

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 4월 4일 (04.04.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/066545 A1

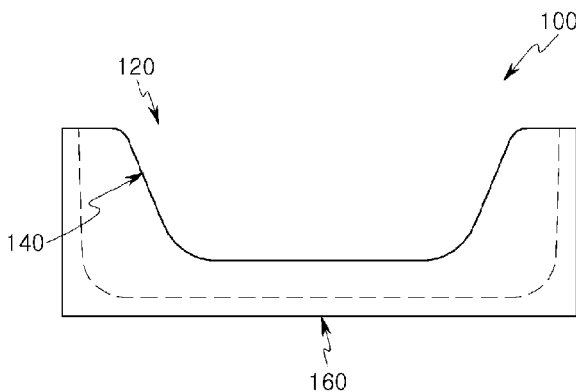
- (51) 국제특허분류: F27D 5/00 (2006.01) C04B 35/185 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011518
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 28일 (28.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0126118 2017년 9월 28일 (28.09.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 박영민 (PARK, Young-Min); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 5동 703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김우택 (KIM, Woo-Tack); 37680 경상북도 포항시 남구 대이로 100, 114동 101호, Gyeongsangbuk-do (KR).

김현우 (KIM, Hyeon-Woo); 37835 경상북도 포항시 남구 효성로 88, 301동 1703호, Gyeongsangbuk-do (KR). 황순철 (HWANG, Soon-Cheol); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 602호, Gyeongsangbuk-do (KR). 양충모 (YANG, Choong-Mo); 05588 서울시 송파구 삼학사로9길 25, 하임빌라 2동 201호, Seoul (KR). 박윤철 (PARK, Yoon-Cheol); 48309 부산시 수영구 수영로 408번길 65, 102동 1101호, Busan (KR). 정기영 (JUNG, Keeyoung); 37667 경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 108동 206호, Gyeongsangbuk-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, 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,

(54) Title: SAGGER FOR FIRING SECONDARY BATTERY ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SECONDARY BATTERY ACTIVE MATERIAL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 이차전지 활물질 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a sagger for firing an object to be fired including an active material for a secondary battery. The sagger comprises a notch portion that is recessed from an upper portion of a side wall thereof to open a portion of the side wall, wherein the ratio of the area of the notch portion to the area of the side wall is 30% to 70%, and an edge where a side wall of the sagger contacts a lower surface of the sagger is configured by a round portion. According to the present invention, carbon dioxide that is a reaction by-product produced during a positive electrode active material firing process can be smoothly discharged from the sagger, and such a smooth discharge of carbon dioxide can lower a residual lithium concentration of a positive electrode active material and thus can improve dispersibility of a positive electrode active material slurry and also improve capacity of a battery.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 활물질을 포함하는 피소성물을 소성하기 위한 내화갑에 있어서, 상기 내화갑은 측벽의 상부로부터 함몰되어 측벽의 일부가 개방된 노치부를 포함하고, 상기 측벽의 면적에 대한 노치부의 면적 비율이 30 내지 70%이며, 상기 내화갑의 측벽과 하면이 접하는 모서리가 라운드부로 이루어진 것인 내화갑에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 양극 활물질 소성공정에서의 반응 부산물인 이산화탄소가 내화갑으로부터 원활하게 배출될 수 있으며, 이와 같은 이산화탄소의 원활한 배출로 인해 양극 활물질의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있어 양극 활물질 슬러리의 분산성을 개선할 수 있고, 나아가 전지의 용량 또한 개선할 수 있다.



WO 2019/066545 A1

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 역
내 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
럽 (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))

명세서

발명의 명칭: 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 이차전지 활물질 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 이차전지 활물질 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 휴대전화, 노트북 등의 소형 전자기기, 혹은 차량용 전지 시장의 급속한 확대와 함께 비수계 전해질 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 수요가 급격하게 성장하고 있다.
- [3] 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 출력 특성이 우수하며 경량화가 가능하므로, 이동통신기기, 하이브리드 전기자동차, 가전제품용 에너지 저장장치 등으로 널리 이용되고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 전극 소재인 양극 활물질 등의 공업적 생산에 있어서, 고품질의 것을 일정한 품질로 대량 생산하는 것이 요구되고 있는 실정이다.
- [4] 리튬 이차전지의 핵심소재는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구분되는데, 현재 상용화된 리튬 이차전지의 양극 소재로는 LiCoO_2 또는 NCM(Nickel Cobalt Manganese) 계열의 양극 활물질 등을 들 수 있다. 이러한 양극 활물질은 화합물 및 천이금속 화합물을 포함하는 원료물질을 소성 용기인 내화갑(Sagger)에 넣고 원료물질의 종류에 따라 400~1100°C 범위의 온도로 소성함으로써 제조할 수 있다.
- [5] 상기 소성 공정에 사용되는 이차전지 활물질 소성용 내화갑에 관한 관련문헌으로는 예를 들어, 특허문헌 1 내지 3 등을 들 수 있다. 특허문헌 1에는 소성로에 투입되는 원료의 조성, 소성시의 온도범위, 소성시간 등을 한정하여 리튬 이차전지용 양극 재료를 제조하는 방법에 대하여 개시되어 있으며, 특허문헌 2는 리튬 니켈 복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 소성 시간 및 소성 원료의 충전량과의 관계에 대하여 개시하고 있다. 또한 특허문헌 3은 알루미늄을 주원료로 하는 내화갑의 표면에 지르코니아를 코팅하여 피소성물의 특성의 변화를 저감하기 위한 기술이 개시되어 있다.
- [6] 한편, 상기 소성 공정에서는 반응 부산물로 이산화탄소 등이 발생하며, 특히, 내화갑 내에 잔류하는 이산화탄소는 양극 활물질 표면의 리튬 산화물과 반응하여 탄산 리튬을 형성함으로써, 전지의 용량을 감소시키는 등의 문제점을 야기한다. 그러나, 특허문헌 1 내지 3은 소성 공정의 조건에 관련된 것으로, 소성 공정에서 반응 부산물로 발생하는 이산화탄소에 의한 전지 성능의 열화는 해결할 수 없는 문제점이 있다.
- [7] [선행기술문헌]

- [8] (특허문헌 1) 일본 등록특허 제 4592931호
- [9] (특허문헌 2) 일본 등록특허 제 5534657호
- [10] (특허문헌 3) 한국 공개특허 제 10-1999-0049188호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 소성 공정에서 내화갑 내 분위기 가스의 유통을 원활하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 부산물로 발생하는 이산화탄소의 배출을 용이하게 할 수 있는 구조를 갖는 이차전지 활물질 소성용 내화갑을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [12] 또한, 상기 내화갑을 이용하여 이차전지용 활물질을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 일 측면에 따르면 이차전지용 활물질을 포함하는 피소성물을 소성하기 위한 내화갑에 있어서, 상기 내화갑은 측벽의 상부로부터 함몰되어 측벽의 일부가 개방된 노치부를 포함하고, 상기 측벽의 면적에 대한 노치부의 면적 비율이 30 내지 70%이며, 상기 내화갑의 측벽과 하면이 접하는 모서리가 라운드부로 이루어진 것인 내화갑이 제공된다.
- [14] 상기 라운드부의 곡률 반경이 25mm 이상인 것일 수 있다.
- [15] 상기 노치부는 내화갑의 상면으로부터 60 내지 90%의 깊이를 갖는 것일 수 있다.
- [16] 상기 내화갑은 적어도 1쌍의 대향하는 측벽을 포함하고, 상기 적어도 1쌍의 대향하는 측벽 상에 상기 노치부가 형성되는 것일 수 있다.
- [17] 상기 내화갑의 하면에는 관통홀이 형성되어 있을 수 있다.
- [18] 상기 내화갑은 피소성물의 유출입을 위해 개방된 상면을 덮기 위한 덮개를 추가로 구비하는 것일 수 있다.
- [19] 상기 덮개에는 관통홀이 형성되어 있는 것일 수 있다.
- [20] 상기 내화갑이 플라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 코디어라이트($(Mg, Fe^{+3})_2Al_4Si_5O_{18}$), 스피넬($MgAl_2O_4$) 및 지르콘($ZrSiO_4$)으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어진 것일 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 내화갑에 원료물질을 적재하고 소성로에 투입하여 소성하는 단계; 및 상기 소성 후 내화갑 내의 원료물질을 회수하고 냉각 및 분쇄하여 이차전지용 활물질을 제조하는 단계를 포함하는 이차전지용 활물질의 제조방법이 제공된다.
- [22] 상기 원료물질은 분말을 성형하여 내화갑에 적재되는 원료물질의 사이즈가 증대된 것일 수 있다.
- [23] 상기 소성이 산소 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [24] 상기 소성로 내에 2개 이상의 내화갑이 배치될 수 있다.

- [25] 상기 소성로 내에 2개 이상의 내화갑을 2층 이상으로 쌓아 소성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 의하면, 양극 활물질 소성공정에서의 반응 부산물인 이산화탄소가 내화갑으로부터 원활하게 배출될 수 있으며, 이와 같은 이산화 탄소의 원활한 배출로 인해 양극 활물질의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있어 양극 활물질 슬러리의 분산성을 개선할 수 있고, 나아가 전지의 용량 또한 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 내화갑을 개략적으로 도시한 것이다.
[28] 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 내화갑의 내부를 개략적으로 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [30] 본 발명은 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 제조된 이차전지 활물질 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 외부에서 분위기 가스가 내화갑 내부로 원활하게 유통할 수 있으며, 또한 및 소성 과정에서 생성된 부산물인 이산화탄소 등이 내화갑 내부에서 용이하게 배출될 수 있는 구조를 갖는 내화갑을 제공하고자 하는 것이다.
- [31] 일반적으로 이차전지 양극 활물질은 원료물질을 고온의 소성로에서 소성함으로써 제조되는데, 이때, 원료물질은 내화갑에 적재되어 소성로에 투입된다. 이때, 소성에 의한 균일한 품질의 양극 활물질을 얻기 위해서는 내화갑으로의 분위기 가스의 유입이 원활하게 이루어질 수 있어야 하며, 또한, 내화갑 내부에 이산화탄소가 잔류하지 않고 배출될 수 있을 것이 요구된다.
- [32] 이를 위해 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지용 활물질을 포함하는 피소성물을 소성하기 위한 내화갑에 있어서, 상기 내화갑은 측벽의 상부로부터 함몰되어 측벽의 일부가 개방된 노치부를 포함하고, 상기 측벽의 면적에 대한 노치부의 면적 비율이 30 내지 70%이며, 상기 내화갑의 측벽과 하면이 접하는 모서리가 라운드부로 이루어진 것인 내화갑이 제공된다.
- [33] 종래에 일반적으로 사용되는 내화갑은 상면이 개방되어 있으며, 측벽에 형성된 노치부의 면적은 약 0 내지 10% 정도이다. 이와 같은 내화갑을 사용하여 소성하는 경우에는 분위기 가스가 대부분 내화갑의 상면을 통해 유입되나, 이러한 경우, 분위기 가스는 내화갑에 적재된 원료물질 중 상층부에 위치하는 원료물질과 주로 접촉하게 되고, 내화갑의 바닥면과 같이 깊은 부위에 위치하는 원료물질과는 접촉확율이 상대적으로 적어 균일한 소성품질을 얻기가 어렵다.
- [34] 그러나, 본 발명에서와 같이, 측벽에 형성된 노치부의 면적을 증가시킴으로써,

상기 노치부를 통해 내화갑 내로 분위기 가스가 공급될 수 있고, 이로 인해 내화갑 내에 적재된 양극활물질의 원료물질에 균일하게 분위기 가스가 공급될 수 있어, 보다 균일한 소성 품질을 달성할 수 있다. 보다 상세하게는 상기 내화갑의 측벽에 형성된 노치부에 의해 소성로의 분위기 가스, 특히, 산소가 내화갑 내부로 유입되어 내화갑 상부로 상승하는 중에 내화갑 내에 적재된 원료물질과 균일하게 접촉함으로써 균질한 소성물을 제조할 수 있다.

- [35] 나아가, 내화갑의 측면으로 흐르는 분위기 가스의 흐름 중에서도 내화갑 내부로 분위기 가스를 도입할 수 있음은 물론, 소성 중에 생성된 이산화탄소, 수증기 등의 부산물이 내화갑으로부터 원활하게 배출될 수 있게 한다.
- [36] 내화갑 내에 이산화탄소가 잔류하는 경우에는 소성 후 강온 과정에서 양극 활물질 표면의 리튬 산화물과 탄산 리튬을 형성하여 양극 활물질의 코팅 공정에서 슬러리의 분산성이 떨어지거나 전지의 용량을 감소시키는 문제를 야기할 수 있다. 그러나, 본 발명에서와 같이 측벽의 노치부 면적이 30% 이상인 경우에는 상기 노치부를 통한 분위기 가스의 유입으로 인한 가스 유동이 일어나 이산화탄소나 수증기가 내화벽 내부 바닥에 농축되는 것을 억제할 수 있다.
- [37] 상기 내화갑의 측면에 형성되는 노치부의 면적비율은 상기 측벽의 면적에 대해 30 내지 70%인 것이 바람직하다. 내화갑 내에 적재되는 피소성물질의 입도 크기에 따라 조정할 수 있는 것이나, 반응가스인 산소 또는 공기의 원활한 공급 및 반응생성물인 이산화탄소, 수증기의 원활한 배출의 측면에서 30% 이상인 것이 바람직하며, 또한 소성 중 소성물의 손실 방지 또는 내화갑을 2단 이상으로 적재하는 경우 아랫단에 위치하는 내화갑의 지지 측면에서 70% 이하인 것이 바람직하다.
- [38] 이러한 노치부 면적의 증가는 내화갑 측벽에서 상기 노치부가 형성되는 높이를 조정함으로써 달성될 수 있다. 보다 상세하게는 상기 노치부는 내화갑의 상면으로부터 60 내지 90%의 깊이를 갖는 것일 수 있다. 내화갑의 상면으로부터의 깊이가 90% 미만인 경우, 내화갑의 분말 적재량이 감소하여 생산성이 감소하는 문제가 발생할 수 있으므로, 상기 노치부는 내화갑의 상면으로부터 60 내지 90%의 깊이를 갖는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 내화갑의 하면으로부터 전체 높이 중 10 내지 40%에 해당하는 위치로부터 노치부가 형성될 수 있다.
- [39] 한편, 내화갑의 형태는 특별하게 한정하는 것은 아니나 적어도 1쌍의 대향하는 측벽을 포함하는 형태로 되어 있으며, 상기 적어도 1쌍의 대향하는 측벽 상에 상기 노치부가 형성되어 있을 수 있다. 이와 같이 서로 마주 보는 측벽 부분에 노치부를 형성하면, 소성 중에 내화갑 내의 소성분위기를 균일하게 함으로써 보다 균질한 소성물을 제조할 수 있다. 또한, 노치부의 형상은 직사각형, 사다리꼴 등 다양한 형상으로 이루어질 수 있다.
- [40] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 내화갑은 상기 내화갑의 측벽과 하면이 접하는 모서리가 라운드부, 즉 곡선의 형태로 이루어진 것일 수 있으며, 상기

라운드부의 곡률반경은 25mm 이상인 것이 바람직하다. 이와 같이 곡률 반경이 25mm 이상일 경우, 소성 반응중에 발생한 이산화탄소 또는 수증기가 내부 모서리에 농축되는 것을 억제할 수 있다. 곡률 반경이 증가할수록 데드존(dead zone)의 부피가 감소하므로, 이산화탄소 또는 수증기의 농축이 억제되는 효과가 있다.

- [41] 이러한 내화갑은 특별히 한정하지 않으나, 플라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), 코디어라이트($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), 스피넬(MgAl_2O_4), 지르콘(ZrSiO_4) 등이나, 이들의 2 이상의 조합과 같이, 내화갑 소재로서 통상적으로 사용되는 재질로 될 수 있다.
- [42] 한편, 이러한 내화갑은 필요에 따라 상면이 개방된 형태로 소성로에 배치할 수 있음은 물론, 내화갑 상면을 덮개로 덮어 소성로에서 소성 공정을 수행할 수도 있다. 이때, 상기 덮개 또한 가스의 유동을 위한 관통홀이 형성될 수 있다. 이와 같이 덮개를 덮음으로써 내화갑 내로의 이물질의 유입을 억제할 수 있으면서 내화갑의 하면에 형성된 관통홀 및 덮개상에 형성된 관통홀을 가짐으로써 가스의 유동을 도모할 수 있다.
- [43] 활물질을 제조하는 방법은 본 발명에서 제공하는 내화갑을 사용하는 것을 제외하고는 통상적으로 활물질을 제조하는 방법을 적용할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 본 발명에 따른 내화갑에 원료물질을 적재하고 소성로에 투입하여 소성하는 단계; 및 상기 소성 후 내화갑 내의 원료물질을 회수하고 냉각 및 분쇄하여 이차전지용 활물질을 제조하는 단계를 통하여 이차전지용 활물질을 제조할 수 있으며, 이 때 상기 소성은 산소 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [44] 이때, 상기 원료물질은 분말 상태로 내화갑에 적재하여 사용할 수 있음은 물론, 상기 분말상의 원료물질의 사이즈를 증대시켜 내화갑에 적재할 수 있다.
- [45]
- [46] 나아가, 상기 소성로에 배치되는 내화갑은 하나일 수 있음은 물론, 2개 이상일 수 있다. 이때, 상기 내화갑은 복수의 내화갑을 단층으로 배치될 수 있으며, 2개 이상의 내화갑을 적층하여 2층 이상으로 배치하여 소성할 수도 있다. 본 발명의 내화갑은 하부에 관통홀이 형성되어 있으므로, 2층 이상의 내화갑을 적층하더라도 하층 내화갑의 바닥에 형성된 관통홀 및 측벽 상의 노치부 유입된 분위기 가스가 상층 내화갑의 바닥에 형성된 관통홀 및 상층 측벽의 노치부를 통해서 유입될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 실시예
- [48] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명의 일 실시예를 나타내는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것이 아니다.

- [49] 실시예 1
- [50] 측벽의 전체 높이가 120mm인 내화갑의 측벽에 높이가 35mm인 노치부를 형성하였다. 측벽의 전체 면적은 396cm²였고 상기 노치부의 면적은 212cm²에 해당한다. 또한, 내화갑의 측벽과 하면의 라운드부의 곡률반경은 25mm가 되도록 하였다.
- [51] 상기 내화갑에 양극활물질 제조를 위한 원료분말(Li₂CO₃ + Ni_{0.6}Co_{0.2}Co_{0.2}(OH)₂)을 직경 50mm의 구형으로 성형 한 후 성형체 5kg을 충전하여 소성로에 배치하였다. 상기 소성로에 산소 함유 가스로서 공기를 주입하면서 소성하였다.
- [52] 소성 후에 내화갑을 소성로에서 꺼낸 후 냉각하여 양극활물질을 얻었다.
- [53] 이에 의해 얻어진 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [54] 비교예 1
- [55] 내화갑의 측벽에 높이가 10mm인 노치부를 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소성, 냉각하여 양극활물질을 제조하였다.
- [56] 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [57] 비교예 2
- [58] 내화갑의 측벽과 하면의 라운드부의 곡률반경이 15mm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소성, 냉각하여 양극활물질을 제조하였다.
- [59] 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [60] [표1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
잔류 LiOH (ppm)	1130	1350	1250
잔류 Li ₂ CO ₃ (ppm)	3276	8700	4720
초기방전용량 (mAh/g, @0.1C)	176	175	175
초기 충방전 효율(%)	91	90	90
Cycle life(50 th /1 st @ 1C)	98	97	97

- [61] 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 경우에는 비교예 1에 비하여 탄산리튬의 잔류량이 60% 이상 감소하였으며 비교예 2에 비하여 탄산리튬의 잔류량이 30% 이상 감소하였음을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1이 비교예 1 및 2에 비하여 초기방전용량, 초기 충방전 효율 및 사이클 수명도 향상되어 코인셀 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [62] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적

사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

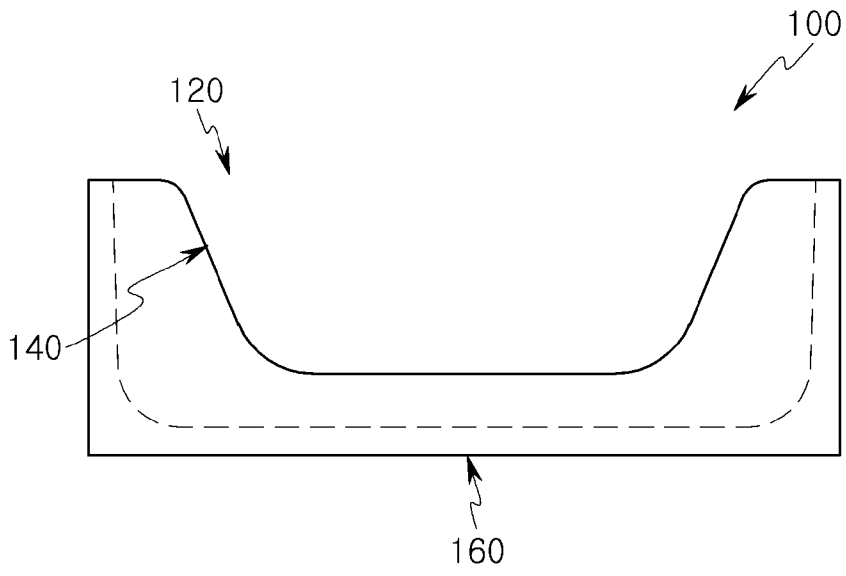
- [63] [부호의 설명]
- [64] 100: 내화갑
- [65] 120: 상면
- [66] 140: 노치부
- [67] 160: 하면
- [68] 180: 라운드부

청구범위

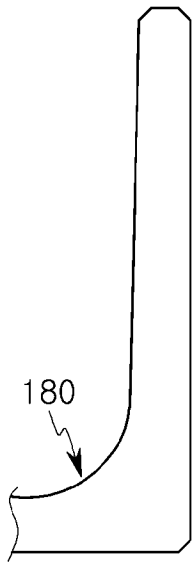
- [청구항 1] 이차전지용 활물질을 포함하는 피소성물을 소성하기 위한 내화갑에 있어서,
상기 내화갑은 측벽의 상부로부터 함몰되어 측벽의 일부가 개방된 노치부를 포함하고,
상기 측벽의 면적에 대한 노치부의 면적 비율이 30 내지 70%이며,
상기 내화갑의 측벽과 하면이 접하는 모서리가 라운드부로 이루어진 것인 내화갑.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 라운드부의 곡률 반경이 25mm 이상인 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 노치부가 내화갑의 상면으로부터 60 내지 90%의 깊이를 갖는 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 내화갑은 적어도 1쌍의 대향하는 측벽을 포함하고, 상기 적어도 1쌍의 대향하는 측벽 상에 상기 노치부가 형성되는 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 내화갑의 하면에는 관통홀이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 내화갑은 피소성물의 유출입을 위해 개방된 상면을 덮기 위한 덮개를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 덮개에는 관통홀이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 내화갑이 플라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), 코디어라이트($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), 스피넬(MgAl_2O_4) 및 지르콘(ZrSiO_4)으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 내화갑.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 내화갑에 원료물질을 적재하고 소성로에 투입하여 소성하는 단계; 및
상기 소성 후 내화갑 내의 원료물질을 회수하고 냉각 및 분쇄하여 이차전지용 활물질을 제조하는 단계를 포함하는 이차전지용 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 원료물질은 분말을 성형하여 내화갑에 적재되는 원료물질의 사이즈가 증대된 것을 특징으로 하는 이차전지용 활물질의 제조방법.

- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 소성이 산소 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것을
특징으로 하는 이차전지용 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 소성로 내에 2 이상의 내화갑이 배치되는 것을 특징으로 하는
이차전지용 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,
상기 소성로 내에 2개 이상의 내화갑을 2층 이상으로 쌓아 소성되는 것을
특징으로 하는 이차전지용 활물질의 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F27D 5/00(2006.01)i, C04B 35/66(2006.01)i, C04B 35/185(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)

F27D 5/00; B65D 1/22; C01G 53/00; C04B 35/10; C04B 35/106; C04B 35/64; F27B 21/00; F27B 9/26; F27D 3/12; H01M 4/58; C04B 35/66; C04B 35/185

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, sintering, container, container, active material, loading

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 20-0468934 Y1 (LEE, Chul Hwe) 10 September 2013 See paragraphs [0001], [0013], [0024], [0033]-[0035] and figures 1-4.	1-4,8
Y		5-7,9-13
Y	JP 2009-227501 A (NGK INSULATORS LTD.) 08 October 2009 See paragraphs [0002], [0017]-[0019] and figures 1-3.	5-7,10
Y	JP 2015-218098 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 December 2015 See paragraphs [0011], [0049], [0056] and figure 6.	9-13
A	KR 10-2013-0051290 A (WOOJIN INC.) 20 May 2013 See paragraph [0041] and claim 2.	1-13
A	JP 2005-257171 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 22 September 2005 See claims 1-3 and figure 1.	1-13

 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 JANUARY 2019 (10.01.2019)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2019 (10.01.2019)

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/KR2018/011518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 20-0468934 Y1	10/09/2013	NONE	
JP 2009-227501 A	08/10/2009	NONE	
JP 2015-218098 A	07/12/2015	JP 6349957 B2	04/07/2018
KR 10-2013-0051290 A	20/05/2013	NONE	
JP 2005-257171 A	22/09/2005	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
F27D 5/00(2006.01)i, C04B 35/66(2006.01)i, C04B 35/185(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
F27D 5/00; B65D 1/22; C01G 53/00; C04B 35/10; C04B 35/106; C04B 35/64; F27B 21/00; F27B 9/26; F27D 3/12; H01M 4/58; C04B 35/66; C04B 35/185

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, 소성, 용기, 갑, 활물질, 적재

C. 관련 문헌

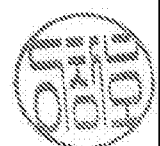
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 20-0468934 Y1 (이철휘) 2013.09.10 단락 [0001], [0013], [0024], [0033]-[0035] 및 도면 1-4 참조.	1-4, 8
Y		5-7, 9-13
Y	JP 2009-227501 A (NGK INSULATORS LTD.) 2009.10.08 단락 [0002], [0017]-[0019] 및 도면 1-3 참조.	5-7, 10
Y	JP 2015-218098 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2015.12.07 단락 [0011], [0049], [0056] 및 도면 6 참조.	9-13
A	KR 10-2013-0051290 A (주식회사 우진) 2013.05.20 단락 [0041] 및 청구항 2 참조.	1-13
A	JP 2005-257171 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2005.09.22 청구항 1-3 및 도면 1 참조.	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
 “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 01월 10일 (10.01.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 10일 (10.01.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이창호 전화번호 +82-42-481-8288
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 20-0468934 Y1	2013/09/10	없음	
JP 2009-227501 A	2009/10/08	없음	
JP 2015-218098 A	2015/12/07	JP 6349957 B2	2018/07/04
KR 10-2013-0051290 A	2013/05/20	없음	
JP 2005-257171 A	2005/09/22	없음	