

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 8월 8일 (08.08.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/151834 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/001473
- (22) 국제출원일: 2019년 2월 1일 (01.02.2019) 공개: — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0013114 2018년 2월 1일 (01.02.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이동훈 (LEE, Dong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박영욱 (PARK, Young Uk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김동휘 (KIM, Dong Hwi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유태구 (YOO, Tae Gu); 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 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), 유



WO 2019/151834 A1

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

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

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a secondary battery, comprising a first cathode active material and a second cathode active material, wherein the mean particle diameter (D₅₀) of the first cathode active material is at least twice the mean particle diameter (D₅₀) of the second cathode active material, and the second cathode active material has a crystallite size of at least 200 nm.

(57) 요약서: 본 발명은 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하며, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)의 2 배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

명세서

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

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
 [2] 본 출원은 2018년 2월 1일자 한국 특허 출원 제10-2018-0013114호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 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 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 또한, 전극의 단위 부피당 용량을 증가시키기 위해 대립자 및 소립자를 블렌딩(blending)하여 바이모달(bimodal)로 양극 활물질 층을 제조함으로써 압연 밀도를 증가시키는 등의 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 아직까지 고용량이면서도 우수한 열 안정성을 동시에 만족하는 양극 활물질에 대한 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 대립자 및 소립자의 양극 활물질을 사용하여 에너지 밀도를 향상시키고, 압연에 의한 양극 활물질의 크랙(crack) 발생 및 깨짐을 방지하며, 고온 수명 특성을 향상시키고, 고온 저장 시 가스 발생량을 저하시키는 등 안정성을 개선한 이차전지용 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하며, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[15]

- [16] 또한, 본 발명은 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 마련한 후, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상이 되도록 과소성하여 제조된 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[17]

- [18] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따르면, 대립자 및 소립자를 블렌딩(blending)하여 바이모달(bimodal)의 양극 활물질을 제조함으로써 에너지 밀도를 향상시킬 수 있으며, 이때, 과소성하여 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 소립자를 사용함으로써 압연에 의한 양극 활물질의 크랙(crack) 발생 및 깨짐을 방지할 수 있다. 이를 통해, 이차전지의 용량 특성 및 고온 수명 특성을 향상시키고, 고온 저장 시 가스 발생량을 저하시키는 등 안정성을 개선할 수 있다.

[21]

발명의 실시를 위한 형태

- [22] 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.

[23]

[24] <양극 활물질>

[25] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하며, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상이다.

[26]

[27] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 대립자인 제1 양극 활물질과 소립자인 제2 양극 활물질을 포함한다.

[28]

[29] 이차전지용 양극의 부피당 용량을 향상시키기 위해서는 양극 활물질 층의 밀도를 증가시킬 필요가 있는데, 양극 활물질 층의 밀도를 증가시키는 방법으로 양극 활물질 입자 사이의 공극을 줄여 압연 밀도(또는 전극 밀도)를 높이는 방법이 사용된다. 본 발명과 같이 대립자 및 소립자의 양극 활물질을 혼합한 바이모달(bimodal)의 양극 활물질의 경우, 대립자 양극 활물질의 입자들 사이의 빈 공간을 소립자 양극 활물질로 채울 수 있으므로, 보다 조밀한 충전이 가능하고, 양극의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

[30] 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이다.

[31] 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 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[32] 보다 구체적으로는, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비는 2:1 내지 8:1일 수 있고, 더욱 바람직하게는 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비는 2:1 내지 4:1일 수 있다. 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비가 상기 범위 내를 만족함으로써, 양극 활물질 입자들 사이의 공극을 보다 효과적으로 줄이고, 충전 밀도를 높이며, 양극 밀도를 향상시켜 양극 부피당 용량을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[33] 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 8 내지 30 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 9 내지 25 μm , 더욱 바람직하게는 10 내지 22 μm 일 수 있다.

[34] 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 9 μm 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 9 μm , 더욱 바람직하게는 2 내지 8 μm 일 수 있다.

[35]

[36] 상대적으로 소립자인 상기 제2 활물질은 과소성되어 결정 사이즈(Crystalite

size)가 200nm 이상이다. 상기 제2 양극 활물질의 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 미만인 경우 압연에 의해 양극 활물질의 크랙(crack) 및 깨짐이 발생하고, 고온 수명 특성 및 안정성이 저하될 수 있다. 상기 제2 양극 활물질을 과소성하는 방법은 결정 사이즈(Crystalite size)를 200nm 이상으로 증가시킬 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 소성하는 과정에서 일반적인 양극 활물질 소성 온도보다 약 50°C 가량 증가시킨 온도로 과소성할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 200 내지 400nm일 수 있다.

[37] 본 발명에 있어서, 결정 사이즈(Crystalite size)는 1차 입자 중에서 방향성을 가지고 있는 하나의 도메인(domain)으로 정의할 수 있다. 상기 결정 사이즈(Crystalite size)는 XRD 측정 데이터를 가지고 scherrer equation을 통해 도출될 수 있다.

[38]

[39] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 1차 입자가 응집되어 이루어진 2차 입자일 수 있다. 이때, 상대적으로 소립자인 상기 제2 양극 활물질은 과소성되어 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우 압연에 의해 양극 활물질의 크랙(crack) 및 깨짐이 발생하고, 고온 수명 특성 및 안정성이 저하될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질은 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질은 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다. 한편, 상대적으로 대립자인 상기 제1 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경(D_{50})은 100nm 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[40]

[41] 본 발명의 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 양극 활물질일 수 있고, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 NCA계 양극 활물질일 수 있으며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)의 4성분을 필수로 포함하는 4성분계 양극 활물질일 수 있다.

[43] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은, 리튬 복합 전이금속 산화물에 함유된 전체 금속 원소 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni)의 양극 활물질일 수 있다. 보다 바람직하게는 전체 금속 원소 중 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상일 수 있다. 본

발명과 같이 전체 금속 원소 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni)의 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 사용하면 보다 더 고용량 확보가 가능할 수 있다.

[44] 한편, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 서로 동일한 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물일 수도 있고, 또는 상이한 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.

[45]

[46] 보다 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있다.

[47] [화학식 1]

[48] $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-(x1+y1+z1)}\text{Co}_{x1}\text{M}^a_{y1}\text{M}^b_{z1}\text{M}^c_{q1}\text{O}_2$

[49] 상기 식에서, M^a 은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이고, M^b 는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며, M^c 는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이며, $0.9 \leq p \leq 1.5$, $0 < x1 \leq 0.4$, $0 < y1 \leq 0.4$, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0 \leq q1 \leq 0.1$ 이고, $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0.4$ 이다.

[50]

[51] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li는 p에 해당하는 함량, 즉 $0.9 \leq p \leq 1.5$ 로 포함될 수 있다. p가 0.9 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 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.0 \leq p \leq 1.15$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[52]

[53] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni는 $1-(x1+y1+z1)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어, $0.6 \leq 1-(x1+y1+z1) < 1$ 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 $0.8 \leq 1-(x1+y1+z1) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.

[54]

[55] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x1에 해당하는 함량, 즉 $0 < x1 \leq 0.4$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Co의 함량이 0.4를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.05 \leq x1 \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[56]

[57] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^a 은 Mn 또는 Al이거나, Mn 및 Al일 수 있고, 이러한 금속 원소는 활물질의 안정성을

향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 M^a 은 y_1 에 해당하는 함량, 즉 $0 < y_1 \leq 0.4$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 y_1 가 0.4를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있으며, 상기 M^a 은 보다 구체적으로 $0.05 \leq y_1 \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[58]

[59] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^b 는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, M^b 는 z_1 에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.

[60]

[61] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^c 의 금속 원소는 리튬 복합 전이금속 산화물 구조 내에 포함되지 않을 수 있고, 전구체와 리튬 소스를 혼합하고 소성할 때 M^c 소스를 함께 혼합하여 소성하거나, 리튬 복합 전이금속 산화물을 형성한 후 별도로 M^c 소스를 투입하고 소성하는 방법을 통해 상기 M^c 가 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면에 도핑된 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조할 수 있다. 상기 M^c 는 q_1 에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq q_1 \leq 0.1$ 의 범위 내에서 양극 활물질의 특성을 저하하지 않는 함량으로 포함될 수 있다.

[62]

[63] 본 발명의 일 실시예는 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질이 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합될 수 있으며, 보다 바람직하게는 8:2 내지 3:7의 중량비, 가장 바람직하게는 8:2 내지 5:5의 중량비로 혼합될 수 있다. 대립자인 제1 양극 활물질과, 소립자이며 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 제2 양극 활물질을 상기 범위 내로 혼합 사용함으로써 양극의 에너지 밀도를 높이고, 고용량 및 우수한 열 안정성을 확보할 수 있으며, 전해액과의 부반응을 억제할 수 있다. 이에 따라, 상기와 같은 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지는 높은 용량을 구현하고, 고온 수명 특성 등의 전지 특성이 향상될 수 있다.

[64]

[65] <양극 활물질의 제조방법>

[66] 다음으로, 본 발명의 양극 활물질의 제조방법을 설명한다.

[67]

[68] 본 발명의 양극 활물질은 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 마련한 후, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상이 되도록 과소성하여 제조된다.

[69]

상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 8 내지 $30\mu\text{m}$ 인 대립자를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 9 내지 $25\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 10 내지 $22\mu\text{m}$ 일 수

있다.

[70] 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $9\mu\text{m}$ 이하인 소립자를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 $9\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 2 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[71] 이때, 상대적으로 소립자인 상기 제2 양극 활물질은 과소성하여 제조되어 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상이다. 과소성 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들면, 일반적인 양극 활물질의 소성 온도인 약 800 내지 1000°C 범위보다 약 50°C 가량 증가시킨 온도로 과소성할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 200 내지 400nm가 되도록 과소성하여 제조될 수 있다.

[72] 또한, 상대적으로 소립자인 상기 제2 양극 활물질은 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상이 되도록 과소성하여 제조될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질은 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $8\mu\text{m}$, 더욱 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질은 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 1 내지 $6\mu\text{m}$ 가 되도록 과소성하여 제조될 수 있다. 한편, 상대적으로 대립자인 상기 제1 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경(D_{50})은 100nm 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[73] 이외에 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질의 조성 및 혼합비 등은 앞서 양극 활물질에 대한 설명과 중복되므로 생략하도록 한다.

[74]

[75] <양극 및 이차전지>

[76] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[77]

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

[79] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[80]

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

[82] 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, 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.

[83]

[84] 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, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 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.

[85]

[86] 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.

[87]

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.

[88]

[89] 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.

[90]

[91] 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.

[92]

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

[94]

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

[96]

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.

[97]

[98] 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.

[99]

[100] 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.

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

[102]

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

[104]

[105] 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.

[106]

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

[108] 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. 이 중에서도 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.

[109]

[110] 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.

[111]

[112] 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.

[113]

[114] 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.

[115]

[116] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위

셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[117] 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.

[118]

[119] 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.

[120]

[121] **실시예 1**

[122] 제1 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=14\mu\text{m}$), 제2 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=5\mu\text{m}$)를 준비하였다. 이때, 상기 제1 양극 활물질은 과소성되지 않은 것으로 결정 사이즈(Crystallite size)가 145nm이고, 상기 제2 양극 활물질은 과소성되어 결정 사이즈(Crystalite size)가 230nm, 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $2\mu\text{m}$ 인 것을 사용하였다. 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 8:2의 중량비로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

[123]

[124] **실시예 2**

[125] 제1 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=15\mu\text{m}$)이며, 제2 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=6\mu\text{m}$)를 준비하였다. 이때, 상기 제1 양극 활물질은 과소성되지 않은 것으로 결정 사이즈(Crystallite size)가 140nm이고, 상기 제2 양극 활물질은 과소성되어 결정 사이즈(Crystalite size)가 260nm, 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $2\mu\text{m}$ 인 것을 사용하였다. 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 7:3의 중량비로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

[126]

[127] **비교예 1**

[128] 제1 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=14\mu\text{m}$), 제2 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=5\mu\text{m}$)를 준비하였다. 이때, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 과소성되지 않은 것으로, 제1 양극 활물질의 결정 사이즈(Crystallite size)가 145nm이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 130nm, 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 $0.5\mu\text{m}$ 인 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[129]

[130] **비교예 2**

[131] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 의 입자($D_{50}=14\mu\text{m}$)인 모노모달(monomodal)로 사용하여 양극 활물질을 제조하였다.

[132]

[133] **[실험예 1: 압연 밀도 평가]**

[134] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 양극 활물질의 압연 밀도를 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[135] 압연 밀도는, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 각각의 양극 활물질 5g을 소분하여 원통형의 홀더에 빈틈없이 채운 후, 400kgf부터 400kgf씩 증가시켜 2000kgf까지의 압력을 가하였을 때 2000kgf에서 분체의 밀도를 측정하였다.

[136]

[137] [표1]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
압연밀도(g/cm^3)	3.1	3.2	3.0	2.8

[138]

[139] 상기 표 1을 참조하면, 대립자인 제1 양극 활물질과, 소립자이며 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 제2 양극 활물질을 혼합 사용한 실시예 1 내지 2는 모노모달(monomodal)의 양극 활물질을 사용한 비교예 2에 비하여 압연 밀도가 향상되었다.

[140]

[141] **[실험예 2: 입자 깨짐 평가]**

[142] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 양극 활물질을 실험예 1의 방법과 동일하게 2,000kgf로 압연했을 때의 입자 깨짐 정도를 평가하였다. 입자 깨짐 정도는, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 통해 관찰하였으며, 더 자세히는, PSD(Particle Size Distribution)의 D_{50} 변화량을 통해 입자 깨짐 정도를 계산하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[143]

[144] [표2]

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
입자 깨짐(%)	3.9	4.2	8.3	21.4

[145]

[146] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 대립자 및 소립자의 바이모달(bimodal)을 사용하였지만 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 미만인 소립자를 사용한 비교예 1에 비하여 입자 깨짐 정도가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 모노모달(monomodal)의

양극 활물질을 사용한 비교예 2에 비해서 입자 깨짐 정도가 더욱 현저히 감소하였다.

[147]

[148] **[실험예 3: 고온 수명 특성 평가]**

[149] 양극 활물질로서 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96.5:1.5:2의 비율로 혼합하여 양극 합제(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[150] 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/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[151] 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해, 45°C에서 CCCV 모드로 0.5C, 4.25V가 될 때까지 충전(종료 전류 1/20C)하고, 0.5C의 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하여 100회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율을 측정하여 고온 수명 특성 평가를 진행하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[152]

[153] [표3]

	초기 용량(mAh/g)	용량유지율(%)(@100회 cycles)
실시예1	201	78
실시예2	200	76
비교예1	202	60
비교예2	198	57

[154]

[155] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 대립자 및 소립자의 바이모달(bimodal)을 사용하였지만 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 미만인 소립자를 사용한 비교예 1에 비하여 고온 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 모노모달(monomodal)의 양극 활물질을 사용한 비교예 2에 비해서 고온 수명 특성이 더욱 현저히

향상되었으며, 초기 용량도 증가하였다.

[156]

[157] **[실험예 4: 고온 저장 특성 평가]**

[158] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 각각의 양극 활물질을 사용하여 실험예 3에서와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해, SOC 100%, 60°C에서 2주 저장하여 가스 발생량을 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[159]

[160] [표4]

	가스 발생량(μl)
실시예1	78
실시예2	76
비교예1	110
비교예2	125

[161]

[162] 상기 표 4를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 대립자 및 소립자의 바이모달(bimodal)을 사용하였지만 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 미만인 소립자를 사용한 비교예 1에 비하여 고온 저장시 가스 발생량이 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 2의 경우, 모노모달(monomodal)의 양극 활물질을 사용한 비교예 2에 비해서 고온 저장시 가스 발생량이 더욱 감소하였다.

[163]

청구범위

- [청구항 1] 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하며,
상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고,
상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite size)가 200nm 이상인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2 양극 활물질은 1차 입자가 응집되어 이루어진 2차 입자이며,
상기 제2 양극 활물질의 1차 입자 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 $9\mu\text{m}$ 이하인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 8 내지 $30\mu\text{m}$ 인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 서로 동일 또는 상이한 조성의 리튬 복합 전이금속 산화물인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질.
[화학식 1]
$$\text{Li}_p\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}^a_y\text{M}^b_z\text{M}^c_q\text{O}_2$$

상기 식에서, M^a 은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이고, M^b 는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며, M^c 는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이며, $0.9 \leq p \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq q \leq 0.1$ 이고, $0 < x + y + z \leq 0.4$ 이다.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 9:1 내지 1:9의 중량비로 혼합된 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 마련한 후, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계를 포함하며,
상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 2배 이상이고, 상기 제2 양극 활물질은 결정 사이즈(Crystalite

- size)가 200nm 이상이 되도록 과소성하여 제조된 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 제2 양극 활물질은 1차 입자가 응집되어 이루어진 2차 입자이며,
상기 제2 양극 활물질의 1차 입자 평균 입경(D₅₀)이 1 μ m 이상인
이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 9 μ m 이하인 이차전지용 양극
활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 8 내지 30 μ m인 이차전지용 양극
활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 각각 독립적으로 하기 화학식
1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
[화학식 1]
$$\text{Li}_p\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}^a_y\text{M}^b_z\text{M}^c_q\text{O}_2$$

상기 식에서, M^a은 Mn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나
이상의 원소이고, M^b는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo로 이루어진
군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며, M^c는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb,
Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이며,
0.9 $\leq p \leq 1.5$, 0 $< x \leq 0.4$, 0 $< y \leq 0.4$, 0 $\leq z \leq 0.1$, 0 $\leq q \leq 0.1$ 이고,
0 $< x+y+z \leq 0.4$ 이다.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 9:1 내지 1:9의 중량비로
혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는
이차전지용 양극.
- [청구항 15] 제14항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001473

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, C01G 53/00(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 4/36; H01M 10/052; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/505; C01G 53/00

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: anode, active material, particle diameter, flocculation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0069153 A (LG CHEM, LTD.) 20 June 2017 See claims 2, 17, 19; paragraph [0075].	1,3-7,14,15
Y		2,8-13
Y	KR 10-2016-0049995 A (LG CHEM, LTD.) 10 May 2016 See paragraphs [0138], [0227]-[0231].	2,8-13
A	KR 10-2012-0061432 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 June 2012 See claims 1-8.	1-15
A	KR 10-2015-0081938 A (LG CHEM, LTD.) 15 July 2015 See claims 1-3.	1-15
A	CN 103782423 A (SANYO ELECTRIC CORPORATION) 07 May 2014 See claims 1-3.	1-15



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

10 MAY 2019 (10.05.2019)

Date of mailing of the international search report

10 MAY 2019 (10.05.2019)

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/KR2019/001473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0069153 A	20/06/2017	CN 107925056 A	17/04/2018
		EP 3319151 A1	09/05/2018
		EP 3319151 B1	06/03/2019
		JP 2018-535520 A	29/11/2018
		US 2018-0219212 A1	02/08/2018
		WO 2017-099481 A1	15/06/2017
KR 10-2016-0049995 A	10/05/2016	CN 107112515 A	29/08/2017
		EP 3214672 A1	06/09/2017
		JP 2018-500720 A	11/01/2018
		US 2017-0222221 A1	03/08/2017
		WO 2016-068594 A1	06/05/2016
KR 10-2012-0061432 A	13/06/2012	US 2012-0141874 A1	07/06/2012
		US 8877379 B2	04/11/2014
KR 10-2015-0081938 A	15/07/2015	None	
CN 103782423 A	07/05/2014	CN 103782423 B	24/08/2016
		JP 5991718 B2	14/09/2016
		US 2014-0227599 A1	14/08/2014
		US 9577247 B2	21/02/2017
		WO 2013-0038918 A1	26/03/2015

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, C01G 53/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/505; C01G 53/00 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: 양극, 활물질, 입경, 응집		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0069153 A (주식회사 엘지화학) 2017.06.20 청구항 2, 17, 19; 단락 [0075] 참조.	1, 3-7, 14, 15
Y		2, 8-13
Y	KR 10-2016-0049995 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.10 단락 [0138], [0227]-[0231] 참조.	2, 8-13
A	KR 10-2012-0061432 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.06.13 청구항 1-8 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0081938 A (주식회사 엘지화학) 2015.07.15 청구항 1-3 참조.	1-15
A	CN 103782423 A (SANYO ELECTRIC CORPORATION) 2014.05.07 청구항 1-3 참조.	1-15
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “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 05월 10일 (10.05.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 05월 10일 (10.05.2019)
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 10-2017-0069153 A	2017/06/20	CN 107925056 A EP 3319151 A1 EP 3319151 B1 JP 2018-535520 A US 2018-0219212 A1 WO 2017-099481 A1	2018/04/17 2018/05/09 2019/03/06 2018/11/29 2018/08/02 2017/06/15
KR 10-2016-0049995 A	2016/05/10	CN 107112515 A EP 3214672 A1 JP 2018-500720 A US 2017-0222221 A1 WO 2016-068594 A1	2017/08/29 2017/09/06 2018/01/11 2017/08/03 2016/05/06
KR 10-2012-0061432 A	2012/06/13	US 2012-0141874 A1 US 8877379 B2	2012/06/07 2014/11/04
KR 10-2015-0081938 A	2015/07/15	없음	
CN 103782423 A	2014/05/07	CN 103782423 B JP 5991718 B2 US 2014-0227599 A1 US 9577247 B2 WO 2013-0038918 A1	2016/08/24 2016/09/14 2014/08/14 2017/02/21 2015/03/26