2차 입자" 또는 "소입경 리튬 니켈계 복합 산화물 2차 입자"를 의미하고, "1차 입자"는 "대입경 리튬 니켈계 복합 산화물 1차 입자" 또는 "소입경 리튬 니켈계 복합 산화물 1차 입자"를 의미한다.

[0035] 상기 2차 입자는, 예를 들어, 복수의 1차 입자가 물리적 및/또는 화학적으로 응집하여 구성된 상대적으로 큰 크기의 입자 형태일 수 있으며, 상기 1차 입자와 2차 입자가 혼재한 형태뿐만 아니라, 2차 입자만으로 이루어진 경우도 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 D50은 측정된 입자를 입경이 작은 것부터 큰 것 순으로 나열할 때 입자의 전체 개수 중 50%의 순위에 해당하는 입자의 입경을 의미한다.

[0036] 본 명세서에서 입경 및 두께는 주사전자현미경 또는 전계방사형 주사전자현미경 등 전자 현미경을 이용하여 측정할 수 있고, 또는 입도 분포 분석 기기를 이용하여 측정할 수 있다.

[0037] 이하에서 도 1 내지 도 4를 참고하여 일 구현예에 따른 양극 활물질에 대하여 설명한다.

[0038] 도 1은 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자가 혼합된 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이고, 도 2는 대입경 2차 입자와 소입경 단일 입자가 혼합된 양극 활물질을 개략적으로 보인 도면이며, 도 3은 대입경 2차 입자를 구성하는 배향된 1차 입자들을 개략적으로 보인 도면이다. 도 4는 대입경 2차 입자를 구성하는 1차 입자와 소입경 2차 입자를 구성하는 1차 입자가 판상형일 경우의 형상을 나타낸 모식도이다.

[0039] 구체적으로, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함한다.

[0040] 상기 대입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차입자를 포함할 수 있으며, 상기 소입경 입자는, 단일 입자(single crystal particle)(10a), 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자(10), 또는 이들의 조합을 포함할 수

있다.

- [0041] 여기서, 단일 입자(single crystal particle)란, 모폴로지(morphology) 상으로 입자들이 상호 응집되지 않은 독립된 상(phase)으로 존재하는 단일체(monolith)의 구조를 의미하며, 입자 내에 입자 경계(grain boundary)를 가지지 않고 단독으로 존재하며 하나의 입자로 이루어진, 예를 들어, 단결정(single crystal) 입자일 수 있다.
- [0042] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질(1)은 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 2차 입자(20)와 소입경 2차 입자(10)를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함할 수 있다. 또한, 도 2를 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질(1a)은 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 2차 입자(20)와 소입경 단일 입자(10a)를 포함하는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함할 수 있다. 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 2차 입자와, 소입경 2차 입자 또는 소입경 단일 입자를 포함하는 경우에는 양극 활물질의 합제 밀도를 개선할 수 있다. 상기 대입경 입자 및 소입경 입자는 복수의 플레이트 형상의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자의 (003)면이 2차 입자의 표면에 대하여 수직방향으로 배향된 1차 입자를 포함하는 일정 배열 구조를 가질 수 있다.
- [0043] 상기 1차 입자의 배열 구조를 도 3을 참고하여 설명한다. 이하에서는 도 3을 참고하여 대입경 2차 입자(20)에 대해서 설명하나, 소입경 2차 입자(10) 또한 동일하게 적용할 수 있음은 자명하다. 구체적으로, 1차 입자(21)의 (003)면이 2차 입자(20)의 표면에 대하여 수직방향이 되도록 배향될 수 있다. 상기 표면은 2차 입자(20)의 최외곽 면을 의미한다. 상기 (003)면이란 밀러 지수 (003)에 해당하는 격자 면을 의미한다. 또한 수직 방향이라 함은 (003)면의 장축(a축) 또는 단축(b축)과 2차 입자의 표면이 만나는 점이 70 내지 110°, 예컨대 80 내지 100°의 각을 이루면서 서로 교차하는 것을 의미한다. 상기 1차 입자(21)의 (003)면이 2차 입자(20)의 표면에 대하여 수직방향이 되도록 배향되는 경우, 2차 입자(20)의 표면 쪽에 상대적으로 많은 입계(grain boundary) 사이의 리튬 확산 통로를 제공할 수 있으며, 리튬 전달이 가능한 결정면이 많이 노출되어 리튬 확산도가 향상될 수 있다. 따라서, 높은 초기효율 및 용량의 확보가 가능하다. 또한 충방전시 2차 입자(20)의 부피 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있으며, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0044] 일 구현예에 따른 양극 활물질은, X선 회절 스펙트럼 분석에서 (003)면 피크의 반가폭이 0.15° 내지 0.17°일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)은 상기 양극 활물질의 X선 회절 스펙트럼 분석(XRD)에서 얻은 (003)면의 최대 피크 세기의 1/2 위치에서의 피크 폭을 수치화한 것을 의미한다. (003)면의 반가폭이 상기 범위인 경우, 양극 활물질에 포함된 소입경 입자의 크기가 증가하고, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 높은 초기 효율 및 용량 특성이 향상되며, 리튬 이차 전지의 충방전시 상기 대입경 입자와 소입경 입자의 부피 변화에 따른 변형을 억제시켜 전지의 크랙(crack) 발생을 억제할 수 있다.
- [0045] 상기 대입경 2차 입자(20) 및/또는 소입경 2차 입자(10)는 일 중심을 가지는 방사형 배열 구조, 또는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가질 수 있다. 상기와 같이 배향된 1차 입자(21)는 서로 응집하여 2차 입자(20)를 형성한다. 예컨대, 복수의 1차 입자(21)들은 서로 응집하여 방사형 배열구조를 가지는 대입경 2차 입자(20)를 제공할 수 있다. 상기 복수의 1차 입자(21)는 1차 입자(21)의 c축(두께) 방향을 따라 면(面)접촉을 이루도록 일 중심을 향하여 배열되어 방사형 배열 구조를 가지는 2차 입자(20)를 제공할 수 있다. 다른 구현예에서 상기 대입경 2차 입자(20)는 복수의 중심을 가지는 다중심 방사형 배열 구조를 가질 수 있다. 상기와 같이 대입경 2차 입자(20)가 일중심 또는 다중심 방사형 배열 구조를 가지는 경우, 대입경 2차 입자(20)의 중심부까지 리튬의 탈/삽입이 용이해진다.
- [0046] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0049] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.3$ 이고, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.
- [0050] 상기 화학식 1에서, $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0.5 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.3$ 또는 $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0.6 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.3$ 일 수 있고, M은 Mn 또는 Al일 수 있다.
- [0051] 예컨대, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

- [0052] 상기 소입경 입자(10, 10a)는 리튬 할라이드(13)를 포함한다. 상기 소입경 입자(10, 10a)에 리튬 할라이드(13)를 포함하는 경우에는, 양극 활물질 표면에 발생하는 잔류 리튬을 저감시키고 부반응으로 인한 가스발생을 억제할 수 있다. 따라서, 전지 작동중 양극 활물질과 전해액의 부반응을 방지하여 전지의 수명특성을 개선할 수 있다.
- [0053] 구체적으로 상기 양극 활물질(1, 1a)은, 소입경 입자 (즉, 소입경 단일 입자(10a), 소입경 2차 입자(10) 및/또는 상기 소입경 2차 입자를 구성하는 1차 입자(11))에만 리튬 할라이드(13)를 포함할 수 있으며, 이러한 경우에는 상기 대입경 2차 입자(20)에 리튬 할라이드를 포함하는 경우, 또는 상기 대입경 2차 입자(20)와 상기 소입경 입자에 리튬 할라이드를 동시에 포함하는 경우에 비해서, 상술한 효과가 더욱 현저하게 나타날 수 있다. 소입경 입자(10, 10a)는 대입경 2차 입자(20)에 비하여 단위 중량당 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적이 더 크고 잔류 리튬 및 가스발생량이 더 많다. 즉, 소입경 입자(10, 10a)에만 리튬 할라이드를 포함하는 경우에는 상대적으로 적은 양의 리튬 할라이드로 잔류 리튬 발생 및 가스 발생을 효율적으로 억제할 수 있다.
- [0054] 한편, 리튬 할라이드(13)는 소입경 입자(즉, 소입경 단일 입자(10a), 소입경 2차입자 및 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11) 중 적어도 하나)의 표면에 코팅될 수 있다. 예컨대, 소입경 단일 입자(10a)의 표면에 코팅될 수 있고, 또는 소입경 2차 입자(10)의 표면과 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11)의 표면에 모두 코팅되거나, 소입경 1차 입자(11)의 표면에만 코팅될 수 있다. 이에, 리튬 할라이드(13)는 소입경 입자의 평균 입경(D50)을 증가시켜서 소입경 입자의 BET 비표면적을 감소시킬 수 있다. 따라서, 양극 활물질 표면의 잔류 리튬 발생 및 가스 발생을 효율적으로 억제할 수 있다.
- [0055] 리튬 할라이드(13)는 소입경 단일 입자(10a), 소입경 2차 입자(10) 및 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11) 중 적어도 하나의 표면에 필름 형태로 코팅될 수 있다. 일 구현예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 의하면, 리튬 할라이드(13)를 입자 표면에 필름 형태로 균일하게 코팅할 수 있다. 리튬 할라이드(13)는 양극 활물질의 고온 소성과정에서 용제로 작용하여 1차 입자(11)의 성장을 촉진할 수 있으므로, 입자 표면의 BET 비표면적을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0056] 리튬 할라이드(13)는 LiF, LiCl, LiBr 및 LiI 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있고, 일 구현예에서 LiF가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0057] 리튬 할라이드(13)는 상기 소입경 입자 100 몰에 대하여, 0.1 내지 1.0 몰로 포함될 수 있고, 예컨대, 0.2 내지 0.8 몰, 또는 0.25 내지 0.75 몰로 포함될 수 있다. 만일 리튬 할라이드(13)의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 열화가 가속될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0058] 상기 대입경 입자는 10 μm 내지 20 μm 의 평균 입경(D50)을 가질 수 있고, 예를 들어 10 μm 이상, 11 μm 이상, 12 μm 이상, 13 μm 이상, 또는 14 μm 이상 및 20 μm 이하, 19 μm 이하, 18 μm 이하, 17 μm 이하, 16 μm 이하, 15 μm 이하의 평균 입경(D50)을 가질 수 있다. 상기 소입경 입자는 1 내지 8 μm 의 평균 입경(D50)을 가질 수 있고, 예를 들어 1 μm 이상, 2 μm 이상, 3 μm 이상, 4 μm 이상 및 8 μm 이하, 7 μm 이하, 6 μm 이하, 5 μm 이하의 평균 입경(D50)을 가질 수 있다. 상기 대입경 입자 및 소입경 입자의 평균 입경이 각각 상기 범위에 해당하는 경우, 양극 활물질의 합제 밀도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 전지의 용량 특성을 개선할 수 있다.
- [0059] 상기 대입경 입자 (D50)와 소입경 입자 (D50)의 평균 입경 차이(D50-D50)는 9 내지 12 μm 일 수 있고, 예컨대, 9 내지 10 μm 일 수 있다. 이에, 양극 활물질의 합제 밀도를 증가시키고, 전지의 용량 특성을 개선할 수 있다.
- [0060] 상기 대입경 2차 입자(20)를 구성하는 1차 입자(21)의 평균 입경(D50)은 예를 들어 약 200 nm 내지 약 900 nm일 수 있고, 예를 들어 200 nm 내지 800 nm, 또는 200 nm 내지 700 nm, 또는 300 nm 내지 600 nm, 또는 300 nm 내지 500 nm일 수 있다. 또한 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11)의 평균 입경 (D50)은 약 100 nm 내지 약 900 nm일 수 있고, 예를 들어 100 nm 내지 800 nm, 또는 100 nm 내지 700 nm, 또는 100 nm 내지 600 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm일 수 있다. 이 경우 전지의 높은 초기효율 및 용량 확보가 가능하고, 충방전시 2차 입자의 파괴 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있다.
- [0061] 대입경 2차 입자(20)를 구성하는 1차 입자(21)와 상기 소입경 2차 입자를 구성하는 1차 입자(11)는 판상형일 수 있다. 도 4는 일 구현예에 따른 1차 입자의 형상을 나타낸 모식도이다. 도 4를 참고하면, 일 구현예에 따른 1차 입자는 (A) 육각형 등의 다각형 나노판 형상, (B) 나노 디스크 형상, (C) 직육면체 형상 등, 기본적으로 판상형 구조를 가지면서도 다양한 세부 형상을 가질 수 있다. 도 4에서 a는 장축의 길이이고 b는 단축의 길이이며, t는 두께를 나타낸다. 1차 입자의 두께 t는 면방향의 길이 a 및 b에 비하여 작게 형성되어 있을 수

있다. 면방향의 길이 a는 b에 비하여 길거나 또는 동일할 수 있다.

- [0062] 한편, 1차 입자의 두께와 장축의 길이 및 단축의 길이는 예를 들어 주사전자현미경, 전계방사형 주사전자현미경 등의 전자 현미경을 이용하여 측정할 것일 수 있다.
- [0063] 대입경 2차 입자(20)를 구성하는 1차 입자(21)는 100 nm 내지 200 nm의 평균 두께를 가질 수 있고, 예컨대, 100 nm 내지 150 nm, 또는 100 nm 이상, 110 nm 이상, 120 nm 이상, 130 nm 이상 및 200 nm 이하, 190 nm 이하, 180 nm 이하, 170 nm 이하, 160 nm 이하, 150 nm 이하의 평균 두께를 가질 수 있다. 대입경 1차 입자(21)의 평균 입경이 상기 범위에 해당하는 경우에는 높은 초기효율 및 용량 확보가 가능하고, 충방전시 2차 입자의 부피 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있다. 이에, 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0064] 대입경 2차 입자(20)를 구성하는 1차 입자(21)의 평균 장축의 길이는 약 200 nm 내지 약 900 nm일 수 있고, 예를 들어 200 nm 내지 800 nm, 또는 200 nm 내지 700 nm, 또는 300 nm 내지 600 nm, 또는 300 nm 내지 500 nm일 수 있다. 이 경우 전지의 높은 초기효율 및 용량 확보가 가능하고, 충방전시 2차 입자의 부피 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있다.
- [0065] 상기 소입경 2차 입자(10)에 응집된 1차 입자(11)는 200 nm 내지 500 nm의 평균 두께를 가질 수 있고, 예컨대, 200 nm 이상, 210 nm 이상, 220 nm 이상, 230 nm 이상 및 500 nm 이하, 490 nm 이하, 480 nm 이하, 470 nm 이하의 평균 두께를 가질 수 있다. 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11)의 평균 두께가 상기 범위에 해당하는 경우에는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 높은 초기 효율 및 용량 특성이 향상되며, 리튬 이차 전지의 충방전시 상기 2차 입자의 부피 변화에 따른 변형을 억제시켜 전지의 크랙(crack) 발생을 억제할 수 있다.
- [0066] 또한 소입경 2차 입자(10)를 구성하는 1차 입자(11)의 평균 장축의 길이는 약 100 nm 내지 약 900 nm일 수 있고, 예를 들어 100 nm 내지 800 nm, 또는 100 nm 내지 700 nm, 또는 100 nm 내지 600 nm, 또는 100 nm 내지 약 500 nm일 수 있다. 이 경우 전지의 높은 초기효율 및 용량 확보가 가능하고, 충방전시 2차 입자의 부피 변화에 따른 스트레스를 억제시켜 크랙 발생을 억제할 수 있다.
- [0067] 대입경 2차 입자(20)는 $0.100 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $0.600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가질 수 있고, 예컨대, $0.100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $0.200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $0.300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 및 $0.600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $0.500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $0.400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 대입경 2차 입자(20)가 상기 범위의 BET 비표면적을 가지는 경우에는 높은 초기효율 및 용량 확보가 가능하고, 전지 충방전시 2차 입자의 부피 변화에 따른 스트레스로부터 기인하는 크랙 발생을 억제할 수 있다. 이에, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0068] 상기 소입경 2차 입자(10)는 $0.300 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가질 수 있고, 예컨대, $0.300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $0.400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $0.500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 및 $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $0.900 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $0.800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $0.700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 BET 비표면적을 가질 수 있다. 상기 소입경 2차 입자(10)의 BET 비표면적이 상기 범위에 해당하는 경우에는 표면에 잔존하는 리튬 화합물의 수치를 낮출 수 있으며, 전지 구동시 양극활물질 표면에서 일어나는 부반응 면적을 감소시켜 가스발생을 저감시킬 수 있다.
- [0069] 상기 대입경 입자는, 상기 대입경 입자와 소입경 입자의 총 중량에 대하여 50 내지 90중량%로 포함될 수 있고, 예컨대, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상 또는 65 중량% 이상 및 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 80 중량% 이하 또는 75 중량% 이하일 수 있다.
- [0070] 양극 활물질(1, 1a)은 표면에 1,400 ppm 이하의 잔류 리튬을 포함할 수 있고, 예컨대, 1,350 ppm 이하, 1,300 ppm 이하, 1,290 ppm 이하, 1,280 ppm 이하, 1,270 ppm 이하, 1,260 ppm 이하, 1,250 ppm 이하, 1,230 ppm 이하 1,200 ppm 이하 또는 1,150 ppm 이하의 잔류 리튬을 포함할 수 있다.
- [0071] 양극 활물질(1, 1a)은 $3.1 \text{ 내지 } 3.4 \text{ g/cm}^3$ 또는, 3.2 g/cm^3 내지 3.3 g/cm^3 의 합제 밀도를 가질 수 있다. 양극 활물질(1, 1a)은 서로 다른 평균 입경을 가지는 대입경 입자와 소입경 입자를 포함함에 따라 양극 활물질의 합제 밀도를 개선할 수 있다.
- [0072] 이하 일 구현예에 따른 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0073] 상기 양극 활물질의 제조방법은 대입경 금속 수산화물 전구체 및 소입경 금속 수산화물 전구체를 제조하고, 대입경 금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 대입경

입자를 제조하고; 소입경 금속 수산화물 전구체, 리튬 원료 물질 및 리튬 할라이드(LiX)의 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 열처리하여 리튬 할라이드를 포함하는 소입경 입자를 제조하고; 상기 대입경 입자와 소입경 입자를 혼합하여 양극 활물질을 제조하는 것을 포함한다.

- [0074] 일 구현예에서, 상기 대입경 입자는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자일 수 있으며, 또한, 상기 소입경 입자는 단일 입자(single crystal particle), 또는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 금속 수산화물 전구체의 제조방법은 코어, 중간층 및 셸의 구조 형성 단계에 따라 제1단계, 제2단계 및 제3단계 공정으로 제조될 수 있다. 제1단계, 제2단계 및 제3단계에서는 금속 원료의 농도 및 투입량과, 착화제인 암모니아수의 농도 및 투입량 그리고 pH조절제 투입량 등의 공정조건을 달리할 수 있다.
- [0076] 한편, 본 명세서에서 "코어"는 2차 입자(10, 20)의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 중심으로부터 65 내지 85 길이%의 영역을 말한다. 예를 들어, 리튬 니켈계 복합 산화물에서 최외곽에서 2 μ m 이내의 영역을 제외한 나머지 영역일 수 있다. 또한 "셸(외부)"은 리튬 니켈계 복합 산화물의 중심으로부터 표면까지의 총거리 중, 최표면으로부터 5 내지 15 길이%의 영역 또는 리튬 니켈계 복합 산화물의 최외곽에서 2 μ m 이내의 영역을 말한다. "중간층"은 코어 및 셸을 제외한 나머지 영역을 나타낸다. 본 명세서에서 1차 입자(11, 21)의 배향은 2차 입자(10, 20)의 셸에서 주로 이루어질 수 있다.
- [0077] (제1단계) 금속 수산화물 전구체의 코어를 형성하는 단계:
- [0078] 반응기에 착화제 및 pH 조절제를 부가한 뒤, 금속 원료를 첨가하여 반응을 실시한다. 반응기의 교반동력은 0.1 내지 6 kW/m² 범위, 예컨대 1 내지 3 kW/m²로 조절될 수 있고, 1 내지 30 시간, 또는 5 내지 30 시간, 또는 10 내지 30 시간 동안 반응을 실시할 수 있다.
- [0079] 상기 착화제는 공침 반응에서 침전물의 형성 반응 속도를 조절해주는 역할을 하는 것으로, 예컨대, 암모니아수, 시트르산(citric acid) 등이 있으며, 일 구현예에서는 암모니아수가 바람직하게 사용될 수 있다. 착화제의 함량은 통상적인 수준으로 사용된다. 예컨대, 착화제의 농도는 0.1M 내지 0.7M일 수 있고, 예를 들어 약 0.2M 내지 0.5M일 수 있다.
- [0080] 상기 pH 조절제는 반응 혼합물의 pH를 제어하여 반응 혼합물로부터 침전물을 형성하는 역할을 하며, 예컨대 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 옥살산나트륨(Na₂C₂O₄) 등이 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨(NaOH)을 이용할 수 있다. 반응이 진행됨에 따라 반응기내 반응 혼합물의 pH가 달라지면 필요에 따라 pH 조절제를 더 부가하여 제어할 수 있으며, 반응 혼합물의 pH는 10 내지 12의 범위로 제어한다.
- [0081] 금속 원료는 니켈 화합물, 망간 화합물 및 코발트 화합물 등을 순수 중에 혼합하고 이를 교반하여 얻는다. 금속 원료의 농도는 0.1M 내지 0.5M, 예를 들어 0.3M일 수 있고, 금속 원료의 투입량은 50 ml/min 내지 100 ml/min 일 수 있다.
- [0082] 상기 니켈 화합물의 예로는, Ni(OH)₂, NiO, NiOOH, NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ · 4H₂O, NiC₂O₄ · 2H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, NiSO₄, NiSO₄ · 6H₂O, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물이 있다. 이들 중, 소성 공정시 NO_x 및 SO_x 등의 유해물질을 발생시키지 않은 관점에서, Ni(OH)₂, NiO, NiOOH, NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ · 4H₂O, 및 NiC₂O₄ · 2H₂O와 같이, 소성 처리시 질소 원자나 황 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 니켈 화합물은 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0083] 망간 화합물의 예로는 Mn₂O₃, MnO₂, 및 Mn₃O₄ 등의 망간산화물, MnCO₃, Mn(NO₃)₂, MnSO₄, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간 및 지방산 망간염과 같은 망간염, 옥시 수산화물, 그리고 염화 망간과 같은 할로겐 화물이 있다. 이 중, MnO₂, Mn₂O₃ 및 Mn₃O₄이 바람직한데, 이는 소성처리 시에 NO_x 및 SO_x 및 CO₂와 같은 가스를 발생하지 않고, 공업원료로서 저렴하게 입수할 수 있기 때문이다. 이러한 망간 화합물은 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0084] 코발트 화합물의 예로는 Co(OH)₂, CoOOH, CoO, Co₂O₃, Co₃O₄, Co(OCOCH₃)₂ · 4H₂O, CoCl₂, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 및 Co(SO₄)₂ · 7H₂O를 들 수 있다. 이들 중, 소성 처리 시에 NO_x 및 SO_x 등의 유해물질을 발생시키지 않는 점에서 Co(OH)₂, CoOOH, CoO, Co₂O₃ 및 Co₃O₄가 바람직하다. Co(OH)₂ 및 CoOOH는 공업적으로 저렴하고, 반응성이 높다는

관점에서 더 바람직하다. 이러한 코발트 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0085] (제2단계) 금속 수산화물 전구체의 중간층을 형성하는 단계:
- [0086] 상기 제1단계 반응 결과물에 금속 원료 및 착화제를 부가하고 반응 혼합물의 pH를 제어한 다음, 반응을 실시한다.
- [0087] 제2단계의 교반동력은 제1단계에서의 교반동력과 비교하여 감소될 수 있으며, 제3단계의 교반동력과 동일할 수 있다. 제2단계의 교반동력은 0.1 내지 6 kW/m^2 범위이고, 예컨대, 1 내지 3 kW/m^2 일 수 있다. 제2단계는 1 내지 30 시간, 또는 5 내지 30 시간, 또는 10 내지 30 시간 동안 반응을 실시할 수 있다.
- [0088] 제2단계의 구체적인 조건으로, 착화제의 농도는 예를 들어, 0.3 M 내지 1.0 M , 착화제의 투입량은 8 ml/min 내지 20 ml/min , 또는 8 ml/min 내지 12 ml/min , 금속 원료의 투입량은 90 ml/min 내지 120 ml/min 일 수 있다. 제2단계에서는 제1단계로부터 얻어진 생성물을 일정시간 반응 후 입자의 성장에 따른 성장속도가 감소하는 것을 방지하기 위해 금속 원료 및 착화제의 투입량과 농도를 증가시킨다.
- [0089] (제3단계) 금속 수산화물 전구체의 셸을 형성하는 단계를 포함하여 최종적으로 금속 수산화물 전구체를 제조하는 단계:
- [0090] 상기 제2단계 반응 결과물에 금속 원료 및 착화제를 부가하고 반응 혼합물의 pH를 제어한 다음, 반응을 실시하여 금속 수산화물 전구체의 셸을 형성하고, 얻어진 전구체를 탈이온수(DI water)에 수차례 세정과 감압필터링을 진행한 다음, 최종적으로 80°C 이상 고온에서의 건조하는 것을 통해 최종적으로 금속 수산화물 전구체를 제조한다.
- [0091] 상기 금속 수산화물 전구체는 (001)결정면의 노출이 최소화되면서 (001)결정면간에 형성되는 기공이 적절하게 유지되어 구조적 안정성이 우수하도록 제조된다.
- [0092] 제3단계의 교반동력은 제1단계에서의 교반동력과 비교하여 감소될 수 있으며, 제2단계의 교반동력과 동일할 수 있다. 제3단계의 교반동력은 0.1 내지 6 kW/m^2 범위이고, 예컨대, 1 내지 3 kW/m^2 일 수 있다. 제3단계는 1 시간 내지 30 시간, 또는 3 시간 내지 30 시간, 또는 10 내지 30 시간 동안 반응을 실시할 수 있다.
- [0093] 제2단계에서 얻어진 반응 생성물의 일정시간 반응 후 입자의 성장에 따른 성장속도가 감소하는 것을 방지하기 위해 금속원료 및 착화제의 투입량과 농도를 높여준다.
- [0094] 제3단계의 구체적인 공정조건으로, 착화제의 농도는 0.35 M 내지 1.0 M , 착화제의 투입량은 12 ml/min 내지 18 ml/min , 또는 12 ml/min 내지 25 ml/min , 금속 원료의 투입량은 120 ml/min 내지 150 ml/min 일 수 있다. 이러한, 3단계의 반응 조건은 금속 수산화물 전구체에서 다공성층의 표면 깊이에 많은 영향을 미친다.
- [0095] 이어서, 상기 대입경 금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하고, 열처리하여 상기 대입경 입자를 제조한다.
- [0096] 분무 건조에 의해 얻어진 대입경 금속 수산화물 전구체 분말을 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3OOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , 디카르복실산 리튬염, 시트르산 리튬, 지방산 리튬염, 알킬리튬과 같은 리튬 원료 물질과 충분히 혼합한다. 이 때, $\text{Li}:(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ 의 몰비는 $1:1$ 을 초과할 수 있다. 구체적으로 $1.01:1$ 내지 $1.06:1$, 보다 더 구체적으로 $1.02:1$ 내지 $1.05:1$ 일 수 있다.
- [0097] 상기 대입경 입자를 수득하는 단계에서, 상기 대입경 금속 수산화물 전구체에 리튬 원료 물질과 함께 도핑 물질을 추가로 더 포함할 수도 있다. 상기 도핑 물질로는 Ba , Mg , Al , Fe , Ti , W , B , Zr 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로 Al , Zr 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0098] 이렇게 얻어진 분말 혼합물은 1차 소성 처리(열처리)된다. 이 1차 소성 조건은 조성 및 사용되는 리튬 원료 물질에 따라 결정된다. 1차 소성 처리 시의 소성 온도는 통상 800°C 이상이며, 또한 통상 1000°C 이하, 바람직하게는 950°C 이하, 더욱 바람직하게는 900°C 이하이다. 상기 1차 소성 처리 시 상기 온도 조건을 일정 시간 유지한 후, 일정한 속도로 온도를 10°C 내지 40°C 까지 감온함으로써, 상기 1차 소성 처리 공정을 완료할 수 있다.
- [0099] 이어서, 소입경 금속 수산화물 전구체, 리튬 원료 물질 및 리튬 할라이드(LiX)의 원료 물질을 혼합하고, 열처리하여 상기 리튬 할라이드를 포함하는 소입경 입자를 제조한다.
- [0100] 분무 건조에 의해 얻어진 소입경 금속 수산화물 전구체 분말을 리튬 원료 물질과 혼합하고, 여기에 리튬 할라이

드의 원료 물질을 충분히 혼합한다.

- [0101] 상기 소입경 입자를 수득하는 단계에서, 상기 소입경 금속 수산화물 전구체에 리튬 원료 물질 및 리튬 할라이드의 원료 물질과 함께 도핑 물질을 추가로 더 포함할 수도 있다. 상기 도핑 물질로는 Ba, Mg, Al, Fe, Ti, W, B, Zr 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로 Al, Zr 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물이 사용될 수 있다.
- [0102] 리튬 원료 물질의 종류와 혼합에 관한 사항은 상기 대입경 입자 제조에서 서술한 바와 같다.
- [0103] 리튬 할라이드의 원료 물질로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP) 및 또는 이들의 조합을 포함하는 불소계 고분자 화합물; 또는 불화 수소, 불화 산소, 불화 수소산, 염화수소, 염산, 산화염소, 불화 산화염소, 산화 브롬, 플루오로황산, 브롬, 요오드화 수소, 산화 요오드, 과요오드산 등이 사용될 수 있으며, 예컨대, NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , LiF, LiCl, LiBr, LiI, MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물이 사용될 수 있고, 구체적으로, PVdF 또는 LiF를 이용할 수 있다.
- [0104] 상기 리튬 할라이드(LiX)의 원료 물질은 소입경 금속 수산화물 전구체에 대하여 0.1 내지 1 몰%로 혼합될 수 있고, 예컨대, 0.2 내지 0.8 몰%로 혼합될 수 있다.
- [0105] 한편, 리튬 할라이드의 원료 물질의 일 예로서 리튬 플루오라이드(LiF)는 녹는점이 835°C 이상으로 매우 높기 때문에, 일반적으로 고 니켈계 양극 활물질을 제조하는 열처리 온도 범위(800 내지 900°C)에서는 잘 녹지 않고 고상으로 존재하여 양극 활물질 표면에 균일한 코팅을 형성하기 어렵다. 그러나, 상기 LiF를 상기 리튬 원료 물질과 혼합하는 경우, LiF가 단일상으로 존재하는 경우에 비해 LiF의 녹는점이 크게 감소하여, 고니켈계 양극 활물질 제조시의 온도 범위에서 용융 상태로 존재할 수 있으므로, 양극 활물질 표면에 필름 형태로 균일하게 코팅할 수 있는 장점이 있다.
- [0106] 또한, 상기의 과정을 통해 소입경 입자가 생성되는 경우, 리튬 원료 물질이 상기 전구체와 반응하여 리튬 니켈계 복합 산화물을 제조하는 과정에서 리튬 할라이드의 원료 물질도 상기 리튬 니켈계 복합 산화물 2차 입자의 내부로 침투되어, 상기 2차 입자의 표면뿐만 아니라 이를 구성하는 1차 입자의 표면에도 필름 형태로 균일하게 코팅할 수 있는 장점이 있다.
- [0107] 이렇게 얻어진 분말 혼합물은 2차 소성 처리(열처리) 된다. 이 2차 소성 조건은 상기 대입경 입자 제조의 1차 소성 조건에서 서술한 바와 같다.
- [0108] 이어서, 상기 대입경 입자와 소입경 입자를 혼합하여 일 구현예에 따른 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0109] 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0110] 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0111] 상기 양극 활물질층에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 바인더 및 상기 도전재의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0112] 상기 양극 활물질은 상술한 바와 같다.
- [0113] 상기 바인더로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌 부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0114] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0115] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박(foil), 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0116] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 위에 형성된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0117] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0118] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0120] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0121] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0123] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0124] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 비수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0126] 상기 수용성 바인더로는 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0127] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0128] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- [0129] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0130] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0131] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0132] 상기 비수성 유기용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 시클로헥사논, 에틸알코올, 이소프로필 알코올, R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0133] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0134] 또한 상기 유기용매는 방향족 탄화수소계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.
- [0135] 상기 전해질은 비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.
- [0136] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.
- [0137] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0138] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0139] 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 사시도이다.

- [0140] 도 4를 참고하면, 리튬 이차 전지(100)는 일구현예에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극(60), 음극(50) 및 세퍼레이터(70)를 포함한다. 상술한 양극(60), 음극(50) 및 세퍼레이터(70)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(80)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(80)에 유기 전해액이 주입되고 밀봉되어 리튬 이차 전지(100)가 완성된다. 상기 전지 케이스(80)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다.
- [0141] 상기 리튬 이차 전지(100)는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0142] 상기 양극(60) 및 음극(50) 사이에 세퍼레이터(70)가 배치되어 권취되거나 적층되어 전극 조립체가 형성될 수 있다. 상기 전극 조립체가 전지 케이스(80)에 수용되어, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 밀봉되면 리튬 이차 전지(100)가 완성된다.
- [0143] 또한, 상기 리튬 이차 전지가 회로로 구성되어 전지 팩을 형성하고, 필요에 따라 단일 또는 복수 개로 구성된 팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예컨대, 노트북, 스마트 폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬 이차 전지는 고온에서 저장 안정성, 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예컨대, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다.
- [0144] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] **실시예**
- [0146] **합성예 1: 대입경 금속 수산화물 전구체($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$)의 합성**
- [0147] 하기 제조과정에서 금속 수산화물 전구체를 형성하는 금속 원료로는 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 이용하였다. 반응은 2개 단계로 나누어 순차적으로 진행하였다.
- [0148] [제1 단계]
- [0149] 먼저, 반응기에 농도가 0.30M인 암모니아수(NH_3)를 넣었다. 반응온도 50°C 에서 교반동력 1.5kW/m^3 , 금속원료 및 착화제(암모니아수)를 각각 9:1의 농도 비로 넣으면서 반응을 진행했다. 동시에 반응기 내 착화제의 농도가 0.30M이 되도록 유지하였다. 반응 중 NaOH를 투입하여 pH를 10 내지 11로 유지하였다. 반응 결과 얻어진 코어 입자의 평균 사이즈가 약 $5.5\mu\text{m}$ 내지 $6.5\mu\text{m}$ 범위인 것을 확인하고 제2 단계를 다음과 같이 실시하였다.
- [0150] [제2 단계]
- [0151] 교반동력을 1.0kW/m^3 으로 낮추고, 금속원료 및 착화제를 각각 7:1의 농도비로 변경하였으며, 반응기 내 착화제의 농도를 0.35M로 변경한 것 외에는 제1 단계와 동일하게 반응을 진행하였다. 이러한 반응을 실시하여 얻어진 코어 및 중간층을 함유한 생성물 입자의 평균 사이즈가 $12\mu\text{m}$ 내지 $13\mu\text{m}$ 인 것을 확인하고 반응을 종료하였다.
- [0152] 상기 결과물을 세척한 후, 세척된 결과물을 약 150°C 에서 24시간 동안 열풍 건조하여 대입경 금속 수산화물 전구체($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$)를 얻었다.
- [0153] **합성예 2: 소입경 금속 수산화물 전구체($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$)의 합성**
- [0154] 하기 제조과정에서 금속 수산화물 전구체를 형성하는 금속 원료로는 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 이용하였다.
- [0155] 반응기에 농도가 0.30M인 암모니아수(NH_3)를 넣었다. 반응온도 40°C 에서 교반동력 2.0kW/m^3 , 금속원료 및 착화제를 5:1의 농도 비로 투입하면서 반응을 진행했다. 반응기 내 착화제의 농도가 0.30M이 되도록 유지하였다. 반응 중 NaOH를 투입하여 pH를 12 내지 13으로 유지하였다. 반응 결과 얻어진 코어 입자의 평균 사이즈가 약 $2.5\mu\text{m}$ 내지 $3.0\mu\text{m}$ 범위인 것을 확인하고 반응을 종료 하였다.
- [0156] 상기 결과물을 세척한 후, 세척된 결과물을 약 150°C 에서 24시간 동안 열풍 건조하여 소입경 금속 수산화물 전구체($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$)를 얻었다.
- [0157] **실시예 1-1**

- [0158] (1) 양극 활물질의 제조
- [0159] (i) 대입경 2차 입자의 제조
- [0160] 합성예 1에서 제조된 대입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 및 LiOH를 1 : 1 몰비로 혼합한 후, 열처리하여 리튬 니켈계 복합 산화물 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 포함하는 대입경 2차 입자를 얻었다. 상기 열처리 공정은 산소분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 830℃까지 승온한 후 830℃에서 6시간 유지하고, 830℃에서 25℃까지 2.0℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.
- [0161] (ii) 소입경 2차 입자의 제조
- [0162] 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.0025 몰비로 혼합한 후, 열처리하여 리튬 니켈계 복합 산화물 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 LiF를 포함하는 소입경 2차 입자를 얻었다. 상기 열처리 공정은 산소분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 830℃까지 승온한 후 830℃에서 6시간 유지하고, 830℃에서 25℃까지 2.0℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.
- [0163] (iii) 양극 활물질의 제조
- [0164] 제조된 대입경 2차 입자(D50: 11.7 μm)와 소입경 2차 입자(D50: 2.8 μm)를 7:3 중량비로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다. 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자의 평균 입경(D50)은 PSD(Particle size distribution) 측정기기를 이용하여 측정하였다.
- [0165] (2) 코인 셀의 제조
- [0166] 제조된 양극 활물질, 카본블랙 탄소도전재(제품명: Denka Black, Denka Korea 社 제조) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 92:4:4의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 15μm 두께의 알루미늄 집전체 위에 상기 슬러리를 바코팅(bar coating)하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 편칭하여 45μm 두께의 양극판을 제조하였다.
- [0167] 상기에서 제조된 양극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, PTFE 세퍼레이터(separator)와 1.3M LiPF_6 가 EC(에틸렌 카보네이트), DEC(디에틸 카보네이트) 및 EMC(에틸메틸카보네이트)의 혼합용매(3:4:3 부피비)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 코인 셀을 제조하였다.
- [0168] **실시예 1-2**
- [0169] 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.005 몰비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0170] **실시예 1-3**
- [0171] 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.0075 몰비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0172] **실시예 2-1**
- [0173] 실시예 1-1의 (i) 대입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도와 (ii) 소입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도를 850℃로 변경한 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀을 제조하였다.
- [0174] **실시예 2-2**
- [0175] 실시예 1-1의 (i) 대입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도와 (ii) 소입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도를 850℃로 변경하고, 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.005 몰비로 혼합한 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀을 제조하였다.
- [0176] **실시예 2-3**
- [0177] 실시예 1-1의 (i) 대입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도와 (ii) 소입경 2차 입자의 제조 공정의 열처리 온도를 850℃로 변경하고, 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$, LiOH 및 LiF

를 1 : 1 : 0.0075 몰비로 혼합한 것을 제외하고 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀을 제조하였다.

[0178] **실시예 3**

[0179] 소입경 단일 입자 활물질 (제조사: Xiamen Tungsten Cathode社)에다 LiF를 1 : 0.0025 몰비로 혼합한 후, 열처리하여 리튬 니켈계 복합 산화물 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 와 LiF를 포함하는 소입경 단일 입자를 얻었다. 상기 열처리 공정은 산소분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 850℃까지 승온한 후 850℃에서 6시간 유지하고, 850℃에서 25℃까지 2.0℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.

[0180] 실시예 1-1의 (i) 에 따라 제조된 대입경 2차 입자(D50 11.7 μm)와 소입경 단일 입자(D50 2.8 μm)를 7:3 중량비로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다. 대입경 2차 입자와 소입경 단일 입자의 평균 입경(D50)은 PSD(Particle size distribution) 측정기기를 이용하여 측정하였다.

[0181] 상기 양극 활물질을 이용하여 실시예 1-1과 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

[0182] **비교예 1**

[0183] 합성예 1에서 제조된 대입경 금속 수산화물 전구체와 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체를 7:3 중량비로 혼합하고, 여기에 LiOH를, Li:Metal(전이금속 원소 몰수) 1 : 1 몰비로 혼합한 후 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다. 상기 열처리는 산소분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 830℃까지 승온한 후 830℃에서 6시간 유지하고, 830℃에서 25℃까지 2.0℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.

[0184] 상기 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고 실시예 1-1의 (2)와 동일하게 실시하여 코인 셀을 제조하였다.

[0185] **비교예 2**

[0186] 열처리를 850℃에서 실시한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질 및 코인 셀을 제조하였다.

[0187] **비교예 3**

[0188] 비교예 2에서 제조된 양극 활물질에 PVDF를 1:0.0075 몰비로 혼합하고 열처리하여 최종 양극 활물질을 제조하였다. 상기 열처리는 산소 분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 400℃까지 승온한 후 400℃에서 6시간 유지하고, 400℃에서 25℃까지 2℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.

[0189] 상기 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고 실시예 1-1의 (2)와 동일하게 실시하여 코인 셀을 제조하였다.

[0190] **비교예 4**

[0191] 합성예 1에서 제조된 대입경 금속 수산화물 전구체와 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체를 7:3 중량비로 혼합한 혼합 전구체, LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.0075 몰비로 혼합한 후, 열처리하여 소입경 2차 입자, 대입경 2차 입자 및 LiF를 포함하는 양극 활물질을 얻었다. 상기 열처리는 산소분위기에서 2.0℃/min의 속도로 25℃에서 850℃까지 승온한 후 850℃에서 6시간 유지하고, 850℃에서 25℃까지 2.0℃/min의 속도로 냉각시키는 과정으로 수행되었다.

[0192] 상기 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고 실시예 1-1의 (2)와 동일하게 실시하여 코인 셀을 제조하였다.

[0193] **비교예 5**

[0194] 합성예 1에서 제조된 대입경 금속 수산화물 전구체와 합성예 2에서 제조된 소입경 금속 수산화물 전구체를 7:3 중량비로 혼합한 혼합 전구체와 LiOH 및 LiF를 1 : 1 : 0.0025 몰비로 혼합하고는 비교예 4와 동일하게 실시하여 양극 활물질을 얻었다.

[0195] 상기 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고 실시예 1-1의 (2)와 동일하게 실시하여 코인 셀을 제조하였다.

[0196] **평가 1**

[0197] 실시예 1-1 내지 1-3, 실시예 2-1 내지 2-3, 실시예 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 양극 활물질의 소성온도와 LiF의 함량을 Cu K α 선을 이용하여 X-선 회절 분석(Scan rate: 0.96 degree/min, Scan step: 0.01 degree 2 θ , Scan range: 10 내지 90 degree)을 실시하였다. (003)면 XRD 피크의 반가폭과 c축 격자상수 측정결과는 표 1에 기재한다.

표 1

[0198]	소성온도(℃)	LiF 함량(몰) (소입경 2차 입자 100 몰 대비)	(003)면 XRD 피크의 반가 폭(degree)	c축 격자상수 (Å)
실시예 1-1	830	0.25	0.1658	14.245
실시예 1-2	830	0.5	0.1650	14.247
실시예 1-3	830	0.75	0.1642	14.246
실시예 2-1	850	0.25	0.1537	14.238
실시예 2-2	850	0.5	0.1535	14.235
실시예 2-3	850	0.75	0.1543	14.238
실시예 3	850	0.25	0.1301	14.230
비교예 1	830	-	0.1856	14.245
비교예 4	850	0.75	0.1454	14.241

[0199] 표 1을 참고하면, 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따른 양극 활물질의 (003)면 XRD 피크의 반가폭이 비교예 1에 따른 양극 활물질에 비하여 감소하였으며, 이러한 결과로부터 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따른 양극 활물질의 소입경 2차 입자에 포함된 1차 입자의 크기가 증가한 것을 알 수 있다.

[0200] 구체적으로 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따른 양극 활물질의 (003)면 XRD 피크의 반가폭을 통해, LiF의 함량이 증가할수록 소입경 2차 입자에 포함된 1차 입자의 크기가 증가한 것을 알 수 있으며, 실시예 1-1 및 실시예 2-1에 따른 양극 활물질의 (003)면 XRD 피크의 반가폭을 통해, 소성온도가 상승하는 경우에도 소입경 2차 입자에 포함된 1차 입자의 크기가 증가한 것을 알 수 있다.

[0201] 또한, 실시예 1-1 내지 실시예 1-3, 그리고 실시예 2-1 내지 실시예 2-3 및 실시예 3에 따른 c축 격자상수의 변화가 거의 없는 것으로 보아, LiF의 함량이 증가하거나 소성온도가 상승하는 경우에도 c축 방향의 팽창으로 인한 구조변화가 억제되어, 상기 실시예에 따른 양극 활물질을 포함하는 전지의 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다. 이에 비하여 비교예 4에 따른 양극 활물질의 경우, (003)면 XRD 피크의 반가폭이 실시예의 양극 활물질에 비해 크게 감소하였으며, 이로부터 비교예 4에 따른 양극 활물질의 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자 모두 크기가 증가하고 F가 과량으로 포함됨으로써 전지의 수명 특성이 감소함을 예측할 수 있다.

[0202] 평가 2

[0203] 실시예 1-1 내지 1-3, 실시예 2-1 내지 2-3, 실시예 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 양극 활물질 표면에 존재하는 미반응 잔류 리튬은 HCl 적정법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0204] 미반응 잔류 리튬의 측정방법은 다음과 같다. 양극 활물질 10 g을 증류수 100 ml에 넣고 30분간 300 rpm의 속도로 교반한 후, 용액부분을 채취하여 HCl을 투입하면서 pH 변화를 측정한다. 미반응 잔류 리튬은 Li₂CO₃, LiOH 형태로 존재하기 때문에, HCl 투입시 H⁺와 CO₃²⁻ 및 OH⁻ 이온이 반응하여 적정이 이루어지며, 투입된 HCl용액의 양을 계산하여 미반응 잔류 리튬 함량을 계산할 수 있다.

표 2

[0205]	잔류 리튬 함량 (Li ₂ CO ₃ & LiOH중 Li 함량/ ppm)
실시예 1-1	1346
실시예 1-2	1263
실시예 1-3	1225
비교예 1	1451
실시예 2-1	1245
실시예 2-2	1187

실시예 2-3	1142
실시예 3	1262
비교예 2	1409

[0206] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3, 실시예 2-1 내지 2-3 및 실시예 3의 경우, 리튬 할라이드를 포함하지 않는 비교예 1 및 2에 비해 양극 활물질의 잔류 리튬이 저감된 것을 확인할 수 있다.

[0207] **평가 3**

[0208] 상기 실시예 2-1 내지 2-3, 실시예 3 및 비교예 2에 따른 코인 셀에 대하여 상온(25 ℃)에서, 1st 사이클에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 상기 충전된 전지를 해체한 후 4.3V 완충시킨 양극 극판 5개를 파우치에 전해액과 같이 넣은 후 80℃ 오븐에 보관하면서 발생한 파우치의 부피변화로 인한 질량변화를 아르키메데스 법으로 환산하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0209] 도 5를 참조하면, 실시예 2-1 내지 2-3 및 실시예 3의 경우, 소입경에 리튬 할라이드를 포함하지 않는 비교예 2에 비해 부반응으로 인한 가스 발생량이 현저히 감소하였다.

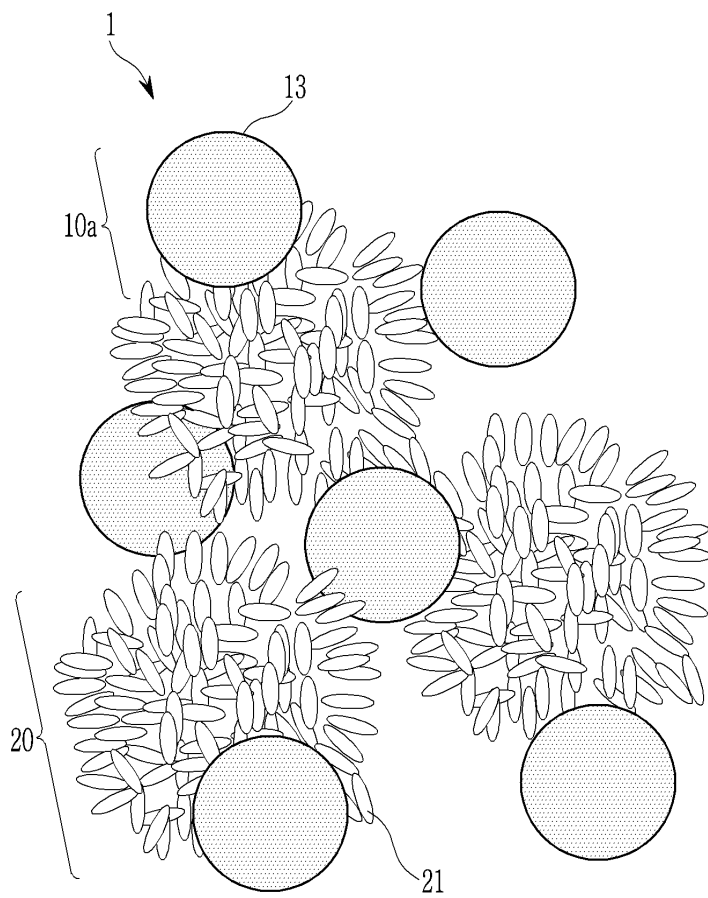
[0210] 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 첨부된 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

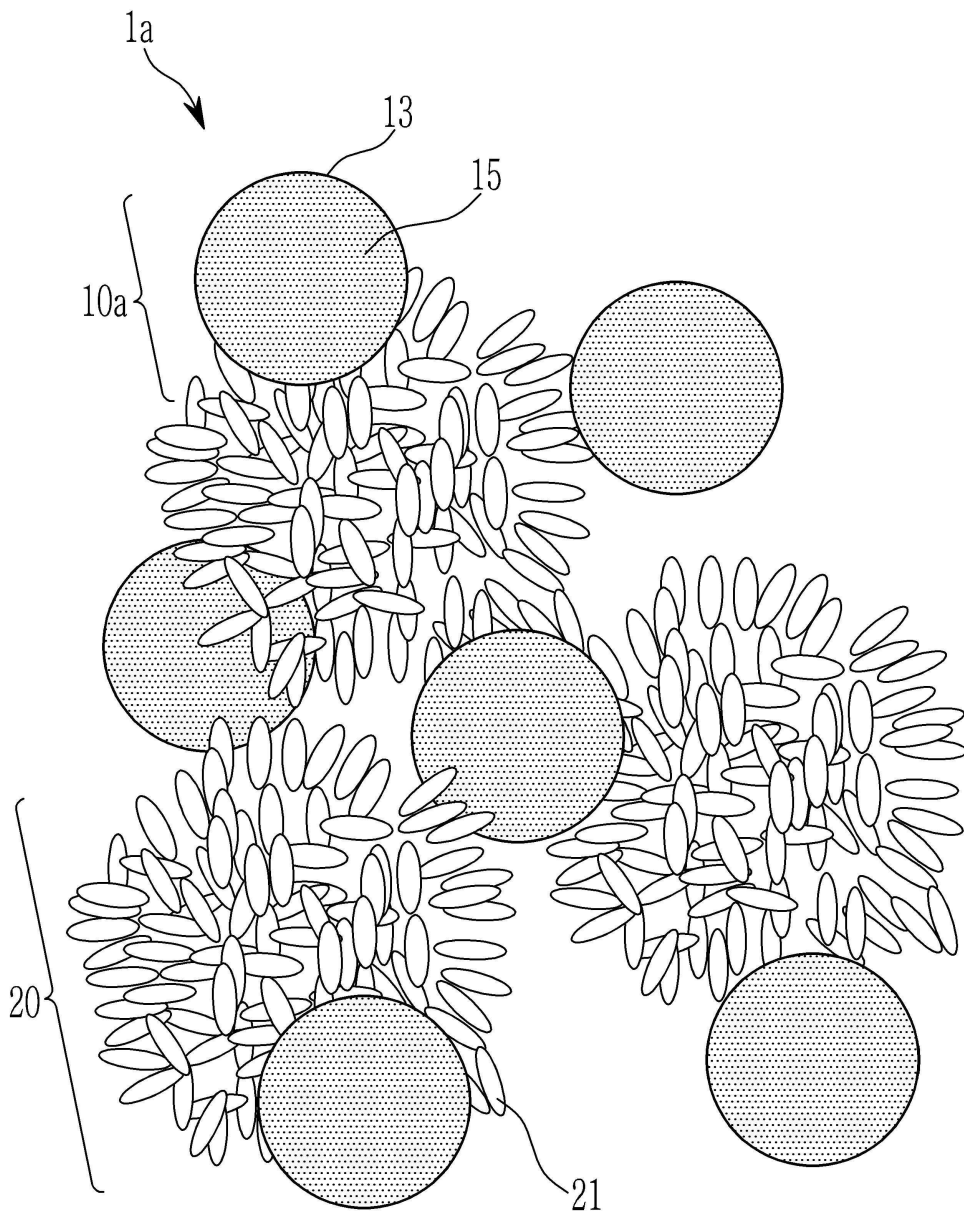
- [0212]
- | | |
|---------------|----------------|
| 1: 양극 활물질 | 1a: 양극 활물질 |
| 10: 소입경 2차 입자 | 10a: 소입경 단일 입자 |
| 11: 소입경 1차 입자 | |
| 13: 리튬 할라이드 | 20: 대입경 2차 입자 |
| 21: 대입경 1차 입자 | 100: 리튬 이차 전지 |
| 50: 음극 | 60: 양극 |
| 70: 세퍼레이터 | 80: 전지 케이스 |
| 90: 캡 어셈블리 | |

도면

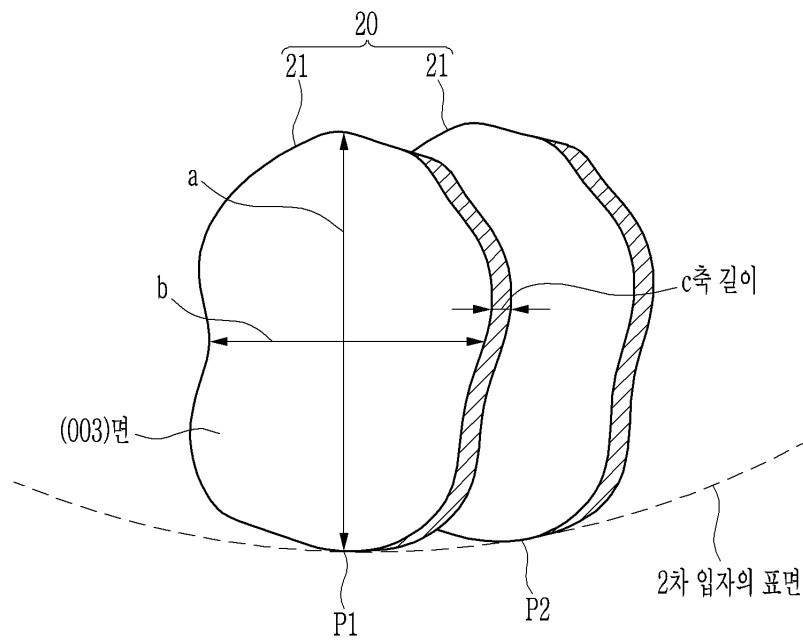
도면1



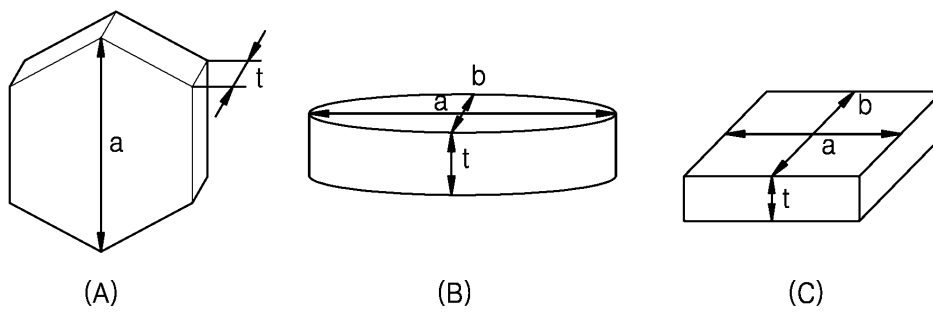
도면2



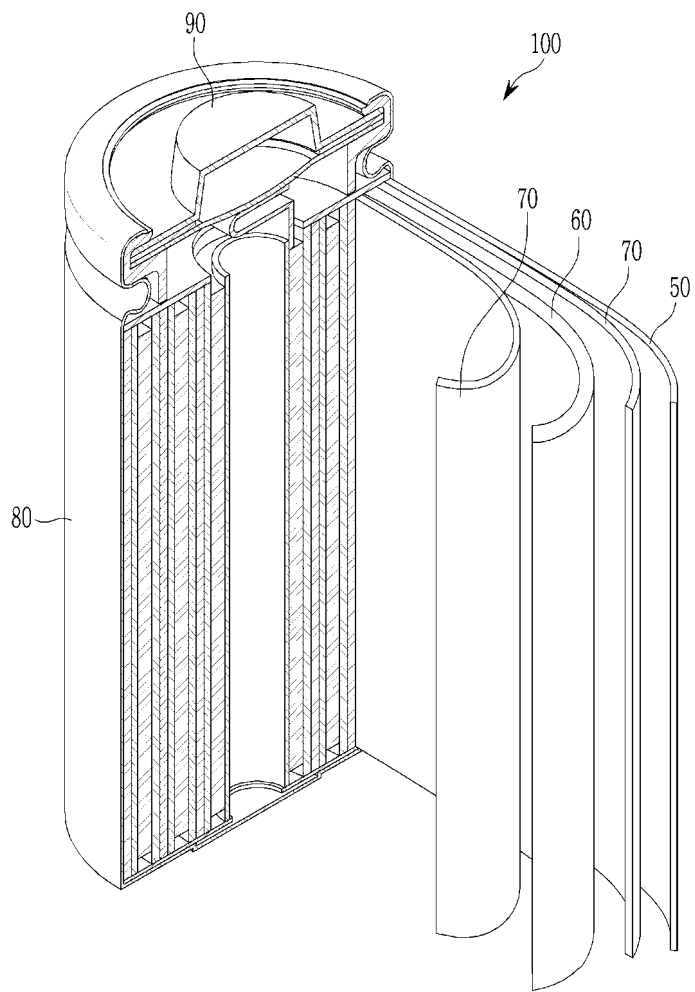
도면3



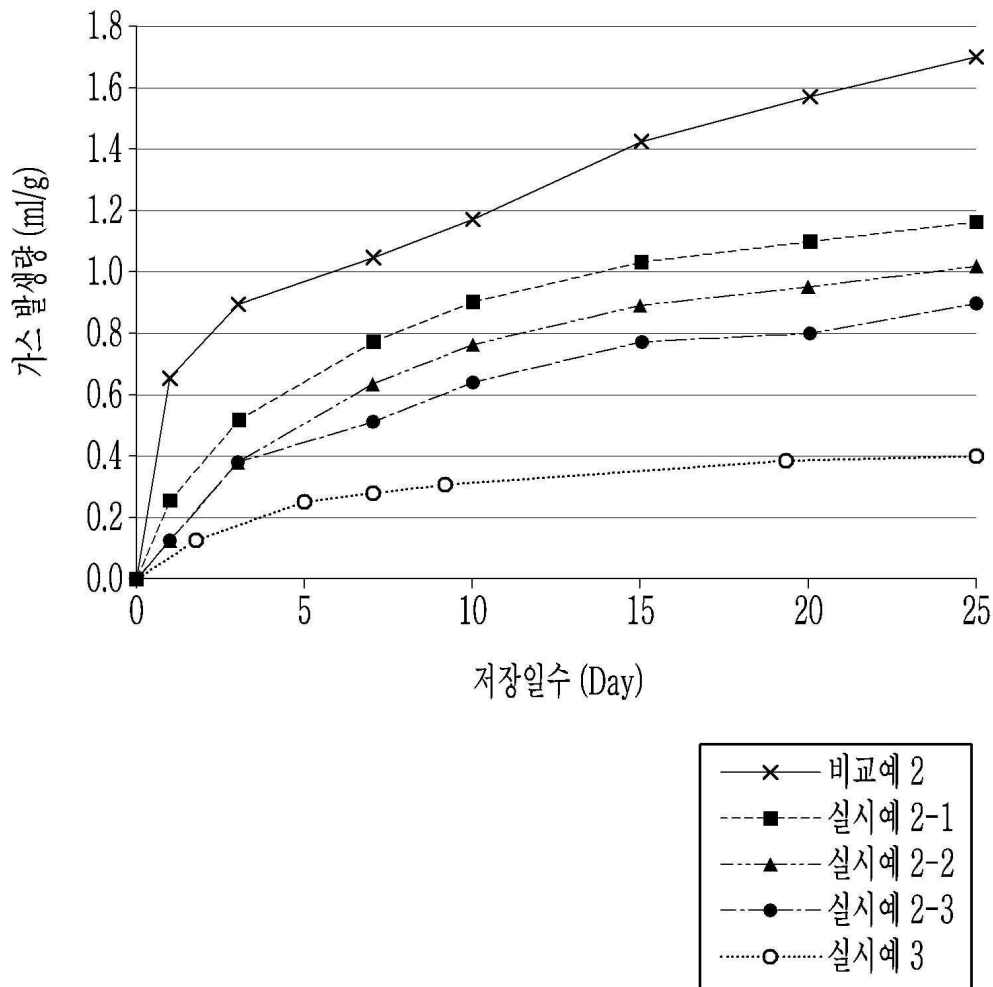
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0166

【변경전】

제조된 양극 활물질, 카본블랙 탄소도전제(제품명: Denka Black, Denka Korea 社 제조) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 92:4:4의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 15 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 상기 슬러리를 바코팅(bar coating)하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃

의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 편칭하여 45 μ m 두께의 양극판을 제조하였다.

【변경후】

제조된 양극 활물질, 카본블랙 탄소도전제(제품명: Denka Black, Denka Korea 社 제조) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 92:4:4의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 15 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 상기 슬러리를 바코팅(bar coating)하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 편칭하여 45 μ m 두께의 양극판을 제조하였다.