

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 2월 24일 (24.02.2022)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2022/039576 A1

(51) 국제특허분류:

C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/011173

(22) 국제출원일: 2021년 8월 23일 (23.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0105291 2020년 8월 21일 (21.08.2020) 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). 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). 이태영 (RHEE, Tae Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정용조 (JUNG, Yong Jo); 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, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL PREPARATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material preparation method capable of reducing the strength of a cake of a cathode active material and a change in strength over time, and, to a cathode active material preparation method comprising: a first step of mixing a cathode active material precursor having a specific composition, a lithium-containing material and a boron-containing material, and then firing same, thereby preparing a cake comprising a lithium transition metal oxide having a lithium borate compound formed on the surface thereof; and a second step of grinding the cake, and then washing same, thereby preparing a lithium transition metal oxide from which the lithium borate compound is removed.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 활물질의 케이크 강도 및 강도의 경시 변화를 줄일 수 있는 양극 활물질 제조방법으로, 특정 조성을 갖는 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 붕소 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조하는 제1단계; 및 상기 케이크를 분쇄한 후 수세하여, 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 제2단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2022/039576 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 08월 21일자 한국특허출원 제10-2020-0105291호에 기초한 우선권이 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원이 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서는 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [7] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이중에서도 작용 전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 의 리튬코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, 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.
- [8] LiCoO_2 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬망간 복합금속 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4 등) 또는 리튬니켈 복합금속 산화물(LiNiO_2 등) 등이 개발되었다. 이중에서도 약 200mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 및 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 비교하여 열안정성이 나쁘고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 과열 및 발화를 초래하는 문제가 있다.
- [9] 이에 따라 LiNiO_2 의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, Ni의 일부를 Mn과 Co으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합 전이금속 산화물, Ni의 일부를 Mn과 Al로 치환한 니켈코발트알루미늄계 리튬 복합 전이금속 산화물 등이 개발되었다.
- [10] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면에는 그 제조 과정에서 반응이 이루어지지 않은 LiOH , Li_2CO_3 , 소성 시 고온에서 제조된 Li_2O 등의 리튬 부산물이 존재한다. 이와 같은 리튬 부산물은 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 케이크 강도를 증가시킨다. 구체적으로, 고온에서 제조된 Li_2O 는

온도가 낮아지면서 대기에 노출되어 Li_2CO_3 또는 LiOH 로 변하게 되는데, LiOH , Li_2CO_3 가 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 사이에서 접착제 역할을 하여, 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 간의 강도가 증가한다. 이에 따라, 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 케이크 강도가 증가하고, 회분쇄 및 체질 등의 후 공정에 문제가 발생할 수 있다. 또한, 회분쇄 조건이 강해짐에 따라 리튬 복합 전이금속 산화물이 깨져 셀 성능도 저하될 수 있다.

- [11] 이에 따라, 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면에 남을 수 있는 잔류 리튬을 최소화하여, 예를 들어, 잔류 리튬의 화학적 조성을 변경하여, 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 케이크의 강도를 감소시킬 수 있는 양극 활물질의 제조방법이 필요한 실정이다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 제조 시, 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질과 함께 잔류 리튬과 반응할 수 있는 붕소 함유 원료물질을 추가적으로 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조함으로써, 상기 케이크의 강도 및 강도의 경시 변화를 저하시킬 수 있는 양극 활물질의 제조방법을 제공하고자 한다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 붕소 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조하는 제1단계; 및
- [16] 상기 케이크를 분쇄한 후 수세하여, 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 제2단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [17] [화학식 1]
- [18] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d](\text{OH})_2$
- [19] [화학식 2]
- [20] $[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d]\text{O}\cdot\text{OH}$
- [21] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
- [22] 상기 M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택되는 1종 이상이고,
- [23] 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 1종 이상이며,
- [24] $0.6 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.4$, $0 < c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 제조 시, 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질과 함께 잔류 리튬과 반응할 수 있는 붕소 함유 원료물질을 추가적으로 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조함으로써, 상기 케이크의 강도 및 강도의 경시 변화를 저하시킬 수 있다. 이에 따라, 케이크의 분쇄 공정을 수월하게 수행할 수 있어, 생산성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 품질이 우수한 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[27] 또한, 상기 리튬 보레이트 화합물은 수세를 통해 쉽게 제거가 가능하여, 본 발명에 따른 방법으로 제조한 양극 활물질을 이차전지에 적용 시 전지의 성능이 개선될 수 있다.

[28]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 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 해석되어야 한다.

[30] 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.

[31]

[32] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[33]

양극 활물질의 제조방법

[35]

[36] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 붕소 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조하는 제1단계; 및 상기 케이크를 분쇄한 후 수세하여, 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 제2단계;를 포함한다.

[37] [화학식 1]

[38] $[Ni_aCo_bM^1_cM^2_d](OH)_2$

[39] [화학식 2]

[40] $[Ni_aCo_bM^1_cM^2_d]O \cdot OH$

[41] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

- [42] 상기 M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 [43] 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 [44] $0.6 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.4$, $0 < c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
 [45]
 [46] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법은 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 건조하는 제3단계; 및 건조된 리튬 전이금속 산화물에 코팅원소 함유 원료 물질을 혼합하고 열처리하여 코팅층을 형성하는 제4단계;를 더 포함할 수 있다.
 [47]
 [48] 이하, 양극 활물질 제조방법의 각 단계를 구체적으로 설명한다.
 [49]
 [50] 제1단계
 [51] 상기 제1단계는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 붕소 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조하는 단계이다.
 [52] [화학식 1]
 [53] $[Ni_aCo_bM^1_cM^2_d](OH)_2$
 [54] [화학식 2]
 [55] $[Ni_aCo_bM^1_cM^2_d]O \cdot OH$
 [56] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
 [57] 상기 M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 [58] 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 [59] $0.6 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.4$, $0 < c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
 [60]
 [61] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 제조 시, 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질과 함께 잔류 리튬과 반응할 수 있는 붕소 함유 원료물질을 추가적으로 혼합한 후 소성하여, 표면에 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조함으로써, 케이크의 강도 및 강도의 경시 변화를 저하시킬 수 있다. 이에 따라, 케이크의 분쇄 공정을 수월하게 수행할 수 있어, 생산성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 품질이 우수한 양극 활물질을 제공할 수 있다.
 [62] 기존의 양극 활물질 제조방법은 상기 소성 공정에서 붕소 함유 원료물질을 혼합하지 않아, 리튬 복합 전이금속 산화물의 표면에 소성 과정에서 반응이 이루어지지 않은 LiOH, Li_2CO_3 , 소성 시 고온에서 제조된 Li_2O 등의 리튬 부산물 등이 존재하였다. 한편, 표면에 상기 리튬 부산물이 형성된 리튬 전이금속

산화물을 포함하는 케이크는 케이크 강도가 높아, 소성 공정 후에 수행되는 분쇄 공정, 체질 공정 등의 후 공정에 문제가 발생하였다.

- [63] 그러나, 본 발명의 양극 활물질 제조방법에 따르면, 상기 제1단계를 통해 상기 리튬 부산물과 상기 붕소 함유 원료물질이 반응하여 표면에 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크가 제조된다. 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크는 케이크 강도가 낮고, 케이크 강도의 경시 변화 또한 작아, 분쇄 공정, 체질 공정 등의 후 공정이 수월하다는 장점이 있다.

[64]

- [65] 상기 a는 전구체 내 금속 원소 중 니켈의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0.6 \leq a < 1$, $0.6 \leq a \leq 0.98$, 또는 $0.7 \leq a \leq 0.95$ 일 수 있다.

- [66] 상기 b는 전구체 내 금속 원소 중 코발트의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 < b \leq 0.4$, $0.01 \leq b \leq 0.4$ 또는 $0.01 \leq b \leq 0.3$ 일 수 있다.

- [67] 상기 c는 전구체 내 금속 원소 중 M^1 원소의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 < c \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ 또는 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 일 수 있다.

- [68] 상기 d는 전구체 내 금속 원소 중 M^2 원소의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 \leq d \leq 0.1$ 또는 $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.

[69]

- [70] 상기 리튬 함유 원료물질은 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬(Li_2CO_3 등), 수화물(예를 들어, 수산화리튬 수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등), 수산화물(예를 들어, 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬(LiNO_3) 등) 및 염화물(예를 들어, 염화리튬(LiCl) 등) 등일 수 있다. 상기 리튬 함유 원료물질은 구체적으로, 수산화리튬 수화물, 더욱 구체적으로, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 일 수 있다. 이 경우, 전구체 내 금속 원소 중 니켈의 원자 분율이 높은 전구체와 리튬 함유 원료물질의 반응성이 개선될 수 있다.

[71]

- [72] 양극 활물질 제조 시에 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료물질은 1:0.9 내지 1:1.2, 바람직하게는 1:0.95 내지 1:1.15, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:1.1의 물비로 혼합될 수 있다. 리튬 함유 원료물질이 상기 범위 미만으로 혼합될 경우 제조되는 양극 활물질의 용량이 저하될 우려가 있으며, 리튬 함유 원료물질이 상기 범위를 초과하여 혼합될 경우, 미반응된 Li이 부산물로 남게 되며, 용량 저하 및 소성 후 양극 활물질 입자의 분리(양극 활물질 합침 현상 유발)가 발생할 수 있다.

[73]

- [74] 상기 붕소 함유 원료물질은 붕산 리튬, 산화붕소, 붕산, 붕소의 옥소산, 붕소의 옥소산염 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 붕소 함유 원료물질은 예를 들어, B_2O_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$ 등일 수 있다. 이 경우, 상기 붕소 함유 원료물질의 녹는점이 낮아 반응성이 개선될 수 있다.

[75]

[76] 상기 붕소 함유 원료물질은 상기 양극 활물질 전구체 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 5중량부, 바람직하게는 0.01중량부 내지 2중량부, 더욱 바람직하게는 0.1중량부 내지 2중량부의 함량으로 혼합되는 것일 수 있다. 붕소 함유 원료물질의 함량이 상기 범위 내인 경우, 소성 과정에 직접적인 영향이 최소화되어 양극 활물질의 성능 개선 측면에서 유리하다.

[77]

[78] 상기 제1단계의 소성은 600°C 내지 1000°C에서 수행하는 것일 수 있다. 상기 소성 온도는 바람직하게는 650°C 내지 950°C, 더욱 바람직하게는 700°C 내지 900°C일 수 있다. 소성 온도가 상기 범위 내인 경우, 제조되는 리튬 전이금속 산화물의 상에 LiMO_2 상(M은 전이금속) 이외의 다른 상(LiM_2O_4 , MO 등의 큐빅 구조)이 존재하지 않아 구조적으로 안정하므로, 전지의 용량 및 수명 개선, 저항 증가 방지 등의 측면에서 유리한 효과가 있다.

[79]

[80] 상기 제1단계의 소성은 산소 또는 대기 분위기에서 수행하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1단계의 소성은 산소 농도 20 부피% 이상의 산소 분위기, 더욱 구체적으로, 상기 제1단계의 소성은 산소 농도 50 부피% 이상의 산소 분위기에서 수행하는 것일 수 있다. 한편, 산소 이외의 기체는 비활성 기체인 질소, 헬륨 아르곤 등일 수 있다. 이 경우, 제조되는 리튬 전이금속 산화물의 상에 LiMO_2 상(M은 전이금속) 이외의 다른 상(LiM_2O_4 , MO 등의 큐빅 구조)이 존재하지 않아 구조적으로 안정하므로, 전지의 용량 및 수명 개선, 저항 증가 방지 등의 측면에서 유리한 효과가 있다.

[81]

[82] 상기 제1단계의 소성은 3시간 내지 30시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기 소성은 바람직하게는 5시간 내지 20시간, 더욱 바람직하게는 7시간 내지 15시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 소성 시간이 상기 범위 내인 경우, 소성 위치 별로 편차가 없게(균일하게) 리튬 전이금속 산화물의 결정 성장이 충분히 일어날 수 있으며, 생산성이 증가한다는 측면에서 유리한 효과가 있다.

[83]

[84] 상기 리튬 보레이트 화합물은 Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 등의 잔류 리튬이 상기 붕소 함유 원료물질과 반응하여 형성된 화합물로서, 예를 들어, Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$, LiB_3O_5 및 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 리튬 보레이트 화합물은 수세 용액, 특히, 탈이온수, 증류수 등의 용매를 포함하는 수세 용액에 쉽게 용해될 수 있다. 이에 따라, 하기 제2단계에서 수세 공정을 통해 쉽게 제거될 수 있다.

[85]

본 발명의 제1단계를 통해 제조된 리튬 전이금속 산화물은 표면에 존재할 수 있는 잔류 리튬이 상기 붕소 함유 원료물질과 거의 다 반응하여, 표면에 잔류 리튬이 남아있지 않을 수 있다.

[86]

[87] 상기 제1단계를 통해 제조된 상기 표면에 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크, 즉, 소성 직후의 상기 케이크는 IMADA社의 ZTA-2500N에 A형(s-5) 팁을 부착한 기기로 측정된 케이크 강도가 600N 이하로 작을 수 있다.

[88] 그리고, 상기 케이크는 하기 식 1에 따른 값이 0.7 이하, 바람직하게는 0.65 이하, 더욱 바람직하게는 0.55 이하일 수 있다. 즉, 케이크 강도의 경시 변화가 작을 수 있다.

[89] [식 1]

[90]
$$(25^{\circ}\text{C} \text{ 및 상대습도 } 20\% \text{ 조건에서 } 1\text{주 방치한 후의 케이크 강도} - \text{소성 직후의 케이크 강도}) / (\text{소성 직후의 케이크 강도})$$

[91] 상기 25°C 및 상대습도 20% 조건에서 1주 방치한 후의 케이크 강도는 상기 소성 직후의 케이크를 25°C 및 상대습도 20% 조건에서 1주일 간 방치한 후, IMADA社의 ZTA-2500N에 A형(s-5) 팁을 부착한 기기로 측정된 값이다.

[92]

[93] 제2단계

[94] 상기 제2단계는 상기 케이크를 분쇄한 후 수세하여, 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계이다.

[95]

[96] 상기 분쇄는 제1단계의 소성에 의해 묻혀진 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 양극 활물질로 사용하기에 적합한 크기의 분말로 만드는 공정이다. 상기 제1단계를 통해 제조된 상기 표면에 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크에는 상술한 바와 같이 Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 등의 잔류 리튬이 거의 존재하지 않아, 상기 케이크의 강도가 작으므로, 분쇄 조건이 마일드할 수 있다. 구체적으로, 상기 분쇄는 상기 케이크를 분쇄기를 이용하여 10,000rpm 이하에서, 바람직하게는 8,000 rpm 이하의 조건에서 수행할 수 있다. 상기 분쇄기는 Retsch社의 ZM-200일 수 있다.

[97]

[98] 상기 수세는 수세 용액으로 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 불순물인 리튬 보레이트 화합물을 제거하는 공정이다. 상기 리튬 보레이트 화합물은 수세를 통해 쉽게 제거가 가능하며, 본 발명에 따른 방법으로 제조한 양극 활물질을 이차전지에 적용 시 전지의 성능이 개선될 수 있다.

[99]

[100] 상기 수세 용액의 용매는 탈이온수, 증류수, 에탄올, 산성 수용액 및 염기성 수용액 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 산성 수용액은 증류수에 인산, 아세트산, 옥살산 및 붕산 중에서 선택된 1종 이상을 녹인 용액일 수 있다. 상기 염기성 수용액은 증류수에 수산화 리튬 및 탄산리튬 중에서 선택된 1종 이상을 녹인 용액일 수 있다. 상기 수세 용액의 용매는 바람직하게는 탈이온수 및/또는

중류수일 수 있다. 이 경우, 상기 리튬 보레이트 화합물이 수세 용액에 쉽게 용해될 수 있다.

[101]

[102] 상기 제2단계의 수세는 수세 용액을 상기 케이크 100중량부에 대해 50중량부 내지 200중량부로, 바람직하게는 80중량부 내지 200중량부, 더욱 바람직하게는 80중량부 내지 150중량부의 함량으로 첨가하여 수행하는 것일 수 있다. 수세 용액의 함량이 상기 범위 내인 경우, 불순물인 리튬 보레이트 화합물이 충분히 씻길 수 있고, 생산성이 향상될 수 있다.

[103]

[104] 상기 제2단계의 수세는 5°C 내지 40°C, 바람직하게는 20°C 내지 30°C에서 수행하는 것일 수 있다. 그리고, 상기 제2단계의 수세는 3분 내지 30분, 바람직하게는 3분 내지 20분, 더욱 바람직하게는 3분 내지 10분 동안 수행하는 것일 수 있다. 수세 공정의 수행 온도 및 시간이 상기 범위 내인 경우, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 상기 리튬 보레이트 화합물을 용이하게 제거할 수 있다. 이에 따라, 양극 슬러리 제조 시 겔레이션 현상이 발생하지 않을 수 있고, 전지에 적용 시 가스가 발생하지 않을 수 있다. 그리고, 수세 시 산화물 내부에 존재하는 리튬은 빠져나오지 않아 전지의 성능이 저하되지 않을 수 있다.

[105]

[106] 상기 제2단계 수행 후, 상기 리튬 보레이트 화합물의 함량은 상기 양극 활물질에 대하여 100ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이하, 더욱 바람직하게는 30ppm 이하일 수 있다. 즉, 상기 제2단계를 거치면 상기 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물에서 상기 리튬 보레이트 화합물이 거의 다 제거될 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 방법으로 제조한 양극 활물질을 이차전지에 적용 시 전지의 성능이 개선될 수 있다.

[107]

[108] 제3단계

[109] 본 발명에 따른 양극 활물질 제조방법은 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[110] 상기 건조 공정은 수세 공정을 거쳐 수분을 포함하는 양극 활물질에서 수분을 제거하기 위한 공정으로, 진공 펌프를 사용하여 수분을 제거한 후, 30°C 내지 200°C 온도 조건 하에서, 구체적으로는 100°C 내지 150°C 온도 조건 하에서, 12시간 이상 건조하는 것일 수 있다.

[111]

[112] 제4단계

[113] 본 발명에 따른 양극 활물질 제조방법은 건조된 리튬 전이금속 산화물에 코팅원소 함유 원료물질을 혼합하고 열처리하여 코팅층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조할 수 있다.

- [114] 상기 코팅원소 함유 원료물질에 포함되는 금속 원소는 Zr, B, W, Mo, Cr, Nb, Mg, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Ce, F, P, S 및 Y 등일 수 있다. 상기 코팅원소 함유 원료물질은 상기 금속 원소를 포함하는 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 원소가 B인 경우, 붕산($B(OH)_3$) 등이 사용될 수 있다.
- [115] 상기 코팅원소 함유 원료물질은 상기 건조된 리튬 전이금속 산화물에 대하여 200ppm 내지 2000ppm의 중량으로 포함되는 것일 수 있다. 코팅원소 함유 원료물질의 함량이 상기 범위 내인 경우, 전지의 용량이 개선될 수 있으며, 생성된 코팅층이 전해액과 리튬 전이금속 산화물과의 직접적인 반응을 억제하여 전지의 장기 성능 특성이 개선될 수 있다.
- [116] 상기 열처리는 200°C 내지 400°C 온도에서 수행할 수 있다. 열처리 온도가 상기 범위 내인 경우, 리튬 전이금속 산화물의 구조적 안정성을 유지시키면서 코팅층을 형성시킬 수 있다.
- [117] 상기 열처리는 1시간 내지 10시간 동안 수행할 수 있다. 열처리 시간이 상기 범위 내인 경우, 적절한 코팅층이 형성될 수 있으며 생산 효율이 개선될 수 있다.
- [118]
- [119] **양극**
- [120] 또한, 본 발명은 상술한 방법에 의해 제조된 양극 활물질들을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공할 수 있다.
- [121] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 조성을 가질 수 있다.
- [122] [화학식 3]
- [123] $Li_x[Ni_aCo_bM^1_cM^2_d]O_2$
- [124] 상기 화학식 3에서,
- [125] 상기 M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택되는 1종 이상이고,
- [126] 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 1종 이상이며,
- [127] $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0.6 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.4$, $0 < c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
- [128]
- [129] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [130]
- [131] 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 μm 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수

있다.

[132]

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

[134]

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

[135]

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 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[136]

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), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 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 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[137]

[138]

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 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[139]

[140]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들

중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포 시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[141]

[142] 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.

[143]

[144] 리튬 이차전지

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

[146] 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.

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

[148]

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

[150]

[151] 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 μ m 내지 500 μ m의 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.

[152]

[153] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.

[154] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd,

Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 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 저결정 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.

- [155] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 총 중량에 대하여 80중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [156] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 10중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 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.
- [157] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 총 중량에 대하여 10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 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.
- [158]
- [159] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합제를 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 합제를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[160]

[161] 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[162]

[163] 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.

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

[165] 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), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 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.

[166]

[167] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 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.

[168]

[169] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량% 포함될 수 있다.

[170]

[171] 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.

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

[173] 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.

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

[175] 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.

[176]

발명의 실시를 위한 형태

[177] 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.

[178]

[179] 실시예 및 비교예

[180]

[181] $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 로 표시되는 조성을 갖는 양극 활물질 전구체를 준비하였다.

[182] 리튬 함유 원료물질로서 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 상기 양극 활물질 전구체와 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 물비가 1:1.05가 되도록 하는 양으로 준비하였다.

[183]

[184] 실시예 1

[185] 붕소 함유 원료물질로서 $\text{B}(\text{OH})_3$ 를 상기 양극 활물질 전구체에 대해 1,000ppm이 되도록 하는 양으로 준비하였다.

[186]

[187] 상기 양극 활물질 전구체, 상기 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 및 상기 $\text{B}(\text{OH})_3$ 를 혼합한 후, 산소 농도 90 부피%의 산소 분위기에서 780°C로 13시간 동안 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 조성을 갖는 리튬 전이금속 산화물 케이크를 제조하였다. 상기 리튬 보레이트 화합물은 LiBO_2 , Li_3BO_3 와 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 이었다.

[188] 상기 케이크를 분쇄기(ZM-200, Retsch社)를 이용하여 8,000rpm 하에서 분쇄한 분쇄물과 탈이온수를 1:1의 중량비로 혼합하고, 25°C에서 5분 동안 수세하여 상기 리튬 보레이트 화합물을 제거한 후, 진공 펌프를 사용하여 3분 동안 필터링하고, 130°C의 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 조성을 갖는 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[189] 상기 리튬 전이금속 산화물과 코팅원소 함유 원료물질로서 $\text{B}(\text{OH})_3$ (상기 리튬 전이금속 산화물에 대해 1,000ppm이 되도록 하는 양)를 혼합한 후, 산소 분위기에서 300°C로 5시간 동안 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 붕소 함유 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[190]

[191] 실시예 2

[192] 붕소 함유 원료물질로서 $\text{B}(\text{OH})_3$ 를 상기 양극 활물질 전구체에 대해

5,000ppm이 되도록 하는 양으로 준비하여 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[193]

[194] **실시예 3**

[195] 붕소 함유 원료물질로서 $B(OH)_3$ 를 상기 양극 활물질 전구체에 대해 20,000ppm이 되도록 하는 양으로 준비하여 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[196]

[197] **비교예 1**

[198] 상기 양극 활물질 전구체 및 상기 $LiOH \cdot H_2O$ 를 혼합한 후, 산소 농도 90 부피%의 산소 분위기에서 780°C로 13시간 동안 소성하여, $LiNi_{0.88}Co_{0.05}Mn_{0.07}O_2$ 조성을 갖는 리튬 전이금속 산화물 케이크를 제조하였다. 상기 리튬 전이금속 산화물 케이크에는 반응하지 않은 상기 $LiOH \cdot H_2O$ 및 리튬 부산물 등의 잔류 리튬이 존재하였다.

[199] 상기 케이크를 분쇄기(ZM-200, Retsch社)를 이용하여 8,000rpm 하에서 분쇄한 분쇄물과 탈이온수를 1:1의 중량비로 혼합하고, 25°C에서 5분 동안 수세하여 상기 잔류 리튬을 제거한 후, 진공 펌프를 사용하여 3분 동안 필터링하고, 130°C의 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여, $LiNi_{0.88}Co_{0.05}Mn_{0.07}O_2$ 조성을 갖는 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[200] 상기 리튬 전이금속 산화물과 코팅원소 함유 원료물질로서 $B(OH)_3$ (상기 리튬 전이금속 산화물에 대해 1,000ppm이 되도록 하는 양으로)를 혼합한 후, 산소 분위기에서 300°C로 5시간 동안 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 붕소 함유 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[201]

[202] **실험예**

[203]

[204] **실험예 1: 리튬 전이금속 산화물 케이크의 강도 평가**

[205] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 리튬 전이금속 산화물 케이크 각각에 대하여, 제조 직후의 케이크 강도, 25°C 및 상대습도 20% 조건에서 1일 방치한 후의 케이크 강도 및 1주 방치한 후의 케이크 강도를 측정하였다.

[206] 또한, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 분쇄물 각각에 대하여, 25°C 및 상대습도 20% 조건에서 1주 방치한 후의 강도를 측정하였다.

[207] 케이크 강도는 IMADA社의 ZTA-2500N에 A형(s-5) 팁을 부착한 기기로 각 시료에 대해 3번씩 측정하였고, 평균값을 표 1에 나타내었다.

[208] [표1]

	케이크 강도 (N)			분쇄하고 1주 방치한 후의 강도 (N)
	제조 직후	1일 방치한 후	1주 방치한 후	
실시예 1	510	620	840	320
실시예 2	350	420	530	250
실시예 3	240	300	350	100
비교예 1	800	970	1430	720

[209]

[210] 상기 표 1을 참조하면, 리튬 전이금속 산화물 제조 시, 잔류 리튬과 반응할 수 있는 붕소 함유 원료물질을 추가적으로 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물을 형성시켜, 표면에 남을 수 있는 잔류 리튬을 최소화시킨 실시예 1 내지 3의 리튬 전이금속 산화물 케이크는 강도가 약하며, 경시 변화에 따른 강도 증가량도 작은 것을 확인할 수 있다.

[211] 반면, 비교예 1의 리튬 전이금속 산화물 케이크는 잔류 리튬이 존재하여 케이크 강도가 크고, 경시 변화에 따른 케이크 강도 증가량도 큰 것을 확인할 수 있다.

[212]

[213] **실험예 2: 반쪽 전지 특성 평가**

[214] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였고, 리튬 이차전지 각각에 대하여 초기 충전 용량, 용량 유지율을 평가하였다.

[215] 구체적으로, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 양극 활물질 각각과, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 97.5:1.0:1.5의 중량비로 NMP 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포하고, 130°C에서 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 한편, 음극 활물질로서 Li metal disk를 사용하였다. 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로서 EC/EMC/DEC (3/3/4, vol%) 유기 용매에 1M의 LiPF₆를 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[216] 상기와 같이 제조된 리튬 이차전지를 25°C에서 0.1C의 전류로 전압이 4.25V가 될 때까지 정전류 충전하고, 그런 다음, 전압이 3.0V에 이를 때까지 0.1C 정전류로 방전하였다. 초기 충전 용량 값을 표 3에 나타내었다.

[217] 또한, 45°C, 3.0~4.25V 범위에서 0.33C 정전류로 충방전 사이클을 30회 반복 실시하여 리튬 이차전지의 용량을 측정하였고, 특히 1번째 사이클 용량에 대한 30번째 사이클 용량의 비율을 용량 유지율로 하여 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[218]

[219] [표2]

	초기 충전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
실시예 1	228.4	97.9
실시예 2	228.7	97.8
실시예 3	230.3	97.8
비교예 1	230.3	95.7

[220]

[221] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 경우, 비교예 1에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 이차전지에 비해, 초기 충전 용량이 동등한 수준이고, 용량 유지율이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 상술한 바와 같이 실시예 1 내지 3의 리튬 전이금속 산화물 케이크는 강도가 약해 분쇄가 잘 일어나며, 분쇄 공정 시 케이크의 강도가 강한 경우에 발생할 수 있는 리튬 전이금속 산화물의 깨짐 등이 발생하지 않기 때문이다.

[222]

[223] 따라서, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 제조 시, 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질과 함께 잔류 리튬과 반응할 수 있는 붕소 함유 원료물질을 추가적으로 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조함으로써, 상기 케이크의 강도 및 강도의 경시 변화를 저하시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 이에 따라, 분쇄 공정을 수월하게 수행할 수 있어, 생산성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 품질이 우수한 양극 활물질을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그리고, 본 발명에 따른 방법으로 제조한 양극 활물질을 이차전지에 적용 시 전지의 성능이 개선되는 효과를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 갖는 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 붕소 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여, 표면에 리튬 보레이트 화합물이 형성된 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 케이크를 제조하는 제1단계; 및 상기 케이크를 분쇄한 후 수세하여, 상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 제2단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법:
 [화학식 1]

$$[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d](\text{OH})_2$$

 [화학식 2]

$$[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d]\text{O}\cdot\text{OH}$$

 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
 상기 M^1 은 Mn 및 Al 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 상기 M^2 는 B, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ta 및 W 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 $0.6 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.4$, $0 < c \leq 0.4$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 붕소 함유 원료물질은 붕산 리튬, 산화붕소, 붕산, 붕소의 옥소산, 붕소의 옥소산염 중에서 선택된 1종 이상인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 붕소 함유 원료물질은 상기 양극 활물질 전구체 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 5중량부의 함량으로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 양극 활물질 전구체와 상기 리튬 함유 원료물질은 1:0.9 내지 1:1.2의 물비로 혼합되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1단계의 소성은 600°C 내지 1000°C에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1단계의 소성은 산소 또는 대기 분위기에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1단계의 소성은 3시간 내지 30시간 동안 수행하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,

상기 리튬 보레이트 화합물은 Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$, LiB_3O_5 및 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 중에서 선택된 1종 이상인 활물질의 제조방법.

- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계의 수세는 5°C 내지 40°C에서 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계의 수세는 3분 내지 30분 동안 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계의 수세는 수세 용액을 상기 케이크 100중량부에 대해 50중량부 내지 200중량부로 첨가하여 수행하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 수세 용액의 용매는 탈이온수, 증류수, 에탄올, 산성 수용액 및 염기성 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 보레이트 화합물이 제거된 리튬 전이금속 산화물을 건조하는 제3단계; 및
건조된 리튬 전이금속 산화물에 코팅원소 함유 원료 물질을 혼합하고 열처리하여 코팅층을 형성하는 제4단계;를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 제2단계 수행 후, 상기 리튬 보레이트 화합물의 함량은 상기 양극 활물질에 대하여 100ppm 이하인 것인 양극 활물질의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/011173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i; **C01G 53/04**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)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)

C01G 53/00(2006.01); C01B 32/991(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(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

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: 양극 활물질(cathode active material), 붕소(boron), 케이크(cake), 소성(calcination), 수세(wash)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0063408 A (LG CHEM, LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08) See claim 9; and paragraphs [0048], [0050], [0119]-[0122] and [0198]-[0200].	1-14
Y	JP 2004-335278 A (NICHIA CHEM IND., LTD.) 25 November 2004 (2004-11-25) See paragraphs [0030], [0032], [0048] and [0050].	1-14
Y	KR 10-2019-0117049 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2019 (2019-10-16) See claim 1.	13
A	KR 10-2017-0075596 A (POSCO et al.) 03 July 2017 (2017-07-03) See entire document.	1-14
A	KR 10-2019-0142147 A (LG CHEM, LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) See entire document.	1-14



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

09 December 2021

Date of mailing of the international search report

09 December 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/011173

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0063408	A	08 June 2017	CN	108140829	A	08 June 2018
				CN	108140829	B	18 June 2021
				EP	3386015	A1	10 October 2018
				JP	2018-532236	A	01 November 2018
				KR	10-1989399	B1	17 June 2019
				US	1081694	B2	03 August 2021
				US	2018-0261842	A1	13 September 2018
				US	2021-0313573	A1	07 October 2021
				WO	2017-095153	A1	08 June 2017
JP	2004-335278	A	25 November 2004	JP	3885764	B2	28 February 2007
KR	10-2019-0117049	A	16 October 2019	KR	10-2204938	B1	19 January 2021
KR	10-2017-0075596	A	03 July 2017	None			
KR	10-2019-0142147	A	26 December 2019	KR	10-2279001	B1	20 July 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01G 53/00(2006.01)i; C01G 53/04(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01G 53/00(2006.01); C01B 32/991(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질(cathode active material), 붕소(boron), 케이크(cake), 소성(calcination), 수세(wash)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0063408 A (주식회사 엘지화학) 2017.06.08 청구항 9; 단락 [0048], [0050], [0119]-[0122], [0198]-[0200]	1-14
Y	JP 2004-335278 A (NICHIA CHEM IND., LTD.) 2004.11.25 단락 [0030], [0032], [0048], [0050]	1-14
Y	KR 10-2019-0117049 A (주식회사 엘지화학) 2019.10.16 청구항 1	13
A	KR 10-2017-0075596 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.03 전체 문헌	1-14
A	KR 10-2019-0142147 A (주식회사 엘지화학) 2019.12.26 전체 문헌	1-14
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년12월09일(09.12.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년12월09일(09.12.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0063408 A	2017/06/08	CN 108140829 A	2018/06/08
		CN 108140829 B	2021/06/18
		EP 3386015 A1	2018/10/10
		JP 2018-532236 A	2018/11/01
		KR 10-1989399 B1	2019/06/17
		US 1081694 B2	2021/08/03
		US 2018-0261842 A1	2018/09/13
		US 2021-0313573 A1	2021/10/07
		WO 2017-095153 A1	2017/06/08
JP 2004-335278 A	2004/11/25	JP 3885764 B2	2007/02/28
KR 10-2019-0117049 A	2019/10/16	KR 10-2204938 B1	2021/01/19
KR 10-2017-0075596 A	2017/07/03	없음	
KR 10-2019-0142147 A	2019/12/26	KR 10-2279001 B1	2021/07/20