



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0047755  
(43) 공개일자 2021년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C01G 53/44 (2013.01)  
H01M 4/505 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0131723  
(22) 출원일자 2019년10월22일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
노은솔  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
박상민  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

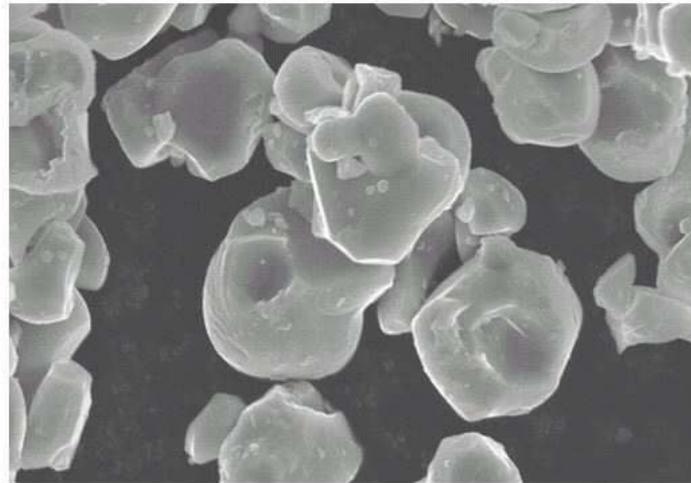
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 양극 활물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반응기 내에 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속 용액, 염기성 용액, 암모늄 용액 및 산화제를 투입하고 공침 반응시켜 산화 전구체를 제조하는 단계; 상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3가 되도록 혼합하고 소성하여, 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/525* (2013.01)

*C01P 2004/61* (2013.01)

(72) 발명자

**박성빈**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**정왕모**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김슬기**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**왕문수**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반응기 내에 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속 용액, 염기성 용액, 암모늄 용액 및 산화제를 투입하고 공침 반응시켜 산화 전구체를 제조하는 단계;

상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3가 되도록 혼합하고 소성하여, 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;

를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화제는 무기 과산화물(inorganic peroxide) 및 질산염 화합물(nitrate compound)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화제는  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  및  $(CH_3)_2O_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 산화제는  $H_2O_2$ 인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.1 내지 1.2가 되도록 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소성은 700 내지 900℃로 수행하는 것인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화 전구체는 전체 금속 중 니켈(Ni)이 60몰% 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 산화제는 최종 제조되는 전구체 100중량에 대하여 0.5 내지 5중량부의 함량으로 투입하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $1.0 \leq a \leq 1.3$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0 < b+c+d \leq 0.4$ ,  $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물은 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 1 내지 10 $\mu$ m인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량 이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0005] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 리튬 망간 산화물(LiMnO<sub>2</sub> 또는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 사용되었다. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수한 장점이 있어, 널리 사용되고 있으며, 고전압용 양극 활물질로 적용되고 있다. 그러나, 코발트(Co)의 가격 상승 및 공급 불안정 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에 한계가 있어, 이를 대체할 수 있는 양극 활물질 개발의 필요성이 대두되었다.

[0006] 이에 따라, 코발트(Co)의 일부를 니켈(Ni)과 망간(Mn)으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합 전이금속 산화물

(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 최근에는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물에서 Ni의 함량을 증가시켜 용량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 니켈 함량이 높은 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질의 경우, 열 안정성 저하와 전기화학 반응시 부반응 증가로 인한 저항 증가 및 가스 발생이 증가하는 단점이 있다.

[0007] 이를 보완하기 위해 도핑, 코팅 및 표면구조 개질 연구가 이루어지고 있으나, 이러한 기술로는 개선에 한계가 있었다. 이에, 이를 보완하기 위한 방안으로 고농도 니켈(Ni-rich) 양극 활물질 2차 입자의 계면을 최소화함으로써 열 안정성 저하, 부반응성 및 저항 증가 특성을 개선하는 방안이 시도되고 있다. 그러나, 이러한 2차 입자의 계면을 최소화한 양극 활물질의 경우 2차 입자의 양극 활물질에 비하여 리튬 이온 확산 경로가 길고, 소성 온도를 높여 진행하는 과소성화로 인한 표면 암염(rock salt) 구조 등의 원인으로 출력 성능이 매우 열위한 문제가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2018-125305호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 고농도 니켈(Ni-rich) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, 단일 입자(single particle)로 형성함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 및 저항 증가를 억제하면서도, 단일 입자(single particle) 형성시 입성장을 용이하게 하며, 입자 표면에 발생하는 암염(rocksalt) 결정 구조를 억제할 수 있는 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명은 반응기 내에 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속 용액, 염기성 용액, 암모늄 용액 및 산화제를 투입하고 공침 반응시켜 산화 전구체를 제조하는 단계; 상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3가 되도록 혼합하고 소성하여, 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명에 따르면, 고농도 니켈(Ni-rich) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, 입성장을 용이하게 하며, 단일 입자(single particle) 형성시 입자 표면에 발생하는 암염(rocksalt) 결정 구조를 억제할 수 있다. 또한, 고농도 니켈(Ni-rich) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질을 단일 입자(single particle)로 형성함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 및 저항 증가를 억제할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1은 실시예 1에서 제조된 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진이다.  
 도 2는 비교예 2에서 제조된 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진이다.  
 도 3은 실시예 1에서 제조된 양극 활물질을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진, 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 사진(c) 및 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 피크(d)를 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0019] **<양극 활물질의 제조방법>**
- [0020] 본 발명은 반응기 내에 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 금속 용액, 염기성 용액, 암모늄 용액 및 산화제를 투입하고 공침 반응시켜 산화 전구체를 제조하는 단계; 상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3가 되도록 혼합하고 소성하여, 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이 금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 양극 활물질의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0023] 먼저, 반응기 내에 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 금속 용액, 염기성 용액, 암모늄 용액 및 산화제를 투입하고 공침 반응시켜 산화 전구체를 제조한다.
- [0024] 일반적으로 양극 활물질 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 용액과 염기성 용액을 첨가하여 공침 반응시켜 제조된다. 이때, 본 발명은 산화제를 추가로 투입하여 반응시킴으로써 전이금속 산화가 증가된 산화 전구체를 형성한다.
- [0025] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $NiOOH$ ,  $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는  $Co(OH)_2$ ,  $CoOOH$ ,  $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  등과 같은 망간산화물;  $MnCO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $MnSO_4$ , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [0029] 상기 암모늄 용액은, 예를 들면  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $NH_4CO_3$  또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 용액은 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 염기성 용액은  $NaOH$ ,  $KOH$  또는  $Ca(OH)_2$  등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수산화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 용액 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 염기성 용액은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.

- [0031] 상기 산화제는 무기 과산화물(inorganic peroxide) 및 질산염 화합물(nitrate compound)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 산화제는  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  및  $(CH_3)_2O_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는  $H_2O_2$ 일 수 있다. 상기 산화제 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0032] 상기 산화제는 최종 제조되는 전구체 100중량에 대하여 0.5 내지 5중량부의 함량으로 투입할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 2중량부로 투입할 수 있다. 상기 산화제를 상기 중량 범위 내로 투입함으로써, 공침 반응으로 산화된 전구체를 얻을 수 있으며, 이후 소성이 용이해지고 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40°C 내지 70°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0034] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간의 산화 전구체 입자가 생성되고, 반응용액 내에 침전된다. 침전된 니켈-코발트-망간의 산화 전구체 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 산화 전구체를 얻을 수 있다.
- [0035] 이때, 상기 산화 전구체는, 전체 금속 중 니켈(Ni)이 60몰% 이상 함유된 고농도 니켈(Ni-rich)의 화합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 니켈(Ni)이 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 니켈(Ni)이 80몰% 이상 함유될 수 있다. 이와 같이, 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유함으로써 고용량 확보가 가능할 수 있다.
- [0036] 본 발명은 전구체 합성 단계에서 산화제를 투입하여 전이금속 산화가 증가된 산화 전구체를 형성함으로써, 입성장을 용이하게 하며, 단일 입자(single particle) 형성시 입자 표면에 발생하는 암염(rock salt) 결정 구조를 억제할 수 있다. 또한, 종래에 단일입자(single particle) 형성을 위해 수행하던 전구체 선소성 없이도 산화 전구체를 형성할 수 있으므로, 선소성 과정을 생략할 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 다음으로, 상기 산화 전구체의 금속(M)에 대한 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3가 되도록 혼합하고 소성하여, 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한다.
- [0039] 상기 리튬 원료물질은 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 원료물질은  $Li_2CO_3$ ,  $LiNO_3$ ,  $LiNO_2$ ,  $LiOH$ ,  $LiOH \cdot H_2O$ ,  $LiH$ ,  $LiF$ ,  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $CH_3COOLi$ ,  $Li_2O$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $CH_3COOLi$ , 또는  $Li_3C_6H_5O_7$  등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 산화 전구체와 리튬 원료물질은, 상기 산화 전구체의 금속(M)과 상기 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)가 1.0 내지 1.3으로 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1.05 내지 1.25, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.2로 혼합할 수 있다. 상기 산화 전구체의 금속(M)과 상기 리튬 원료물질의 리튬(Li)의 몰비(Li/M)를 상기 범위 내가 되도록 혼합함으로써, 입자 표면에 발생하는 암염(rock salt) 결정 구조를 억제할 수 있으며, 양이온 혼합(cation mixing)을 감소시킬 수 있다.
- [0041] 상기 소성은 700 내지 900°C로 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 720 내지 870°C, 더욱 바람직하게는 750 내지 850°C로 수행할 수 있다. 상기 소성 온도 범위 내로 소성함으로써 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0043] [화학식 1]
- [0044]  $Li_aNi_{1-b-c-d}Co_bMn_cQdO_{2+\delta}$
- [0045] 상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $1.0 \leq a \leq 1.3$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0 < b+c+d \leq 0.4$ ,  $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.
- [0046] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 a에 해당하는 함량, 즉  $1.0 \leq a \leq 1.3$ 로 포함될 수 있다. a가 1.0 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.3을 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양

극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는  $1.1 \leq a \leq 1.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[0047] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni는  $1-(b+c+d)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어,  $0.6 \leq 1-(b+c+d) < 1$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Ni의 함량이 0.6 이상의 조성이 되면 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어 고용량화를 도모할 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni는  $0.80 \leq 1-(b+c+d) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.

[0048] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 b에 해당하는 함량, 즉  $0 < b \leq 0.5$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Co의 함량이 0.5를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로  $0.05 \leq b \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Mn은 c에 해당하는 함량, 즉  $0 < c \leq 0.5$ 으로 포함될 수 있다. 이러한 금속 원소는 활물질의 안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 c가 0.5를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있으며, 상기 Mn은 보다 구체적으로  $0.05 \leq c \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[0050] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Q는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, Q는 d에 해당하는 함량, 즉  $0 \leq d \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.

[0051] 이와 같이 형성된 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 단일입자(single particle)로서 형성될 수 있다. 상기 단일입자(single particle)의 리튬 복합 전이금속 산화물은 평균 입경( $D_{50}$ )이 1 내지  $10 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 평균 입경( $D_{50}$ )이 2 내지  $8 \mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 3 내지  $7 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 평균 입경( $D_{50}$ )은 입경 분포 곡선에서 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 40W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 평균 입경( $D_{50}$ )을 산출할 수 있다.

[0053] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물이 1차 입자로 이루어진 단일입자(single particle) 형태를 만족함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 발생을 개선할 수 있다. 본 발명에 있어서, '1차 입자'는 단일 입자의 1차 구조체를 의미하고, '2차 입자'는 2차 입자를 구성하는 1차 입자에 대한 의도적인 응집 또는 조립 공정 없이도 1차 입자 간의 물리적 또는 화학적 결합에 의해 1차 입자들끼리 응집된 응집체, 즉 2차 구조체를 의미한다.

[0055] <양극 및 리튬 이차전지>

[0056] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기와 같이 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[0058] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[0059] 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0061] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0062] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0064] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 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%로 포함될 수 있다.
- [0066] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0067] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0069] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 동일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0073] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 설퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 설퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0076] 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 표면

에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0078] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0080] 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 (준)금속계 재료;  $SiO_{\beta}$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $SnO_2$ , 마나툼 산화물, 리튬 마나툼 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.

[0081] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[0083] 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 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 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.

[0085] 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.

[0087] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0088] 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), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸

알코올, 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 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0090] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 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.

[0092] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사메틸인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0094] 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.

[0096] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0097] 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.

[0099] 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.

[0101] **실시예 1**

[0102] 공침 반응기(용량 20L)에 증류수 4리터를 넣은 뒤 50℃ 온도를 유지시키며 28중량% 농도의 암모니아 수용액 100ml를 투입한 후,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 0.8:0.1:0.1이 되도록 혼합된 3.2mol/L 농도의 전이금속 용액을 300ml/hr, 28중량%의 암모니아 수용액을 42ml/hr로 반응기에 연속적으로 투입하였다. 임펠러의 속도는 400rpm으로 교반하였고, pH 유지를 위해 40중량%의 수산화나트륨 용액을 이용하여 pH 9.5가 유지되도록 투입하였다.

- [0103] 이때, 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 최종 제조되는 전구체 100중량부 대비 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 기준 1.5중량부로 투입하면서 24시간 공침반응시켜 산화 전구체 입자를 형성하였다. 상기 전구체 입자를 분리하여 세척 후 130℃의 오븐에서 건조하여 산화 전구체를 제조하였다.
- [0104] 상기 제조된 산화 전구체에 Li/Metal(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.15가 되도록 LiOH를 넣어 혼합하고, 열처리를 위해 혼합된 분말을 알루미늄이나 도가니에 투입하였다. 이후 800℃에서 12시간 소성하여 단일입자인 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질(D<sub>50</sub>=4.4μm)을 제조하였다.
- [0106] **실시예 2**
- [0107] 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 최종 제조되는 전구체 100중량부 대비 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 기준 2.5중량부로 투입하여 산화 전구체를 제조하고, 750℃에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0109] **실시예 3**
- [0110] 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 최종 제조되는 전구체 100중량부 대비 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 기준 2.5중량부로 투입하여 산화 전구체를 제조하고, 800℃에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0112] **비교예 1**
- [0113] 전구체 제조시 산화제를 투입하지 않고, 900℃에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0115] **비교예 2**
- [0116] 전구체 제조시 산화제를 투입하지 않고, 800℃에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0118] **비교예 3**
- [0119] 전구체 제조시 산화제를 투입하지 않고, 1,000℃에서 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0121] **[실험예 1: 양극 활물질 관찰]**
- [0122] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 사진을 도 1~2에 나타내었으며, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진을 도 3~4에 나타내었다. 또한, 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 사진(c) 및 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 피크(d)를 도 3에 나타내었다.
- [0123] 도 1~2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 양극 활물질(도 1)은 산화제를 투입하여 산화 전구체를 형성함으로써 비교적 낮은 소성 온도에서도 단일입자가 형성이 잘 된 것을 확인할 수 있고, 비교예 2에서 제조된 양극 활물질(도 2)은 산화제를 투입하지 않은 경우로, 실시예 1과 같은 낮은 소성 온도에서 소성시 단일입자가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0124] 도 3~4를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 양극 활물질(도 3)은, 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 사진(c)에 표시된 영역, 즉, 표면(1)과 안쪽 부분(2)을 측정했을 때 표면 쪽이 낮은 에너지 영역으로의 peak shift가 보임에 따라 표면이 Ni 2가인 상태로 환원되었다고 볼 수 있다. 즉, NiO, 암염(rocksalt) 결정 구조가

표면에 형성된 것을 보여주며, 이는 입자 표면에 약 10nm 내외 수준의 매우 얇은 암염(rocksalt) 결정 구조가 형성된 반면에, 비교예 1에서 제조된 양극 활물질(도 4)은 단일 입자가 형성되기는 하였으나, 입자 표면에 50nm 이상의 두꺼운 암염(rocksalt) 결정 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0126] **[실험예 2: 상온 저항 특성]**

[0127] 실시예 1~3 및 비교예 1~3에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합체를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 100℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0128] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[0129] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)를 용해시켜 제조하였다.

[0130] 이와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half-cell)에 대해, 25℃, SOC 10%에서 1.0C 방전을 시켰을 때의 직류 저항을 측정하였다. 저항의 계산은 해당 SOC 10%에서 1.0C로 10초 동안 방전시켰을 때 전압 강하와 인가된 전류 값을 기준으로 하였다. 하기 표 1에 그 결과로 계산된 저항 값을 나타내었다.

**표 1**

[0131]

	상온 저항 (Ω, @SOC10%)
실시예1	18.7
실시예2	20.1
실시예3	22.5
비교예1	32.5
비교예2	20.1
비교예3	47.5

[0133] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1~3은 단일입자 형성되었음에도 상온 저항이 낮게 나타났으나, 비교예 1 및 3의 경우 높은 소성으로 단일입자는 형성되었으나 상온 저항이 현저히 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0135] **[실험예 3: 고온 수명 특성]**

[0136] 상기 실시예 1~3, 비교예 1~3에서 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 상기 실험예 2와 같이 제조하되, 음극 활물질로서 graphite를 사용한 각 리튬 이차전지 코인 풀 셀에 대해, 45℃에서 CCCV 모드로 0.7C, 4.2V가 될 때 까지 충전(종료 전류 1/20C)하고, 0.5C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하여 100회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율을 측정하여 수명 특성 평가를 진행하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0137]

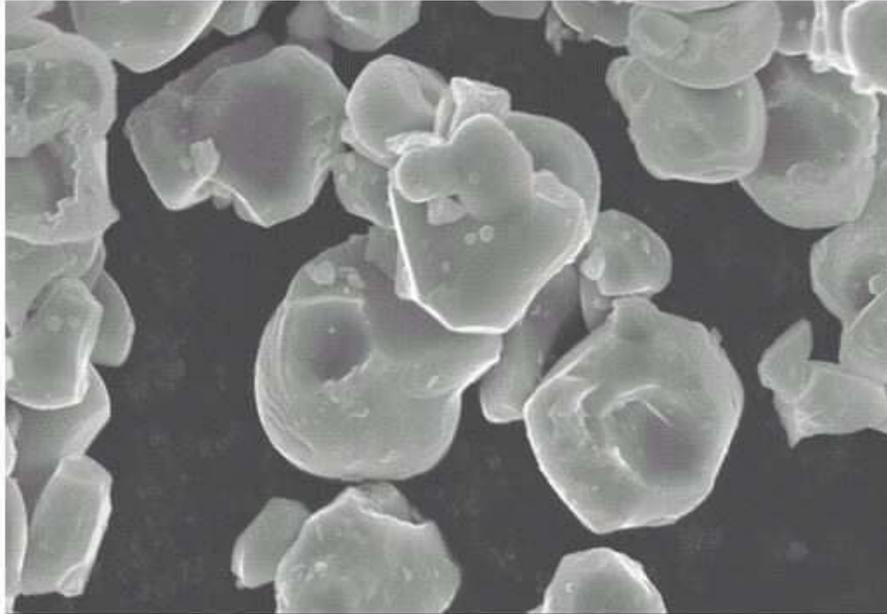
	용량유지율 (% , @100사이클)
실시예1	92.3
실시예2	90.8
실시예3	90.1
비교예1	85.1
비교예2	81.2
비교예3	80.5

[0139]

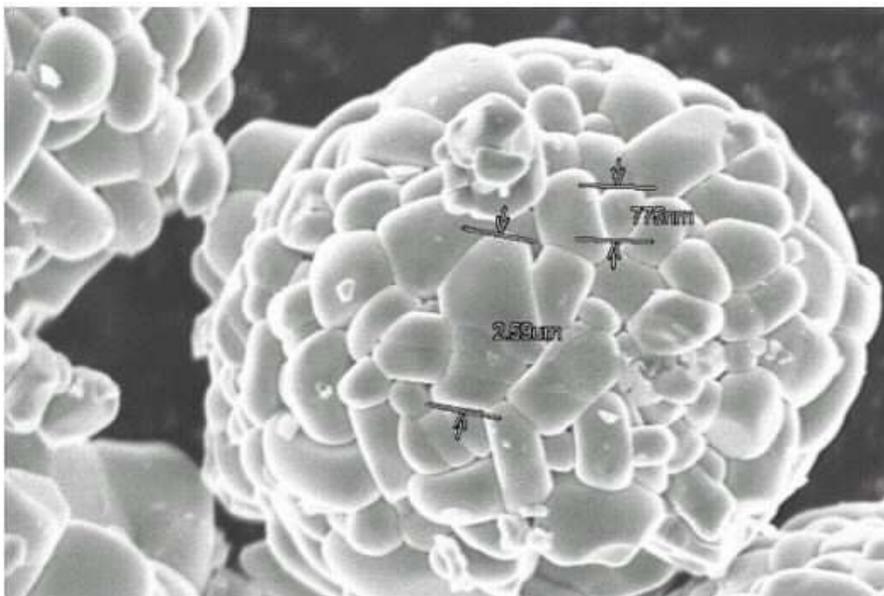
상기 표 2를 참조하면, 산화제를 투입하여 산화 전구체를 제조한 후 단일입자 양극 활물질을 제조한 실시예 1~3이, 산화제를 투입하지 않고 제조한 비교예 1~3에 비하여 고온 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.

도면

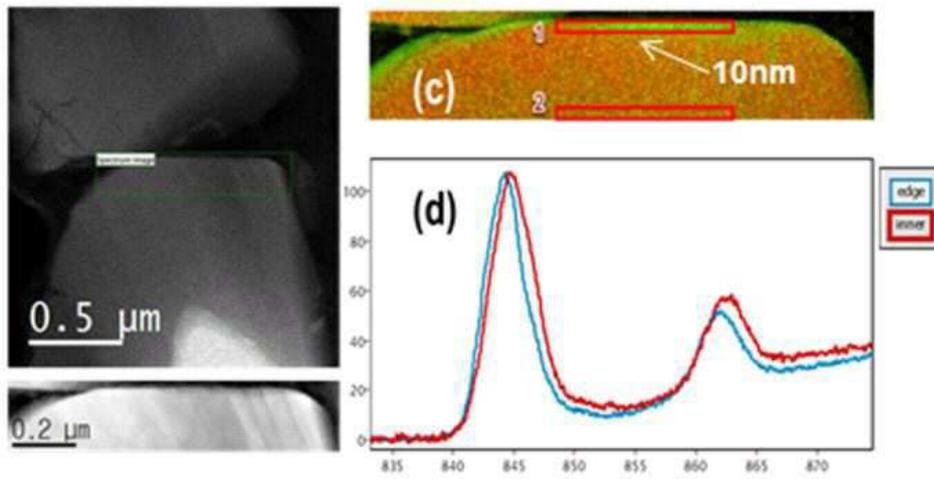
도면1



도면2



도면3



도면4

