

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 3월 18일 (18.03.2021) WIPO | PCT

WO 2021/049918 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/012337
- (22) 국제출원일: 2020년 9월 11일 (11.09.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0113125 2019년 9월 11일 (11.09.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 노은솔 (LHO, Eun Sol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박상민 (PARK, Sang Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김슬기 (KIM, Seul Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 왕문수 (WANG, Wen Xiu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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))



WO 2021/049918 A1

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

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode material for a secondary battery, the positive electrode material being a lithium composite transition metal oxide comprising nickel, cobalt and manganese and containing 60 mol% or more of nickel among the metals other than lithium, and the positive electrode material comprising a single particle-type first positive electrode active material and second positive electrode active material, wherein the first positive electrode active material has an average particle diameter (D₅₀) of 3 μm or smaller and a molar ratio of lithium to the metals (M) other than lithium (Li/M) of 1.10 to 1.20, and the second positive electrode active material has an average particle diameter (D₅₀) which is greater than 3 μm and a molar ratio of lithium to the metals (M) other than lithium (Li/M) of 1.00 to 1.13.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이 금속 산화물이며, 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 3 μm 이하이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 3 μm 초과이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13인 이차전지용 양극재에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 9월 11일자 한국특허출원 제10-2019-0113125호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자 기기의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 전자 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 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/탈리 될 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. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)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.

[9] 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 반응 시 부반응 증가로 인한 저항 증가 및 가스 발생이 증가하는 단점이 있다.

[10] 이를 보완하기 위해, 양극 활물질 제조 시 소성 온도를 높여 과소성화하여 2차 입자의 계면을 최소화함으로써 열 안정성 저하, 부반응성 및 저항 증가 특성을

개선하는 방안이 시도되고 있다. 그러나, 과소성화하여 제조된 단입자 형태의 양극재의 경우 2차 입자 양극재에 비하여 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion path)가 길고, 과소성화로 인한 표면 암염(rock-salt) 결정 구조 등의 원인으로 출력 성능이 매우 열화되는 문제가 있었다.

[11]

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] (특허문헌 1) 중국공개특허 제109817955호

[15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[16] 본 발명은 고농도 니켈(Ni-rich) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, 과소성화하여 단입자 형태의 양극 활물질을 형성함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 및 저항 증가를 억제하면서도, 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion path)가 길고, 표면 암염 결정 구조 등의 원인으로 출력 성능이 열화되는 단입자 형태의 양극재의 문제점을 개선한 양극재를 제공하고자 하는 것이다.

[17]

과제 해결 수단

[18] 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 이하이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 초과이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13인 이차전지용 양극재를 제공한다.

[19]

[20] 또한, 본 발명은 상기 양극재를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[21]

발명의 효과

[22] 본 발명에 따르면, 고농도 니켈(Ni-rich) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, 과소성화하여 단입자 형태의 양극 활물질을 형성함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 및 저항 증가를 억제하면서도, 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion path)가 길고, 표면 암염 결정 구조 등의 원인으로 출력 성능이 열화되는 단입자 형태의 양극재의 문제점을 개선할 수 있다.

[23]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 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.
- [25] 본 명세서에서, '단입자 형태인 양극 활물질'은 종래의 방법으로 제조된 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 구형의 2차 입자 형태의 양극 활물질과 대비되는 개념으로, 10개 이하의 1차 입자로 이루어진 양극 활물질을 의미한다. 구체적으로는 본 발명에서 단입자 형태의 양극 활물질은 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다.
- [26] 본 명세서에서, '1차 입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질을 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 구조체를 의미한다.
- [27] 본 명세서에서, 과소성은 양극 활물질 제조 시 기존의 적정한 소성 온도 보다 50°C 내지 200°C 정도 더 높은 온도에서 소성하는 것을 의미한다. 예를 들어, 양극 활물질로서 Ni:Co:Mn의 몰비가 8:1:1인 리튬 복합 전이금속 산화물 제조 시, 기존에는 적정한 소성 온도가 670°C 내지 750°C로 알려져 있는데, 과소성은 770°C 내지 850°C에서 소성하는 것을 의미한다.
- [28] 본 명세서에서, 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.
- [29]
- [30] <양극 활물질>
- [31] 본 발명의 이차전지용 양극제는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3 μm 이하이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3 μm 초과이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13이다.
- [32]
- [33] 본 발명의 제1 및 제2 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을

포함하는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 보다 바람직하게는 니켈(Ni)의 함량이 70몰% 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상을 만족함으로써 더욱 고용량 확보가 가능할 수 있다.

- [34] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [35] [화학식 1]
- [36] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$
- [37] 상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 < b+c+d \leq 0.4$, $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.
- [38] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 a에 해당하는 함량, 즉 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 로 포함될 수 있다. a가 1.0 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저성 및 활물질 제조 시 소결성의 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.1 \leq a \leq 1.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [39] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은 $1-(b+c+d)$ 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 Ni은 $0.80 \leq 1-(b+c+d) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.
- [40] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 b에 해당하는 함량, 즉 $0 < b \leq 0.5$ 로 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.
- [41] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Mn은 c에 해당하는 함량, 즉 $0 < c \leq 0.5$ 의 함량으로 포함될 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.
- [42] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Q는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑 원소일 수 있으며, Q는 d에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq d \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.
- [43]

- [44] 본 발명의 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극재는 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함한다. 상기 제1 및 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재는 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $10\mu\text{m}$ 인 단입자 형태일 수 있으며, 보다 바람직하게는 평균 입경(D_{50})이 2 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 평균 입경(D_{50})이 3 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [45] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 제1 및 제2 양극 활물질이 1차 입자로 이루어진 단입자 형태를 만족함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 발생을 개선할 수 있다.
- [46] 상기 단입자 형태의 양극 활물질을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로 기존 양극 활물질 제조 시의 소성 온도 보다 온도를 높여 과소성하여 제조할 수 있으며, 과소성에 도움이 되는 입성장 촉진제 등의 첨가제를 사용하거나, 시작 물질을 변경하는 방법 등으로 제조할 수 있다. 상기 단입자 형태의 양극 활물질은 예를 들어, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 복합 전이금속 수산화물(ex. $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$)에 리튬 소스(ex. LiOH , Li_2CO_3 등)를 첨가하고 혼합한 후, 770°C 내지 850°C , 산소 분위기 하에서 10시간 내지 20시간 동안 과소성하여 형성할 수 있다.
- [47]
- [48] 본 발명의 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 이하인 것이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이다. 본 발명의 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 초과인 것이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13이다. 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)보다 클 수 있다.
- [49] 단입자 형태의 양극재의 경우 2차 입자 양극재에 비하여 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion path)가 길고, 과소성화로 인한 표면 암염 결정 구조 등의 원인으로 출력 성능이 매우 열화되는 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 양극재는 입자 입경 및 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 상이한 제1 및 제2 양극 활물질을 포함하여 입자 크기에 맞는 최적의 Li/M를 적용함으로써 단입자 형태의 양극재의 출력 특성이 열화되는 문제점을 개선할 수 있다.
- [50] 보다 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 $2.5\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3.5 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 4 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [51] 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 미만일 경우 입자 표면에 암염 구조 및 양이온 혼합(cation mixing) 형성으로 구조가 불안정해질 가능성이 크며, 1.20를 초과할 경우 제대로 입성장이 되지 않을 수 있다.
- [52] 상기 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 미만일 경우 입자 표면에 암염 구조 및 양이온 혼합 형성으로 구조가

불안정해질 가능성이 크며, 1.13을 초과할 경우 제대로 입성장이 되지 않을 수 있다.

[53] 보다 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.13 내지 1.17일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.14 내지 1.16일 수 있다.

[54] 보다 바람직하게는 상기 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.03 내지 1.10일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.05 내지 1.07일 수 있다.

[55] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 30:70 내지 5:95의 중량비로 혼합될 수 있고, 보다 바람직하게는 25:75 내지 10:90, 더욱 바람직하게는 20:80 내지 10:90의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 제1 및 제2 양극 활물질이 상기 중량비 범위 내로 혼합됨으로써 출력 성능을 높이면서 수명 퇴화를 막을 수 있다.

[56]

[57] 본 발명의 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 제1 및 제2 양극 활물질은 구조 내 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.5% 이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0% 이하일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하일 수 있다. 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.5% 이하를 만족함으로써 구조적 안정성을 확보할 수 있다.

[58]

[59] <양극 및 리튬 이차전지>

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

[61]

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

[63] 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 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[64]

[65] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[66] 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면

특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 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 도전제는 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[67]

[68]

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.

[69]

[70]

상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[71]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[72]

[73]

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.

[74]

[75] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[76]

[77] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 전해질의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[78]

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

[80] 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 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[81]

[82] 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.

[83]

[84] 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; SiO₂이하, 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.

- [85] 본 명세서에서, '단입자 형태인 양극 활물질'은 종래의 방법으로 제조된 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 구형의 2차 입자 형태의 양극 활물질과 대비되는 개념으로, 10개 이하의 1차 입자로 이루어진 양극 활물질을 의미한다. 구체적으로는 본 발명에서 단입자 형태의 양극 활물질은 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다.
- [86] 본 명세서에서, '1차 입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질을 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 구조체를 의미한다.
- [87] 본 명세서에서, 과소성은 양극 활물질 제조 시 기존의 적정한 소성 온도 보다 50°C 내지 200°C 정도 더 높은 온도에서 소성하는 것을 의미한다. 예를 들어, 양극 활물질로서 Ni:Co:Mn의 몰비가 8:1:1인 리튬 복합 전이금속 산화물 제조 시, 기존에는 적정한 소성 온도가 670°C 내지 750°C로 알려져 있는데, 과소성은 770°C 내지 850°C에서 소성하는 것을 의미한다.
- [88] 본 명세서에서, 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.
- [89]
- [90] <양극재>
- [91] 본 발명의 이차전지용 양극재는, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3 μm 이하이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3 μm 초과이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13이다.
- [92]
- [93] 본 발명의 제1 및 제2 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다. 보다 바람직하게는 니켈(Ni)의 함량이 70몰% 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 리튬(Li)을 제외한 금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상을 만족함으로써 더욱 고용량

확보가 가능할 수 있다.

- [94] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [95] [화학식 1]
- [96] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$
- [97] 상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 < b+c+d \leq 0.4$, $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.
- [98] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 a에 해당하는 함량, 즉 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 로 포함될 수 있다. a가 1.0 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저성 및 활물질 제조 시 소결성의 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.1 \leq a \leq 1.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [99] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은 $1-(b+c+d)$ 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 Ni은 $0.80 \leq 1-(b+c+d) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.
- [100] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 b에 해당하는 함량, 즉 $0 < b \leq 0.5$ 로 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.
- [101] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Mn은 c에 해당하는 함량, 즉 $0 < c \leq 0.5$ 의 함량으로 포함될 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.
- [102] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Q는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑 원소일 수 있으며, Q는 d에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq d \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.
- [103]
- [104] 본 발명의 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극재는 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함한다. 상기 제1 및 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재는 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $10\mu\text{m}$ 인 단입자 형태일 수 있으며, 보다 바람직하게는 평균 입경(D_{50})이 2 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 평균 입경(D_{50})이 3 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [105] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 제1 및 제2 양극 활물질이 1차 입자로

이루어진 단입자 형태를 만족함으로써 열 안정성을 향상시키고, 부반응성 발생을 개선할 수 있다.

[106] 상기 단입자 형태의 양극 활물질을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로 기존 양극 활물질 제조 시의 소성 온도 보다 온도를 높여 과소성하여 제조할 수 있으며, 과소성에 도움이 되는 입성장 촉진제 등의 첨가제를 사용하거나, 시작 물질을 변경하는 방법 등으로 제조할 수 있다. 상기 단입자 형태의 양극 활물질은 예를 들어, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 복합 전이금속 수산화물(ex. $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$)에 리튬 소스(ex. LiOH , Li_2CO_3 등)를 첨가하고 혼합한 후, 770°C 내지 850°C , 산소 분위기 하에서 10시간 내지 20시간 동안 과소성하여 형성할 수 있다.

[107]

[108] 본 발명의 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 이하인 것이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이다. 본 발명의 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 초과인 것이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13이다. 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)보다 클 수 있다.

[109] 단입자 형태의 양극재의 경우 2차 입자 양극재에 비하여 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion path)가 길고, 과소성화로 인한 표면 암염 결정 구조 등의 원인으로 출력 성능이 매우 열화되는 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 양극재는 입자 입경 및 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 상이한 제1 및 제2 양극 활물질을 포함하여 입자 크기에 맞는 최적의 Li/M를 적용함으로써 단입자 형태의 양극재의 출력 특성이 열화되는 문제점을 개선할 수 있다.

[110] 보다 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 $2.5\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 3.5 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 4 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[111] 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 미만일 경우 입자 표면에 암염 구조 및 양이온 혼합(cation mixing) 형성으로 구조가 불안정해질 가능성이 크며, 1.20를 초과할 경우 제대로 입성장이 되지 않을 수 있다.

[112] 상기 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 미만일 경우 입자 표면에 암염 구조 및 양이온 혼합 형성으로 구조가 불안정해질 가능성이 크며, 1.13을 초과할 경우 제대로 입성장이 되지 않을 수 있다.

[113] 보다 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.13 내지 1.17일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.14 내지 1.16일 수 있다.

[114] 보다 바람직하게는 상기 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한

리튬의 몰비(Li/M)가 1.03 내지 1.10일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.05 내지 1.07일 수 있다.

[115] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 30:70 내지 5:95의 중량비로 혼합될 수 있고, 보다 바람직하게는 25:75 내지 10:90, 더욱 바람직하게는 20:80 내지 10:90의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 제1 및 제2 양극 활물질이 상기 중량비 범위 내로 혼합됨으로써 출력 성능을 높이면서 수명 퇴화를 막을 수 있다.

[116]

[117] 본 발명의 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 제1 및 제2 양극 활물질은 구조 내 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.5% 이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 1.0% 이하일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하일 수 있다. 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.5% 이하를 만족함으로써 구조적 안정성을 확보할 수 있다.

[118]

[119] <양극 및 리튬 이차전지>

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

[121]

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

[123] 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 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극재의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[124]

[125] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극재와 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[126] 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 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

도전체는 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[127]

[128]

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.

[129]

[130]

상기 양극은 상기한 양극제를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극제 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극제, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[131]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극제, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[132]

[133]

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.

[134]

[135]

본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[136]

[137]

상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함하며, 상기

양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[138]

[139] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 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 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[141]

[142] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 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.

[143]

[144] 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, 키시흑연 (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.

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

[146]

[147] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[148]

[149] 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.

[150]

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

[152] 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), 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 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될

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

[153]

[154] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , 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.

[155]

[156] 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), 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.

[157]

[158] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극제를 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.

[159]

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

[161] 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.

[162]

발명의 실시를 위한 형태

[163] 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.

[164]

실시예 1

[166] 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.13이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 770°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D_{50})이 2 μm 인 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[167] 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.07이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 800°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제2 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D_{50}) 6 μm 인 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[168] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 1:9의 중량비로 혼합하여 양극재를 제조하였다.

[169]

실시예 2

[171] 제1 양극 활물질 제조 시, 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.17이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D_{50})이 2 μm 인 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극재를 제조하였다.

[172]

실시예 3

[174] 제1 양극 활물질 제조 시, 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.1이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D_{50})이 2 μm 인 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극재를 제조하였다.

[175]

실시예 4

[177] 제1 양극 활물질 제조 시, 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.15가 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D_{50})이 2 μm 인 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 제조한 것과, 제2 양극 활물질 제조 시, 양극 활물질 전구체 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 에 Li/M 몰비가 1.1이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하여, 제2 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균

입경(D₅₀)이 6 μ m인 Li_{1.1}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극재를 제조하였다.

[178]

[179] **비교예 1**

[180] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.0이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 780°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m인 Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[181]

[182] **비교예 2**

[183] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.1이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m인 Li_{1.1}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[184]

[185] **비교예 3**

[186] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.2가 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m인 Li_{1.2}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[187]

[188] **비교예 4**

[189] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.0이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 800°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 6 μ m인 Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[190]

[191] **비교예 5**

[192] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.1이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가한 것을 제외하고 비교예 4와 동일한 방법으로, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 6 μ m인 Li_{1.1}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[193]

[194] **비교예 6**

[195] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.2가 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 770°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 2 μ m인 Li_{1.2}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(양극재)를 제조하였다.

[196]

[197] **비교예 7**

[198] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.0이 되도록 리튬 소스

LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 770°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 2 μ m인 Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 제조하였다.

[199] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 0.98이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 800°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제2 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀) 6 μ m인 Li_{0.98}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 제조하였다.

[200] 제1 양극 활물질로 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 2 μ m인 Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를, 제2 양극 활물질로 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀) 6 μ m인 Li_{0.98}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극재를 제조하였다.

[201]

[202] **비교예 8**

[203] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.3이 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 770°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제1 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 2 μ m인 Li_{1.3}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 제조하였다.

[204] 양극 활물질 전구체 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂에 Li/M 몰비가 1.2가 되도록 리튬 소스 LiOH를 첨가하고 혼합한 후, 800°C, 산소 분위기 하에서 15시간 동안 소성하여, 제2 양극 활물질로서 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀) 6 μ m인 Li_{1.2}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 제조하였다.

[205] 제1 양극 활물질로 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀)이 2 μ m인 Li_{1.3}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를, 제2 양극 활물질로 단입자 형태이고, 평균 입경(D₅₀) 6 μ m인 Li_{1.2}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극재를 제조하였다.

[206]

[207] **[실험예 1: 상온 저항 특성]**

[208] 상기 실시예 1~4, 비교예 1~8에서 제조된 각각의 양극재, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재(점도: 5000mPa·s)를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[209] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[210] 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/DEC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의

리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[211] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half-cell)에 대해, 25°C에서 3.0~4.25V, CCCV 모드로 0.2C 충/방전 후 SOC 10%로 셋팅하여 1C 방전시 10초 상온 저항을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[212] [표1]

	상온 저항(Ω)
실시예 1	22.9
실시예 2	24.1
실시예 3	25.5
실시예 4	22.6
비교예 1	32.9
비교예 2	31.0
비교예 3	31.9
비교예 4	37.4
비교예 5	35.6
비교예 6	30.6
비교예 7	31.5
비교예 8	33.8

[213] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1~4의 경우 한 종류의 양극 활물질만을 사용하거나, 단입자 형태인 제1 및 제2 양극 활물질의 평균 입경에 따른 Li/M를 본 발명의 범위 내로 조절하지 않은 비교예 1~8에 비하여 상온 저항 특성이 현저히 개선된 것을 확인할 수 있다.

[214]

[215] **[실험예 2: 저온 출력 특성]**

[216] 상기 실시예 1~4, 비교예 1~8에서 제조된 각각의 양극재를 사용하여, 리튬 이차전지 풀 셀(full cell)을 제조하였다. 실험예 1와 같이 제조하되, 음극은 음극 활물질로서 흑연(graphite), 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 음극 합재를 제조하고, 이를 구리 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 제조하였다.

[217] 제조된 리튬 이차전지 풀 셀(full cell)에 대해, 25°C에서 SOC 35%로 셋팅한 후 저온 -10°C에서 0.4C 방전할 때 450초 저항 값을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[218] [표2]

	저온 출력(Ω)
실시예 1	24.1
실시예 2	25.2
실시예 3	25.5
실시예 4	24.8
비교예 1	29.1
비교예 2	28.5
비교예 3	28.3
비교예 4	32.8
비교예 5	31.3
비교예 6	26.3
비교예 7	28.2
비교예 8	30.5

[219] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1~4의 경우 단입자 형태인 제1 및 제2 양극 활물질의 평균 입경에 따른 Li/M를 본 발명의 범위 내로 조절하지 않은 비교예 1~8에 비하여 저온 출력 특성이 현저히 개선된 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 리튬을 제외한 금속 중 니켈을 60몰% 이상 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물이며, 단입자 형태인 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 이하이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.10 내지 1.20이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 초과이고, 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.00 내지 1.13인 이차전지용 양극재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 제2 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)보다 큰 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.13 내지 1.17인 이차전지용 양극재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제2 양극 활물질은 리튬을 제외한 금속(M)에 대한 리튬의 몰비(Li/M)가 1.03 내지 1.10인 이차전지용 양극재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$ 인 이차전지용 양극재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3.5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 이차전지용 양극재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 구조 내 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.5% 이하인 이차전지용 양극재.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 구조 내 리튬 층에서의 니켈 양이온의 양이온 혼합 비율이 1.0% 이하인 이차전지용 양극재.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재는 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $10\mu\text{m}$ 인 단입자 형태인 이차전지용 양극재.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 30:70 내지 5:95의 중량비로 혼합된 이차전지용 양극재.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극재:
 [화학식 1]

$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$$
 상기 식에서, Q은 Al, Mg, V, Ti 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 < b+c+d \leq 0.4$, $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 이다.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 양극재를 포함하는 이차전지용 양극.
- [청구항 13] 제12항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/012337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)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 4/36; C01G 45/00; C01G 51/00; C30B 29/22; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/485; H01M 4/50; H01M 4/505; H01M 4/525		
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: 이차전지(secondary battery), 양극재(cathode material), 니켈(nickel), 입경(diameter), 단일자(single particle)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0041715 A (LG CHEM, LTD.) 23 April 2019. See claims 1-3, 8 and 9; and paragraph [0095].	1-13
Y	KR 10-2013-0135172 A (LG CHEM, LTD.) 10 December 2013. See claims 1, 3 and 7.	1-13
A	KR 10-2019-0043855 A (LG CHEM, LTD.) 29 April 2019. See claims 1-3.	1-13
A	JP 2001-163700 A (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) 19 June 2001. See claims 1-4.	1-13
A	JP 2009-242121 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 22 October 2009. See claims 1-3.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 December 2020		Date of mailing of the international search report 16 December 2020
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/012337

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0041715	A	23 April 2019	None			
KR	10-2013-0135172	A	10 December 2013	CN	103907235	A	02 July 2014
				CN	103907235	B	29 March 2017
				EP	2750235	A1	02 July 2014
				EP	2750235	A4	30 July 2014
				EP	2750235	B1	27 July 2016
				KR	10-1557549	B1	07 October 2015
				US	2014-0030588	A1	30 January 2014
				US	9287559	B2	15 March 2016
				WO	2013-180522	A1	05 December 2013
KR	10-2019-0043855	A	29 April 2019	CN	110915032	A	24 March 2020
				EP	3641028	A1	22 April 2020
				EP	3641028	A4	03 June 2020
				JP	2020-530192	A	15 October 2020
				US	2020-0235381	A1	23 July 2020
				WO	2019-078503	A1	25 April 2019
JP	2001-163700	A	19 June 2001	None			
JP	2009-242121	A	22 October 2009	JP	5207360	B2	12 June 2013

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; C01G 45/00; C01G 51/00; C30B 29/22; H01M 10/052; H01M 10/0568; H01M 4/485; H01M 4/50; H01M 4/505; H01M 4/525

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: 이차전지(secondary battery), 양극재(cathode material), 니켈(nickel), 입경(diameter), 단입자(single particle)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0041715 A (주식회사 엘지화학) 2019.04.23 청구항 1-3, 8, 9; 단락 [0095]	1-13
Y	KR 10-2013-0135172 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.10 청구항 1, 3, 7	1-13
A	KR 10-2019-0043855 A (주식회사 엘지화학) 2019.04.29 청구항 1-3	1-13
A	JP 2001-163700 A (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) 2001.06.19 청구항 1-4	1-13
A	JP 2009-242121 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2009.10.22 청구항 1-3	1-13

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
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “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 2020년 12월 16일 (16.12.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 12월 16일 (16.12.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0041715 A	2019/04/23	없음	
KR 10-2013-0135172 A	2013/12/10	CN 103907235 A CN 103907235 B EP 2750235 A1 EP 2750235 A4 EP 2750235 B1 KR 10-1557549 B1 US 2014-0030588 A1 US 9287559 B2 WO 2013-180522 A1	2014/07/02 2017/03/29 2014/07/02 2014/07/30 2016/07/27 2015/10/07 2014/01/30 2016/03/15 2013/12/05
KR 10-2019-0043855 A	2019/04/29	CN 110915032 A EP 3641028 A1 EP 3641028 A4 JP 2020-530192 A US 2020-0235381 A1 WO 2019-078503 A1	2020/03/24 2020/04/22 2020/06/03 2020/10/15 2020/07/23 2019/04/25
JP 2001-163700 A	2001/06/19	없음	
JP 2009-242121 A	2009/10/22	JP 5207360 B2	2013/06/12