

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 7월 25일 (25.07.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/143047 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/44 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/000043

(22) 국제출원일: 2019년 1월 2일 (02.01.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0007302 2018년 1월 19일 (19.01.2018) KR

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

(72) 발명자: 박병천 (PARK, Byung Chun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김지혜 (KIM, Ji Hye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 한정민 (HAN, Jung Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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

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

(57) Abstract: Disclosed are a cathode active material, a production method therefor, a cathode comprising same, and a lithium secondary battery comprising same and thus having improved charging and discharging efficiency, wherein the cathode active material comprises: a center portion comprising a first lithium transition metal oxide having an average composition represented by chemical formula 1; and a surface portion comprising a second lithium transition metal oxide having an average composition represented by chemical formula 2. [Chemical formula 1] $Li_{1+a1}(Ni_{b1}Co_{c1}Mn_{d1}Al_{e1}M^1_{f1})O_2$, wherein $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$, $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$, and M^1 is at least one selected from the group consisting of Mg, Ti, Zr, Nb, and W. [Chemical formula 2] $Li_{1+a2}(Ni_{b2}Co_{c2}Mn_{d2}Al_{e2}M^1_{f2})O_2$, wherein $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.2$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$, $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$, and M^1 is at least one selected from the group consisting of Mg, Ti, Zr, Nb, and W.

(57) 요약서: 본 발명은 평균 조성이 하기 화학식 1로 표시되는 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 중심부; 및 평균 조성이 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 표면부; 를 포함하는 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 양극 및 이를 포함함으로써 충방전 효율이 향상된 리튬 이차전지를 제공한다. [화학식 1] $Li_{1+a1}(Ni_{b1}Co_{c1}Mn_{d1}Al_{e1}M^1_{f1})O_2$ 상기 화학식 1에서, $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$ 이고, $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임. [화학식 2] $Li_{1+a2}(Ni_{b2}Co_{c2}Mn_{d2}Al_{e2}M^1_{f2})O_2$ 상기 화학식 2에서, $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.2$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$ 이고, $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

WO 2019/143047 A1

명세서

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

기술분야

[1] 관련출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2018년 1월 19일자 한국특허출원 제2018-0007302호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 상기 양극 활물질의 제조 방법, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[7] 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/탈리될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[8] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 망간 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 등이 사용되었다. 또한, 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂)의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)/알루미늄(Al)으로 치환한 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물' 또는 'NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 그러나, 종래의 개발된 NCM계/NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물은 용량 특성이 충분하지 않아 적용에 한계가 있었다.

[9] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해, 최근에는 NCM계/NCA계 리튬 산화물에서 니켈(Ni)의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 고함량 니켈(High-Ni) NCM계/NCA계 리튬 산화물의 경우, 니켈(Ni)이 산화수 2+로 유지되려는 경향 때문에 초기 산화수 3+의 니켈(Ni)을 갖도록 형성하기 위해서는 소성 온도 및 소성 분위기 등의 소성 조건을 까다롭게 제어해야 하는 어려움이 있었다. 또한, 니켈(Ni)의 함량이 증가할수록 소성 시 결정이 급격히

크게 성장하여 결정 사이즈의 제어가 어려우며, 양극 활물질의 구조적 안정성 및 화학적 안정성이 떨어져 전지 용량 및 수명 특성 개선에 한계가 있다는 문제점이 있었다.

[10]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[11] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 리튬을 제외한 전이금속 산화물 전체 몰수에 대하여 니켈을 60몰% 이상 포함하되, Ni과 다른 전이금속과의 비율을 제어함으로써, 효율 및 수명이 개선된 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 제4 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 본 발명은 평균 조성이 하기 화학식 1로 표시되는 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 중심부; 및 평균 조성이 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 표면부;를 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[17] [화학식 1]



[19] 상기 화학식 1에서, $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$ 이고, $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$ 이고, M'은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[20] [화학식 2]



[22] 상기 화학식 2에서, $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.2$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$ 이고, $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, M'은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[23]

[24] 또한, 본 발명은 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄을 포함하되, 중심부와 표면부의 조성이 상이한 양극 활물질 전구체를 준비하는 단계; 및, 상기 양극 활물질 전구체 및 리튬 소스를 혼합하고 소성하여, 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 평균 조성이 상기 화학식 1로 표시되는 중심부 및 평균 조성이 상기 화학식 2로 표시되는 표면부를

포함하는 것인, 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.

[25]

[26] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[27]

[28] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

[29]

발명의 효과

[30] 본 발명에 따르면, 리튬을 제외한 전이금속 산화물의 총 몰수에 대하여 니켈의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(high-Ni)을 포함하는 양극활물질을 제조하되, 양극활물질의 중심부와 표면부의 비율을 상이하게 제조함으로써, 고용량 및 우수한 안정성을 나타내는 양극활물질을 제공할 수 있다.

[31] 더불어, 양극활물질에 포함되는 전이금속의 비율을 특정 범위로 제어함으로써 고출력 특성을 나타내는 양극활물질을 제공할 수 있다.

[32]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[34] 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.

[35]

[36] 본 발명의 양극활물질은 리튬 전이금속 산화물 전체 몰수에 대하여 니켈의 함량이 60몰% 이상인 고함량의 니켈-함유 리튬 전이금속 산화물을 포함하며, 구체적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)의 4성분을 필수로 포함하는 4성분계 양극 활물질을 제공한다.

[37] 특히, 본 발명과 같이 4성분계 양극 활물질을 포함할 경우, 양극 활물질의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 NCM계 화합물 또는 니켈, 코발트, 및 알루미늄을 포함하는 NCA계 화합물을 포함하는 양극 활물질보다 출력 특성 및 용량 특성을 열화시키지 않으면서도 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 우수한 안전성을 확보할 수 있다.

[38]

[39] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 양극활물질은 평균 조성이 하기 화학식 1로 표시되는 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 중심부; 및, 평균 조성이 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 표면부;를 포함한다.

[40] [화학식 1]

- [41] $\text{Li}_{1+a1}(\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1}\text{Al}_{e1}\text{M}'_{f1})\text{O}_2$
- [42] 상기 화학식 1에서, $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$ 이고, $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$ 이고, 바람직하게는 $0.85 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.15$, $0 < d1 \leq 0.05$, $0 < e1 \leq 0.03$, $0 \leq f1 \leq 0.02$ 이고, $b1/c1 \leq 23$, $b1/d1 \geq 25$ 이고, M' 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.
- [43] [화학식 2]
- [44] $\text{Li}_{1+a2}(\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{Mn}_{d2}\text{Al}_{e2}\text{M}'_{f2})\text{O}_2$
- [45] 상기 화학식 2에서, $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.3$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$ 이고, $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, 바람직하게는 $0.65 \leq b2 \leq 0.8$, $0.1 \leq c2 \leq 0.3$, $0 < d2 \leq 0.05$, $0.01 \leq e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.02$ 이고, $b2/c2 \leq 12$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, M' 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.
- [46]
- [47] 특히, 상기와 같이 본 발명의 양극 활물질은, 양극활물질 내 포함되는 전이금속 산화물의 함량을 특정 범위로 제어함으로써, 출력 특성 및 용량 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [48] 구체적으로는 상기 양극 활물질 입자 전체에 걸쳐 Ni/Co 비율은 18 이하, 바람직하게는 15 이하, 더욱 바람직하게는 5 내지 15로 포함할 수 있다. 또한 양극 활물질 입자 전체에 걸쳐 Ni/Mn 비율은 8 이상, 바람직하게는 15 이상, 더욱 바람직하게는 20 이상, 가장 바람직하게는 15 내지 60으로 포함할 수 있다. 상기 범위로 양극 활물질 입자 내 포함되는 전이금속 산화물의 함량을 제어함으로써, 입자 전체에 걸쳐 니켈의 함량을 60몰% 이상의 고함량으로 포함함에도 불구하고, NiO의 형성을 억제할 수 있고, 리튬 이온의 삽입 및/또는 탈리를 원활하게 하여, 이를 전지에 적용 시 출력 특성이 향상할 수 있다.
- [49]
- [50] 또한, 바람직하게는 상기 양극 활물질의 Ni/Co 비율 및/또는 Ni/Mn 비율은 양극 활물질 입자의 중심부 및 표면부에 따라 그 함량이 변하는 것일 수 있다.
- [51] 예를 들면, 상기 양극 활물질의 중심부의 Ni/Co의 비율은 25 이하, 바람직하게는 23 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하, 가장 바람직하게는 5 내지 20일 수 있으며, 상기 양극 활물질의 중심부의 Ni/Mn의 비율은 20 이상, 바람직하게는 25 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상, 가장 바람직하게는 30 내지 60으로 포함할 수 있다.
- [52] 예를 들면, 상기 양극 활물질의 표면부의 Ni/Co의 비율은 13 미만, 바람직하게는 12 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하로 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질의 표면부의 Ni/Mn의 비율은 3 이상, 바람직하게는 3.5 이상, 바람직하게는 10 이상, 바람직하게는 20 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상, 가장 바람직하게는 30 내지 50으로 포함할 수 있다.
- [53] 상기 범위로 양극 활물질 입자의 중심부 및 표면부에 포함되는 전이금속 산화물의 함량을 제어함으로써 입자 전체에 걸쳐 니켈의 함량을 60몰% 이상의

고함량으로 포함함에도 불구하고, NiO의 형성을 억제할 수 있고, 리튬 이온의 삽입 및/또는 탈리를 원활하게 하여, 이를 전지에 적용 시 출력 특성이 향상할 수 있다.

[54]

[55] 또한, 본 발명의 양극 활물질은, 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄의 4성분을 필수로 포함할 뿐만 아니라, 입자의 중심부에는 니켈을 고함량으로 포함하고, 표면부에는 니켈을 중심부보다 상대적으로 적은 함량으로 포함함으로써, 고용량을 나타내는 동시에 구조 안정성을 향상할 수 있어, 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있다.

[56]

[57] 상기 양극활물질은 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 50부피% 내지 95부피%, 바람직하게는 70부피% 내지 90부피%에 해당하는 영역의 중심부 및 상기 중심부의 외표면 상에 위치하는 표면부를 가지는 것이다. 상기 중심부 및 표면부가 상기 범위를 포함할 경우, 고용량을 가지면서도 표면 안정성이 향상된 양극활물질을 제조할 수 있다.

[58]

[59] 상기 양극활물질은 입자의 중심부 및 표면부의 조성이 상이한 코어-셸 구조를 포함할 수 있고, 또는 입자의 중심부와 표면부의 조성이 상이할 뿐만 아니라, 입자의 중심에서 표면까지 양극활물질 내 포함되는 금속 원소 중 적어도 하나가 점진적으로 변화하는 농도구배 구조를 포함할 수 있다.

[60]

예를 들면, 상기 양극 활물질이 농도구배 구조를 가질 경우, 상기 양극 활물질 내 포함된 니켈은 양극 활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 가지면서 감소할 수 있다. 이때, 상기 니켈의 농도구배 기울기는 양극 활물질 입자의 중심에서부터 표면까지 일정할 수 있다. 상기와 같이 입자의 중심부에서 니켈의 농도가 고농도를 유지하고, 입자의 표면부로 갈수록 농도가 감소하는 농도 구배를 포함할 경우, 고용량 특성을 나타내면서도 구조 안정성이 향상되어 열 안정성의 열화를 방지할 수 있다.

[61]

또한, 상기 양극 활물질 내 포함된 망간의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 가지면서 증가할 수 있고, 이때 상기 망간의 농도구배 기울기는 양극 활물질 입자의 중심에서부터 표면까지 일정할 수 있다. 이와 같이, 활물질 입자 내에 입자 중심부에서 망간의 농도가 저농도를 유지하고, 표면부로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 용량 감소 없이 우수한 열안정성을 얻을 수 있다.

[62]

상기 양극 활물질 내 포함된 코발트의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 가지면서 증가할 수 있고, 이때 상기 코발트의 농도구배 기울기는 양극 활물질 입자의 중심에서부터 표면까지 일정할 수 있다. 이와 같이, 활물질 입자 내에 입자 중심부에서 코발트의 농도가 저농도를 유지하고, 표면부로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는

경우, 용량 감소 없이 우수한 출력 특성 및 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량이 적을 수 있다.

[63] 상기 양극 활물질 내 포함된 알루미늄의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 가지면서 증가할 수 있고, 이때 상기 알루미늄의 농도구배 기울기는 양극 활물질 입자의 중심에서부터 표면까지 일정할 수 있다. 이와 같이, 활물질 입자 내에 입자 중심부에서 알루미늄의 농도가 저농도를 유지하고, 표면부로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 우수한 열 안정성을 얻을 수 있다.

[64]

[65] 본 발명에 있어서 금속이 '점진적으로 변화하는 농도 구배를 나타낸다'란, 금속의 농도가 입자 전체 또는 특정 영역에서 연속하여 단계적으로 변화하는 농도 분포로 존재한다는 것을 의미한다.

[66] 상기와 같이 양극활물질이 농도구배 구조를 더 포함할 경우, 양극 활물질 입자 내에서 위치에 따라 금속의 농도가 점진적으로 변화하는 농도구배를 가짐으로써, 중심으로부터 표면에 이르기까지 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화되고 열 안정성이 증가하게 된다. 또한, 금속의 농도구배 기울기가 일정할 경우, 구조 안정성 개선효과가 더욱 향상될 수 있으며, 농도구배를 통해 활물질 입자 내에서의 각 금속의 농도를 달리함으로써, 해당 금속의 특성을 용이하게 활용하여 양극 활물질의 전지성능 개선효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

[67] 이와 같이, 상기 양극 활물질이 농도구배 구조를 더 포함할 경우, 이를 이차전지에 적용 시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내는 동시에 고전압 시 성능 열화가 최소화될 수 있다.

[68]

[69] 상기 양극 활물질은 붕소(B), 실리콘(Si), 텅스텐(W) 및 니오븀(Nb)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층이 B 및 W로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 더 포함할 경우, 상기 코팅층에 의해 상기 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량이 감소될 수 있다. 이에 따라, 상기 양극 활물질과 리튬 이차전지에 포함되는 전해액과의 접촉이 차단되어 부반응 발생이 억제되므로, 전지에 적용시 수명 특성을 향상시키는 효과를 달성할 수 있다.

[70] 상기 코팅층은 상기 양극 활물질의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질의 표면에 상기 코팅층이 부분적으로 형성될 경우, 상기 양극 활물질의 전체 표면적 중 20% 이상 내지 100% 미만의 면적으로 형성될 수 있다.

[71]

[72] 상기 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.2중량부 내지 0.8중량부, 바람직하게는 0.5중량부 미만일 수

있다. 상기 리튬 부산물은 예를 들면, LiOH 또는 Li_2CO_3 를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 이를 전지에 적용 시 전해액과의 부반응이 저하되어, 수명 특성 등의 열화를 방지할 수 있다.

[73]

[74] 또한, 본 발명은 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄을 포함하되, 중심부와 표면부의 조성이 상이한 양극 활물질 전구체를 준비하는 단계; 및, 상기 양극 활물질 전구체 및 리튬 소스를 혼합하고 소성하여, 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 평균 조성이 상기 화학식 1로 표시되는 중심부 및 평균 조성이 상기 화학식 2로 표시되는 표면부를 포함하는 것인, 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.

[75]

[76] 이하, 본 발명의 양극활물질의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[77] 먼저, 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄을 포함하되, 중심부와 표면부의 조성이 상이한 양극 활물질 전구체를 준비한다(단계 1).

[78]

[79] 상기 양극활물질 전구체를 제조하는 것은, 예를 들면, 상기 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄을 포함하는 제1 전이금속 함유 용액 및 상기 제1 전이금속 함유 용액과는 상이한 농도로 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄을 포함하는 제2 전이금속 함유 용액을 준비한다. 이어서, 상기 제1 전이금속 함유 용액 및 제2 전이금속 함유 용액의 혼합 비율을 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1 전이금속 함유 용액과 제2 전이금속 함유 용액을 혼합하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 용액 및 염기성 수용액을 첨가함으로써, 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄 원소 중 적어도 하나 이상이 입자의 중심에서부터 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 가지는 양극활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[80]

또는, 제1 전이금속 용액과 암모늄 양이온 함유 용액 및 염기성 수용액을 첨가하여 중심부를 형성하고, 이어서 제2 전이금속 용액과 암모늄 양이온 함유 용액 및 염기성 수용액을 첨가하여 표면부를 형성함으로써, 제1 전이금속 용액으로 이루어진 중심부 및 제2 전이금속 용액으로 이루어진 표면부를 가지는 코어-셸 구조의 양극활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[81]

[82] 상기 암모늄 이온 함유 용액은 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[83]

[84] 상기 염기성 수용액은 NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는

적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[85]

[86] 이때, 상기 제1 전이금속 용액 및/또는 제2 전이금속 용액에 포함되는 전이금속들의 몰비를 제어함으로써, 양극활물질 내 포함되는 전이금속 산화물의 함량을 특정 범위로 제어할 수 있다.

[87] 상기 방법에 의해 평균 조성이 하기 화학식 3으로 표시되는 중심부 및 평균 조성이 하기 화학식 4로 표시되는 표면부를 포함하는 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[88] [화학식 3]

[89] $Ni_{b3}Co_{c3}Mn_{d3}Al_{e3}M'_{f3}(OH)_2$

[90] 상기 화학식 3에서, $0.8 \leq b3 < 1.0$, $0 \leq c3 \leq 0.2$, $0 \leq d3 \leq 0.1$, $0 \leq e3 \leq 0.05$, $0 \leq f3 \leq 0.05$ 이고, M' 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[91] [화학식 4]

[92] $Ni_{b4}Co_{c4}Mn_{d4}Al_{e4}M'_{f4}(OH)_2$

[93] 상기 화학식 4에서, $0.6 \leq b4 \leq 0.95$, $0 \leq c4 \leq 0.2$, $0 \leq d4 \leq 0.1$, $0 \leq e4 \leq 0.05$, $0 \leq f4 \leq 0.05$ 이고, M' 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[94]

[95] 이어서, 상기 양극 활물질 전구체 및 리튬 소스를 혼합하고 소성하여, 리튬 전이금속 산화물을 형성한다(단계 2).

[96]

[97] 상기 리튬 소스는, 리튬 소스를 포함하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), $LiNO_3$, CH_3COOLi 및 $Li_2(COO)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[98]

[99] 상기 리튬 소스의 사용량은, 최종 제조되는 양극 활물질에서의 리튬과 금속의 함량에 따라 결정되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 리튬 소스 내 포함되는 리튬과 양극 활물질용 전구체 내 포함되는 전이금속 원소와의 몰비(리튬/금속 원소의 몰비)가 0.9 이상, 바람직하게는 1.0 내지 1.20이 되는 양으로 사용될 수 있다.

[100]

[101] 상기 소성은 $700^\circ C$ 내지 $950^\circ C$, 바람직하게는 $700^\circ C$ 내지 $900^\circ C$, 보다 바람직하게는 $750^\circ C$ 내지 $900^\circ C$ 에서 소성하는 것일 수 있다. 상기 온도 범위에서 소성을 수행함으로써, 니켈의 농도 구배를 유지하면서도 높은 결정성을 가지도록 하여 구조적 안정성이 향상된 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[102]

[103] 또한, 상기 리튬 전이금속 산화물을 pH 9 내지 pH 11을 가지는 용액의 온도가

-10°C 내지 15°C인 조건으로 수세하고, 불활성 분위기, 구체적으로 O₂ 및/또는 Co₂가 제거된 N₂ 분위기, Ar 분위기 또는 진공 분위기 등에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 수세 및 건조 공정에 의해 양극 활물질 결정 구조 내의 리튬 용해를 방지할 수 있고, 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다.

[104]

[105] 상기 수세 후, 500°C 내지 750°C의 산소 분위기에서 열처리를 하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 조건에서 열처리를 더 수행할 경우, 표면 재결정화를 유도하여 양극 활물질의 표면에 리튬 부산물의 재생성을 억제하는 효과를 달성할 수 있다.

[106]

[107] 또한, 상기 양극 활물질 상에 B, Si, W 및 Nb로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[108]

[109] 구체적으로, 상기 양극활물질 상에 코팅층을 형성하기 위한 방법은, 활물질의 표면에 코팅층을 형성하는 방법이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면 상기 코팅 원소를 용매 중에 분산시켜 제조한 조성물을 도포, 침지, 분무 등의 통상의 슬러리 코팅법을 이용하여 상기 양극활물질을 표면처리한 후, 열처리함으로써 상기 양극활물질의 표면에 상기 코팅층을 형성할 수 있다.

[110]

상기 코팅층을 형성하기 위해 금속을 분산시킬 수 있는 용매로는 물, 탄소수 1 내지 8의 알코올, 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈, 아세톤 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[111]

상기 코팅층을 형성하기 위한 용매는 적절한 도포성을 나타낼 수 있고, 이후 열처리시 용이하게 제거될 수 있는 양으로 포함되는 것일 수 있다.

[112]

또한, 코팅층을 형성하기 위한 상기 열처리는 상기 조성물 중에 포함된 상기 용매를 제거할 수 있는 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 150°C 내지 500°C, 바람직하게는 250°C 내지 450°C에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도가 150°C 미만일 경우, 잔류 용매에 의한 부반응 발생 및 이로 인한 전지 특성 저하의 우려가 있고, 상기 열처리 온도가 500°C를 초과할 경우, 고온의 열에 의한 부반응 발생의 우려가 있다.

[113]

[114] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다. 구체적으로, 상기 이차전지용 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[115]

이때, 상기 양극 활물질은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[116]

[117] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착하되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[118]

[119] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전제, 바인더, 및 분산제를 포함할 수 있다.

[120] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[121]

[122] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 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 도전제는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[123]

[124] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 코폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들

수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[125]

[126] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 포함할 수 있다.

[127]

[128] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전제, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[129]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 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, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[130]

[131] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[132]

[133] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[134]

상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함한다.

[135]

상기 리튬 이차전지는 상기에서 제조한 양극 활물질을 포함함으로써 25°C에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 방전하였을 때 충방전 효율이 90% 이상, 바람직하게는 90% 내지 96%이고, 25°C에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 CC 방전 후, 5 시간 동안 CV 방전하였을 때 충방전 효율이 95% 이상, 바람직하게는 95% 내지 100%인 충방전 효율이 향상된 이차전지일 수 있다.

[136]

상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[137]

또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는

전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[138]

[139] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[140] 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 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[141]

[142] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[143] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 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, 키시 흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[144] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[145]

[146] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF),

폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[147] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[148]

[149] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[150]

[151] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[152]

[153] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 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 고풍점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된

코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[154]

[155] 또한, 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.

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

[157] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 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; 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. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[158]

[159] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄,

LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , 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.

[160]

[161] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 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.

[162]

[163] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

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

[165] 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.

[166] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[167] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[168] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[169]

발명의 실시를 위한 형태

[170] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다.

그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[171]

[172] 실시예

[173] 실시예 1

[174] 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 및 질산 알루미늄을

니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 92:5:2:1이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2M 농도의 제1 전이금속 함유 용액을 준비하였다.

[175] 또한, 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 및 질산 알루미늄을

니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 70:23:2:5이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2M 농도의 제2 전이금속 함유 용액을 준비하였다.

[176] 상기 제1 전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기와 제2 전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기를 60°C로 설정된 4L의 배치(batch)식 반응기에 각각 연결하였다. 추가로 4 M NaOH 용액과 12% 농도의 NH₄OH 수용액을 준비하여 각각 상기 배치식 반응기에 연결하였다. 상기 반응기에 탈이온수 2.5L를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 1L/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.

[177] 이후, 상기 제1 전이금속 함유 용액과 제2 전이금속 함유용액을 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%의 비율로 변화시키며 180mL/분의 속도로 상기 반응기 내로 연속 투입하면서 혼합하였다. 또한, NaOH 수용액을 180mL/분, NH₄OH 수용액을 40mL/분의 속도로 각각 투입하여 24 시간 동안 공침 반응시켜 전이금속 수산화물의 입자를 침전시켰다. 침전된 전이금속 수산화물의 입자를 분리하여 수세 후 115°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 입자의 중심에서부터 표면까지 점진적으로 변하는 농도구배를 가지고, 중심부의 평균 조성이 Ni_{0.92}Co_{0.05}Mn_{0.02}Al_{0.01}(OH)₂이고, 표면부의 평균 조성이 Ni_{0.70}Co_{0.23}Mn_{0.02}Al_{0.05}(OH)₂인, 양극 활물질용 전구체를 제조하였다.

[178] 상기에서 제조한 양극 활물질 전구체와 LiOH를 Li:Me가 1.07:1의 몰비가 되도록 혼합하고, 산소 분위기에서 820°C로 10 시간 소성하였다. 이어서 10°C의 수용액에서 30분 동안 수세하였다. 이때, 입자의 전체 평균 조성이 LiNi_{0.86}Co_{0.10}Mn_{0.02}Al_{0.02}O₂인 양극활물질을 제조하였다.

[179] [양극 제조]

[180] 상기에서 제조한 양극 활물질: 카본블랙 도전제: 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 95:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 이를 두께 20 μ m의 알루미늄 호일에 도포한 후, 115°C에서 2시간 동안 건조하고, 롤 프레스를 실시하여 양극을 제조하였다.

[181] [이차전지 제조]

[182] 상기에서 제조한 양극과, 음극으로서 리튬 박막을 폴리에틸렌 분리막과 함께 적층하여 통상적인 방법으로 코인형 전지를 제조한 다음, 에틸렌카보네이트:디에틸카보네이트를 30:70의 비율로 혼합한 혼합 용매에 1M의 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 2

[185] 상기 실시예 1에서 준비한 제1 전이금속 함유 용액 및 제2 전이금속 함유 용액을 사용하였다. 구체적으로, 상기 제1 전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기와 제2 전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기를 상기 배치식 반응기에 연결하였다. 추가로 4M NaOH 용액과 12% 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하여 각각 상기 배치식 반응기에 연결하였다. 상기 반응기에 탈이온수 2.5L를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 1L/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.

[186] 이후, 상기 반응기에 제1 전이금속 함유 용액, NaOH 용액 및 NH_4OH 수용액을 각각 180mL/min, 180mL/min, 및 20mL/min으로 투입하고, 18시간 동안 반응시켜 양극활물질의 중심부를 형성하였다.

[187] 이어서, 상기 반응기에 제2 전이금속 함유 용액, NaOH 용액 및 NH_4OH 수용액을 각각 180mL/min, 180mL/min, 및 20mL/min으로 투입하며, 6시간 동안 반응시킴으로써, 중심부의 부피가 75%이고, 표면부의 부피가 25%이며, 전체 평균 조성이 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 인 양극활물질을 제조하였다.

[188] 상기에서 제조한 전구체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질, 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[189]

[190] 실시예 3

[191] 상기 실시예 1에서 제조한 양극 활물질을 10°C의 수용액에서 30분 동안 수세한 후, 붕산을 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.25 중량% 추가하고, 350°C에서 열처리를 수행하여, 표면에 코팅층을 더 형성한 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일하게 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[192]

[193] 비교예 1

[194] 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 및 질산 알루미늄을 니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 86:10:2:2이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2M 농도의 전이금속 함유 용액을 준비하였다. 전이금속 함유 용액으로서 상기에서 제조한 용액을 이용하여 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 로 표시되는 양극활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[195]

[196] 비교예 2

[197] 제1 전이금속 함유 용액으로서 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 및 질산 알루미늄을 니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 90:2:5:3이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2M 농도의 용액을 준비하였다.

[198] 한편, 제2 전이금속 함유 용액으로서 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 및 질산 알루미늄을 니켈:코발트:망간:알루미늄의 몰비가 65:5:25:5이 되도록 하는 양으로 증류수 중에서 혼합하여 2M 농도의 용액을 준비하였다.

[199] 상기 제1 전이금속 함유 용액 및 제2 전이금속 함유 용액을 이용하여, 입자의 중심부의 평균 조성이 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 이고, 표면부의 평균 조성이 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 이고, 이때 양극 활물질 입자의 전체 평균 조성은 $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 인 양극활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[200]

[201] 실험예 1: 양극활물질 표면의 리튬 부산물 함량 측정

[202] 실시예 1-3 및 비교예 1~2에서 제조한 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량을 측정하기 위해, pH meter로서 pH metrohm Titrino를 이용하여 pH 적정(pH titration)을 수행하였다. 구체적으로 양극활물질 분말 10g과, 증류수 100 mL를 교반한 후, 상기 용액에 0.1N의 HCl 용액을 가하면서, pH 적정을 수행하였다. 적정된 HCl 함량을 통해 양극활물질의 총 리튬 부산물을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

[203] [표1]

	총 리튬 부산물 함량(wt%)
실시예 1	0.49
실시예 2	0.43
실시예 3	0.38
비교예 1	0.51
비교예 2	0.94

[204] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1~3에서 제조한 양극 활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량은 0.5 중량% 미만인 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1~2에서 제조한 리튬 부산물의 함량은 0.5 중량%를 초과하는 함량을 나타내었으며, 특히 비교예 2와 같이 양극 활물질의 중심부 및 표면부의 Ni/Co의 몰비율 및/또는 Ni/Mn의 몰비율이 본원발명 범위를 벗어날 경우, 특히 리튬 부산물의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[205]

[206] 실험예 2: 충방전 효율

[207] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 각각 제조한 코인형 전지를 25°C에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 방전하여 1차 효율을 측정하였고, 25°C에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 CC 방전 후 5 시간 동안 CV 방전하여 2차 효율을 측정하였으며, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[208] [표2]

	1차 효율(%)	2차 효율(%)
실시예 1	93.8	98.7
실시예 2	92.4	98.1
실시예 3	94.6	99.2
비교예 1	89.1	94.7
비교예 2	82.1	90.6

[209] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3에서 제조한 코인형 전지는 1차 효율은 92% 이상을 나타낸 반면, 비교예 1 및 2에서 제조한 코인형 전지의 1차 효율은 각각 90% 미만을 나타내었다. 또한, 실시예 1~3에서 제조한 코인형 전지의 2차 효율은 98% 이상을 나타낸 반면, 비교예 1 및 2에서 제조한 코인형 전지의 2차 효율은 각각 95% 미만을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[210] 따라서, 상기 실시예 1~3에서 제조한 코인형 전지가 비교예 1~2에서 제조한 코인형 전지에 비해 각 방전 조건에 따른 효율 모두가 우수한 것임을 확인할 수 있었다.

[211]

[212] 실험예 3: 수명 특성

[213] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 각각 제조한 코인형 전지를 45°C 항온조에서 0.5C의 율속으로 4.25V까지 충전한 후, 0.5C의 율속으로 3.0V까지 방전하였다. 이를 50회 반복한 후, 초기 용량 대비 50회 충방전 이후의 용량을 수명특성으로 하여, 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[214] [표3]

	45°C 50회 충방전 후 수명 특성(%)
실시예 1	94.5
실시예 2	93.4
실시예 3	95.7
비교예 1	92.1
비교예 2	88.8

[215] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3에서 제조한 코인형 전지는 제조 후

고온에서 충방전을 50회 수행한 후의 수명특성이 각각 93% 이상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1 및 2에서 제조한 코인형 전지는 동일 조건에서 충방전을 수행한 후의 수명 특성이 각각 92.1% 및 88.8% 정도로 상기 실시예 1~3에서 제조한 코인형 전지에 비해 수명 특성이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 평균 조성이 하기 화학식 1로 표시되는 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 중심부; 및
 평균 조성이 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 표면부;를 포함하는 양극 활물질.
 [화학식 1]

$$\text{Li}_{1+a1}(\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1}\text{Al}_{e1}\text{M}^1_{f1})\text{O}_2$$
 상기 화학식 1에서,
 $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$ 이고,
 $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.
 [화학식 2]

$$\text{Li}_{1+a2}(\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{Mn}_{d2}\text{Al}_{e2}\text{M}^1_{f2})\text{O}_2$$
 상기 화학식 2에서,
 $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.2$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$ 이고,
 $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1에서, $b1/c1 \leq 20$, $b1/d1 \geq 30$ 이고, 상기 화학식 2에서 $b2/c2 \leq 5$, $b2/d2 \geq 30$ 을 만족하는, 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질은 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 50부피% 내지 95부피%에 해당하는 영역의 중심부 및 상기 중심부의 외표면 상에 위치하는 표면부를 가지는 것인, 양극활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 양극활물질은 입자의 중심에서 표면까지 양극활물질 내 포함되는 금속 원소 중 적어도 하나가 점진적으로 변화하는 농도구배 구조를 더 포함하는, 양극활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 양극활물질의 표면에 형성되고, 붕소, 실리콘, 텅스텐 및 니오븀으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 코팅층을 더 포함하는, 양극활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 부산물의 함량은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 내지 0.8 중량부인 양극활물질.
- [청구항 7] 니켈, 코발트, 망간, 및 알루미늄을 포함하되, 중심부와 표면부의 조성이 상이한 양극 활물질 전구체를 준비하는 단계; 및

상기 양극 활물질 전구체 및 리튬 소스를 혼합하고 소성하여, 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며,
상기 리튬 전이금속 산화물은 평균 조성이 하기 화학식 1로 표시되는 중심부 및 평균 조성이 하기 화학식 2로 표시되는 표면부를 포함하는 것인, 양극활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $-0.1 \leq a1 \leq 0.2$, $0.8 \leq b1 < 1.0$, $0 < c1 \leq 0.2$, $0 < d1 \leq 0.1$, $0 < e1 \leq 0.05$, $0 \leq f1 \leq 0.05$ 이고, $b1/c1 \leq 25$, $b1/d1 \geq 20$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $-0.1 \leq a2 \leq 0.2$, $0.6 \leq b2 \leq 0.95$, $0 < c2 \leq 0.2$, $0 < d2 \leq 0.1$, $0 < e2 \leq 0.05$, $0 \leq f2 \leq 0.05$ 이고, $b2/c2 < 13$, $b2/d2 \geq 3$ 이고, M^1 은 Mg, Ti, Zr, Nb 및 W로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상임.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물을 pH 9 내지 pH 11을 가지는 용액의 온도가 -10°C 내지 15°C 인 조건으로 수세한 후, 불활성 분위기에서 건조하고, 500°C 내지 750°C 의 산소 분위기에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 양극활물질의 제조 방법.

[청구항 9]

양극 집전체;

상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층;을 포함하며,
상기 양극 활물질층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는, 이차전지용 양극.

[청구항 10]

제9항에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

25°C 에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 방전하였을 때 충전 효율이 90% 이상이고,

25°C 에서 4.25V로 0.1C-0.005C CC-CV 충전 모드로 충전하고, 2.5V까지 0.1C로 CC 방전 후, 5 시간 동안 CV 방전하였을 때 충전 효율이 95% 이상인 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/04; H01M 4/131; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00; H01M 10/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium, secondary battery, center part, surface part, nickel, cobalt, aluminum, density

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0079801 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 July 2012 See claims 1-2, 11, 16; and paragraph [0072].	1-4,6-8
Y		5,9-10
Y	KR 10-2017-0046066 A (LG CHEM, LTD.) 28 April 2017 See claims 1, 5.	5
Y	KR 10-1644684 B1 (LG CHEM, LTD.) 01 August 2016 See claims 15, 16.	9-10
A	KR 10-0759751 B1 (ECOPRO CO., LTD.) 04 October 2007 See abstract; and claim 1.	1-10
A	KR 10-2017-0046921 A (LG CHEM, LTD.) 04 May 2017 See abstract; and claim 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 APRIL 2019 (16.04.2019)

Date of mailing of the international search report

17 APRIL 2019 (17.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/000043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0079801 A	13/07/2012	CN 103354958 A	16/10/2013
		EP 3016183 A3	10/08/2016
		EP 3300147 A1	28/03/2018
		JP 2014-505334 A	27/02/2014
		KR 10-2012-0079802 A	13/07/2012
		KR 10-2014-0129997 A	07/11/2014
		US 2017-0092935 A1	30/03/2017
		US 8926860 B2	06/01/2015
		WO 2014-178624 A1	06/11/2014
		WO 2014-178625 A1	06/11/2014
		WO 2014-178628 A1	06/11/2014
KR 10-2017-0046066 A	28/04/2017	CN 107925065 A	17/04/2018
		EP 3316357 A1	02/05/2018
		JP 2018-523895 A	23/08/2018
		US 2018-0241073 A1	23/08/2018
		WO 2017-069410 A1	27/04/2017
KR 10-1644684 B1	01/08/2016	CN 105940535 A	14/09/2016
		EP 3113262 A1	04/01/2017
		EP 3113262 B1	05/12/2018
		EP 3439085 A1	06/02/2019
		JP 2017-504947 A	09/02/2017
		JP 2018-195591 A	06/12/2018
		TW 201603362 A	16/01/2016
		TW 1578598 B	11/04/2017
		US 2016-0293951 A1	06/10/2016
		WO 2015-130106 A1	03/09/2015
KR 10-0759751 B1	04/10/2007	WO 2007-129812 A1	15/11/2007
KR 10-2017-0046921 A	04/05/2017	CN 107925063 A	17/04/2018
		EP 3312913 A1	25/04/2018
		JP 2018-525314 A	06/09/2018
		US 2018-0241040 A1	23/08/2018
		WO 2017-069405 A1	27/04/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/04; H01M 4/131; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00; H01M 10/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬, 이차전지, 중심부, 표면부, 니켈, 코발트, 알루미늄, 농도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0079801 A (한양대학교 산학협력단) 2012.07.13 청구항 1-2, 11, 16; 및 단락 [0072] 참조.	1-4,6-8
Y		5,9-10
Y	KR 10-2017-0046066 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.28 청구항 1, 5 참조.	5
Y	KR 10-1644684 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.08.01 청구항 15, 16 참조.	9-10
A	KR 10-0759751 B1 (주식회사 에코프로) 2007.10.04 요약; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2017-0046921 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.04 요약; 및 청구항 1 참조.	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 16일 (16.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 17일 (17.04.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0079801 A	2012/07/13	CN 103354958 A	2013/10/16
		EP 3016183 A3	2016/08/10
		EP 3300147 A1	2018/03/28
		JP 2014-505334 A	2014/02/27
		KR 10-2012-0079802 A	2012/07/13
		KR 10-2014-0129997 A	2014/11/07
		US 2017-0092935 A1	2017/03/30
		US 8926860 B2	2015/01/06
		WO 2014-178624 A1	2014/11/06
		WO 2014-178625 A1	2014/11/06
		WO 2014-178628 A1	2014/11/06
		KR 10-2017-0046066 A	2017/04/28
EP 3316357 A1	2018/05/02		
JP 2018-523895 A	2018/08/23		
US 2018-0241073 A1	2018/08/23		
WO 2017-069410 A1	2017/04/27		
KR 10-1644684 B1	2016/08/01	CN 105940535 A	2016/09/14
		EP 3113262 A1	2017/01/04
		EP 3113262 B1	2018/12/05
		EP 3439085 A1	2019/02/06
		JP 2017-504947 A	2017/02/09
		JP 2018-195591 A	2018/12/06
		TW 201603362 A	2016/01/16
		TW I578598 B	2017/04/11
		US 2016-0293951 A1	2016/10/06
		WO 2015-130106 A1	2015/09/03
KR 10-0759751 B1	2007/10/04	WO 2007-129812 A1	2007/11/15
KR 10-2017-0046921 A	2017/05/04	CN 107925063 A	2018/04/17
		EP 3312913 A1	2018/04/25
		JP 2018-525314 A	2018/09/06
		US 2018-0241040 A1	2018/08/23
		WO 2017-069405 A1	2017/04/27