

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 5월 27일 (27.05.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/101281 A1

- (51) 국제특허분류:  
*C01G 53/00* (2006.01)      *H01M 4/58* (2010.01)  
*C01B 25/45* (2006.01)      *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)      *H01M 4/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/016402
- (22) 국제출원일: 2020년 11월 19일 (19.11.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2019-0151077 2019년 11월 22일 (22.11.2019)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정원식 (JUNG, Won Sig); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박현아 (PARK, Hyun Ah); 34122 대전시 유성구 문지로 188

LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤여준 (YOON, Yeo June); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이강현 (LEE, Kang Hyeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

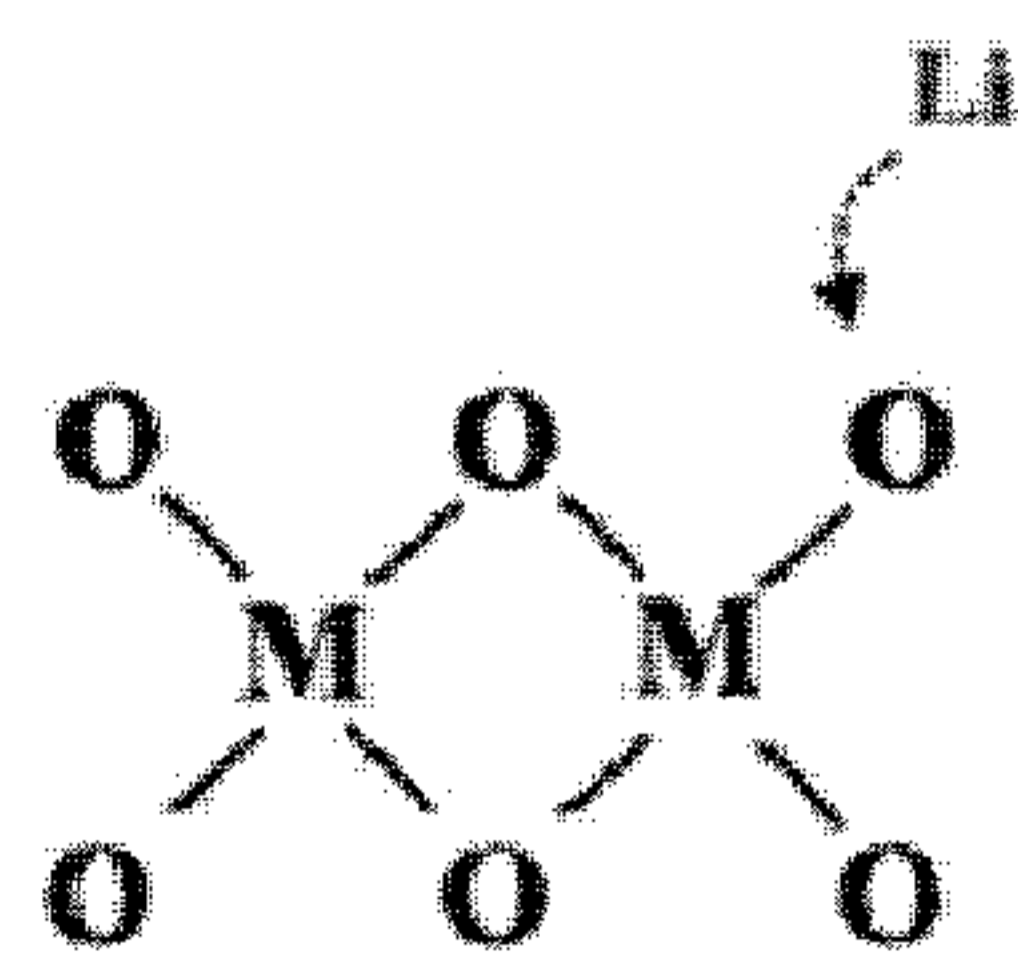
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(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,

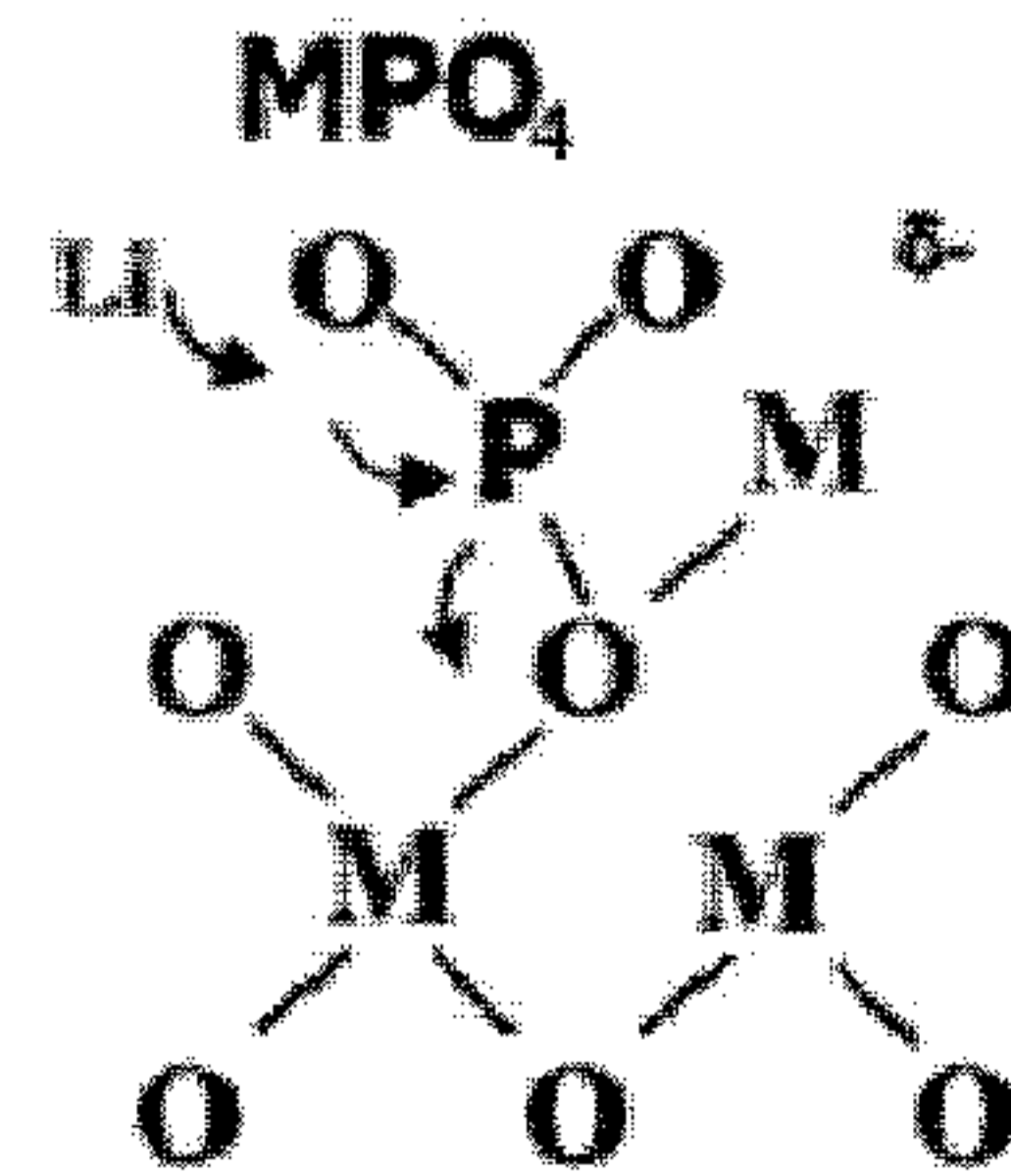
(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND CATHODE ACTIVE MATERIAL PREPARED BY SAME METHOD

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 양극 활물질

코팅 전 중성 표면 AA



BB 코팅 후 개질된 표면



AA ... Pre-coating neutral surface  
BB ... Post-coating modified surface

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a cathode active material, the method comprising the steps of: washing a lithium transition metal oxide with a washing solution; and subjecting the washed lithium transition metal oxide and a metal phosphate compound having a melting point of 500 °C or lower to solid-state mixing and heat treatment to form a coating layer on the surface of the lithium transition metal oxide.

(57) 요약서: 본 발명은, 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세하는 단계, 및 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물과 녹는 점이 500 °C 이하인 금속 인산염 화합물을 고상 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/101281 A1

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 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: 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 양극 활물질

#### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2019년 11월 22일에 출원된 한국특허출원 제10-2019-0151077호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] [기술분야]
- [5] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

- [7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한  $\text{LiCoO}_2$ 의 리튬 코발트 산화물이 주로 사용되었다. 그러나,  $\text{LiCoO}_2$ 는 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 또 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [9] 상기  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 복합금속 산화물( $\text{LiMnO}_2$  또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬 인산철 화합물( $\text{LiFePO}_4$  등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물( $\text{LiNiO}_2$  등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, 상기  $\text{LiNiO}_2$ 는  $\text{LiCoO}_2$ 와 비교하여 열안정성이 열위하고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 파열 및 발화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 따라  $\text{LiNiO}_2$ 의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈의 일부를 코발트로 치환한  $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{O}_2$  ( $\alpha=0.1\sim0.3$ ) 또는, 니켈의 일부를 Mn, Co 또는 Al로 치환한 리튬니켈코발트금속 산화물이 개발되었다.
- [10] 상기 리튬니켈코발트금속 산화물의 표면은 전기적으로 중성인 표면 특성을

가진다. 이에 반해, 이차전지에 사용되는 전해액은 전기적으로 극성을 나타내는 유기 용매를 사용하고 있다. 이로 인해 양극 활물질과 전해액 사이에 형성되는 계면에서는 Li 에너지가 통과하는데 필요한 위치 에너지가 커져 이온 전도 저항으로 작용하고, 충방전 용량이 저하되는 문제가 있다.

[11] 따라서, 상술한 양극 활물질과 전해액 사이에 형성되는 계면의 위치 에너지를 낮출 수 있는 양극 활물질에 대한 개발이 요구되고 있다.

[12]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[13] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 양극 활물질과 전해액 사이에 특정 코팅층을 형성함으로써 양극활물질-전해액 계면 사이의 위치 에너지를 낮출 수 있는 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 제2 기술적 과제는 코팅층 형성에 의해 양극활물질-전해액 계면 사이의 위치 에너지가 낮아진 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 제3 기술적 과제는 상술한 방법에 의해 제조된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

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

[17]

### 과제 해결 수단

[18] 일 구현예에 따르면, 본 발명은, 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세하는 단계; 및 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물과 브뢴스테드(Brønsted) 고체산을 고상 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법을 제공한다. 이때, 상기 브뢴스테드 고체산은 녹는 점이 500°C 이하인 금속 인산염 화합물이며, 상기 코팅층은 그 두께가 80nm 이하가 되도록 형성된다.

[19]

[20] 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 위치하며, 녹는 점이 500°C 이하인 금속 인산염 화합물과 상기 리튬 전이금속 산화물의 리튬이 반응하여 형성되는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층의 두께가 80nm 이하인 양극 활물질을 제공한다.

[21]

[22] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[23]

[24] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를

제공한다.

[25]

### 발명의 효과

[26] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물과 브뤼스테드 고체산을 반응시켜 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성함으로써, 양극 활물질의 표면이 극성을 띠게 하여 양극 활물질과 전해액 계면에서 Li 이온이 통과하는데 필요한 위치 에너지를 감소시켰다. 이에 따라, 본 발명의 양극 활물질을 이차전지에 적용할 경우, 종래에 비해 우수한 용량 특성 및 저항 특성을 얻을 수 있다.

[27] 또한, 본 발명은 코팅 물질인 브뤼스테드 고체산으로 리튬과의 반응성이 우수한 인산염 화합물을 사용함으로써 코팅층 형성이 원활하게 이루어질 수 있도록 하였다.

[28] 또한, 본 발명은 브뤼스테드 고체산으로 녹는점이 500°C 이하로 낮은 물질을 사용함으로써, 비교적 낮은 열처리 온도에서 고상 혼합을 통해 코팅층을 형성할 수 있도록 함으로써, 코팅층 형성 과정에서 용매나 열에 의해 리튬 전이금속 산화물이 손상되거나 변형되는 것을 억제할 수 있도록 하였다. 이에 따라, 본 발명의 방법을 통해 제조된 양극 활물질은, 습식 코팅법을 이용하여 코팅층을 형성하였던 종래의 양극 활물질과 비교하여 더 우수한 용량 특성, 수명 특성 및 저항 특성을 갖는다.

[29] 또한, 본 발명의 양극 활물질 제조 방법은, 수세를 통해 리튬 전이금속 산화물 표면의 잔류 리튬 및 수산화기의 함량을 적절하게 조절함으로써 브뤼스테드 고체산과의 반응성을 증가시켜 건식 코팅 방법으로도 균일한 코팅층을 형성할 수 있도록 하였으며, 코팅층의 두께를 적절하게 조절할 수 있도록 하였다.

[30]

### 도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질의 코팅층 형성 전 후 표면의 극성을 설명하기 위한 도면이다.

[32] 도 2는 실시예 1~4에서 제조한 양극 활물질의 TOF-SIMS 데이터이다.

[33] 도 3은 비교예 2에서 제조한 양극 활물질의 TOF-SIMS 데이터이다.

[34]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[36] 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.

[37]

[38] 양극 활물질의 제조 방법

[39] 본 발명자들은 전기화학적 물성이 개선된 양극 활물질을 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 리튬 전이금속 산화물을 특정한 브뢴스테드 고체산과 반응시켜 코팅층을 형성함으로써 리튬 전이금속 산화물과 전해액 사이의 계면에서 위치 에너지를 낮출 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[40]

[41] 구체적으로, 본 발명의 양극 활물질의 제조 방법은, (1) 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세하는 단계 및 (2) 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물과 브뢴스테드(Brønsted) 고체산을 고상 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 브뢴스테드 고체산으로 녹는 점이 500°C 이하인 금속(M) 인산염 화합물을 사용하고, 상기 코팅층의 두께가 80nm 이하가 되도록 형성하는 것을 특징으로 한다.

[42]

[43] 이하, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[44]

[45] 먼저, 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세한다(제1단계).

[46] 상기 수세 단계는 리튬 전이금속 산화물 표면의 잔류 리튬을 감소시키고, 후술할 코팅 단계에서 브뢴스테드 고체산과의 반응성을 향상시키기 위한 것이다.

[47] 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은, 통상 전이금속 수산화물 형태의 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합한 후 소성하는 방법으로 제조되는데, 상기 전구체와 리튬 원료 물질 혼합 시에 리튬 원료 물질을 화학양론적으로 요구되는 양에 비해 과량으로 투입하는 것이 일반적이며, 이로 인해, 소성 후에 리튬 전이금속 산화물의 표면에 잔류 리튬이 존재하게 된다.

[48] 리튬 전이금속 산화물 표면에 잔류 리튬이 과량으로 존재할 경우, 전지 적용 후에 전해액과 반응하여 스웰링(swelling) 및 가스 발생 등의 부작용을 야기하고, 이로 인해 전지의 팽창 및 발화를 야기할 수 있다. 또한, 상기 잔류 리튬은 후술할 코팅층 형성 과정에서 코팅층 형성 원료로 작용하기 때문에, 리튬 전이금속 산화물 표면에 잔류 리튬이 과량으로 존재할 경우 코팅층이 두껍게 형성되고, 이로 인해 저항이 증가하는 문제점이 있다.

[49] 따라서, 본 발명에서는 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세하여 리튬 전이금속 산화물 표면의 잔류 리튬 양을 감소시킴으로써, 상기와 같은 부작용 발생을 최소화할 수 있도록 하였다.

[50]

[51] 바람직하게는, 상기 수세는 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬 부산물 함량이 리튬 전이금속 산화물 전체 중량을 기준으로 0.5중량% 이하, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5중량%가 되도록 수행될 수 있다. 이때, 상기 리튬 부산물의 함량은, 예를 들면,

리튬 전이금속 산화물 표면에 존재하는 탄산 리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )과 수산화리튬( $\text{LiOH}$ )의 함량의 합일 수 있다. 리튬 전이금속 산화물 표면에 존재하는 리튬 부산물 함량이 상기 범위를 만족할 때, 스웰링 및 가스 발생 등의 부작용을 억제할 수 있고, 코팅층 두께를 원하는 범위로 형성할 수 있다.

[52]

[53] 한편, 상기 수세 용액으로는, 양극 활물질 수세에 사용되는 일반적인 수세액들, 예를 들면, 물, 알코올 등의 유기 용매 및 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니다.

[54]

[55] 한편, 상기 수세는 상기 리튬 전이금속 산화물과 수세 용액을 1:0.5 초과 1:2 이하의 중량비, 바람직하게는 1:0.6 내지 1:2의 중량비, 더 바람직하게는 1:0.8 내지 1:1.2의 중량비로 혼합한 후 교반하는 방법으로 수행될 수 있다. 리튬 전이금속 산화물과 수세 용액의 혼합비가 상기 범위를 만족할 경우, 리튬 부산물을 효과적으로 제거하는 동시에 수세 과정에서 리튬 전이금속 산화물 표면에 수산화기(-OH)를 생성시켜 후술할 코팅 과정에서 브뢴스테드 고체산과의 반응성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

[56]

[57] 한편, 필수적인 것은 아니나, 상기 수세 시에 약산(weak acid) 용액을 추가로 투입할 수 있다. 약산을 추가로 투입하여 수세를 진행할 경우, 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )의 제거 효율이 증가하는 효과를 얻을 수 있다. 탄산리튬은 이차 전지 구동 초기에  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  등의 가스를 발생시킨다. 따라서, 탄산리튬의 제거 효율이 높을수록 가스 및 스웰링 발생 억제 효과가 더욱 우수하다.

[58]

상기 약산 용액은, 예를 들면, 인산, 아세트산, 옥살산 및 붕산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 용액일 수 있다.

[59]

상기 약산 용액은 리튬 전이금속 산화물과 수세 용액의 혼합물의 pH가 8 ~ 10, 바람직하게는 8.5 ~ 9.5가 되도록 투입될 수 있다. 약산 용액의 투입량이 상기 범위를 만족할 때, 리튬 전이금속 산화물의 손상 없이 탄산리튬을 효과적으로 제거할 수 있다.

[60]

[61] 다음으로, 수세된 리튬 전이금속 산화물과 브뢴스테드(Brønsted) 고체산을 고상 혼합한 후 열처리하여 코팅층을 형성한다(제2단계).

[62]

이때, 상기 브뢴스테드 고체산으로는 녹는점이  $500^\circ\text{C}$  이하인 금속(M) 인산염 화합물을 사용한다. 구체적으로는 상기 브뢴스테드 고체산은  $\text{BiPO}_4$ 일 수 있다.

[63]

금속(M) 인산염 화합물은 리튬과의 반응성이 좋기 때문에, 브뢴스테드 고체산으로 금속 인산염 화합물을 적용할 경우, 리튬 전이금속 산화물에 존재하는 리튬과 상기 브뢴스테드 고체산이 반응하여 코팅층을 용이하게 형성할 수 있다.

[64]

다만, 금속 인산염 화합물이라도,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{CoPO}_4$ 와 같이 녹는 점이 높은

화합물을 사용할 경우, 고상 혼합을 이용한 건식 코팅을 통해서 균일한 코팅층을 형성하기 어렵다. 따라서, 종래에는 상기와 같은 금속 인산염을 포함하는 코팅층을 형성하기 위해 습식 코팅법을 주로 사용하였다. 그러나, 습식 코팅법을 통해 코팅층을 형성할 경우, 코팅 공정이 복잡할 뿐 아니라, 코팅 용액에 의해 리튬 전이금속 산화물의 전이금속이 용출되거나 표면 결함이 발생하는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[65] 한편, 녹는 점이 높은 금속 인산염 화합물을 이용하여 건식 코팅법으로 코팅층을 형성할 경우에는 상기 금속 인산염 화합물을 리튬 전이금속 산화물 표면에 부착하기 위해 높은 온도의 열처리가 필요하게 된다. 그러나, 코팅층 형성 열처리 온도가 너무 높으면 리튬 전이금속 산화물의 결정 구조에 변형이 발생하게 되어 바람직하지 못하다.

[66] 이에 비해 본 발명과 같이 녹는점이 500°C 이하인 금속(M) 인산염 화합물을 사용할 경우, 300°C 내지 500°C 정도의 낮은 온도에서 열처리를 수행해도 균일한 코팅층을 형성할 수 있기 때문에, 코팅층 형성을 위한 열처리에 의해 리튬 전이금속 산화물이 손상 또는 변형되는 것을 방지할 수 있다.

[67]

[68] 한편, 상기 브뤼스테드 고체산은 리튬 전이금속 산화물 총 중량에 대하여 500 내지 3,000 ppm, 바람직하게는 500 내지 2,000 ppm, 가장 바람직하게는 500 내지 1,000 ppm이 되도록 투입하는 것일 수 있다. 브뤼스테드 고체산의 함량이 너무 많으면, 리튬 전이금속 산화물의 리튬 함량이 감소해 양극 활물질 물성이 저하될 수 있으며, 너무 적으면 코팅층이 충분히 형성되지 않아 물성 개선 효과가 미미하다.

[69]

[70] 다음으로, 열처리를 통해 상기 브뤼스테드 고체산과 리튬 전이금속 산화물의 리튬을 반응시켜 코팅층을 형성한다. 본 발명과 같이 녹는점이 500°C 이하인 금속(M) 인산염 화합물과 리튬 전이금속 산화물을 혼합한 후 열처리를 수행하면, 금속(M) 인산염 화합물이 용융되면서 리튬 전이금속 산화물 내부 및/또는 표면에 존재하는 리튬과 반응하면서 Li-M-P-O 복합체를 형성하면서 코팅층이 형성된다. 이때, 상기 M은 금속 인산염 화합물로부터 유래된 금속 원소를 의미한다. 즉, 브뤼스테드 고체산으로 BiPO<sub>4</sub>를 사용할 경우, 상기 M은 Bi이다.

[71]

한편, 본 발명의 방법에 따라 형성된 상기 코팅층은 표면이 극성을 띤다. 도 1에는 코팅층 형성을 통해 개질된 양극 활물질의 표면 상태를 보여주는 도면이 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 코팅층 형성 전의 리튬 전이금속 산화물 표면은 전기적으로 중성 상태이다. 그러나, 상기 리튬 전이금속 산화물과 브뤼스테드 고체산을 혼합한 후 열처리를 수행하면, 브뤼스테드 고체산이 용융되면서 리튬 전이금속 산화물 내부에 존재하는 리튬 및 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 잔류 리튬과 반응하여 이온 결합 또는 공유 결합을



형성하여 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층은 전기적으로 음전하( $\delta^-$ )를 띠게 된다. 극성을 띠는 표면을 갖는 코팅층이 형성되면, 상기 코팅층이 리튬 전이금속 산화물 표면과, 극성인 전해액을 이어주는 계면활성제로서의 역할을 수행하여 리튬 전이금속 산화물과 전해액 간의 계면 위치 에너지를 낮춰 리튬 이동성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[72]

[73] 한편, 상기 열처리는, 300°C 내지 500°C, 바람직하게는 300°C 내지 400°C, 더 바람직하게는 330°C 내지 380°C의 온도로 수행될 수 있다. 열처리 온도가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 전이금속 산화물의 손상 없이 코팅층을 원활하게 형성할 수 있다.

[74]

[75] 한편, 본 발명에 따르면, 상기 코팅층은 그 두께가 80nm 이하, 바람직하게는 5nm 내지 80nm, 가장 바람직하게는 5nm 내지 40nm이다. 상기 코팅층의 두께는, 예를 들면, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기(TOF-SIMS)를 통해 측정할 수 있다. 구체적으로는 본 발명에서 코팅층 두께는 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기를 이용하여 양극 활물질을 스퍼터링하여 측정된 스퍼터링 깊이(sputtering depth)에 따른 Ni 원소의 강도(normalized intensity)의 최소값과 최대값의 중간이 되는 지점의 스퍼터링 깊이일 수 있다.

[76]

상기 코팅층의 두께가 80nm를 초과하는 경우, 리튬 전이금속 산화물 내 리튬 함량이 떨어져 용량 특성이 저하되고, 코팅층 두께 증가로 인해 리튬 이온 이동성이 떨어지고, 저항이 증가하여 물성 개선 효과를 얻을 수 없다. 한편, 상기 코팅층 두께는 수세 여부, 브뤼스테드 고체산의 투입량, 열처리 온도 등에 따라 달라지므로, 이들 조건을 적절하게 조절함으로써 원하는 두께를 갖는 코팅층을 형성할 수 있다.

[77]

### [78] 양극 활물질

[79] 또한, 본 발명은 상술한 제조 방법에 의해 제조된 양극 활물질을 제공한다.

[80]

구체적으로 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 위치하며, 녹는 점이 500°C 이하인 금속 인산염 화합물과 상기 리튬 전이금속 산화물의 리튬이 반응하여 형성되는 코팅층을 포함하고, 이때, 상기 코팅층의 두께가 80nm 이하이다.

[81]

[82] 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 포함할 수 있다.

[83] [화학식 1]

[84]  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$

[85] 상기 화학식 1에서,

[86]  $-0.2 \leq a \leq 0.2$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 \leq w \leq 0.1$ , 바람직하게는  $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ,  $0.5 \leq x < 1$ ,  $0 < y \leq 0.40$ ,  $0 < z \leq 0.40$ ,  $0 \leq w \leq 0.05$ , 가장 바람직하게는  $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ,  $0.7 \leq x < 1$ ,

$0 < y \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.25$ ,  $0 \leq w \leq 0.05$ 이고, M1은 Mn 및 Al 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것이고, M2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상이다.

[87]

[88] 한편, 상기 코팅층은 녹는 점이  $500^{\circ}\text{C}$  이하인 금속(M) 인산염 화합물과 상기 리튬 전이금속 산화물의 리튬이 반응하여 형성되는 것으로, Li-M-P-O의 복합체를 포함한다. 이때, 상기 금속 인산염 화합물은, 예를 들면,  $\text{BiPO}_4$ 일 수 있으며, 이 경우, 상기 코팅층은 리튬-금속 인산염은 Li-Bi-P-O 복합체를 포함할 수 있다.

[89]

[90] 한편, 본 발명의 양극 활물질에서, 상기 코팅층의 두께는 80nm 이하, 바람직하게는 5nm 내지 80nm, 가장 바람직하게는 5nm 내지 40nm이다. 상기 코팅층의 두께는, 예를 들면, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기(TOF-SIMS)를 통해 측정할 수 있다.

[91] 코팅층의 두께가 80nm를 초과하는 경우, 리튬 전이금속 산화물 내 리튬 함량이 떨어져 용량 특성이 저하되고, 코팅층 두께 증가로 인해 리튬 이온 이동성이 떨어지고, 저항이 증가하여 물성 개선 효과를 얻을 수 없다.

[92]

[93] **양극**

[94] 또한, 본 발명은 상술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[95] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.

[96] 상기 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 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[97]

[98] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

[99] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[100] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서,

구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 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 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[101]

[102] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 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 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[103]

[104] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[105]

[106] 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, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[107]

[108] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체

상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[109]

[110] 리튬 이차전지

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

[112] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[113] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[114]

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

[116] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[117]

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

[119] 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;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 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.

[120] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.

[121]

[122] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는,

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

[123] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[124]

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

[126]

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

[128]

[129] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 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 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[130]

[131] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

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

[133] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면,

에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[134]

[135] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[136]

[137] 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, 유황, 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 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[138]

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

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

[141] 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.

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

[143] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에

사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[144]

### 발명의 실시를 위한 형태

[145] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[146]

#### [147] 실시예 1

[148]  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 물과 1:1의 중량비로 혼합하여 5분 동안 수세하였다. 이어서, 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물에 브뤼스테드 고체산으로  $\text{BiPO}_4$  1,000ppm을 혼합하고 350°C에서 5시간 동안 열처리하여 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[149]

#### [150] 실시예 2

[151]  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 전이금속 산화물과 물을 1:1의 중량비로 혼합하고, 여기에 10중량% 농도의  $\text{P}_2\text{O}_5$  수용액을 pH 9가 될 때까지 투입한 다음, 5분 동안 수세하였다. 이어서, 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물에  $\text{BiPO}_4$  1,000 ppm을 혼합하고 350°C에서 5시간 동안 열처리하여 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[152]

#### [153] 실시예 3

[154]  $\text{BiPO}_4$  2,000ppm으로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[155]

#### [156] 실시예 4

[157]  $\text{BiPO}_4$  3,000ppm 으로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[158]

#### [159] 실시예 5

[160] 열처리를 300°C에서 5시간 동안 수행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[161]

#### [162] 실시예 6

[163] 열처리를 400°C에서 5시간 동안 수행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과



동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[164]

[165] **비교예 1**

[166] 코팅층을 형성하지 않은 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[167]

[168] **비교예 2**

[169] BiPO<sub>4</sub> 10,000ppm으로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[170]

[171] **비교예 3**

[172] LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 물과 1:1의 중량비로 혼합하여 5분 동안 수세하였다. 이어서, 상기 수세된 리튬 전이금속 산화물에 브뤼스테드 고체산으로 녹는점이 1800°C인 AlPO<sub>4</sub> 1,000ppm을 혼합하고 700°C에서 5시간 동안 열처리하여 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[173] **비교예 4**

[174] 수세 공정을 수행하지 않고, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>로 표시되는 리튬 전이금속 산화물과 BiPO<sub>4</sub> 1,000 ppm을 혼합하고 350°C에서 5시간 동안 열처리하여 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[175]

[176] **실험예 1**

[177] 실시예 1 및 2에서 사용된 리튬 전이금속 산화물의 수세 전 샘플과 수세 후의 샘플을 채취하여 pH 적정법(titration)을 통해 리튬 부산물 함량을 측정하였다.

[178] 구체적으로는, 각각의 샘플 50g을 증류수 50mL에 투입하여 교반하여 측정용 용액을 제조한 후 상기 측정용 용액에 0.1M의 HCl 용액을 1 mL씩 적정하면서 pH를 측정하여 적정 곡선(titration curve)를 얻은 다음, 이를 이용하여 탄산리튬과 수산화리튬의 함량을 계산하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[179] [표1]

|       | 수세 전                                  |            | 수세 후                                  |            |
|-------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
|       | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt%) | LiOH (wt%) | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt%) | LiOH (wt%) |
| 실시예 1 | 0.398                                 | 0.518      | 0.133                                 | 0.254      |
| 실시예 2 | 0.382                                 | 0.521      | 0.095                                 | 0.238      |

[180] 상기 표 1을 통해 수세를 통해 리튬 부산물의 함량이 감소하였음을 확인할 수 있으며, 실시예 2와 같이 수세 시 약산 용액을 첨가한 경우에 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)의 비율이 더욱 감소하였음을 확인할 수 있다.

[181]

[182] **실험예 2**

[183] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질의 특성을 이하에 기재된 방법으로 측정하였다.

[184]

[185] **(1) 코팅층 두께 측정**

[186] 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기(TOF-SIMS, IONTOF 社)를 이용하여 상기 실시예 1~6 및 비교예 2~4에서 제조한 양극 활물질에서의 코팅층 두께를 측정하였다. 구체적으로는 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기를 이용하여 양극 활물질을 스퍼터링하면서 스퍼터링 깊이(sputtering depth)에 따른 Ni 원소의 강도(normalized intensity)를 측정하였으며, 측정 오차를 고려하여 Ni 원소의 강도(Intensity)의 최소값과 최대값의 중간이 되는 지점의 스퍼터링 깊이를 코팅층의 두께로 판단하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타냈다.

[187] 또한, 참조를 위해, 도 2에 실시예 1~4의 TOF-SIMS 측정 데이터를 도시하였고, 도 2에는 비교예 3의 TOF-SIMS 측정 데이터를 도시하였다.

[188] [표2]

|       | 수세 여부 | 브뤼스태드 고체산 종류, 투입량 (ppm)    | 열처리 온도(°C) | 코팅층 두께(nm) |
|-------|-------|----------------------------|------------|------------|
| 실시예 1 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 1,000  | 350        | 25.5       |
| 실시예 2 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 1,000  | 350        | 28.2       |
| 실시예 3 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 2,000  | 350        | 44.3       |
| 실시예 4 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 3,000  | 350        | 66.5       |
| 실시예 5 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 1,000  | 300        | 9.8        |
| 실시예 6 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 1,000  | 400        | 18.6       |
| 비교예 2 | O     | BiPO <sub>4</sub> , 10,000 | 350        | 132.2      |
| 비교예 3 | O     | AlPO <sub>4</sub> , 1,000  | 700        | 38.6       |
| 비교예 4 | X     | BiPO <sub>4</sub> , 1,000  | 350        | 114.2      |

[189] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명 실시예 1~6에서 제조한 양극 활물질은 코팅층 두께가 80nm 이하인 반면, 비교예 2의 경우 브뤼스태드 고체산을 과량으로 투입하여 코팅층이 132nm 이상으로 두껍게 형성되었음을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 3의 경우, 녹는 점이 높은 AlPO<sub>4</sub>를 사용했기 때문에, 코팅층 형성을 위해 700°C 이상의 고온 열처리가 요구되었다. 또한, 수세 공정을 수행하지 않고 코팅층을 형성한 비교예 4의 경우, 리튬 전이금속 산화물 표면에 과량의 리튬 부산물로 인해 실시예 1과 동일한 양의 BiPO<sub>4</sub>를 사용하였음에도 불구하고 코팅층이 매우 두껍게 형성되었음을 확인할 수 있다.

[190]

[191] 실험예 3

- [192] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였고, 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지 각각에 대하여 고율에서의 용량 특성 및 저항 특성을 평가하였다.
- [193] 구체적으로, 실시예 1~6 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더를 97.5:1.0:1.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [194] 한편, 음극 활물질로서 카본블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더를 97.5:2.5의 중량비로 혼합하여 용매인 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이를 두께가 16.5 $\mu\text{m}$ 인 구리 호일 상에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [195] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:4:3의 비율로 혼합한 유기 용매에 1M의 LiPF<sub>6</sub>를 용해시킨 전해액을 주입하여, 실시예 1~6 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [196] 상기와 같이 제조된 리튬 이차전지 각각에 대하여, 25°C에서 0.2C 정전류로 4.25V까지 충전한 후, 0.2C 정전류로 2.5V까지 방전을 실시하여, 초기 충전 용량 및 초기 방전 용량을 측정하였다.
- [197] 이후, 상기 초기 충방전된 이차 전지 각각에 대하여, 45°C에서 0.33C 정전류로 4.25V까지 충전하고, 0.33C 정전류로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여, 30사이클 충방전을 실시한 후 용량 유지율 및 저항 증가율을 측정하였다. 측정 결과는 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[198] [표3]

|      | 초기 충전용량<br>(mAh/g) | 초기 방전용량<br>(mAh/g) | 용량 유지율<br>(%) | 저항증가율<br>(%) |
|------|--------------------|--------------------|---------------|--------------|
| 실시예1 | 221.7              | 196.5              | 94.6          | 40.8         |
| 실시예2 | 222.7              | 197.1              | 96.0          | 38.7         |
| 실시예3 | 221.6              | 195.1              | 95.5          | 84.6         |
| 실시예4 | 220.1              | 194.2              | 91.2          | 120.2        |
| 실시예5 | 219.1              | 193.5              | 93.1          | 75.2         |
| 실시예6 | 219.5              | 193.4              | 92.7          | 74.9         |
| 비교예1 | 218.4              | 193.8              | 90.2          | 80.6         |
| 비교예2 | 210.1              | 184.5              | 87.4          | 204.3        |
| 비교예3 | 218.6              | 190.8              | 89.8          | 155.4        |
| 비교예4 | 216.5              | 187.2              | 88.5          | 186.4        |

[199] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 표면에 브뤼스테드 고체산을 포함하는 코팅층이 형성되지 않거나(비교예 1) 또는 코팅층의 두께가 80nm를 초과하는 경우(비교예 2 및 4), 실시예 1~6에 비하여 충전 효율 및 저항 증가율이 모두 열위한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 코팅층 두께가 80nm 이하로 형성되더라도 녹는 점이 높은 브뤼스테드 고체산을 이용하여 코팅층을 형성한 경우(비교예 3)에도 실시예 1~6에 비해 충전 효율이 떨어지고, 저항 증가율이 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 리튬 전이금속 산화물을 수세 용액으로 수세하는 단계; 및  
상기 수세된 리튬 전이금속 산화물과 브뢴스테드(Brønsted) 고체산을  
고상 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에  
코팅층을 형성하는 단계를 포함하며,  
상기 브뢴스테드 고체산은 녹는 점이 500°C 이하인 금속 인산염  
화합물이며,  
상기 코팅층은 그 두께가 80nm 이하가 되도록 형성되는 것인 양극  
활물질의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 브뢴스테드(Brønsted) 고체산은  $\text{BiPO}_4$ 인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 수세는 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬  
부산물의 함량이 0.5 중량% 이하가 되도록 수행되는 것인 양극 활물질의  
제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 코팅층은 리튬 전이금속 산화물의 리튬과 상기 브뢴스테드  
고체산이 반응하여 형성되는 것인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 수세는 상기 리튬 전이금속 산화물과 수세 용액을 1:0.5 초과 1:2  
이하의 중량비로 혼합하여 수행되는 것인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 수세 시에 약산 용액을 추가로 투입하는 것인 양극 활물질의 제조  
방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,  
상기 약산 용액은 인산, 아세트산, 옥살산 및 붕산으로 이루어진 군에서  
선택되는 어느 하나 이상인 것인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 브뢴스테드 고체산은 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량에 대하여  
500 내지 3,000 ppm으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 브뢴스테드 고체산은 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량에 대하여  
1,000 내지 1,500 ppm으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 열처리는 300°C 내지 500°C의 온도로 수행되는 것인 양극 활물질의  
제조 방법.
- [청구항 11] 리튬 전이금속 산화물; 및

상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 위치하며, 녹는 점이 500°C 이하인 금속 인산염 화합물과 상기 리튬 전이금속 산화물의 리튬이 반응하여 형성되는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층의 두께가 80nm 이하인 양극 활물질.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 금속 인산염 화합물은  $\text{BiPO}_4$ 이고,

상기 코팅층은 Li-Bi-P-O 복합체를 포함하는 것인 양극 활물질.

[청구항 13]

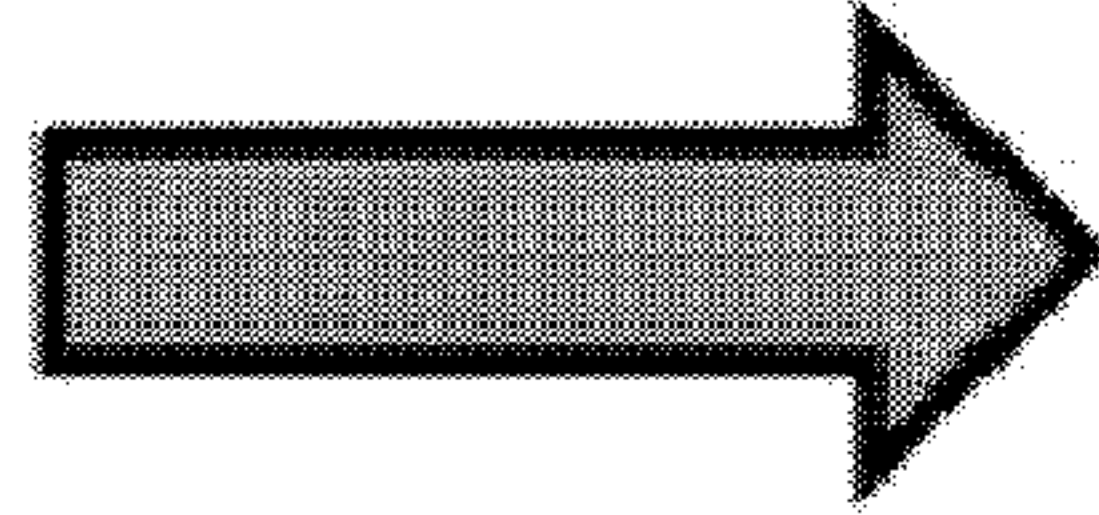
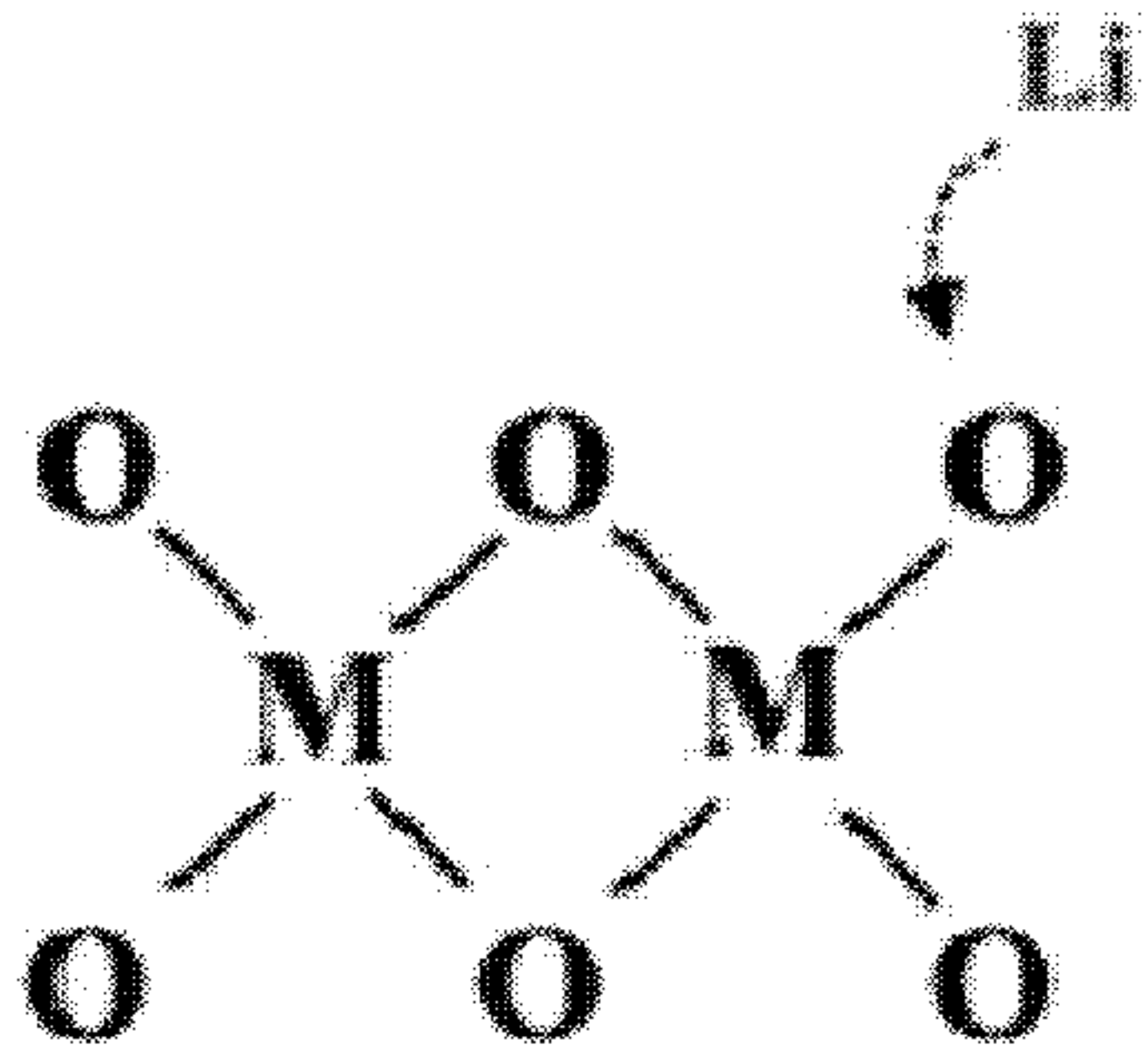
제11항에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

[청구항 14]

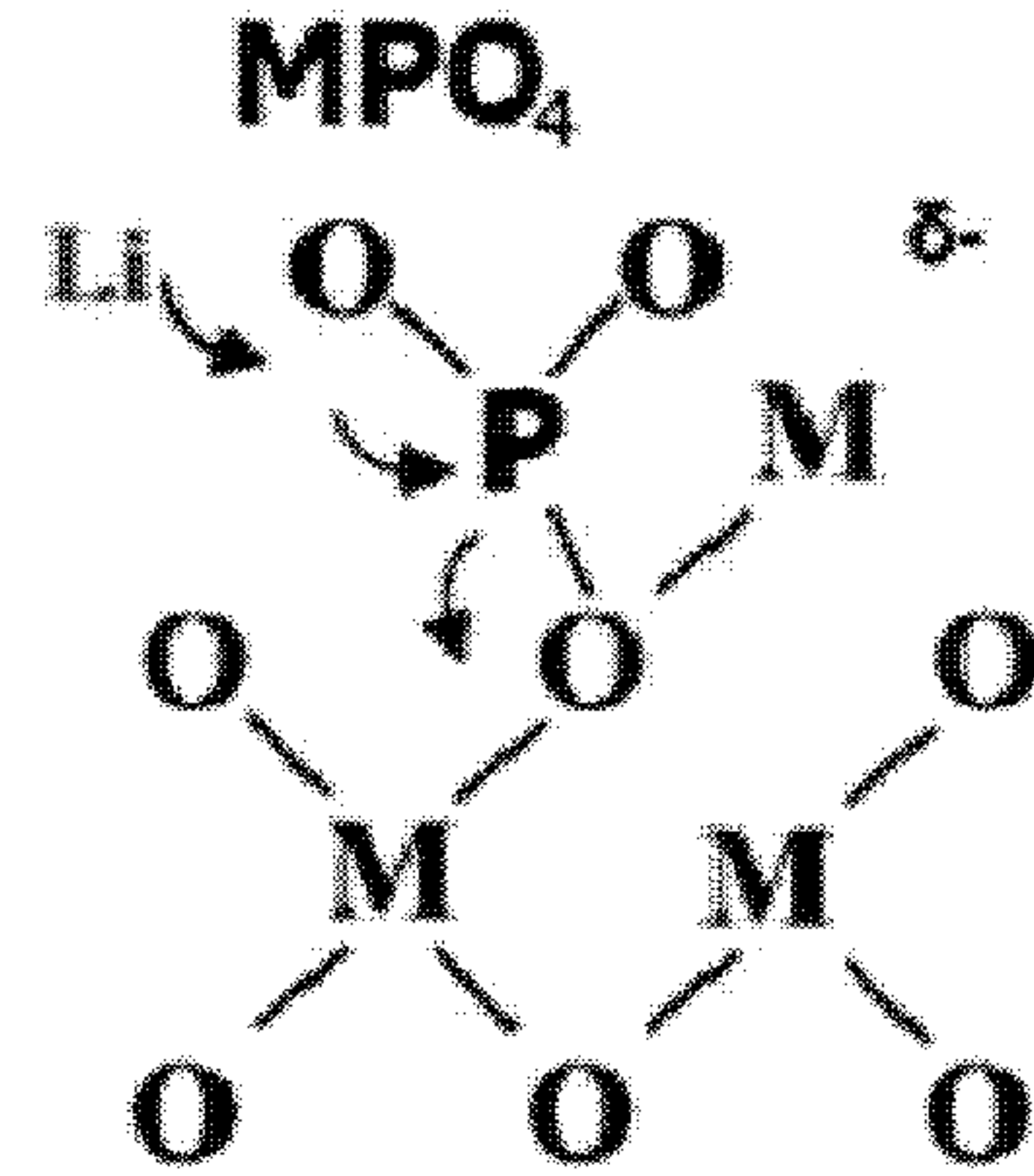
제13항에 따른 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]

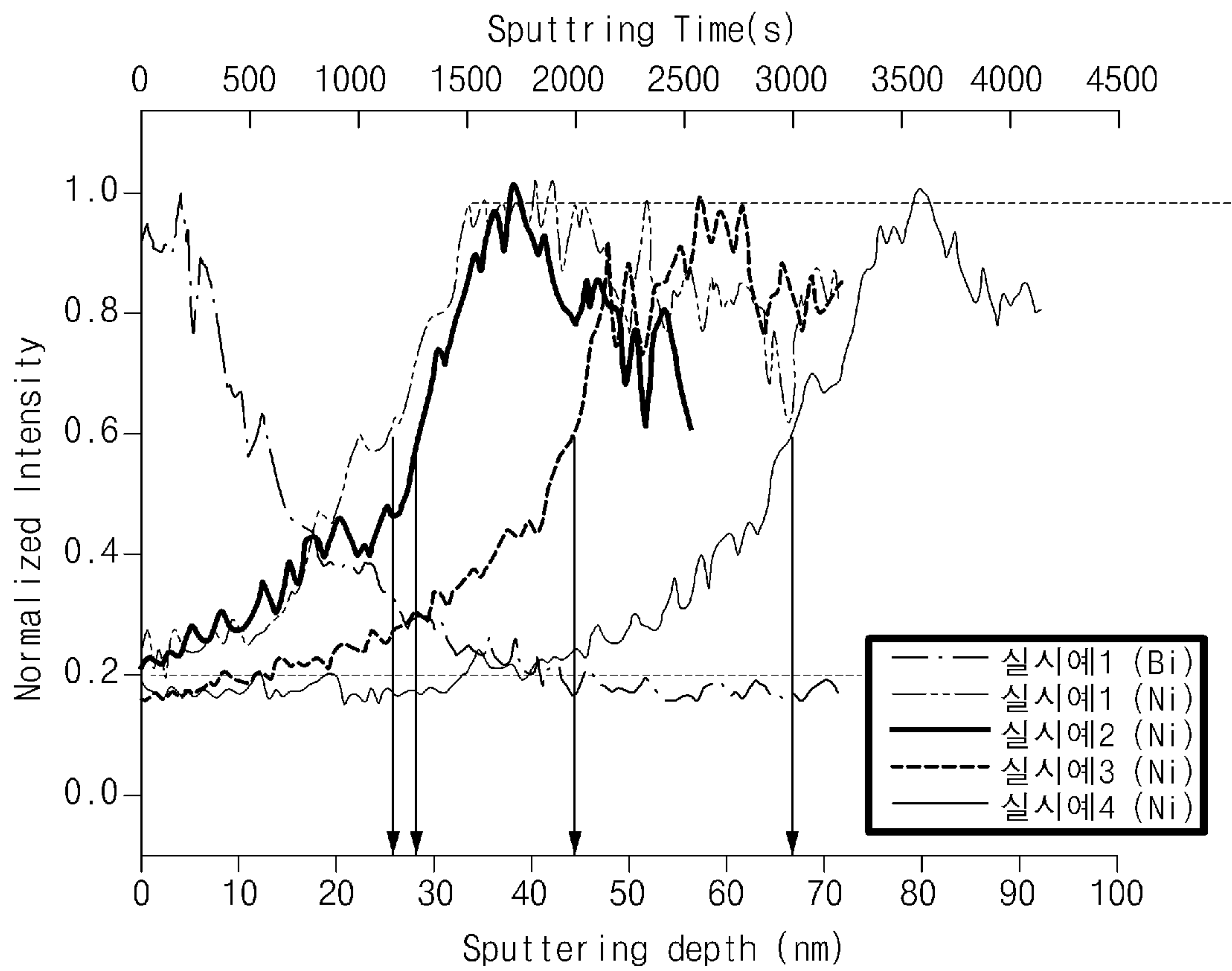
코팅전 중성 표면



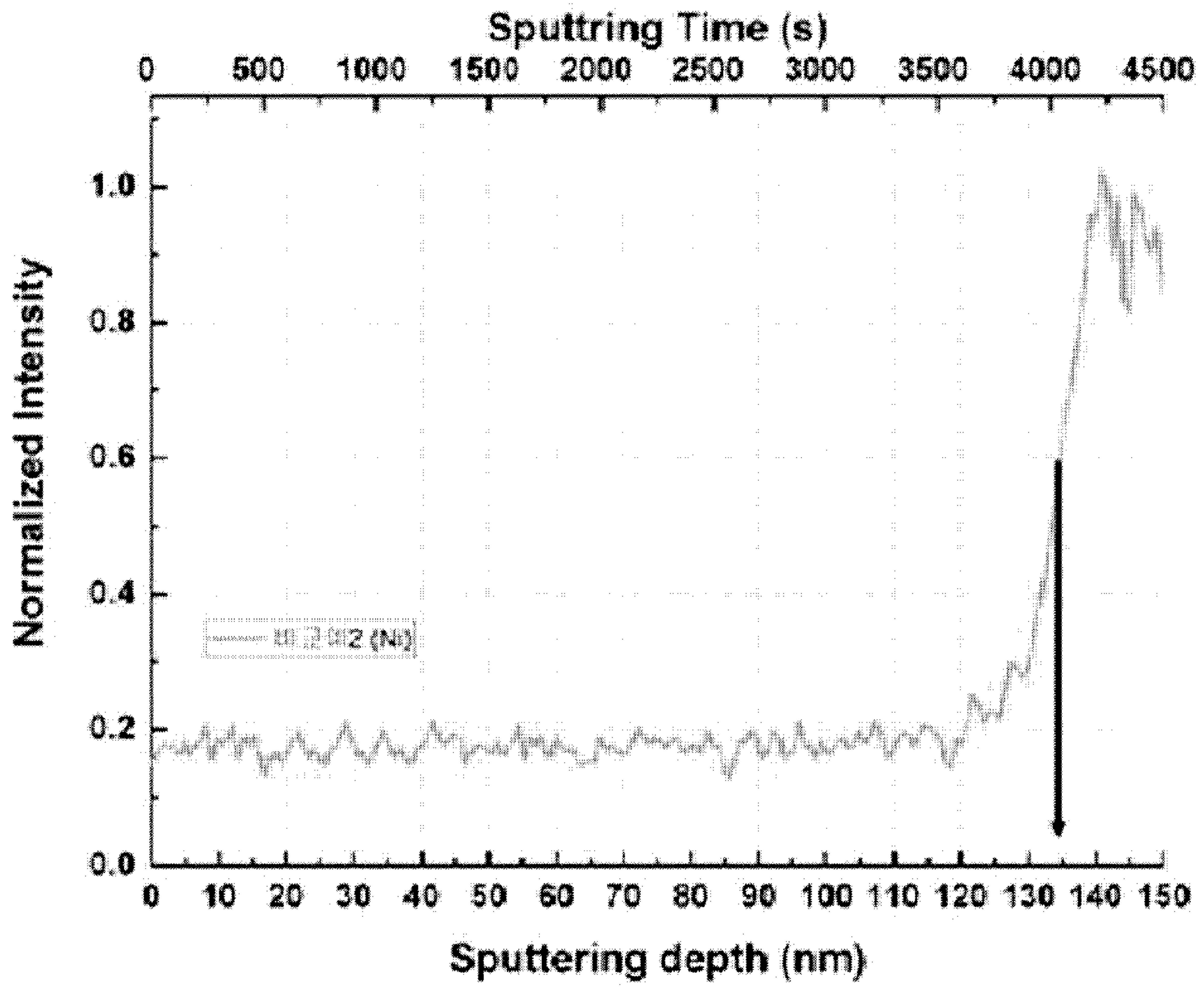
코팅 후 개질 된 표면



[도2]



[도3]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/016402

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |   |
|--|--|---|
| C01G 53/00(2006.01)i; C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C01G 53/00(2006.01); C01B 25/37(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/58(2010.01)   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above<br>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)<br>eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 브룬스테드(Bronsted), 전이금속(transition metal), 전해액(electrolyte), 리튬(lithium), 활물질(active material), BiPO4(bismuth phosphate)  |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| Y  | KR 10-2018-0077026 A (LG CHEM, LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06)<br>See abstract; and claims 1, 13-15 and 19-20.   | 1-14  |
| Y  | LIU, W. et al. Effect of voltage range and BiPO <sub>4</sub> coating on the electrochemical properties of LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> . ChemistrySelect. 2018, vol. 3, pp. 7660-7666.<br>See abstract; figure 3; and pages 7660 and 7665. | 1-14  |
| Y  | KR 10-2019-0057952 A (LG CHEM, LTD.) 29 May 2019 (2019-05-29)<br>See claims 1 and 4.   | 6-7   |
| A  | CN 102862967 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 09 January 2013 (2013-01-09)<br>See abstract; and claims 1-10.  | 1-14  |
| A  | KR 10-2009-0013841 A (LG CHEM, LTD. et al.) 05 February 2009 (2009-02-05)<br>See entire document.  | 1-14  |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>16 February 2021</b>   |  | Date of mailing of the international search report<br><b>18 February 2021</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><b>Korean Intellectual Property Office<br/>Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b><br>Facsimile No. +82-42-481-8578   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/016402**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)  | Publication date (day/month/year)  |
|--|-----------------------------------|--|--|
| KR 10-2018-0077026 A                   | 06 July 2018                      | CN 109562957 A<br>EP 3473600 A1<br>JP 2019-522882 A<br>JP 6771804 B2<br>KR 10-2133916 B1<br>US 2019-0300382 A1<br>WO 2018-124593 A1  | 02 April 2019<br>24 April 2019<br>15 August 2019<br>21 October 2020<br>15 July 2020<br>03 October 2019<br>05 July 2018   |
| KR 10-2019-0057952 A                   | 29 May 2019                       | None   |  |
| CN 102862967 A                         | 09 January 2013                   | CN 102862967 B   | 15 July 2015   |
| KR 10-2009-0013841 A                   | 05 February 2009                  | CA 2651235 A1<br>CA 2651235 C<br>CN 101438434 A<br>CN 101438434 B<br>CN 102916163 A<br>DE 112007001087 B4<br>DE 112007001087 T5<br>JP 2009-535781 A<br>JP 2014-013770 A<br>JP 5450057 B2<br>JP 5761725 B2<br>KR 10-0984591 B1<br>KR 10-2007-0108086 A<br>WO 2007-129842 A1 | 15 November 2007<br>09 December 2014<br>20 May 2009<br>15 September 2017<br>06 February 2013<br>28 November 2019<br>19 February 2009<br>01 October 2009<br>23 January 2014<br>26 March 2014<br>12 August 2015<br>30 September 2010<br>08 November 2007<br>15 November 2007 |

|  |   |        |
|--|---|--------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br>C01G 53/00(2006.01)i; C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i   |   |        |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C01G 53/00(2006.01); C01B 25/37(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/58(2010.01)  |   |        |
| 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  |   |        |
| 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 브뢴스테드(Bronsted), 전이금속(transition metal), 전해액(electrolyte), 리튬(lithium), 활물질(active material), BiPO4(bismuth phosphate)   |   |        |
| <b>C. 관련 문헌</b>  |   |        |
| 카테고리*  | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재  | 관련 청구항 |
| Y  | KR 10-2018-0077026 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.06<br>요약; 청구항 1, 13-15, 19-20  | 1-14   |
| Y  | LIU, W. 등, Effect of voltage range and BiPO4 coating on the electrochemical properties of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2, ChemistrySelect, 2018, 3권, 페이지 7660-7666<br>초록; 도면 3; 페이지 7660, 7665 | 1-14   |
| Y  | KR 10-2019-0057952 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.29<br>청구항 1, 4   | 6-7    |
| A  | CN 102862967 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 2013.01.09<br>요약; 청구항 1-10   | 1-14   |
| A  | KR 10-2009-0013841 A (주식회사 엘지화학 등) 2009.02.05<br>전체 문헌  | 1-14   |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.   |   |        |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |   |        |
| 국제조사의 실제 완료일   | 국제조사보고서 발송일   |        |
| 2021년02월16일(16.02.2021)  | 2021년02월18일(18.02.2021)   |        |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소  | 심사관   |        |
| 대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578  | 민인규   |        |
|  | 전화번호 +82-42-481-3326  |        |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| KR 10-2018-0077026 A  | 2018/07/06 | CN 109562957 A     | 2019/04/02 |
|                       |            | EP 3473600 A1      | 2019/04/24 |
|                       |            | JP 2019-522882 A   | 2019/08/15 |
|                       |            | JP 6771804 B2      | 2020/10/21 |
|                       |            | KR 10-2133916 B1   | 2020/07/15 |
|                       |            | US 2019-0300382 A1 | 2019/10/03 |
|                       |            | WO 2018-124593 A1  | 2018/07/05 |
| KR 10-2019-0057952 A  | 2019/05/29 | 없음                 |            |
| CN 102862967 A        | 2013/01/09 | CN 102862967 B     | 2015/07/15 |
| KR 10-2009-0013841 A  | 2009/02/05 | CA 2651235 A1      | 2007/11/15 |
|                       |            | CA 2651235 C       | 2014/12/09 |
|                       |            | CN 101438434 A     | 2009/05/20 |
|                       |            | CN 101438434 B     | 2017/09/15 |
|                       |            | CN 102916163 A     | 2013/02/06 |
|                       |            | DE 112007001087 B4 | 2019/11/28 |
|                       |            | DE 112007001087 T5 | 2009/02/19 |
|                       |            | JP 2009-535781 A   | 2009/10/01 |
|                       |            | JP 2014-013770 A   | 2014/01/23 |
|                       |            | JP 5450057 B2      | 2014/03/26 |
|                       |            | JP 5761725 B2      | 2015/08/12 |
| KR 10-0984591 B1      | 2010/09/30 |                    |            |
| KR 10-2007-0108086 A  | 2007/11/08 |                    |            |
| WO 2007-129842 A1     | 2007/11/15 |                    |            |