

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 9월 18일 (18.09.2014)



(10) 국제공개번호  
WO 2014/142457 A1

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/40 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001728
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 3일 (03.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0028309 2013년 3월 15일 (15.03.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,  
Seoul (KR). 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB  
FOUNDATION) [KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관  
악로 1 서울대학교 행정관 5층 연구처, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김지현 (KIM, Jihyun); 305-380 대전시 유성구  
문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이재현  
(LEE, Jae Hyun); 305-380 대전시 유성구 문지로 188  
LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채오병 (CHAE, Oh  
Byong); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기  
술연구원, Daejeon (KR). 오승모 (OH, Seung Mo); 305-

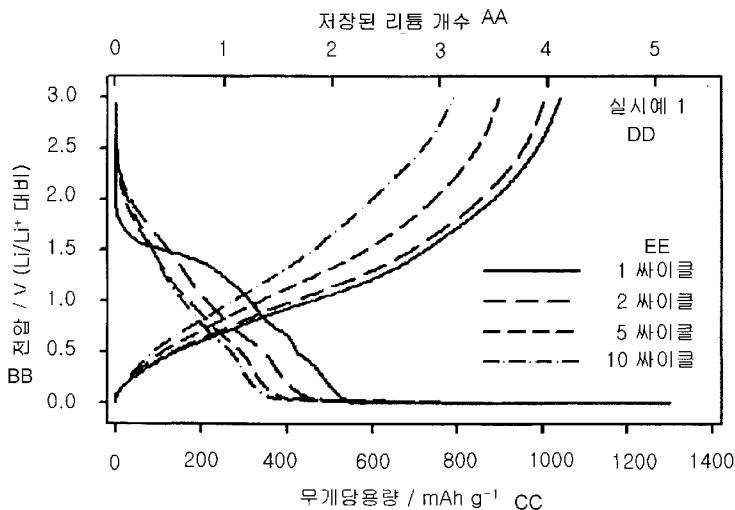
380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원,  
Daejeon (KR). 이정범 (LEE, Jeongbeom); 305-380 대전  
시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon  
(KR). 류지현 (RYU, Ji Heon); 305-380 대전시 유성구  
문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시  
강남구 테헤란로 147 1403 호, 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, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,  
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,  
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH-CAPACITY CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고용량 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a high-capacity cathode active material and a lithium secondary battery comprising the same and, more particularly, the present invention provides a cathode active material comprising at least 50 wt % of alkali metavanadate on the basis of the total weight of the cathode active material, wherein the alkaline metavanadate has a crystalline phase or an amorphous phase, and the cathode active material has a composition of the below chemical formula AVO<sub>3</sub>.

(57) 요약서: 본 발명은 고용량 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 알칼리 메타바나테이트를 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함하는 있고, 상기 알칼리 메타바나테이트는 결정질상 또는 비정질상을 가지며, 하기 화학식 AVO<sub>3</sub>의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 음극 활물질을 제공한다.

AA ... Number of stored lithium  
 BB ... Voltage / V (Li/Li<sup>+</sup> comparison)  
 CC ... Capacity by weight  
 DD ... Example 1  
 EE ... Cycle

WO 2014/142457 A1



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 고용량 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 고용량 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 알칼리 메타바나데이트를 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함하는 있고, 상기 알칼리 메타바나데이트는 결정질상 또는 비정질상을 가지며,  $AVO_3$ 의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격 상승, 환경 오염의 관심이 증폭되며, 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다. 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력저장장치 또한 지대한 관심이 이어지고 있다.
- [3] 특히, 리튬 이차전지의 경우, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로서의 사용이 실현화되고 있으며, 그리드(Grid)화를 통한 전력 보조전원 등의 용도로도 사용 영역이 확대되고 있다.
- [4] 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.
- [5] 또한, 고용량 전력 저장장치로 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 효율을 갖고 수명이 길어야 함은 물론, 고성능화 및 고용량화에 따른 시스템의 오작동 시 발화나 폭발사고는 대형사고로 연계되므로 안전성과 신뢰성을 확보하는 것이 특히 중요한 과제이다.
- [6] 이와 관련하여, 종래의 리튬 이차전지의 음극은 음극 활물질로 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 화합물이 주로 사용되었다.
- [7] 구체적으로, 상기 탄소계 화합물은 표준 수소 전극 전위에 대해 약 -3V의 매우 낮은 방전 전위를 갖고, 흑연판 층(graphene layer)의 일축 배향성으로 인해 매우 가역적인 충방전 거동을 보이며, 그로 인해 우수한 전극 수명 특성(cycle life)을 보이며, 또한, Li 이온의 충전 시 전극전위가 0V Li/Li<sup>+</sup>로서 순수한 리튬 금속과 거의 유사한 전위를 나타낼 수 있기 때문에, 산화물계 양극과 전지를 구성할 때,

- 더 높은 에너지를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다.
- [8] 그러나, 이러한 탄소계 화합물로 이루어지는 음극은 하기와 같은 문제가 있다.
- [9] 첫째, 상기 탄소계 화합물은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g으로 용량 증대에 한계가 있어 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다
- [10] 둘째, 상기 탄소계 화합물은 리튬이온의 삽입 및 탈리시 화학적 전위(chemical potential)가 금속 리튬과 비슷하므로 약간의 높은 충전전류에서도 과전압(overpotential)에 의한 리튬 석출이 발생하고, 한번 석출된 리튬은 충방전을 반복할수록 더욱 가속화되어 용량 감퇴는 물론 수지상 결정(dendrite)를 통한 단락(short)를 유발하여 안전성에 지대한 영향을 미칠 수 있는 문제가 있다.
- [11] 셋째, 전지의 과충전 등에 의해서 음극에서 받을 수 있는 리튬의 양보다 많은 양의 리튬이 충전될 경우에 온도가 상승하며 발열반응을 일으키게 되는데, 이는 전지 내부에서 일어나는 열역학(thermodynamic)반응 중 가장 일찍 일어나는 반응의 하나로, 전지의 발화 폭발 등의 주요 트리거(trigger)가 될 수 있다.
- [12] 넷째, 소수성(hydrophobic) 전극 표면은 전지 생산 시 전해액의 전극 젖음성(wetting)에 지대한 영향을 미치며, 이 전극 젖음성 시간은 전지의 생산성 저하에 영향을 미치게 된다.
- [13] 상기한 문제점들을 해결하기 위해, 최근에는 종래의 탄소계 음극재에서 벗어나 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 알루미늄(Al)을 이용한 Li 합금계(alloy)반응에 의한 음극재에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [14] 이러한 합금계 음극재료중 하나인 실리콘의 경우에는 이론적 최대 용량이 약 3580 mAh/g으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 큰 장점을 가지고 있으며 주석의 경우에도 990mAh/g으로 매우 큰 용량을 지니고 있다.
- [15] 그러나, 이러한 합금계 음극재료의 경우에는 충방전시 발생하는 큰 부피변화로 인하여 수명 특성이 현저히 낮기 때문에, 사용에 큰 제약을 가지고 있어서 제한된 용도에서만 사용이 가능한 실정이다.
- [16] 한편, 합금계 음극재료 이외에도 전이금속으로 구성된 전이금속 산화물계 음극 활물질 또한 주목을 받고 있으며, 이러한 전이금속 산화물계 음극 활물질로서 바나듐 산화물 및 리튬 바나데이트 계열의 물질이 리튬 이차전지의 양극 및 음극 재료로 연구되어 왔다.
- [17] 양극 활물질로 연구가 진행된 바나듐 계열 물질로는  $V_2O_5$ ,  $LiV_3O_8$  등이 있으나, 상기 재료들은 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용하기에는 낮은 반응전압을 가지고 있으며, 또한 음극으로 리튬금속을 사용하여야 하기 때문에 실제 전지의 양극 재료로 사용하기엔 어려움이 있다. 현재는 다중 음이온계의 유도효과(inductive effect)를 이용해 반응 전압을 올린 리튬 바나듐 인산화물, 리튬 바나듐 불소인산화물 등이 양극재료로서 활발히 연구되고 있다.
- [18] 한편, 바나듐 계열 재료의 낮은 반응 전압을 이용해 이 재료를 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 적용하려는 연구도 이루어지고 있으며, 대표적인 물질로는

- 양극 활물질로도 사용 가능한  $V_2O_5$ 와  $LiVO_2$  계열 물질( $Li_{1-x}VO_2$ ,  $Li_{1-x}V_{1+x}O_2$ ),  $LiMVO_4$  ( $M=Zn, Cd, Co, Ni$ ),  $MV_2O_{6+b}$  ( $M=Fe, Mn, Co$ ) 등이 있다.
- [19] 예를 들어, L. Cheng *et al.* 의 2007년 논문 J. Electrochem. Soc., Vol. 154, pp. A692-A697 에 의하면, 결정질  $V_2O_5$ 의 경우 한 개 이상의 리튬을 구조 내에 저장할 때 비가역적인 상변이를 일으키는 것으로 보고되고 있다.
- [20] 따라서, 결정질  $V_2O_5$ 는 사이클이 진행됨에 따라 구조가 망가지며 용량이 감소하는 현상을 보이므로, 음극 활물질로 사용되기에는 단점이 있다. 위와 같은 문제를 비정질로  $V_2O_5$ 를 합성함으로써 개선해보고자 하는 연구가 진행되고 있다.
- [21] 또한, N. S. Choi, *et al.* 의 2009년 논문 Mater. Chem. Phys. Vol. 116, pp. 603-606에 의하면, 양극 활물질로 가장 많이 상용화 된  $LiCoO_2$ 와 동일한 층상구조를 지니고 있는  $Li_{1-x}V_{1+x}O_2$  계열 물질은 리튬 대비 0.5V 아래의 낮은 전압 영역에서 용량을 발현하여 리튬이차전지로 조립하였을 때, 상기 상용화 된 탄소계 음극 활물질을 활용한 리튬이차전지와 유사한 작동전압을 갖는다고 보고되고 있다.
- [22] 그러나, 상기 물질은 흑연의 용량에 비해 턱없이 낮은 200 mAh/g 정도의 가역 용량을 갖는다는 뚜렷한 한계를 가지고 있으며, 이렇게 낮은 가역용량은  $Li_{1-x}V_{1+x}O_2$  물질 내에서 바나듐이 이미 3가로 존재하여 리튬을 저장하며 더 이상 환원되기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.
- [23] 또한, F. Orsini *et al.* 의 1998년 논문 Solid State Ionics, Vol. 107, pp. 123-133과 Y. Piffard *et al.* 의 1997년 논문 J. Power Sources., Vol. 68, pp. 698-703에 의하면, 위에 나열한 바나듐 계열의 음극 활물질들에 비해  $LiMVO_4$ 와  $MV_2O_{6+b}$ 은 매우 큰 용량을 발현할 수 있다.
- [24] 그러나, C. Rossignol *et al.* 의 2001년 논문 J. Electrochem. Soc., Vol. 148, pp. A869-A877과 S. S. Kim *et al.*의 2001년 논문 Solid State Ionics, Vol. 139, pp. 57-65에 따르면, 이렇게 큰 용량 발현은 바나듐의 산화수 변화 뿐만 아니라 이 물질 내에 포함된 다른 전이금속( $M=Ni, Mn$ )의 산화수 변화에 큰 도움을 받아 발현되는 현상이라 보고되어 있다.
- [25] 또한, 일부 선행기술에서는 상기한 문제점을 해결하기 위하여 탄소계 화합물에 일부 종류의 바나듐 산화물들을 미량 첨가하는 기술을 개시하고 있으나, 이러한 미량 첨가되는 바나듐 산화물은 탄소계 화합물 내에 리튬을 저장하지 않는 비활성 물질로 인식되어 리튬 이온의 확산속도를 증가시키므로써, 낮은 전압영역에서 용량이 일부 증가하는 효과를 나타내고 있을 뿐, 탄소계 화합물의 낮은 가역용량으로 인한 근본적인 한계를 가지고 있다.
- [26] 따라서, 고용량 전원으로 사용될 수 있는 향상된 안전성 및 안정성과, 고출력 특성 및 고에너지 밀도를 갖는 음극에 대한 개발의 필요성이 절실한 실정이다.

### 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [27] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [28] 본 출원의 발명자들은 심도있는 연구과 많은 실험을 통해, 앞서 설명한 전이금속 산화물계 음극 재료를 사용한 리튬이차전지의 문제점을 해결하기 위하여 낮은 반응 전위에서 큰 단위 무게당 용량을 발현하는 알칼리 메타바나데이트를 음극 재료로 사용하는 경우, 리튬 이차전지의 용량과 에너지 밀도를 증가시킬 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [29] 따라서, 본 발명의 목적은, 특정한 조성의 알칼리 메타바나데이트를 음극 활물질의 주성분으로 포함함으로써, 첫 번째 충전과정에서의 알칼리 메타바나데이트의 비정질화에 의해 리튬과의 반응성이 증가해 이전의 전이금속 산화물계 음극 활물질에서 발현되지 않던 낮은 반응 전위에서의 높은 용량을 발현하여 전체 전지의 전압을 높일 수 있으며 전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [30] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 음극 활물질은, 알칼리 메타바나데이트를 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함하고 있고, 상기 알칼리 메타바나데이트는 결정질상 또는 비정질상을 가지며, 하기 화학식 1의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 음극 활물질을 제공한다.
- [31]  $AVO_3$  (1)
- [32] A는 Li, Na, K 중 적어도 하나 이상인 알칼리 금속 원소이다.
- [33] 하나의 구체적인 예에서, 상기 비정질상의 알카리 메타바나테이는  $AVO_3$ 와  $P_2O_5$ 의 화합물 또는 혼합물의 형태로 존재할 수 있으며, 상기  $P_2O_5$ 는  $AVO_3$  100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함할 수 있다.
- [34] 상기 비정질상의 알카리 메타바나테이는 X선 회절 분석을 통해 확인 할 수 있으며, 상기 비정질상은 X선 회절분석을 분당 1도/분 내지 16도/분의 주사속도로 10도에서 80도까지 0.01도 간격으로 측정하였을 때, 베이스 라인에서 나타나는 잡음에 비하여 신호 대비 잡음비가 50 미만으로 나타난다.
- [35] 이러한 음극 활물질의 경우는 결정질상의 알칼리 메타바나데이트가 불순물 없이 제조하기 유리한 측면이 있으나, 비정질 상의 알칼리 메타바나데이트의 경우에는 물질의 확산이 유리하며 충방전 중에 부피변화 등이 작아서 안정적인 충방전이 될 수 있어 유리하다.
- [36] 하나의 구체적인 예에서, 상기 음극 활물질의 충전 전압은 음극을 기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 1.5V 미만까지 진행될 수 있다. 이때 상기 음극 활물질의 가역용량은 400 mAh/g 이상을 나타낸다.
- [37] 또 다른 구체적인 예에서, 상기 음극 활물질의 충전 전압이 음극을

기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 0.1V 미만까지 진행되는 경우, 음극 활물질의 가역용량이 400 mAh/g 이상을 나타낸다.

- [38] 또한, 상기 음극 활물질의 방전 전압이 음극을 기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 2.5V 이상까지 진행되는 경우, 음극 활물질의 가역용량이 400 mAh/g 이상을 나타내며, 음극 활물질에 포함하는 바나듐(V) 원소 1개당 3개 이상의 리튬원소를 가역적으로 저장할 수 있다.
- [39] 따라서, 본 발명에 따른 알칼리 메타바나데이트( $AVO_3$ ) 음극 활물질은, 결정성을 띠고 있는 상태에서 충전을 시작하더라도 충전 과정에서 비정질로 변하면서 그 구조가 가역적으로 유지되기 때문에, 결정질  $V_2O_5$ 에 비해 가역 용량 감소가 적고,  $AVO_3$  물질 내에서 바나듐이 5가의 산화상태이기 때문에  $LiVO_2$  계열의 물질과 비슷하게 리튬 환원 전위 대비 0V 근처에서 반응 전압을 가지면서도, 이러한 물질에 비해 더 많은 리튬을 저장하여 물질에 따라 1,000 mAh/g이 넘는 더 큰 단위무게당 용량과 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [40] 또한, 기존의 음극 활물질과는 달리 이러한 알칼리 메타바나데이트계 음극 활물질은 방전시 평탄부가 없이 완만한 기울기를 지니며 방전되는 특성을 지니며, 이러한 특성은 잔존용량 대비 전압의 비율이 선형적인 관계를 지니게 되어 전지의 전압만으로도 전지의 잔존용량 예측(State-of-Charge estimation)이 쉽고 정확한 장점이 있다.
- [41] 이러한 사실은 이후 설명하는 바와 같은 실시예 및 실험예 등에서 보다 명확하게 확인할 수 있다.
- [42] 상기 알칼리 메타바나데이트는, 앞서 설명한 바와 같이, 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함되는 바, 상기 알칼리 메타바나데이트의 함량이 그보다 작은 경우에는 소망하는 단위무게당 용량과 에너지 밀도를 구현할 수 없다. 이러한 알칼리 메타바나데이트의 함량은 상세하게는 50 내지 100 중량%, 더욱 상세하게는 상세하게는 60 내지 100 중량%일 수 있다. 알칼리 메타바나데이트의 함량이 100 중량% 미만인 경우에는 당업계에 음극 활물질로 공지되어 있는 기타 화합물 또는 고분자들이 포함될 수 있는 바, 이들의 예로는, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$ ,  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [43] 한편, 상기 알칼리 메타바나데이트의 평균 입경은 1 내지 30  $\mu m$  인 것이 바람직하며, 구체적으로는, 5 내지 20  $\mu m$ 가 바람직하다. 상기 알칼리 메타바나데이트의 평균 입경이 지나치게 작은 경우, 전극의 제조공정이 복잡해지며, 지나치게 큰 경우, 리튬의 확산거리가 길어져 속도 특성이 낮아지는

단점이 있다.

- [44] 본 발명은 또한, 상기 음극 활물질을 음극, 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산화물 중 적어도 하나를 포함하는 양극, 상기 음극 및 상기 양극 사이에 존재하는 분리막 및 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [45] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [46] 상기 양극의 리튬 금속 산화물은  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ),  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 및  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$  또는  $\text{Ga}$  이고,  $0.01 \leq x \leq 0.3$ ) 이고, 상기 리튬 금속 인산화물은  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 등을 들 수 있으며, 구체적으로, 상기 양극의 리튬 금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  및  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  이고, 상기 리튬 금속 인산화물은  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  및  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도, 4.5V 이상의 전압에서 작동가능한  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $0.2 \leq y \leq 0.8$ ,  $a+b+c=1$ ) 및  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  을 적용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [47] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [48] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [49] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [50] 본 발명에 따른 양극은 상기와 같은 화합물들을 포함하는 양극 합제를 NMP



등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

- [51] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [52] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다.
- [53] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합체를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합체에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다. 또한, 상기 음극은 리튬 대비 0V ~ 3.5V 사이의 전압 영역에서 작동될 수 있다.
- [54] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [55] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [56] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [57] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴,

- 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜산, 메틸 설펜산, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [58] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.
- [59] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [60] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [61] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-Propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [62] 본 발명은 또한, 상기 음극 활물질을 사용하여 전극을 제조하는 방법을 제공한다.
- [63] 하나의 구체적인 예에서 전극의 제조방법은,
- [64] 상기 음극 활물질의 분말에, 바인더 및 분산액을 혼합하여 페이스트를 제조하는 과정;
- [65] 상기 페이스트를 전극용 집전체에 도포하는 과정; 및
- [66] 상기 페이스트를 50 내지 200°C의 온도에서 건조시키는 과정;
- [67] 을 포함하는 것으로 구성되어 있다.
- [68] 구체적으로, 상기 페이스트의 제조 과정에서 도전재를 추가로 첨가하여 혼합하며, 상기 도전재는 분말형태의 카본 블랙, 기상성장 탄소섬유(vapor grown carbon fiber) 및 흑연 중의 적어도 하나 이상이고, 음극 활물질 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.
- [69] 상기 페이스트의 제조 과정에서 알칼리 메타바나데이트는  $\text{AVO}_3$ 의 형태(A는

Li, Na, K 중 적어도 하나 이상임)이고, 결정질 또는 비정질일 수 있다.

- [70] 상기 분산액은 N-메틸피롤리돈(NMP), 이소프로필 알콜, 아세톤 및 물 중의 적어도 하나이고, 음극활물질 100 중량부에 대해 10 내지 200 중량부로 포함되며; 상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 스타이렌부타다이엔러버(SBR), 폴리이미드, 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid), 폴리아크릴산 알칼리염 (alkali polyacrylate), 폴리메틸메타그릴레이트(PMMA), 및 폴리아크릴로나이트릴(PAN) 중의 적어도 하나이고, 음극활물질 100 중량부에 대해 3 내지 50 중량부를 포함될 수 있다.
- [71] 상기 전극용 집전체는 구리, 알루미늄, 스테인레스, 니켈, 및 티타늄 중의 적어도 하나인 것이 바람직하다.

### 도면의 간단한 설명

- [72] 도 1a는 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 전이금속 산화물의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [73] 도 1b는 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 전이금속 산화물의 전자현미경 사진이다;
- [74] 도 2a는 본 발명에 따른 실시예 2에서 얻어진 전이금속 산화물의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [75] 도 2b는 본 발명에 따른 실시예 2에서 얻어진 전이금속 산화물의 전자현미경 사진이다;
- [76] 도 3a는 본 발명에 따른 실시예 3에서 얻어진 전이금속 산화물의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [77] 도 3b는 본 발명에 따른 실시예 3에서 얻어진 전이금속 산화물의 전자현미경 사진이다;
- [78] 도 4a는 본 발명에 따른 실시예 4에서 얻어진 전이금속 산화물의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [79] 도 4b는 본 발명에 따른 실시예 4에서 얻어진 전이금속 산화물의 전자현미경 사진이다;
- [80] 도 5a는 비교예 1의 전이금속 산화물의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [81] 도 5b는 비교예 1의 전이금속 산화물의 전자현미경 사진이다;
- [82] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 전이금속 산화물의 리튬 저장과 관련한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다;
- [83] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 2에서 얻어진 전이금속 산화물의 리튬 저장과 관련한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다;
- [84] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 3에서 얻어진 전이금속 산화물의 리튬 저장과 관련한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다;
- [85] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 4에서 얻어진 전이금속 산화물의 리튬 저장과

관련한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다;

[86] 도 10은 비교예 1의 전이금속 산화물의 리튬 저장과 관련한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다;

[87] 도 11은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 전이금속 산화물의 리튬 전지 적용 시 수명 특성을 나타낸 그래프이다;

[88] 도 12는 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 전이금속 산화물의 ex-situ X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[89] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[90]

[91] <실시예 1>

[92] 결정질 LiVO<sub>3</sub> 제조

[93] 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 바나듐 5가 산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 1:1의 몰 비로 마노유발에서 혼합한 후에 750°C, 공기 분위기에서 4시간 동안 열처리 한 후에 상온으로 식혀 이를 마노유발에서 분쇄하였다. 분쇄한 분말의 입자를 고르게 하기 위해 추가적으로 2시간 동안 볼밀을 수행하여 전이금속 산화물을 제조하였다.

[94]

[95] <실시예 2>

[96] 결정질 NaVO<sub>3</sub> 제조

[97] 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 바나듐 5가 산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 1:1의 몰 비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[98]

[99] <실시예 3>

[100] 결정질 KVO<sub>3</sub> 제조

[101] 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 바나듐 5가 산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 1:1의 몰 비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[102]

[103] <실시예 4>

[104] 비정질 LiVO<sub>3</sub> 제조

[105] 실시예 1에서 합성한 결정질 LiVO<sub>3</sub> 100중량부에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 5중량부 만큼 첨가하여 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[106]

[107] <비교예 1>

[108] Aldrich 사의 결정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용하였다.

[109]

[110] <비교예 2>

[111] 소디프신소재 사의 DAG 87(천연흑연)을 사용하였다.

[112]

[113] <비교예 3>

[114] 실시예 1에서 합성한 결정질  $\text{LiVO}_3$  와 비교예 2의 DAG 87을 1:99 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[115]

[116] <비교예 4>

[117] 실시예 1에서 합성한 결정질  $\text{LiVO}_3$  와 비교예 2의 DAG 87을 30:70 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[118]

[119] <실시예 5>

[120] 실시예 1에서 합성한 결정질  $\text{LiVO}_3$  와 비교예 2의 DAG 87을 90:10 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[121]

[122] <실시예 6>

[123] 실시예 1에서 합성한 결정질  $\text{LiVO}_3$  와 비교예 2의 DAG 87을 70:30 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[124]

[125] <실시예 7>

[126] 실시예 1에서 합성한 결정질  $\text{LiVO}_3$  와 비교예 2의 DAG 87을 50:50 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 산화물을 제조하였다.

[127]

[128] <실험예 1>

[129] X선 회절 분석 실험 및 입자형상의 관찰

[130] 본 발명에 따라 제조된 전이금속 산화물의 결정성을 측정하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 전이금속 산화물을 가지고 X선 회절 분석 실험을 수행하였다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 전이금속 산화물의 입자 형상을 확인하기 위하여, 상기의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 전이금속 산화물을 전자현미경으로 관찰하였다.

[131] 도 1a 및 도 1b에서 보는 바와 같이, 실시예 1인  $\text{LiVO}_3$ 의 경우에는 X선 회절 실험 결과  $\text{LiVO}_3$ 의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 결정성  $\text{LiVO}_3$ 인 것과, 뚜렷한 형상을 보이지 않는 수 마이크로미터 크기의 입자라는 것을 확인할 수

있었다.

[132] 도 2a 및 도 2b에서 보는 바와 같이, 실시예 2인  $\text{NaVO}_3$ 의 경우에는 X선 회절 실험 결과  $\text{NaVO}_3$ 의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 결정성  $\text{NaVO}_3$ 인 것과, 결무늬를 가지고 있는 수~수십 마이크로미터 크기의 입자라는 것을 확인할 수 있었다.

[133] 도 3a 및 도 3b에서 보는 바와 같이, 실시예 3인  $\text{KVO}_3$ 의 경우에는 X선 회절 실험 결과  $\text{KVO}_3$ 의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 결정성  $\text{KVO}_3$ 인 것과, 결무늬를 가지고 있는 수~수십 마이크로미터 크기의 입자라는 것을 확인할 수 있었다.

[134] 도 4a 및 도 4b에서 보는 바와 같이, 실시예 4인 비정질  $\text{LiVO}_3$ 의 경우에는 X선 회절 실험 결과 피크가 확연히 드러나지 않는 것으로 보아 비정질  $\text{LiVO}_3$ 인 것과, 뚜렷한 형상을 보이지 않는 수~수십 마이크로미터 크기의 입자라는 것을 확인할 수 있었다.

[135] 도 5a 및 도 5b에서 보는 바와 같이, 비교예 1인  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 경우에는 X선 회절 실험 결과  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 결정성  $\text{V}_2\text{O}_5$ 인 것과, 뚜렷한 형상을 보이지 않는 수 마이크로미터 크기의 입자라는 것을 확인할 수 있었다.

[136]

[137] 전극의 제조

[138] 본 발명의 실시예 및 비교예로 구성된 음극 활물질을 이용한 리튬 이차전지의 충방전 용량의 확인 및 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 상기의 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 전이금속 산화물을 단독 내지 혼합 사용하여 전극을 제조하였다.

[139] 전극에 전기 전도성을 부여하기 위하여 도전재인 카본블랙 및 고분자 결합재인 폴리비닐리덴다이플로라이드(PVdF)를 사용하였고, 바인더는 N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone) 용매에 녹아있는 상태로 사용하였다.

[140] 활물질, 도전제, 바인더를 80 : 10 : 10의 중량 비로 혼합하고 충분히 교반한 후에, 구리 집전체 위에 코팅하고 120°C에서 건조하여 N-메틸피롤리돈을 제거하였다. 건조된 전극을 롤프레스를 이용하여 압착한 후, 필요한 크기로 절단하여 120°C의 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켜서 수분을 제거하였다.

[141] 이와 같이 만들어진 전극을 사용하여 2032 사이즈의 코인 셀을 아르곤 분위기의 글러브 박스 내부에서 제작하였다. 이 때 반대전극으로는 리튬 금속 호일을 사용하였으며, 전해질로서는 1 몰 농도의  $\text{LiPF}_6$  / 에틸렌카보네이트 (EC): 디메틸카보네이트 (DMC) (부피비 1:2)을 사용하여 전기화학 셀을 제조하였다.

[142]

[143] <실험예 2>

[144] 재료의 반응전압 및 용량 확인

[145] 상기의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 전이금속 산화물을 이용하여 제작된 코인셀을 정전류로 충방전 실험을 수행하였다. 충방전 시에는

0.001~3.0V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 전압영역에서 활물질 무게를 기준으로 50 mA/g 크기의 전류를 사용하였다.

- [146] 실험 결과, 도 6에서 보는 바와 같이, 실시예 1인 LiVO<sub>3</sub>의 경우에는 첫번째 충전할 때 1.5V 근처에서 전위 평탄면을 보였다. 이 전위 평탄면은 두번째 사이클부터는 발견되지 않았으나 1.5 ~ 2.5V 사이에서 완만한 전위 변화가 관찰되었다.
- [147] 또한 0.5V 근처에서 또 한번의 완만한 전위 변화가 관찰되었고, 0.0V 근처에서 매우 긴 전위 평탄면을 가지며 총 1,300 mAh/g 정도의 용량이 저장되었고 가역적으로 1000 mAh/g 이상의 방전 용량이 나타났다.
- [148] 이 방전 용량은 한 개의 LiVO<sub>3</sub> 당 4개의 리튬이 가역적으로 충방전 된 것을 의미한다. 또한, 방전과정에서는 평탄부의 발달 없이 완만한 기울기를 지닌 상태에서 용량이 발현되었다.
- [149] 도 7에서 보는 바와 같이, 실시예 2인 NaVO<sub>3</sub>의 경우에는 첫 번째 충전할 때 1.0V 근처에서 완만한 전위 변화를 보였다. 이러한 전위 변화는 두 번째 사이클부터는 발견되지 않았으나 0.0 ~ 1.5V 사이에서 완만한 전위 변화가 관찰되었다.
- [150] 이후 0.0V 근처에서 매우 긴 전위 평탄면을 가지며 900mAh/g 정도의 용량이 저장되었으며 700 mAh/g 이상의 가역적인 용량을 발현하였다. 이 방전 용량은 한 개의 NaVO<sub>3</sub> 당 3.6개의 리튬이 가역적으로 충방전 된 것을 의미한다. 또한 앞서 실시예 1과 같이 0 ~ 1.5V 구간에서 완만한 전압의 증가를 나타내며 용량을 나타내었다.
- [151] 도 8에서 보는 바와 같이, 실시예 3인 KVO<sub>3</sub>의 경우에는 첫 번째 충전할 때 0.8V 근처에서 완만한 전위 변화를 보였다. 이러한 전위 변화는 두 번째 사이클부터는 0.0 ~ 1.5V 사이에서 완만한 전위 변화로 변화되었다. 이후 0.0V 근처에서 매우 긴 전위 평탄면을 가지며 1,200 mAh/g 부근까지 리튬이 저장되었으며, 700 mAh/g 이상의 가역적인 용량을 발현하였다.
- [152] 이 방전 용량은 한 개의 KVO<sub>3</sub> 당 3.66개의 리튬이 가역적으로 충방전 된 것을 의미한다. 두번째 사이클에서도 0.0V 근처에서 긴 전위 평탄면을 보이고 600 mAh/g 이상의 가역 용량을 보였다. 또한 앞서와 마찬가지로 0 ~ 1.5V 구간에서 완만한 전압의 증가를 나타내며 용량을 나타내었다.
- [153] 도 9에서 보는 바와 같이, 실시예 4인 비정질 LiVO<sub>3</sub>의 경우에는 첫번째 충전할 때 1.7V 부터 완만한 전위 변화를 보였다. 이후 0.0V 근처에서 전위 평탄면을 보이며 970 mAh/g 정도의 용량이 저장되었으며, 가역적으로는 700 mAh/g의 용량이 0.5 ~ 3.0V 구간에서 완만하게 발현되었다.
- [154] 이 방전 용량은 한 개의 LiVO<sub>3</sub> 당 2.84개의 리튬이 가역적으로 충방전 된 것을 의미한다.
- [155] 도 10에서 보는 바와 같이, 비교예 1인 결정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 첫번째 충전할 때 3.0V, 2.5V, 2.2V, 1.8V, 0.6V 근처에서 전위 평탄면을 가지며 800 mAh/g이

넘는 용량이 저장되지만 가역적으로는 한 개의  $V_2O_5$ 당 리튬 1.9개에 해당하는 300 mAh/g이 채 되지 않는 용량만이 방전되고 있으며 0.6V 및 2.3V 부근에서 평탄부를 지니며 용량을 발현하고 있다.

[156]

[157] <실험예 3>

[158] 전지의 수명 특성

[159] 실시예 1에서 제조된 전이금속 산화물을 이용하여 제작된 코인셀을 정전류/정전압 방식으로 충전하고 정전류 방식으로 방전하여 해당 재료로 만들어진 전지의 수명 특성을 측정하였다. 정전류 충전 시 활물질의 무게를 기준으로 100 mA/g 크기의 전류를 사용하여 50mV (vs. Li/Li+) 전압영역까지 충전한 후 50mV로 정전압 충전을 수행하였다.

[160] 정전압 충전은 활물질의 무게를 기준으로 전류의 절대 크기가 10mA/g 보다 작아질 경우 중단하고 정전류 방전을 시작하였다. 정전류 방전은 활물질의 무게를 기준으로 100 mA/g 크기의 전류를 사용하여 3V (vs. Li/Li+) 전압영역까지 수행하였다.

[161] 실험 결과, 도 11에서 보는 바와 같이, 초기 15 사이클까지는 총방전 용량이 감소하는 모습을 보이지만 그 이후 50 사이클까지 용량의 감소 없이 한 개의  $LiVO_3$ 당 3개 이상의 리튬에 해당하는 700 mAh/g 이상의 가역적인 용량을 발현하는 것을 확인할 수 있었다.

[162]

[163] <실험예 4>

[164] 재료의 충방전에 따른 구조 변화 특성

[165] 실시예 1에서 제조된 전이금속 산화물을 이용하여 제작된 코인셀을 정전류로 재료의 충방전 실험을 진행하며 ex-situ 방법으로 X선 회절 분석을 수행하였다.

[166] 충방전 시에는 0.001~3.0V (vs. Li/Li+) 전압영역에서 50 mA/g 크기의 전류를 사용하였다. X선 회절 분석은 첫번째 사이클 충전 시 1.5V, 0.5V, 0.0V에서 충전을 중단하고, 3.0V에서 방전을 중단하여 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 코인셀을 분해하여 실시예 1에서 제조된 시료로 만들어진 전극을 얻어낸 후, 이 전극을 베릴륨 윈도우에 캡톤 테이프로 붙여 수행하였다.

[167] 실험 결과, 도 12에서 보는 바와 같이, 충전 전에 큰 피크 강도를 보이며 높은 결정성을 가지고 있던  $LiVO_3$ 는 충전이 진행될수록 피크가 점점 작아지며 0.0V에서 충전을 중단하고 X선 회절 분석으로 얻어낸 회절 패턴에서는  $LiVO_3$ 에 해당하는 특정 피크가 전혀 관측되지 않았으며 이를 3.0V까지 방전시킨 후 측정된 X선 회절 패턴에서도 마찬가지였다.

[168] 이 결과를 통해  $LiVO_3$ 는 충전과정 중에 결정질이었던 물질이 비정질상으로 변화하며 이는 전기화학적으로 비가역적인 반응임을 확인할 수 있었다.

[169]

[170] <실험예 5>



[171] 재료의 함량에 따른 용량 특성 비교

[172] 실시예 1에서 제조된 전이금속 산화물 및 비교예 2의 천연흑연 음극 활물질과 이를 여러가지 중량비로 혼합한 실시예 5 내지 7 및 비교예 3 내지 4에 대하여 전지의 용량이 안정되는 10번째 싸이클에서의 방전용량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[173] 표 1

[Table 1]

	재료 혼합비 ( $\text{LiVO}_3$ : 천연흑연)	무게당 가역용량 (mAh/g)
실시예 1	100 : 0	803.7
실시예 5	90 : 10	746.8
실시예 6	70 : 30	642.4
실시예 7	50 : 50	557.0
비교예 2	0 : 100	334.2
비교예 3	1 : 99	336.9
비교예 4	30 : 70	475.0

[174] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 결정질  $\text{LiVO}_3$ 가 미량 첨가되는 비교예들의 경우에는, 음극 활물질의 용량에 매우 작은 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 본 발명에 따른 전이금속 산화물을 50 중량% 이상 혼합하여 제조한 전지들은 500mAh/g 이상의 대용량을 발현하여 기존의 음극 활물질에 비해 월등히 높은 단위무게당 용량 및 에너지 밀도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[175]

[176] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

### 산업상 이용가능성

[177] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지는 알칼리 메타바나데이트를 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함함으로써, 첫 번째 충전과정에서의 알칼리 메타바나데이트의 비정질화에 의해 리튬과의 반응성이 증가해 이전의 전이금속 산화물계 음극 활물질에서 발현되지 않던 낮은 반응 전위에서의 높은 용량을 발현하여 전체 전지의 전압을 높일 수 있으며 전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있는 이차전지를 제공할 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 알칼리 메타바나데이트를 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 포함하고 있고, 상기 알칼리 메타바나데이트는 결정질상 또는 비정질상을 가지며, 하기 화학식 1의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 음극 활물질:
- $$\text{AVO}_3(1)$$
- A는 Li, Na, K 중 적어도 하나 이상인 알칼리 금속 원소이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 비정질상의 알칼리 메타바나데이트는  $\text{AVO}_3$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 화합물 또는 혼합물의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는  $\text{AVO}_3$  100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 충전 전압은 음극을 기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 1.5V 미만까지 진행되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 가역용량은 400 mAh/g 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 충전 전압이 음극을 기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 0.1V 미만까지 진행되는 경우, 음극 활물질의 가역용량이 400 mAh/g 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 방전 전압이 음극을 기준으로 리튬이온의 환원전위에 대비하여 2.5V 이상까지 진행되는 경우, 음극 활물질의 가역용량이 400 mAh/g 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질에 포함하는 바나듐(V) 원소 1개당 3개 이상의 리튬원소를 가역적으로 저장할 수 있는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 알칼리 메타바나데이트는 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 50 내지 100 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 10] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 알칼리 메타바나데이트의 평균 입경은 1 내지 30  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 비정질상은 X선 회절분석을 분당 1도/분 내지 16도/분의 주사속도로 10도에서 80도까지 0.01도 간격으로 측정하였을 때, 베이스 라인에서 나타나는 잡음에 비하여 신호 대비 잡음비가 50 미만인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

- [청구항 12] 제 1 항 또는 제 2 항 중 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극;  
리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산화물 중 적어도 하나를 포함하는 양극;  
상기 음극 및 상기 양극 사이에 존재하는 분리막; 및 전해질;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 음극은 리튬 대비 0V ~ 3.5V 사이의 전압 영역에서 작동하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서, 상기 양극의 리튬 금속 산화물은  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ),  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 및  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$  또는  $\text{Ga}$  이고,  $0.01 \leq x \leq 0.3$ ) 이고, 상기 리튬 금속 인산화물은  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$ )인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서, 상기 양극의 리튬 금속산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$  ( $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  및  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 이고, 상기 리튬 금속 인산화물은  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  및  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 16] 제 12 항에 있어서, 상기 양극의 리튬 금속산화물 및 리튬 금속인산화물은 4.5V 이상의 전압에서 작동가능한  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  또는  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  ( $0.2 \leq y \leq 0.8$ ,  $a+b+c=1$ ) 중 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 17] 제 12 항에 있어서, 상기 전해질은 유기용매와 리튬염을 포함하고 있고, 상기 유기용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 감마-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥센, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 술폴란 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 리튬염은  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  중 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 18] 제 1 항에 따른 음극 활물질의 분말에, 바인더 및 분산액을 혼합하여 페이스트를 제조하는 과정;  
상기 페이스트를 전극용 집전체에 도포하는 과정; 및  
상기 페이스트를 50 내지 200°C의 온도에서 건조시키는 과정;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서, 상기 페이스트의 제조 과정에서 도전제를

추가로 첨가하여 혼합하며, 상기 도전재는 분말형태의 카본 블랙, 기상성장 탄소섬유(vapor grown carbon fiber) 및 흑연 중의 적어도 하나 이상이고, 음극 활물질 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

[청구항 20]

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 페이스트의 제조 과정에서 알칼리 메타바나데이트는  $AVO_3$ 의 형태(A는 Li, Na, K 중 적어도 하나 이상임)이고, 결정질 또는 비정질인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

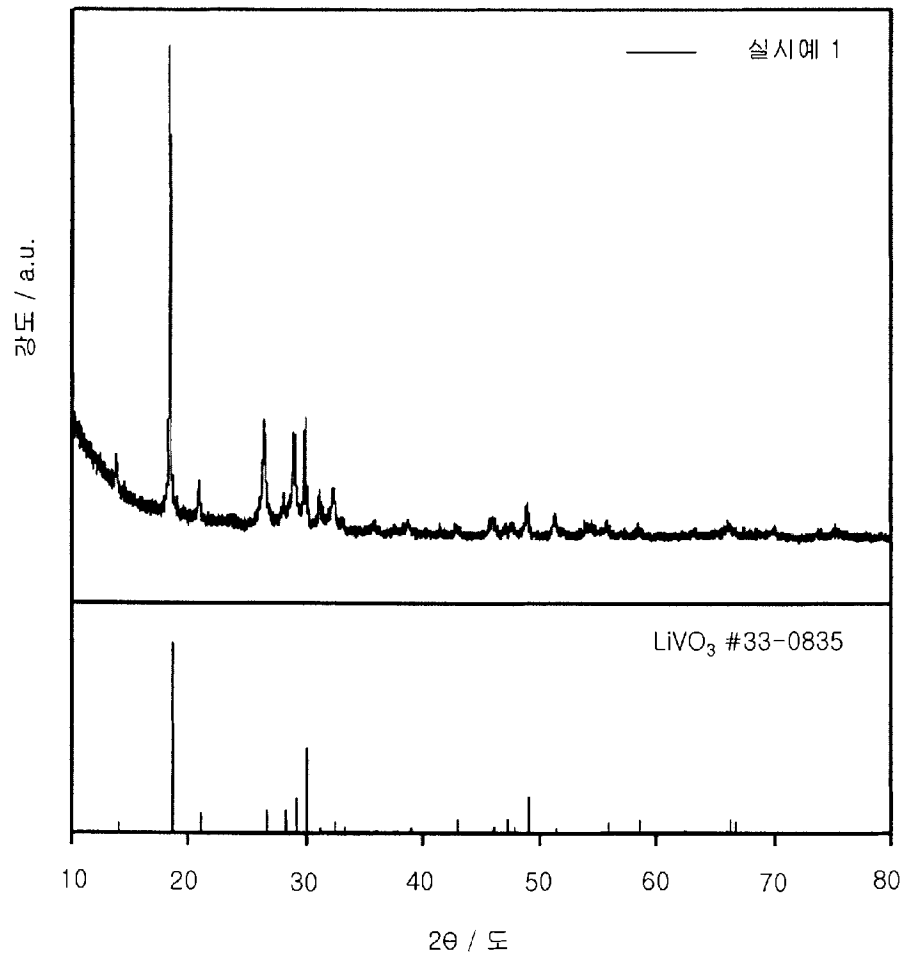
[청구항 21]

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,  
상기 분산액은 N-메틸피롤리돈(NMP), 이소프로필 알콜, 아세톤 및 물 중의 적어도 하나이고, 음극활물질 100 중량부에 대해 10 내지 200 중량부로 포함되며;  
상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 스타이렌부타다이엔러버(SBR), 폴리이미드, 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid), 폴리아크릴산 알칼리염 (alkali polyacrylate), 폴리메틸메타그릴레이트(PMMA), 및 폴리아크릴로나이트릴(PAN) 중의 적어도 하나이고, 음극활물질 100 중량부에 대해 3 내지 50 중량부를 포함되는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

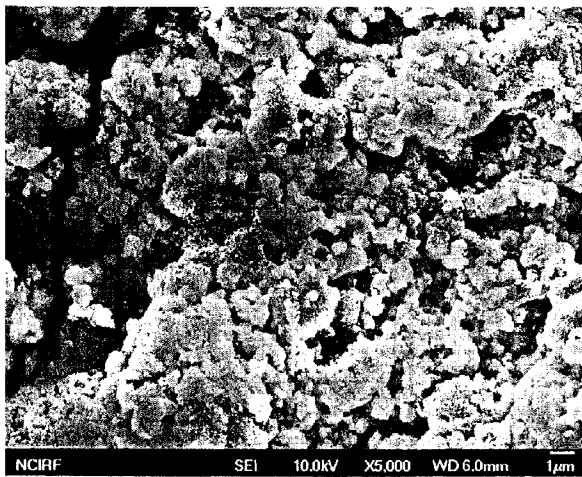
[청구항 22]

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 전극용 집전체는 구리, 알루미늄, 스테인레스, 니켈, 및 티타늄 중의 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

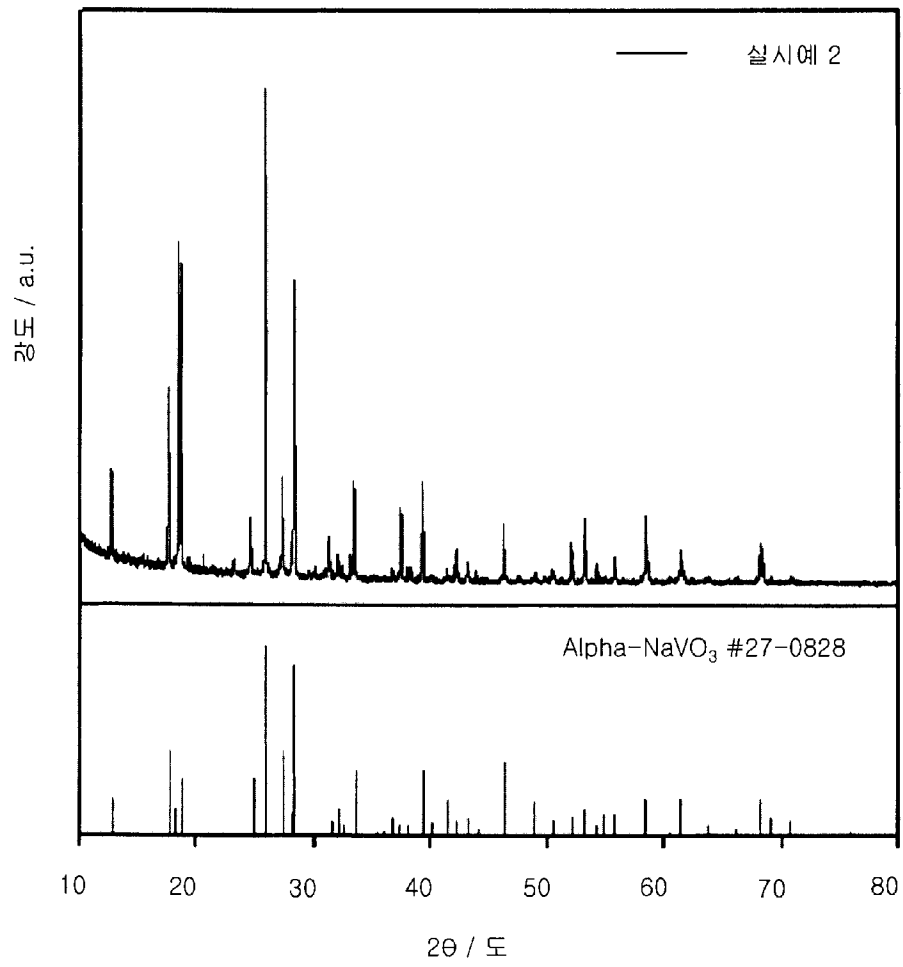
[Fig. 1a]



[Fig. 1b]



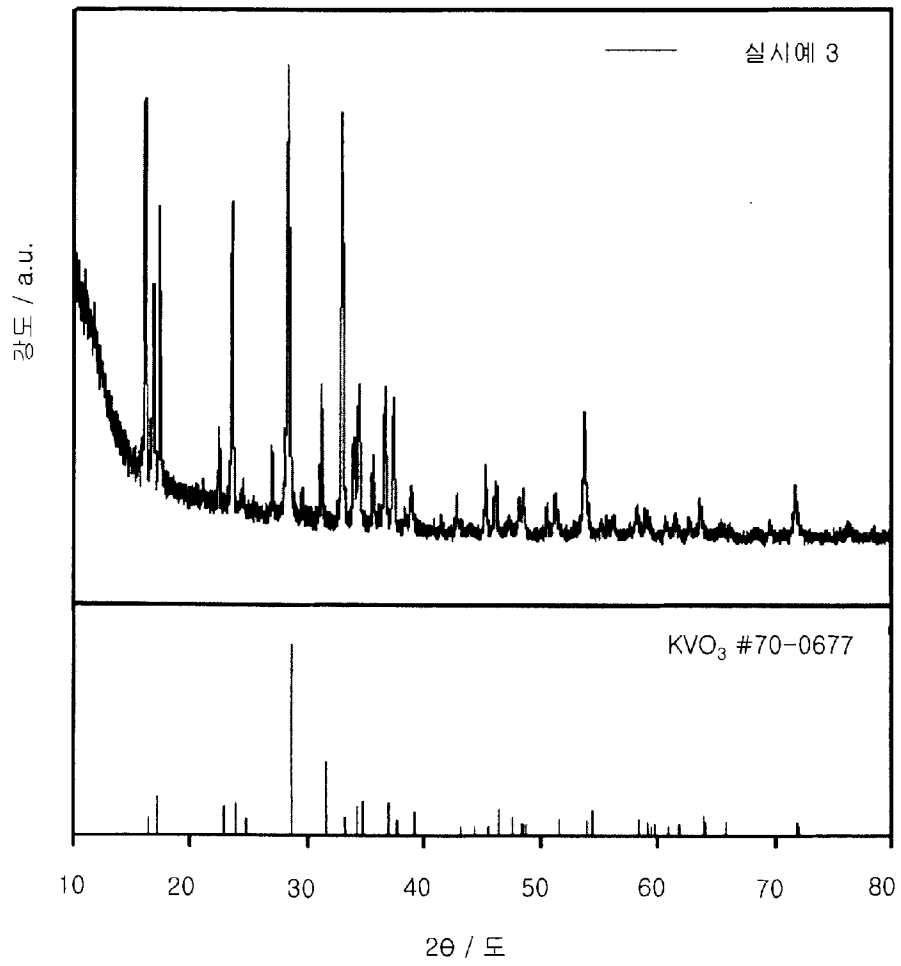
[Fig. 2a]



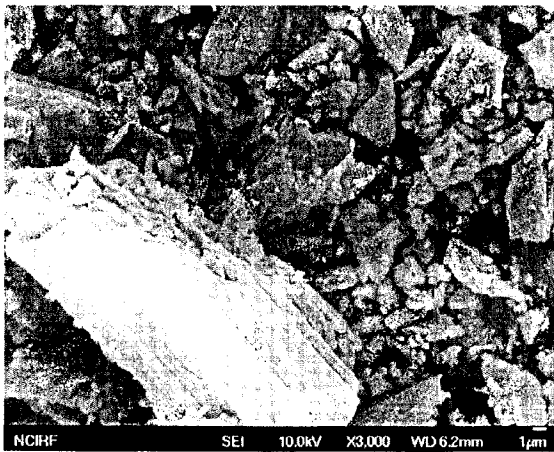
[Fig. 2b]



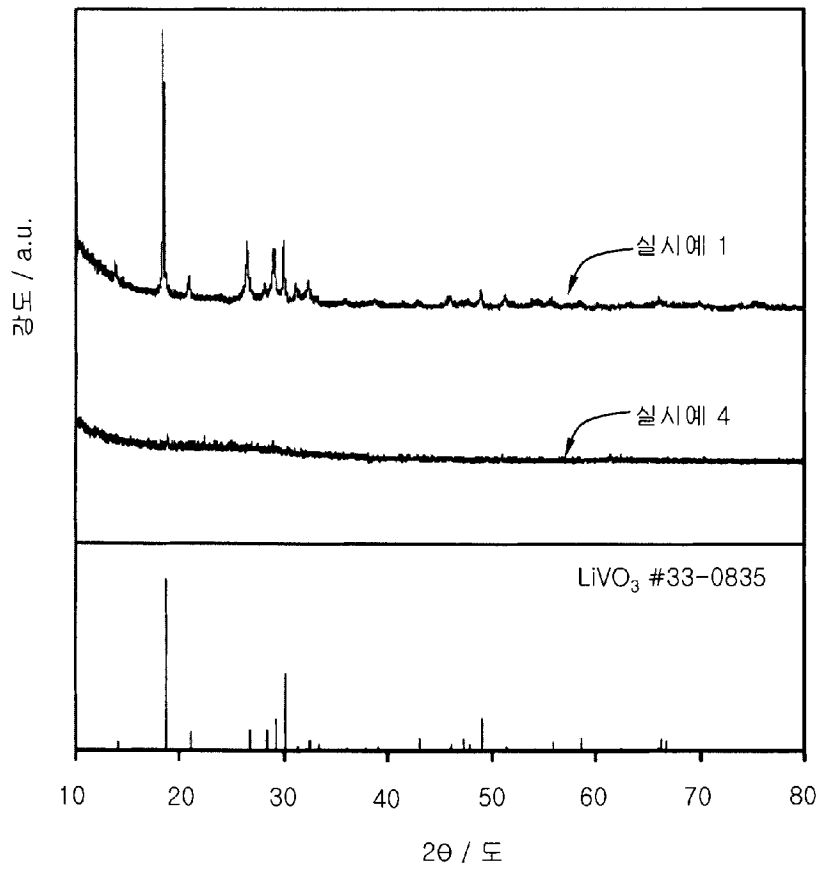
[Fig. 3a]



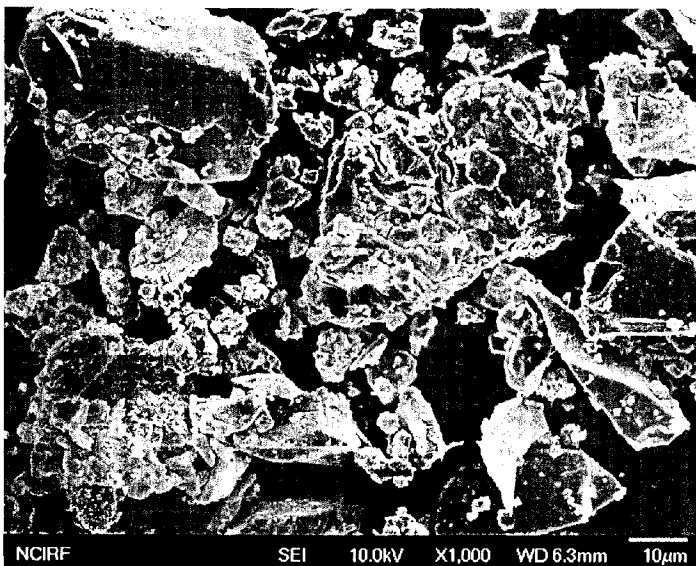
[Fig. 3b]



[Fig. 4a]

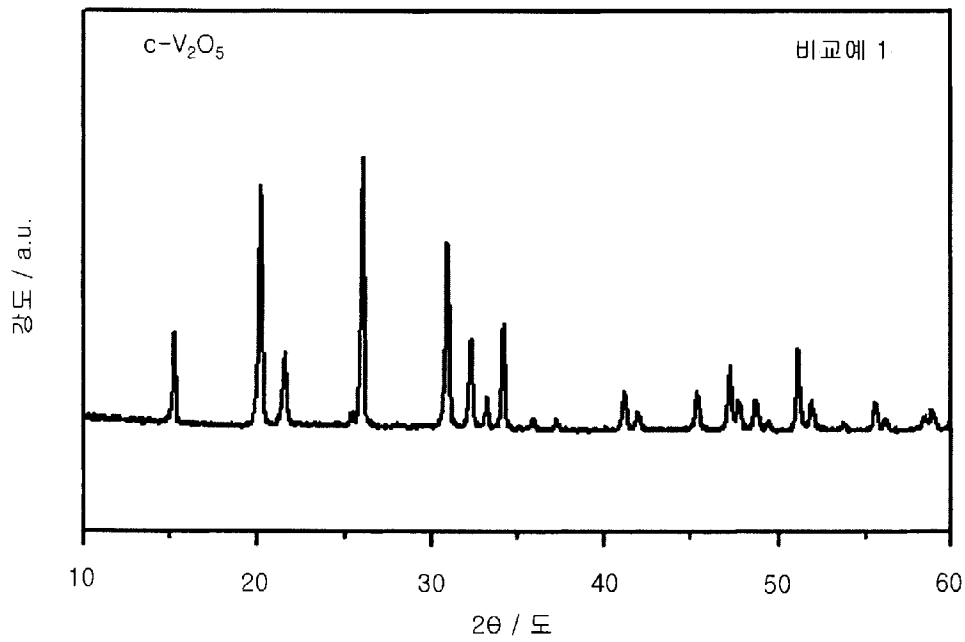


[Fig. 4b]

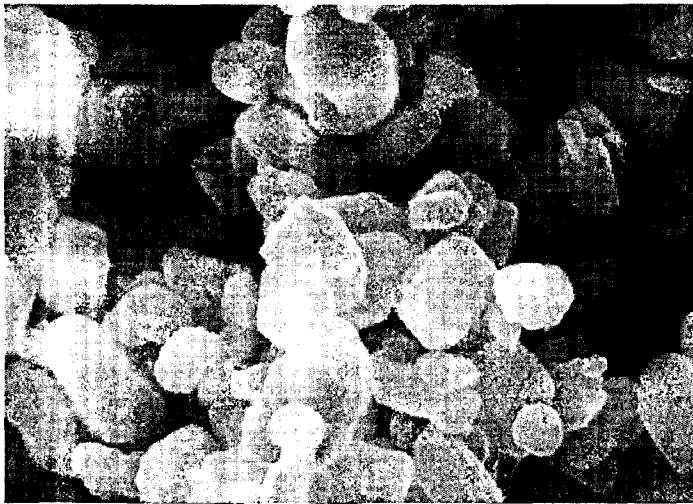




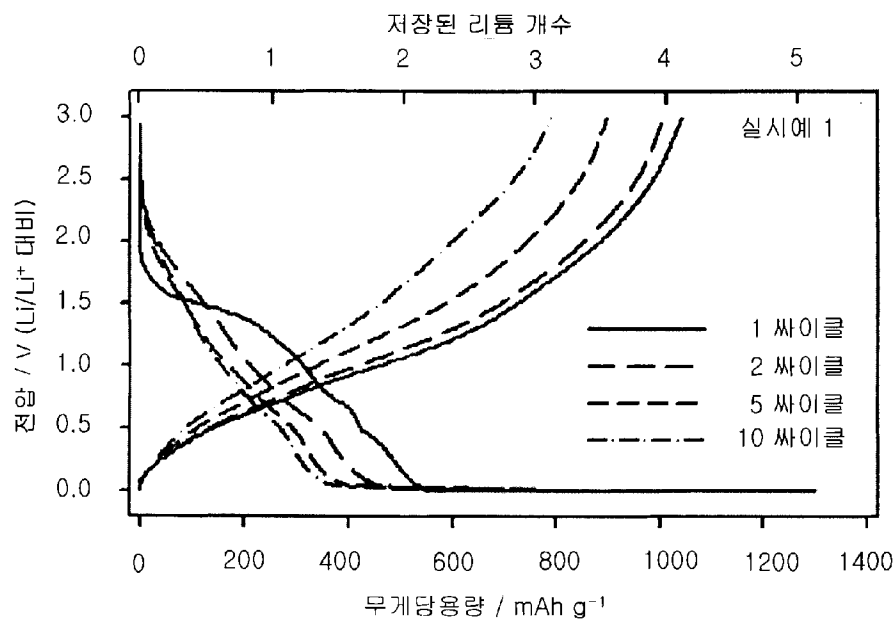
[Fig. 5a]



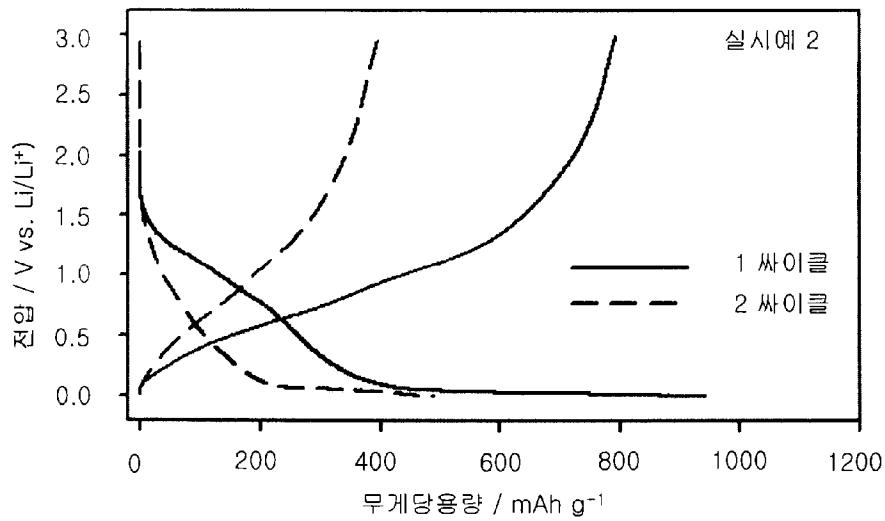
[Fig. 5b]



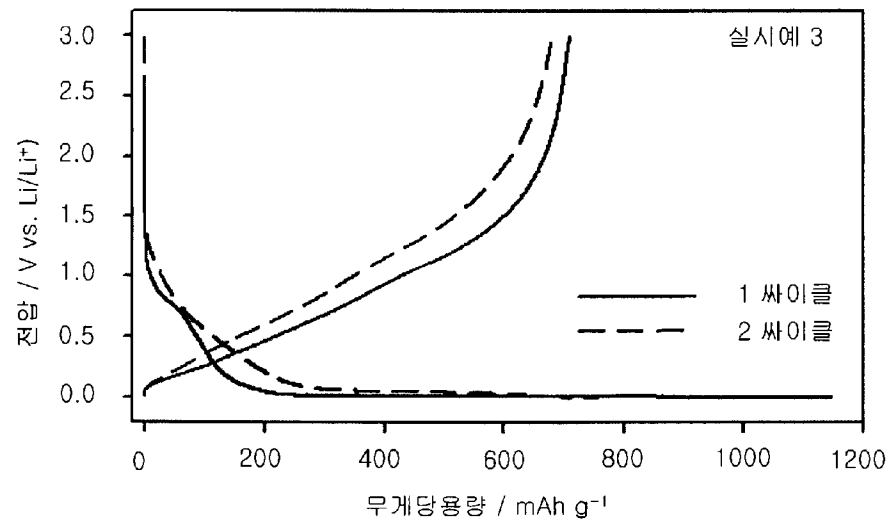
[Fig. 6]



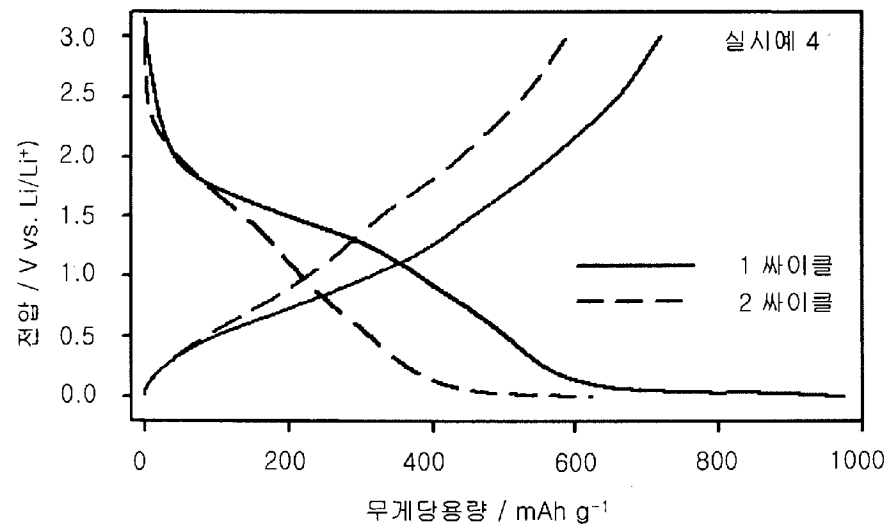
[Fig. 7]



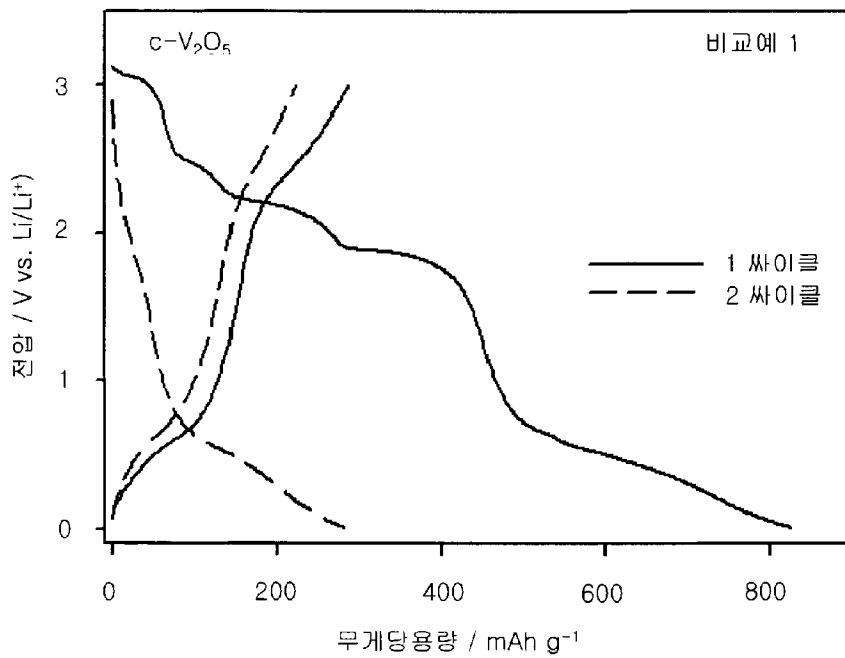
[Fig. 8]



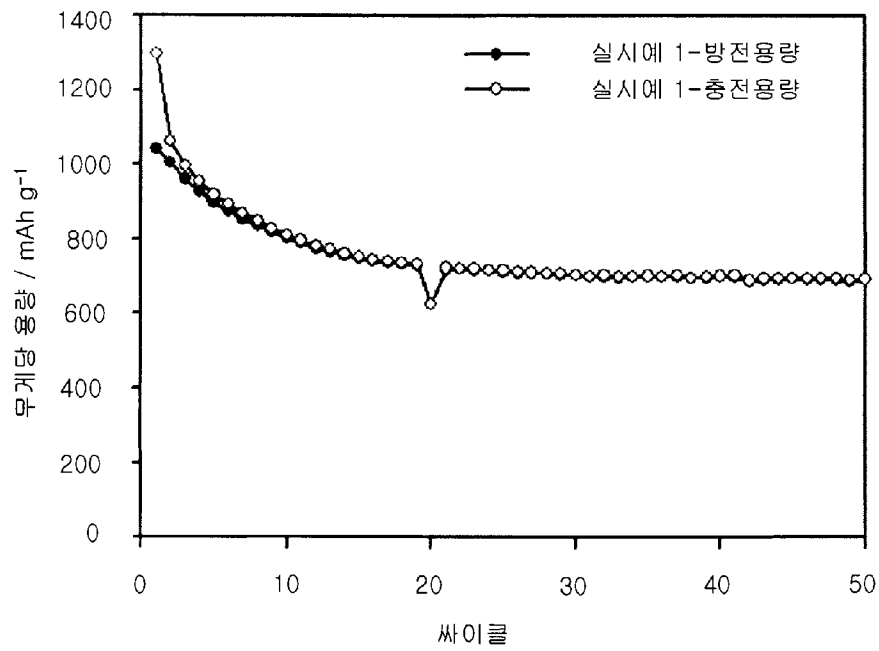
[Fig. 9]



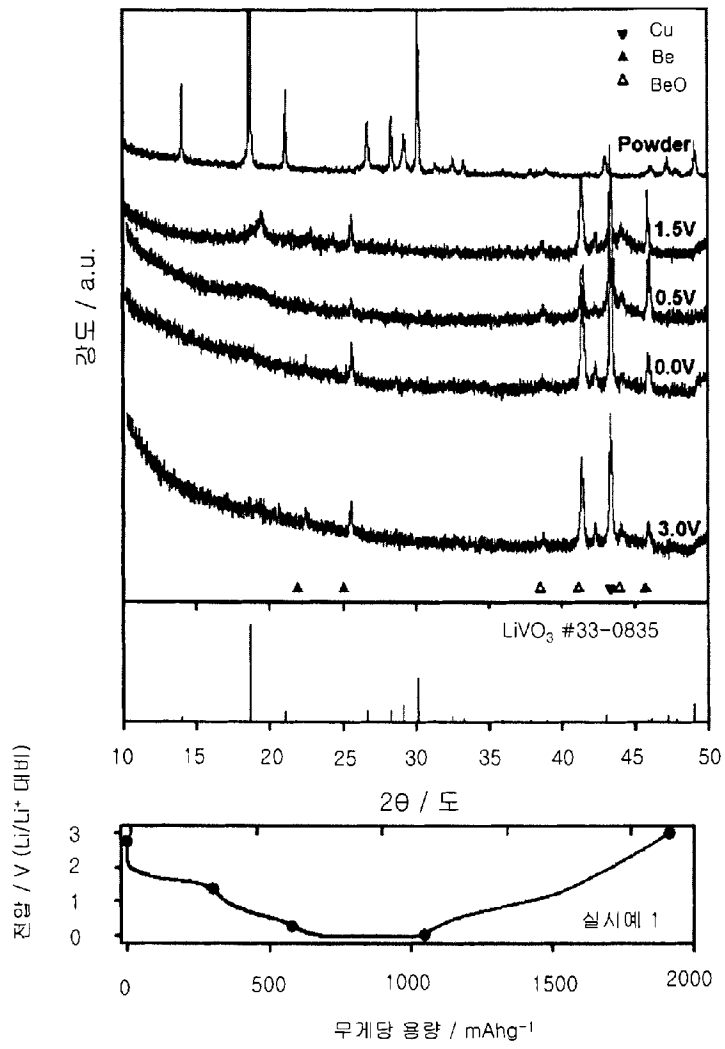
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001728

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/40(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/40; H01M 10/40; H01M 4/48; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/1391; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/052

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: LiVO<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub>, KVO<sub>3</sub>, negative active material

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-029601 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 31 January 1995 See claims 1-2; paragraphs [0008]-[0017], [0034]-[0037], [0040]-[0047], [0052]-[0059]; and table I.	1-22
X	US 2004-0234856 A1 (MORIGAKI, Kenichi et al.) 25 November 2004 See the claims; and paragraphs [0024]-[0042], [0053]-[0066].	1,4-22
Y		2-3
Y	JP 02559055 B2 (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP.) 27 November 1996 See claim 1; and column 3, line 21 - column 6, line 12.	2-3
A	KR 10-2013-0010808 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 29 January 2013 See claims 1-8; and paragraphs [0022]-[0047].	1-22
A	KR 10-2008-0056637 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 23 June 2008 See claims 1-18; and paragraphs [0012]-[0033]; and figures 5-7.	1-22

 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	"I" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 JUNE 2014 (02.06.2014)

Date of mailing of the international search report

05 JUNE 2014 (05.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer



Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2014/001728**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 07-029601A	31/01/1995	NONE	
US 2004-0234856 A1	25/11/2004	JP 2005-011801 A	13/01/2005
JP 02559055 B2	27/11/1996	JP 01-227357 A	11/09/1989
KR 10-2013-0010808 A	29/01/2013	KR 10-1305958 B1	12/09/2013
KR 10-2008-0056637 A	23/06/2008	CN 101222042 A	16/07/2008
		CN 101222042 B	02/06/2010
		EP 1935850 A2	25/06/2008
		EP 1935850 A3	02/07/2008
		JP 05270089 B2	21/08/2013
		JP 2008-153045 A	03/07/2008
		KR 10-1009623 B1	21/01/2011
		US 2008-0182171 A1	31/07/2008

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 4/40(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/40; H01M 10/40; H01M 4/48; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/1391; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/052 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: LiVO3, NaVO3, KVO3, 음극 활물질		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 07-029601 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 1995.01.31 청구항 1-2; 단락 [0008]-[0017], [0034]-[0037], [0040]-[0047], [0052]-[0059]; 및 표 1 참조.	1-22
X	US 2004-0234856 A1 (MORIGAKI, KENICHI 외 1명) 2004.11.25 청구항; 및 단락 [0024]-[0042], [0053]-[0066] 참조.	1,4-22
Y		2-3
Y	JP 02559055 B2 (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP.) 1996.11.27 청구항 1; 및 컬럼 3, 라인 21 - 컬럼 6, 라인 12 참조.	2-3
A	KR 10-2013-0010808 A (전자부품연구원) 2013.01.29 청구항 1-8; 및 단락 [0022]-[0047] 참조.	1-22
A	KR 10-2008-0056637 A (삼성에스디아이 주식회사 외 1명) 2008.06.23 청구항 1-18; 및 단락 [0012]-[0033]; 및 도면 5-7 참조.	1-22
<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 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 " & " 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 06월 02일 (02.06.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 06월 05일 (05.06.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 07-029601A	1995/01/31	없음	
US 2004-0234856 A1	2004/11/25	JP 2005-011801 A	2005/01/13
JP 02559055 B2	1996/11/27	JP 01-227357 A	1989/09/11
KR 10-2013-0010808 A	2013/01/29	KR 10-1305958 B1	2013/09/12
KR 10-2008-0056637 A	2008/06/23	CN 101222042 A	2008/07/16
		CN 101222042 B	2010/06/02
		EP 1935850 A2	2008/06/25
		EP 1935850 A3	2008/07/02
		JP 05270089 B2	2013/08/21
		JP 2008-153045 A	2008/07/03
		KR 10-1009623 B1	2011/01/21
		US 2008-0182171 A1	2008/07/31