

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 5일 (05.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/003197 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2016/007000

(22) 국제출원일:

2016년 6월 30일 (30.06.2016)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2015-0092949 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR
10-2016-0080564 2016년 6월 28일 (28.06.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 조치호 (JO, Chi Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 류지훈 (RYU, Ji Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강민석 (KANG, Min Suk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 신선식 (SHIN, Sun Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대

전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

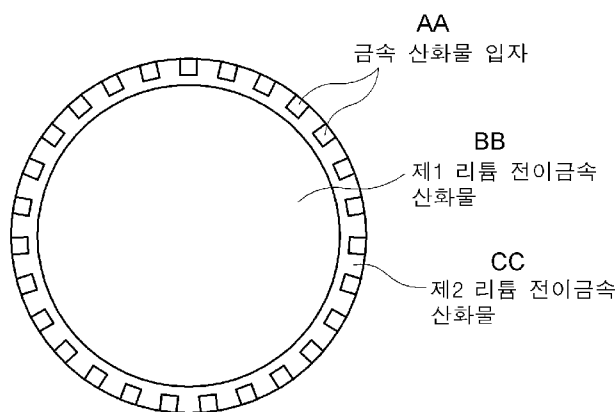
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL PARTICLES AND SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차 전지



AA ... Metal oxide particles
BB ... First lithium transition metal oxide
CC ... Second lithium transition metal oxide

(57) Abstract: The present invention relates to cathode active material particles and a secondary battery including the same and, particularly, provides cathode active material particles comprising: a core including a first lithium transition metal oxide; and a shell surrounding the core, wherein the shell has a form in which metal oxide particles are embedded in a second lithium transition metal oxide, and at least a part of the metal oxide particles is present by being exposed on a surface of the shell. The cathode active material particles according to the present invention prevent a transition metal and an electrolyte from causing a side reaction by exposing a part of a metal oxide, having low reactivity, on a surface of the active materials, thereby improving safety and lifespan. In addition, as the electrical conductivity of the active materials becomes lower, excellent stability can be maintained even at high temperature and in battery-destructive situations.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 제 1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하고, 상기 셸은 제 2 리튬 전이금속 산화물 내에 금속 산화물 입자가 박힌 형태이며, 상기 금속 산화물 입자의 적어도 일부분은 상기 셸의 표면에 노출되어 존재하는 양극 활물질 입자를 제공한다. 본 발명에 따른 양극 활물질 입자는 반응성이 낮은 금속 산화물의 일부분이 활물질의 표면에 드러남으로써, 전이금속과 전해액이 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있어 안전성 및 수명 특성이 개선된다. 또한, 활물질의 전기전도도가 낮아지면서, 고온 및 전지 과파 상황에서도 우수한 안정성을 유지할 수 있다.

WO 2017/003197 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차 전지 기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
[2] 본 출원은 2015년 06월 30일자 한국 특허 출원 제10-2015-0092949호 및 2016년 06월 28일자 한국 특허 출원 제10-2016-0080564호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- [3]
[4] 기술분야
[5] 본 발명은 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 리튬 이차 전지의 사용 범위는 매우 다양한 분야에서 적용되고 있다. 최근 들어, 소형 리튬 이차 전지로는 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기들을 구동할 수 있는 동력원으로서 고성능을 요구하는 휴대용 기기에는 거의 리튬 이차 전지로 대체되고 있으며 전원장치로 확고한 위치를 점유하고 있다. 또한 최근에는 이러한 고출력 특성을 이용하는 하이브리드 자동차(HEV)와 전기자동차(EV)등 중대형 리튬 이차 전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 뿐만 아니라 친환경 동력원으로서 무정전 전원장치, 전동공구, 선박, 인공위성 및 군용 무전기와 무기체계 등의 전원장치로서 산업 전반의 다양한 응용 분야와 관련하여 국내는 물론 일본, 유럽 및 미국 등지에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다.
- [7] 리튬 이차전지는 높은 에너지와 파워를 갖는 에너지 저장 장치로서 다른 전지에 비해 용량이나 작동 전압이 높다는 우수한 장점을 가지고 있으나, 이러한 높은 에너지로 인해 전지의 안전성이 문제가 되어 폭발이나 화재 등의 위험성을 가지고 있다. 특히, 근래에 각광받고 있는 하이브리드 자동차 등에서는 높은 에너지와 출력특성이 요구되므로 이러한 안전성이 더욱 중요하다 볼 수 있다.
- [8] 안정성이 향상된 리튬 이차전지와 관련된 종래 기술로써, 대한민국 등록특허 제10-1274829호에서는 수명 특성이 개선된 이차 전지를 제공하고 있다. 구체적으로 양극 활물질, 도전재 및 결합제를 포함하는 양극 합제의 히드록시기(OH기) 부분에 산화물이 형성되고, 상기 산화물은 1 내지 50 nm의 두께로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 양극을 제공한다. 그러나, 상기와 같이 금속 산화물로 양극을 코팅하는 경우에는 리튬 이온의 탈리, 삽입이 자유롭지 못하여 이차전지의 성능이 저하하는 문제점이 있었다.
- [9] 이에 본 발명자들은 안전성과 수명 특성이 우수한 양극 활물질에 대하여 연구를 수행하던 중, 양극 활물질의 표면에 안정성이 낮은 원소들로 이루어진

금속 산화물을 박히게 함으로써 화학적으로 안정성이 뛰어난 활물질을 제공할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[10] [선행기술문헌]

[11] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-1274829호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 금속 산화물을 박히게 함으로써 리튬 전이금속 산화물과 전해액이 반응하는 면적을 줄여 부반응을 방지함으로써 안정성 및 수명 특성이 향상된 양극 활물질 입자를 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는, 상기 양극 활물질 입자를 포함하는 이차전지, 전지 모듈 및 전지 팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하고, 상기 셸은 제2 리튬 전이금속 산화물 내에 금속 산화물 입자가 박힌 형태이며, 상기 금속 산화물 입자의 적어도 일부분은 상기 셸의 표면에 노출되어 존재하는 양극 활물질 입자를 제공한다.

[15] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질 입자를 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 음극 및 전해액을 포함하는 이차전지, 상기 이차전지를 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공한다.

발명의 효과

[16] 본 발명에 따른 양극 활물질 입자는 반응성이 낮은 금속 산화물의 일부분이 활물질의 표면에 드러남으로써, 전이금속과 전해액이 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있어 안전성 및 수명 특성이 개선된다. 또한, 활물질의 전기전도도가 낮아지면서, 고온 및 전지 파괴 상황에서도 우수한 안정성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자를 나타낸 모식도이다.

[18] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 사진이다.

[19] 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2의 용량 유지율을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[20] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[21] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[22] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[23] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[24] 종래 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은 고전압 충전 시 양극에서 리튬 전이금속 산화물 내의 전이금속이 산화되면서(예를 들어, LiCoO_2 를 양극 활물질로 사용하는 경우, $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+4}$ 로 산화) 전해액과 부반응을 일으켜 표면 안정성과 수명에서 열위를 일으키는 문제점이 있었다.

[25] 이에, 본 발명에서는 종래 리튬 전이금속 산화물의 단점을 보완하여, 전지의 안정성 및 수명특성을 개선하고자 한다.

[26]

[27] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자는, 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하고, 상기 셸은 제2 리튬 전이금속 산화물 내에 금속 산화물 입자가 박힌 형태이며, 상기 금속 산화물 입자의 적어도 일부분은 상기 셸의 표면에 노출되어 존재할 수 있다.

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 상기 양극 활물질은, 상기 셸 내에 있는 일부 개수의 금속 산화물 입자가 셸의 표면에 노출된 것일 수도 있고, 구체적으로는 상기 셸 내에 있는 모든 금속 산화물 입자의 적어도 일부분이 상기 셸의 표면 외부로 노출된 것일 수도 있다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 사진이다. 도 2를 참조하면, 상기 금속 산화물 입자의 적어도 일부분이 상기 셸의 표면에 노출되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[29] 상기 양극 활물질 입자의 평균입경(D_{50})은 5 내지 25 μm 일 수 있고, 상기 코어의 평균입경(D_{50})은 4 내지 25 μm 일 수 있다. 상기 셸의 두께는 100 내지 300 nm일 수 있으며, 상기 금속 산화물 입자의 평균입경(D_{50})은 5 내지 200 nm일 수 있다.

[30] 이와 같이 상기 셸은 리튬 전이금속 산화물의 표면에 전해액과 반응성이 낮은 금속 산화물 입자가 박혀 있는 형태이므로, 전해액과 리튬 전이금속 산화물이 직접 접촉하는 부분이 적기 때문에, 전이금속이 산화되어 전해액과 부반응이 발생하는 문제점을 줄일 수 있다. 또한, 본 발명과 달리 금속 산화물이 활물질 표면에 단순히 코팅되어 있는 경우, 물리적 충격, 화학반응에 의해 코팅 부분이 활물질 입자로부터 분리될 가능성이 크다. 그러나, 본 발명의 경우, 금속 산화물이 표면에 박혀 있는 형태이기 때문에, 금속 산화물이 활물질의 표면에

단순히 코팅되어 있는 경우보다 견고한 형태를 유지할 수 있다.

- [31] 나아가, 상기 금속 산화물은 활물질의 표면에 일부가 노출된 박힌 상태로 존재하여 활물질의 전기 전도도를 적절히 조절할 수 있으므로, 고온 및 전지 파괴 시 안전성을 확보할 수 있다. 구체적으로, 전지가 고온에서 구동되거나 평가될 시, 양극과 음극의 단선으로 인해 열이 발생하며, 상기 열이 축적되어 분리막의 수축(shrinkage)가 발생하여, 단선되는 면적이 증가하여 발화(열폭주)가 발생할 수 있다. 양극과 음극의 단선 시, 양극의 전기 전도도가 크면, 단선 순간 많은 전류가 흐르게 되어 발열 정도가 더욱 심해져서 열폭주가 더 빨리 발생하게 되므로 안정성이 저하되는 문제가 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질은 금속 산화물이 표면에 일부가 노출된 박힌 상태로 존재하기 때문에 전기 전도도가 낮은 수준으로 유지될 수 있어서 단선 시 전류가 적게 흘러 발열이 크게 발생하지 않아 열폭주 발생이 늦춰질 수 있으므로, 안정성이 향상될 수 있다.
- [32] 만약, 상기 셀의 두께가 100 nm 미만인 경우에는 금속 산화물 입자가 표면에 많이 드러나게 되므로 양극 활물질의 전기 전도도가 저하하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 셀의 두께가 300 nm 초과인 경우에는 금속 산화물 입자가 셀의 표면으로 드러나지 못하여 전해액과 양극 활물질 간의 부반응이 발생하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [33] 또한, 만약, 상기 금속 산화물의 평균입경(D_{50})이 5 nm 미만인 경우에는 금속 산화물이 셀 내부에 박혀 있어, 셀의 표면으로 드러나지 못하므로 전해액과 양극 활물질의 부반응이 발생하는 문제점이 있을 수 있고, 200 nm 초과인 경우에는 금속 산화물 입자가 표면에 많이 드러나게 되므로, 전기 전도도가 저하하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [34] 상기 코어 내의 제1 리튬 전이금속 산화물 및 상기 셀 내의 제2 전이금속 산화물은 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 구체적으로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$) 및 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제1 리튬 전이금속 산화물의 평균 조성 및 상기 제2 전이금속 산화물의 평균 조성은 동일할 수도 있다.
- [35] 상기 금속 산화물 입자는 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , ZrO 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 상기 금속 산화물이 이에 제한되는 것은 아니며, 전해액과 반응성이 적은 금속 산화물을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [36] 이때, 상기 금속 산화물 입자의 금속 원자는 상기 양극 활물질 입자에 대하여 0.01 내지 1.0 at%의 함량으로 포함될 수 있고, 금속 산화물 입자는 상기 양극

활물질 입자에 대하여 0.03 내지 2.0 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속 원자의 함량은 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석기(ICP, Inductively Coupled Plasma), X-선 형광 분석기(XRF, X-Ray Fluorescence)를 통해 측정할 수 있으나, 구체적으로는 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석기를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물 입자의 함량은 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석기를 통해 측정한 값을 토대로 계산할 수 있다.

[37] 만약, 상기 금속 원자가 0.01 at% 함량 미만, 금속 산화물 입자가 0.03 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 전해액과 부반응을 일으킬 수 있는 리튬 전이금속 산화물 면적이 증가하므로, 전지의 수명 및 안정성이 저하하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 금속 원자가 1.0 at% 초과, 금속 산화물 입자가 2.0 중량% 초과인 함량으로 포함되는 경우에는 양극 활물질의 전기 전도도가 낮아져 전지 효율이 저하하는 문제점이 발생할 수 있다.

[38]

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 제조방법은, 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 혼합하고, 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 리튬 전이금속 산화물, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료를 92~97 : 0.5~2 : 2~4 : 0.5~2의 중량비로 혼합하고, 550 내지 850°C의 온도에서 3 내지 10시간 동안 소성하는 단계(단계 2);를 포함할 수 있다.

[40] 이하, 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[41] 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 혼합하고, 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계이다.

[42] 이때, 상기 리튬 화합물 및 전이금속 화합물은 당 분야에서 양극 활물질의 제조를 위해 통상적으로 사용되는 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 리튬 화합물은 Li_2CO_3 , LiNO_3 및 LiOH 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 전이금속 화합물은 전이금속의 산화물, 수산화물, 질산화물, 염화물 및 탄산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 한편, 상기 소성은 800 °C 내지 1150 °C에서, 5 시간 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.

[43] 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 리튬 전이금속 산화물, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료를 상기 단계 1에서 제조된 리튬 전이금속 산화물, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료를 92~97 : 0.5~2 : 2~4 : 0.5~2의 중량비로 혼합하고, 550 내지 850°C의 온도에서 3 내지 10시간 동안 소성하는 단계이다.

[44] 상기 단계 2에서는 상기 리튬 화합물과 전이금속 화합물이 반응하여 리튬

전이금속 산화물이 제조되는 동시에 금속 원료로부터 금속 산화물이 제조되어, 리튬 전이금속 산화물과 금속 산화물이 혼재된 형태의 셀을 제조할 수 있다.

[45] 나아가, 전구체들의 중량비를 특정한 수치로 한정하여 셀을 얇은 두께로 제조할 수 있기 때문에, 금속 산화물들이 셀의 표면에 일부분이 드러난 채로 존재할 수 있다.

[46] 이때, 상기 리튬 화합물 및 전이금속 화합물은 상기 단계 1에서 사용되는 화합물들을 사용할 수 있으며, 금속 원료는 금속의 탄산염, 질산염, 수산염, 황산염, 초산염, 구연산염, 및 염화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이때, 상기 금속은 Al, Ti, Mg, Mn, Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[47] 이때, 상기 단계 2의 코어, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료의 중량비는 92~97 : 0.5~2 : 2~4 : 0.5~2일 수 있다. 만약, 금속 원료의 중량비가 0.5 미만인 경우에는 금속 산화물의 직경이 작게 제조되므로, 금속 산화물이 셀의 표면에 드러나지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 2를 초과하는 경우에는 과도하게 셀 표면으로 드러나게 되어 양극 활물질의 전기 전도도가 저하하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 단계 2의 소성은 550 내지 850의 온도에서 3 내지 10시간 동안 수행할 수 있다. 상기 소성이 550 미만의 온도에서 진행되거나 3시간 미만의 시간으로 진행되는 경우, 상기 금속 산화물이 리튬 전이금속 산화물의 표면에만, 일종의 코팅 형태로 배치된다. 따라서, 이 경우, 금속 산화물이 표면에 박혀 있는 형태보다 견고한 형태를 유지할 수 없으며, 제도된 활물질의 표면 저항이 지나치게 높을 수 있다. 상기 소성이 850°C 초과 온도에서 진행되거나 10시간 초과 시간으로 진행되는 경우, 상기 금속 산화물이 리튬 전이금속 산화물 내부로 지나치게 확산되어, 상기 금속 산화물이 리튬 전이금속 산화물의 표면에 노출되지 못한다. 따라서, 이 경우 리튬 전이금속 산화물과 전해액이 반응하는 면적을 줄이지 못하여, 안정성 및 용량 유지율이 감소하는 문제가 발생한다.

[48] 상기와 같은 중량비 및 소성 온도로 단계 2를 수행하는 경우, 금속 산화물이 리튬 전이금속 산화물의 표면에 일부 드러나도록 포함되는 양극 활물질이 제조될 수 있다.

[49] 본 발명에 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 입자를 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 음극 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[50] 본 발명에 따른 이차전지는 상기 양극 활물질 입자를 포함하며, 상기 양극 활물질 입자는 반응성이 낮은 금속 산화물이 활물질의 표면에 일부 드러남으로써, 전이금속과 전해액이 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있는 효과가 있으므로, 이차전지의 안전성 및 수명 특성이 개선된다. 또한, 활물질의 전기전도도가 낮아지면서, 이차전지의 고온 및 전지 파괴 상황에서도 우수한 안정성을 유지할 수 있다.

- [51] 본 발명에 따른 양극은 예를 들어, 양극 집전체 상에 상기 양극 활물질 입자, 도전제 및 바인더, 충진제와 NMP 등의 용매를 혼합하여 만든 양극 합제를 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [52] 상기 바인더는 활물질과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐아코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스틸렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [53] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유 상 물질이 사용된다.
- [54] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 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.
- [55] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포, 건조하여 제작될 수 있다.
- [56] 이러한 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 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.
- [57] 본 발명의 이차전지는 분리막을 더욱 포함할 수 있고, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 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.
- [58] 상기 전해액은 리튬염 함유 비수계 전해액일 수 있으며, 이때, 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해액으로는

비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

- [59] 상기 비수계 유기 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [60] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화 비닐리텐, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [61] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_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.
- [62] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , 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 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [63] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠유도체, 유황, 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 있다.
- [64] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고온에서 안정하면서도 우수한 전지특성을 나타내는 상기 이차전지를 포함하므로, 파워 툴(Power Tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 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.
- [65]
- [66] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게

실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[67]

[68] 실시예 1 및 비교예 1, 2: 양극 활물질의 제조

[69]

[70] <실시예 1> 금속 산화물이 일부 표면에 드러난 상태로 박힌 양극 활물질 제조

[71]

[72] 단계 1(코어의 제조): 리튬 화합물인 Li_2CO_3 1 ~ 1.05 몰, 코발트 화합물인 Co_3O_4 1 몰을 혼합한 후 교반하고, 1000°C 에서 10 시간 소성하여 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO_2)를 제조하였다.[73] 단계 2(셀의 제조): 상기 단계 2에서 제조된 리튬 코발트 옥사이드 100 g 및 리튬 화합물인 Li_2CO_3 2 g, 코발트 화합물인 Co_3O_4 4 g, 금속 원료인 MgOH 0.8 g을 혼합한 후 교반하고, 675°C 에서 5시간 동안 소성하여, 200nm 두께의 셀을 포함하며, 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO_2)에 마그네슘 산화물(MgO)이 표면에 박힌 형태의 양극 활물질 입자(평균입경(D_{50}): $18\mu\text{m}$)를 제조하였다. 이때, 리튬 전이금속 산화물, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료의 중량비는 93.63 : 1.87 : 3.75 : 0.75으로 하였다. 상기 마그네슘 산화물은 제조된 양극 활물질 입자의 모든 원자에 대하여 0.08at% 함량이었으며, 상기 마그네슘 산화물의 함량은 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.1중량%였다. 또한, 상기 마그네슘 산화물의 평균입경(D_{50})은 50nm였다.

[74]

[75] <비교예 1> 전이금속 산화물의 표면에 금속 산화물이 아일랜드 형태로 코팅된 양극 활물질 제조

[76]

[77] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 소성 조건을 500°C , 5시간으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 비교예 1의 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질의 평균입경(D_{50})은 $18\mu\text{m}$ 이며, 200nm 두께의 셀을 포함하였다. 또한, 상기 마그네슘 산화물은 제조된 양극 활물질 입자의 모든 원자에 대하여 0.08at% 함량이었으며, 상기 마그네슘 산화물의 함량은 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.1중량%였다. 또한, 상기 마그네슘 산화물의 평균입경(D_{50})은 50nm였다.

[78]

[79] <비교예 2> 전이금속 산화물 내부로 모든 금속 산화물이 박혀 외부로 드러나지 않는 양극 활물질

[80]

[81] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 소성 조건을 1000°C , 10시간으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 비교예 2의 양극 활물질을

제조하였다. 상기 양극 활물질의 평균입경(D_{50})은 $18\mu\text{m}$ 였다. 또한, 상기 마그네슘 산화물은 제조된 양극 활물질 입자의 모든 원자에 대하여 0.08at% 함량이었으며, 상기 마그네슘 산화물의 함량은 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.1중량%였다. 또한, 상기 마그네슘 산화물의 평균입경(D_{50})은 50nm였다.

[82]

[83] <실험예 1> 이차전지의 안정성 평가

[84] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질의 안정성을 평가하기 위해 전기 전도도를 측정하였다. 앞서 설명한 것처럼, 전기 전도도가 낮을수록 안정성(특히, 열적 안정성)이 향상될 수 있으므로, 전기 전도도 측정을 통해 안정성을 평가하였다. 측정 방법은 다음과 같으며, 결과를 표 1에 나타내었다.

[85] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2의 양극 활물질을 각각 분체 저항 측정 장치(한테크社)를 이용하여 측정하였다. 5g의 양극 활물질을 10mm 지름을 가지는 몰더에 넣고 20kN의 힘을 가한 상태에서 상기 장치를 통해 전기 전도도를 측정하였다.

[86] [표1]

	전기 전도도(S/cm)
실시예 1	6.58×10^{-5}
비교예 1	1.58×10^{-3}
비교예 2	5.82×10^{-4}

[87] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 전기 전도도가 비교예 1 및 2의 전기 전도도에 비해 상당히 낮음을 알 수 있다. 실시예 1의 경우 금속 산화물이 적절한 위치에 배치된 상태로 활물질에 포함되므로, 전기 전도도가 낮게 조절되고, 이에 따라 고온 및 전지 파괴 상황에서도 안정성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[88]

[89] 실시예 2 및 비교예 3, 4: 전지의 제조

[90]

[91] 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질 입자를 각각 포함하는 실시예 2 및 비교예 3, 4의 전지를 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극 활물질 입자를 알루미늄 호일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 이차전지 양극을 제조하였다. 한편, 상기 양극과 흑연계 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하고, 에틸렌 카보네이트 용매에 LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 전해액을 주입하여 이차전지를 제조하였다.

[92]

[93] <실험예 2> 이차전지의 용량 유지율(수명 특성) 평가

[94] 상기 실시예 2 및 비교예 3, 4에서 제조된 이차전지의 용량 유지율을 평가하기 위해, 첫번째 사이클은 0.2C로 충방전을 수행하고, 이후 사이클은 0.5C로 충전,

1.0C로 방전을 실시하였다. 그 후, 첫번째 사이클 방전 용량에 대한 50번째 사이클 방전 용량의 비율을 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[95]

[96] 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 2의 용량 유지율이 비교예 3, 4에 비해 우수함을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 경우, 금속 산화물이 전해액과 부반응을 일으키는 것을 방지하여주기 때문에 용량 유지율(수명 특성)이 개선됨을 알 수 있다.

[97]

[98] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

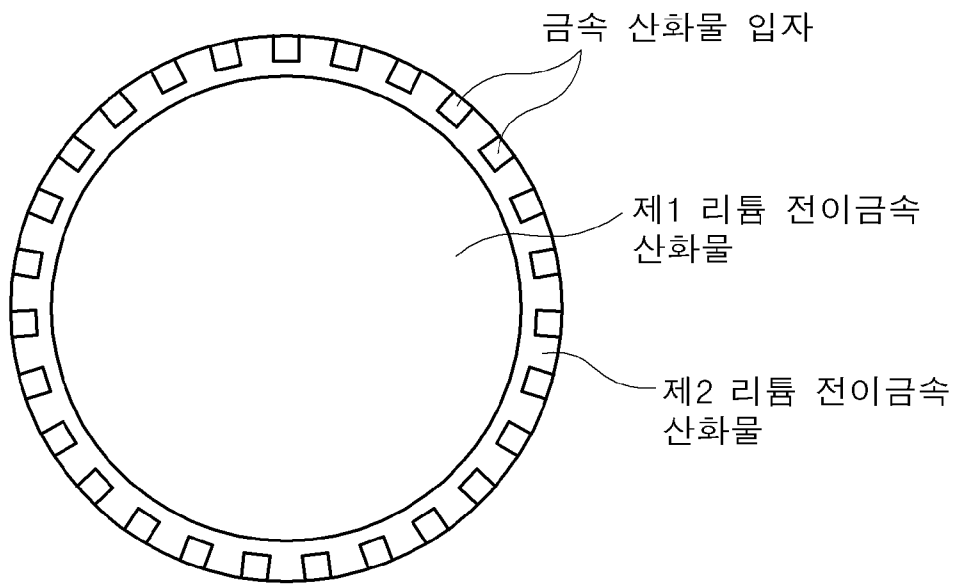
청구범위

- [청구항 1] 제1 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 셸을 포함하고,
상기 셸은 제2 리튬 전이금속 산화물 내에 금속 산화물 입자가 박힌 형태이며, 상기 금속 산화물 입자의 적어도 일부분은 상기 셸의 표면에 노출되어 존재하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 셸 내에 있는 모든 금속 산화물 입자의 적어도 일부분은 상기 셸의 표면 외부로 노출되어 존재하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 입자는 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , ZrO 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 입자의 금속 원자는 상기 양극 활물질 입자의 모든 원자에 대하여 0.01 내지 1.0 at%의 함량으로 포함된 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 입자는 상기 양극 활물질 입자에 대하여 0.03 내지 2.0 중량%의 함량으로 포함된 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물 입자의 평균입경(D_{50})은 5 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 셸의 두께는 100 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 입자의 평균입경(D_{50})은 5 내지 25 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1 리튬 전이금속 산화물 및 제2 리튬 전이금속 산화물은 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제1 리튬 전이금속 산화물 및 제2 리튬 전이금속 산화물은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$,

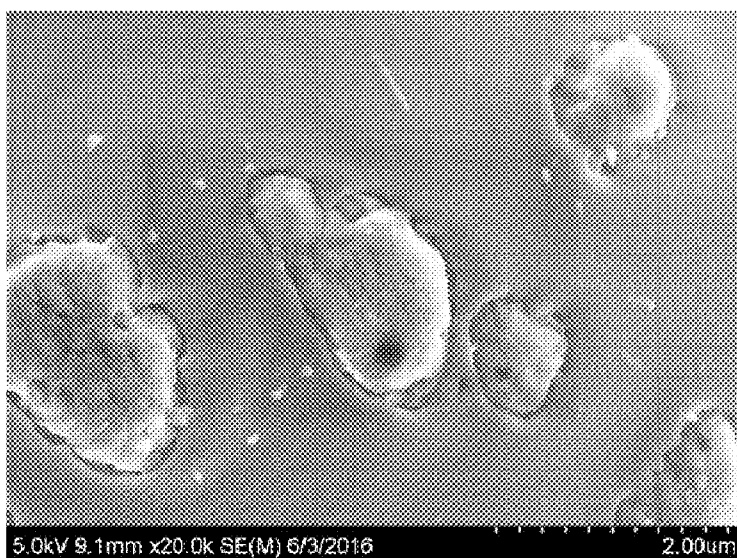
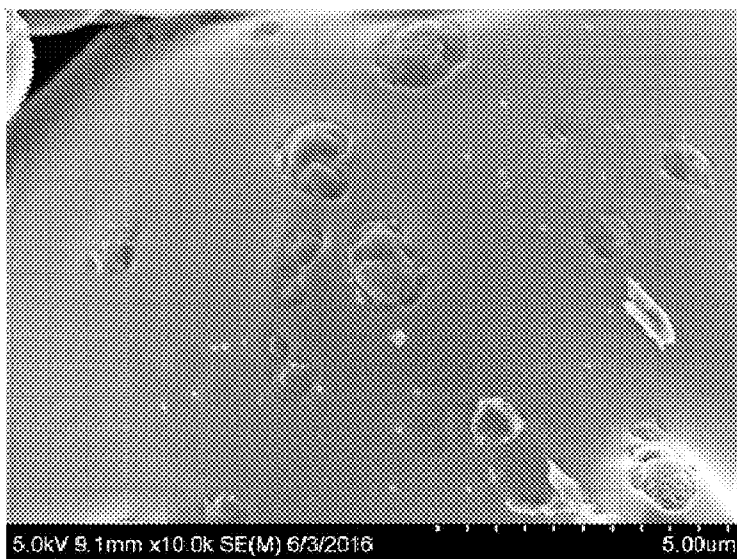
$0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$) 및 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.

- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1 리튬 전이금속 산화물의 평균 조성과 및 제2 리튬 전이금속 산화물의 평균 조성은 동일한 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자.
- [청구항 12] 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 혼합하고, 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 단계 1에서 제조된 리튬 전이금속 산화물, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 금속 원료를 92~97 : 0.5~2 : 2~4 : 0.5~2의 중량비로 혼합하고 550 내지 850의 온도에서 3 내지 10시간 동안 소성하는 단계(단계 2);를 포함하는 제1항의 양극 활물질 입자의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항의 양극 활물질 입자를 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 음극 및 전해액을 포함하는 이차전지.
- [청구항 14] 제13항의 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 15] 제14항의 전지모듈을 포함하며, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전지 팩.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지 팩.

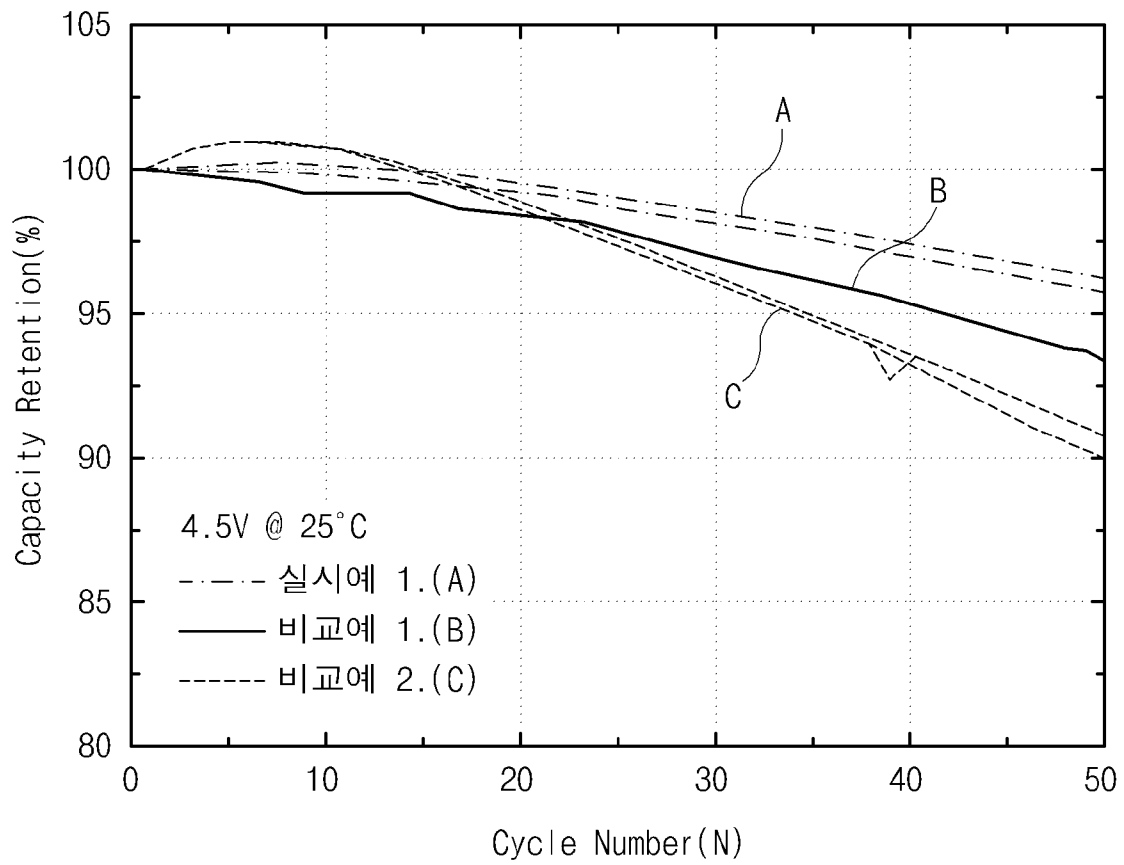
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007000**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 2/10

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: rechargeable battery, cathode material, core shell, first lithium transition metal oxide core, second lithium transition metal oxide shell, metal oxide particle, exposed on shell surface, Al₂O₃, TiO₂, MgO, MnO, ZrO₂**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0084616 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 25 July 2013 See paragraphs [0068], [0069]; and figure 1b.	1-16
A	KWEON, Ho - Jin et al., "Modification of Li _x Ni _{1-y} Co _y O ₂ by Applying a Surface Coating of MgO", Journal of Power Sources, 2000, vol. 88, no. 2, pages 255-261 See abstract; page 255, right column, line 12-page 256, left column, line 45; figure 1; and diagram 1.	1-16
A	KOSOVA, N. V. et al., "'Core-shell' Cathode Materials for Lithium-ion Batteries Prepared via Mechanochemical Route", ECS Transactions, 2009, vol. 16, no. 42, pages 21-29 See pages 21 and 22.	1-16
A	KR 10-2015-0021809 A (LG CHEM. LTD.) 03 March 2015 See abstract; paragraphs [0066]-[0073]; and claims 1-15.	1-16
A	SHIM, Jae - Hyun et al., "Characterization of Spinel Li _x Co ₂ O ₄ -coated LiCoO ₂ Prepared with Post-thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries", Chemistry of Materials, 10 April 2015 (Published online), vol. 27, no. 9, pages 3273-3279 See abstract; and page 3274, left column, line 25-right column, line 40.	1-16



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

04 OCTOBER 2016 (04.10.2016)

Date of mailing of the international search report

04 OCTOBER 2016 (04.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0100022 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 September 2012 See abstract; claims 1-11; and figure 1.	1-16
A	KR 10-2014-0067508 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 05 June 2014 See abstract; and claims 1-11.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0084616 A	25/07/2013	CN 103208623 A EP 2618405 A2 EP 2618405 A3 JP 2013-149615 A US 2013-0183579 A1	17/07/2013 24/07/2013 23/07/2014 01/08/2013 18/07/2013
KR 10-2015-0021809 A	03/03/2015	NONE	
KR 10-2012-0100022 A	12/09/2012	KR 10-1287106 B1 US 2012-0225357 A1 US 9136531 B2	17/07/2013 06/09/2012 15/09/2015
KR 10-2014-0067508 A	05/06/2014	KR 10-1458676 B1	05/11/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)I, H01M 4/485(2010.01)I, H01M 4/525(2010.01)I, H01M 4/505(2010.01)I, H01M 10/052(2010.01)I, H01M 2/10(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 2/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지, 양극 활물질, 코어 셸, 제1 리튬 전이금속산화물 코어, 제2 리튬 전이금속 산화물 셸, 금속 산화물 입자, 셸 표면에 노출, Al₂O₃, TiO₂, MgO, MnO, ZrO₂

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0084616 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2013.07.25 단락 [0068], [0069]; 및 도면 1b 참조.	1-16
A	KWEON, HO-JIN 등, "Modification of LixNi _{1-y} Co _y O ₂ by applying a surface coating of MgO," Journal of Power Sources, 2000년, 88권, 2호, 페이지 255-261 요약; 페이지 255, 오른쪽 컬럼, 라인 12-페이지 256, 왼쪽 컬럼, 라인 45; 도면 1; 및 도식 1 참조.	1-16
A	KOSOVA, N.V. 등, "`Core-shell` cathode materials for lithium-ion batteries prepared via mechanochemical route," ECS Transactions, 2009년, 16권, 42호, 페이지 21-29 페이지 21 및 22 참조.	1-16
A	KR 10-2015-0021809 A (주식회사 엘지화학) 2015.03.03 요약; 단락 [0066]-[0073]; 및 청구항 1-15 참조.	1-16
A	SHIM, JAE-HYUN 등, "Characterization of spinel LixCo ₂ O ₄ □ coated LiCoO ₂ prepared with post-thermal treatment as a cathode material for lithium ion batteries," Chemistry of Materials, 2015.04.10 (온라인 공개), 27권, 9호, 페이지 3273-3279 요약; 및 페이지 3274, 왼쪽 컬럼, 라인 25-오른쪽 컬럼, 라인 40 참조.	1-16

☒ 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

“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 특허 문헌

“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

2016년 10월 04일 (04.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 04일 (04.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0100022 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.09.12 요약; 청구항 1-11; 및 도면 1 참조.	1-16
A	KR 10-2014-0067508 A (삼성정밀화학 주식회사) 2014.06.05 요약; 및 청구항 1-11 참조.	1-16

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0084616 A	2013/07/25	CN 103208623 A EP 2618405 A2 EP 2618405 A3 JP 2013-149615 A US 2013-0183579 A1	2013/07/17 2013/07/24 2014/07/23 2013/08/01 2013/07/18
KR 10-2015-0021809 A	2015/03/03	없음	
KR 10-2012-0100022 A	2012/09/12	KR 10-1287106 B1 US 2012-0225357 A1 US 9136531 B2	2013/07/17 2012/09/06 2015/09/15
KR 10-2014-0067508 A	2014/06/05	KR 10-1458676 B1	2014/11/05