

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 6월 27일 (27.06.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/136522 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021251
- (22) 국제출원일: 2023년 12월 21일 (21.12.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0183709 2022년 12월 23일 (23.12.2022)KR
10-2023-0187698 2023년 12월 20일 (20.12.2023)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 신동화 (SHIN, Donghwa); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이보람 (LEE, Boram); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박소정 (PARK, Sojung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL, AND CATHODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

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

AA [식 1]

$$P = V_{unit-cell} / d_{400}$$

BB [식 2]

$$V_{unit-cell} = 3\sqrt{3} \times (a^2/2) \times (c/3)$$

AA ... Formula 1
BB ... Formula 2

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material comprising an overlithiated manganese-based transition metal oxide, comprising an overlithiated manganese-based transition metal oxide, and having a density (P) of 42-50 as derived by equation 1, wherein the cathode active material maximizes intermolecular density by means of optimization of a ratio between lattice parameters of a unit cell and a rolling density under weak pressure, and accordingly, may provide a cathode having optimal density after electrode coating and electrode rolling. In equation 1, $V_{unit-cell}$ is the volume of a unit cell (\AA^3) which is derived through equation 2, and d_{400} is the rolling density (g/cm^3) when being rolled at 400 kgf. In equation 2, a and c are crystal lattice parameters (\AA) derived from XRD measurement of the cathode active material.

(57) 요약서: 본 발명은 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함하고, 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함하고, 하기 식 1에 의해 도출되는 치밀도(P)가 42 내지 50인 것인 양극 활물질에 관한 발명으로서, 상기 양극 활물질은 단위 셀의 격자 변수와 약한 압력하에서의 압연 밀도 사이의 비율을 최적화하여 입자간 치밀도를 극대화함으로써, 이를 통해 전극 코팅 및 압연 후의 최적 밀도를 가질 수 있는 양극을 제공할 수 있는 발명이다. 상기 식 1에서, $V_{unit-cell}$ 은 단위 셀의 부피(\AA^3)로 하기 식 2를 통해 도출되고, d_{400} 은 400 kgf으로 압연시의 압연 밀도(g/cm^3)이며, 상기 식 2에서, a 및 c는 양극 활물질의 XRD 측정으로부터 도출되는 결정 격자 변수(\AA)이다.

WO 2024/136522 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2022년 12월 23일자 한국 특허 출원 제10-2022-0183709호 및 2023년 12월 20일자 한국 특허 출원 제10-2023-0187698호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[4] 리튬 이차 전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 이루어지며, 상기 양극 및 음극은 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질을 포함한다.

[5] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 망간 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMnO₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 등이 사용되어 왔다. 이 중 리튬 코발트 산화물은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수하다는 장점이 있으나, 원료가 되는 코발트의 가격이 높고, 공급이 불안정하여 대용량 전지에 상업적으로 적용하기 어렵다. 리튬 니켈 산화물은 구조 안정성이 떨어져 충분한 수명 특성을 구현하기 어렵다. 한편, 리튬 망간 산화물은 안정성은 우수하나 용량 특성이 떨어진다는 문제점이 있다. 이에 Ni, Co 또는 Mn을 단독으로 포함하는 리튬 전이금속 산화물들의 문제점들을 보완할 수 있도록 2종 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 니켈계 전이금속 산화물이 개발되었으며, 이 중에서도 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 리튬 니켈코발트망간 산화물이 전기 자동차 전지 분야에서 널리 사용되고 있다.

[6] 최근 전기 자동차용 전지와 같이 고출력, 고용량 전지에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이에 따라 양극 활물질 내의 니켈 함량이 점차 높아지는 추세에 있다. 양극 활물질 내의 니켈 함량이 증가할 경우, 초기 용량 특성은 개선되나 전극 압연 시 또는 충방전이 과정에서 반응성이 높은 Ni⁴⁺ 이온이 다량 발생하여 양극 활물질의 구조 붕괴가 발생하고 이로 인해 표면 부반응이 증가하고 양극 활물질 퇴화 속도가 증가하여 수명 특성이 떨어지고 전지 안전성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[7] 한편, 구조 안정성 문제로 내구성이 약하면서도 비용이 높은 니켈 함량이 높은 양극 활물질을 대체할 용도로 한편에서는 과리튬 망간계 활물질의 연구개발이 이루어지고 있다. 과리튬 망간계 활물질은 높은 이론 용량을 갖고 있으나, 이를 구현하기 위해서는 구동 전압을 4.4V 이상으로 가져가야 하지만, 이러한 높은 구

동 전압은 전지 수명과 고온 저장 특성을 저해시키는 원인이 되어, 상용화가 이루어지기 쉽지 않은 실정이다.

- [8] 높은 이론 용량을 구현하기 위한 다른 방법으로 압연 밀도를 높이는 방법이 있다. 압연 밀도를 높이면 단위 부피당 활물질이 많아지고 이에 고용량화가 가능하다. 그러나, 압연 밀도를 너무 높게 하면 입자 깨짐의 문제가 발생하고 너무 낮게 하면 에너지밀도가 낮은 문제가 있어, 이를 조절하는게 쉽지 않고, 2차입자 내부의 기공을 최소화하고 입자간 치밀도가 높아야 하는데, 이러한 치밀도는 간접적인 확인만이 가능하며 정량적인 분석이 어렵기 때문에, 이를 통해 에너지밀도가 최대이면서도 입자 깨짐이 없는 활물질 특성을 규명하기는 불가능하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양극 활물질 입자의 결정 특성을 분석함으로써 도출되는 단위 셀의 부피와 약한 압력에서의 압연 밀도를 통해서 입자간 치밀도의 최적화를 달성할 수 있는 양극 활물질을 제공하고자 한다.

- [10] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함함으로써 압연 밀도의 최적화로 에너지 밀도를 최대화하면서 입자 깨짐이 없어 부반응 발생률이 현저히 줄어들고 이에 따라 수명 특성이 개선되고 용량 특성이 우수한 양극 및 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서, 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함하고, 하기 식 1에 의해 도출되는 치밀도(P)가 42 내지 50인 것인 양극 활물질을 제공한다.

- [12] [식 1]

$$[13] \quad P = V_{unit-cell} / d_{400}$$

- [14] 상기 식 1에서, $V_{unit-cell}$ 은 단위 셀의 부피(\AA^3)로 하기 식 2를 통해 도출되고, d_{400} 은 400 kgf으로 압연시의 압연 밀도(g/cm^3)이며,

- [15] [식 2]

$$[16] \quad V_{unit-cell} = 3\sqrt{3} \times (a^2/2) \times (c/3)$$

- [17] 상기 식 2에서, a 및 c는 양극 활물질의 XRD 측정으로부터 도출되는 결정 격자 변수(\AA)이다.

- [18] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면에서, 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

- [19] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면에서, 상기 본 발명에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [20] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [21] 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.
- [22] 본 발명에서, “단입자”는 1개의 단일 노듈(nodule)로 이루어진 입자이다. 본 발명에서, “노듈(nodule)”은 결정립계(crystalline grain boundary)가 결여된 단결정이거나, 또는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계(grain boundary)가 존재하지 않는 다결정일 수 있는 입자 단위체를 의미한다. 본 발명에서, “유사-단입자”는 30개 이하의 노듈로 형성된 복합체인 입자를 의미한다.
- [23] 본 발명에서 “2차 입자”는 수십 내지 수백 개의 복수의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자를 의미한다. 더 구체적으로는, 2차 입자는 50개 이상의 1차 입자들의 응집체이다.
- [24] 본 발명에서 사용되는 “입자”라는 표현은, 단입자, 유사-단입자, 1차 입자, 노듈, 및 2차 입자 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.
- [25] 본 발명에서 “D₅₀”은 양극 활물질 분말의 체적누적 입도분포의 50% 기준에서의 입자 크기를 의미한다. 상기 평균 입경 D₅₀은 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입자 크기를 구함으로써 측정될 수 있다.

[26]

[27] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[28]

[29] 양극 활물질

[30] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함하고, 하기 식 1에 의해 도출되는 치밀도(P)가 42 내지 50인 것을 특징으로 한다.

[31] [식 1]

$$[32] \quad P = V_{\text{unit-cell}} / d_{400}$$

- [33] 상기 식 1에서, $V_{\text{unit-cell}}$ 은 단위 셀의 부피(\AA^3)로 하기 식 2를 통해 도출되고, d_{400} 은 400 kgf으로 압연시의 압연 밀도(g/cm^3)이다.
- [34] [식 2]
- [35]
$$V_{\text{unit-cell}} = 3\sqrt{3} \times (a^2/2) \times (c/3)$$
- [36] 상기 식 2에서, a 및 c는 양극 활물질의 XRD 측정으로부터 도출되는 결정 구조 내 단위 셀의 격자 파라미터(\AA)이다.
- [37] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 치밀도가 42 내지 50인 과립 텀 망간계 전이금속 산화물을 포함한다. 상기 치밀도는 입자들이 깨지지 않고 어느 정도까지 밀집할 수 있는지, 즉, 입자의 손상 없이 어느 정도까지 잘 패킹될 수 있는지를 표현한 것일 수 있다. 바람직하게 상기 치밀도는 43 이상, 또는 44 이상일 수 있고, 49 이하, 또는 48 이하일 수 있다. 치밀도가 42보다 작은 경우, 동일 압연 밀도 대비 단위 셀 부피가 작은 것을 의미하는데, 단위 셀의 부피는 격자 파라미터에 의해 좌우되고, 격자 파라미터는 소성 공정의 조건이나 전이금속의 몰비, 리튬과 전이금속의 몰비, 도핑이나 코팅 등의 요인으로 변화할 수 있고, 특정 요인으로 인해 격자 파라미터가 작아진 것으로, 리튬 이온의 이동도가 상대적으로 열악한 것임을 알 수 있다.
- [38] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 과립 텀 망간계 전이금속 산화물의 치밀도가 50 보다 큰 경우, 단위 셀의 부피와 압연 밀도 사이의 비율 불균형으로 단위 셀 부피 대비 압연 밀도가 작은 경우로 여러 원인이 있을 수 있지만, 2차입자 내 공극과 형상, 입경 등의 문제로 잘 밀집될 수 없는 구조 및 입도 특성을 가진 것을 의미할 수 있다. 이 경우 적정 압력으로 압연하더라도 잘 패킹이 되지 않아 에너지 밀도가 낮아 용량이 낮거나, 입자 깨짐으로 인해 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [39] 이와 같은 입자의 치밀도는 약한 압력에서의 압연 밀도, 즉 실제 입자들이 진밀도와 유사한 값을 도출하여 이를 결정 구조 내 존재하는 단위 셀의 부피와의 비율을 특정함으로써, 실제 압연 공정을 거치기 전이라도, 에너지 밀도를 극대화할 수 있어 고용량 특성을 갖는 활물질을 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [40] 상기 격자 파라미터(lattice parameter) a 및 c는 결정 구조 내 단위 셀의 어느 한 변을 의미하는 격자 파라미터로, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 보통 층상 구조(R-3m)와 암염상의 단사정 구조(C2/m)를 가지고, 이러한 구조에서 x 및 y 축에 존재하는 변은 a, z축에 존재하는 변은 c로 표시될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 식 2의 경우, 양극 활물질의 결정 구조가 모두 층상인 것으로 가정하고 상기 격자 파라미터를 적용하였다. 상기 a는 2.83 내지 2.90일 수 있고, 상기 c는 14.21 내지 14.31일 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 식 1에서의 d_{400} 은 과립 텀 망간계 전이금속 산화물의 400 kgf로 압연시 밀도인데, 이는 실제 입자의 진밀도에 가까운 것일 수

있다. 상기 d_{400} 은 2.00 g/cm^3 내지 2.40 g/cm^3 일 수 있고, 바람직하게 2.03 g/cm^3 이상, 2.05 g/cm^3 이상, 2.07 g/cm^3 이상, 2.10 g/cm^3 이상, 또는 2.12 g/cm^3 이상일 수 있고, 바람직하게 2.37 g/cm^3 이하, 2.35 g/cm^3 이하, 2.33 g/cm^3 이하, 2.30 g/cm^3 이하일 수 있다. 상기 d_{400} 이 상기 범위인 경우 단위 셀의 부피와의 비율을 적절하게 맞출 수 있다. 단위 셀의 부피가 어느 정도 결정되어 있는 격자 파라미터에 의해 도출되는 것이라고 하더라도, 격자 파라미터 자체가 비교적 큰 폭으로 변화할 수 있음을 고려하면, 상기 d_{400} 의 한정 범위는 의미 있을 수 있다. 즉, 상기 d_{400} 의 밀도 범위는 단위 셀의 부피 만족 여부에 따라, 에너지 밀도를 최적화할 수 있는 기본 조건일 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 과립튬 망간계 전이금속 산화물의 압연 밀도는 2.30 g/cm^3 이상일 수 있고, 이 때 압연시 압력은 2000 kgf 일 수 있다. 상기 압연 밀도는 2.35 g/cm^3 이상, 2.37 g/cm^3 이상, 2.40 g/cm^3 이상, 2.42 g/cm^3 이상, 또는 2.43 g/cm^3 이상일 수 있다. 이 범위일 경우 양극의 에너지 밀도가 최대화될 수 있다는 장점이 있다.

[43]

[44] 본 발명에 따른 양극 활물질은 과립튬 망간계 전이금속 산화물을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식 1과 같은 조성을 갖는 과립튬 망간계 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[45] [화학식 1]

[46] $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_{1-b-c-d}\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d]\text{O}_{2+e}\text{A}_e$

[47] 상기 화학식 1에서, M1 및 M2는 각각 독립적으로 Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, B, W, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr, Ta, Y 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하고, A는 N, P, S, F 및 Cl로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하며, a, b 및 c는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.05$, $0 < b+c+d \leq 0.5$, 및 $0 \leq e \leq 0.05$ 이다.

[48] 상기 화학식 1에서, M1은 Co, Al 또는 이들의 조합을 포함하며, 바람직하게는 Co 또는 Co 및 Al의 조합이고, M2는 Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, B, W, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr, Ta, Y 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 W, Zr, Y, Mg, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더 바람직하게는 W, Zr, Y, Ti, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. M2 원소는 필수적으로 포함되는 것은 아니나, 적절한 양으로 포함될 경우, 소성 시의 입자의 성장을 촉진하거나, 결정 구조 안정성을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상기 A는 산소자리에 치환되는 음이온으로, N, P, S, F 또는 Cl을 포함할 수 있다.

[49] 상기 $1+a$ 는 과립튬 망간계 전이금속 산화물 내의 리튬의 몰비를 나타내는 것으로, $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0.1 \leq a \leq 0.5$ 또는 $0.2 \leq a \leq 0.5$ 일 수 있다.

- [50] 상기 b는 과리튬 망간계 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq b \leq 0.50$, $0.05 \leq b \leq 0.50$, $0.10 \leq b \leq 0.50$ 또는 $0.10 \leq b \leq 0.45$ 일 수 있다.
- [51] 상기 c는 과리튬 망간계 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 M1 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq c \leq 0.50$, $0.05 \leq c \leq 0.50$, $0.10 \leq c \leq 0.50$ 또는 $0.10 \leq c \leq 0.45$ 일 수 있다.
- [52] 상기 d는 과리튬 망간계 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 M2 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq d \leq 0.05$, $0 \leq d \leq 0.02$ 또는 $0 \leq d \leq 0.01$ 일 수 있다.
- [53] 또한, 상기 과리튬 망간계 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중에서 망간을 제외한 나머지 금속들, 니켈, M1 및 M2 금속의 몰비의 합, 즉 $b+c+d$ 는 $0 < b+c+d \leq 0.5$, $0.05 \leq b+c+d \leq 0.50$, $0.10 \leq b+c+d \leq 0.50$ 또는 $0.10 \leq b+c+d \leq 0.45$ 일 수 있고, 따라서, Mn의 몰비는 항상 0.5 이상일 수 있다.
- [54] 한편, 상기 과리튬 망간계 전이금속 산화물은 입자 표면에, Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [55] 과리튬 망간계 전이금속 산화물 입자 표면에 코팅층이 존재할 경우, 코팅층에 의해 전해액과 과리튬 망간계 전이금속 산화물의 접촉이 억제되며, 이로 인해 전해액과의 부반응으로 인한 전이금속 용출이나 가스 발생을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

[56]

[57] 양극 활물질의 제조 방법

[58] 다음으로 본 발명의 양극 활물질 분말의 제조방법에 대해 설명한다.

[59] 본 발명에 따른 양극 활물질 분말의 제조방법은, (S1) 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 M1의 양이온을 포함하는 전이금속 함유 용액, 염기성 수용액 및 암모늄 용액을 투입하며 공침 반응시켜 양극 활물질 전구체를 제조하는 단계 및 (S2) 상기 양극 활물질 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하고 열처리하여 양극 활물질 분말을 제조하는 단계를 포함한다.

[60] 또한, 제조된 양극 활물질은, 1차입자들이 수십 내지 수백 개가 모여 응집체를 이룬 2차입자 형태이거나, 결정립의 조대화를 통해 형성될 수 있는 1개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태이거나, 이 두 형태가 혼합된 형태인 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함한다.

[61]

[62] 이하, 양극 활물질 분말의 제조방법의 각 단계를 구체적으로 설명한다.

[63] 먼저, 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 M1의 양이온을 포함하는 전이금속 함유 용액을 마련한다. 예를 들어, 전이금속 함유 용액은 니켈 함유 원료물질, 망간 함유 원료물질, M1 함유 원료 물질을 포함할 수 있고, 상기 M1 함유 원료 물질은 코발트 함유 원료물질, 및/또는 알루미늄 함유 원료물질일 수 있다.

- [64] 이후, 전이 금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 수용액을 첨가하여 공침 반응시켜 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.
- [65] 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [66] 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [67] 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [68] 알루미늄 함유 원료 물질은 예를 들면, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{HO})_2\text{AlCH}_2\text{CO}_2$, $\text{HOAl}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$, 알루미늄 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [69] 전이금속 함유 용액은 니켈 함유 원료물질, 망간 함유 원료물질 및 M1 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 망간 함유 원료물질의 수용액 및 M1 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [70] 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [71] 염기성 화합물은 NaOH , KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [72] 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 8 내지 12가 되는 양으로 첨가될 수 있다.

- [73] 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 35°C 내지 80°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [74] 이에 따라, 니켈, 망간 및 M1의 양이온을 포함하는 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.
- [75] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-망간-M1 수산화물의 양극 활물질 전구체 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유 원료물질, 망간 함유 원료물질 및 M1 함유 원료물질의 농도를 조절하여, 금속 전체 함량 중 망간(Mn)의 함량이 50 몰% 이상, 55 몰% 이상, 바람직하게 60 몰% 이상, 더 바람직하게는 63 몰%, 더 바람직하게 65 몰%, 더욱 바람직하게 66 몰%, 더욱 더 바람직하게 67 몰% 이상인 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 양극 활물질 전구체 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.
- [76] 이후, 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하고 열처리한다.
- [77] 리튬 원료물질로는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 원료 물질은 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [78] 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질은 1:1 내지 1:1.1의 몰비로 혼합될 수 있다. 양극 활물질 전구체와 리튬 원료 물질은, 예를 들어, 약 1:1, 약 1:1.02, 약 1:1.05, 약 1:1.07, 또는 약 1:1.10의 몰비로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [79] 열처리는, 망간(Mn)의 함량이 50몰% 이상인 과망간의 과리튬 망간계 전이금속 복합 산화물의 경우, 750°C 내지 1000°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 열처리는 예를 들어, 바람직하게는, 800°C 내지 975°C의 온도 범위에서 수행될 수 있고, 더 바람직하게는, 850°C 내지 950°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [80] 이에 따라, 제조되는 양극 활물질은 압연 과정이나 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 시 입자의 깨짐 및 결정 구조 내 스트레인이 저감될 수 있고, 초기 저항 특성이 개선될 수 있다.
- [81] 열처리는 공기 또는 산소 분위기 하에서 진행할 수 있으며, 예를 들어, 4 내지 12 시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 열처리는 예를 들어, 4시간 이상, 6시간 이상, 8시간 이상, 10시간 이상 수행될 수 있고, 12시간 이하, 10시간 이하, 8시간 이하, 6시간 이하로 수행될 수 있다.
- [82]
- [83] 한편, M2 금속을 포함하는 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 제조하고자 하는 경우에는 공침 반응 시 또는 소성 단계에서 M2 금속 함유 원료를 추가로 혼합할 수 있다. 이때, 상기 M2 금속 함유 원료는 M2 금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 또는 산화물 등일 수 있다.

[84] 한편, 과리튬 망간계 전이금속 산화물 표면에 코팅층을 형성하고자 하는 경우에는 상기 열처리 이후에, 열처리를 통해 제조된 과리튬 망간계 전이금속 산화물과 코팅 원료 물질을 혼합한 후, 열처리하는 단계를 더 수행할 수 있다. 이때, 상기 혼합은 고상 혼합 또는 액상 혼합으로 이루어질 수 있으며, 상기 열처리는 코팅 원료 물질에 따라 적절한 온도로 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 공정의 열처리는 200°C 내지 700°C, 또는 300°C 내지 600°C 범위의 온도로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[85] 또한, 본 발명의 양극 활물질 분말 제조 시에 상기 열처리 후에 수세 공정을 수행하지 않는 것이 바람직하다. 종래에는 리튬 복합 전이금속 산화물 제조 시에는 리튬 부산물 함량을 감소시키기 위해 열처리 후 수세 공정을 수행하는 것이 일반적이었다. 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 제조 시에 수세 공정을 수행할 경우, 수세 과정에서 리튬 전이금속 산화물 표면 특성이 저하되어 저항이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 양극 활물질 제조 시에는 수세를 수행하지 않고, 코팅층 형성 과정에서 통해 리튬 전이금속 산화물 표면의 잔류 리튬을 소모하도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 리튬 전이금속 산화물을 수세하지 않고 양극 활물질을 제조할 경우, 표면 결함으로 인한 저항 증가를 억제할 수 있다.

[86]

[87] 양극

[88] 본 발명에 따른 양극은 상술한 본 발명의 양극 활물질 분말을 포함한다. 구체적으로, 상기 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질 분말을 포함한다. 양극 활물질 분말에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[89] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착하되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[90]

[91] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질 분말과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전제, 및 바인더를 포함할 수 있다.

[92] 이때 상기 양극 활물질 분말은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량 범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

- [93] 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, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 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 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.
- [94] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 제생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 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 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.
- [95] 상기 양극은 상기한 양극 활물질 분말을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 분말 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전재, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.
- [96] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [97] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[98]

[99] 전기 화학 소자

[100] 다음으로, 본 발명에 따른 전기 화학 소자에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 전기 화학 소자는 상술한 본 발명의 양극을 포함하는 것으로, 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차 전지일 수 있다.

[101] 상기 리튬 이차 전지는 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.

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

[103] 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

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

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

[106] 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 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시 흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구

- 체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 열처리탄소가 대표적이다.
- [107] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [108] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [109] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 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.
- [110] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 슬러리 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [111] 한편, 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 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 고흡점의 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.

- [112] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차 전지 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.
- [113] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [114] 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 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 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.
- [115] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCl, LiI, 또는 LiB(C₂O₄)₂ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[116] 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, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리 디논, 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 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[117]

[118] 실시예

[119] 이하에서는, 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.

[120]

[121] **실시예 1**

[122] 공침 반응으로 합성된 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 전구체를 LiOH와 Li/Me(Ni+Mn) 몰비가 1.38이 되도록 혼합하고, 산소 분위기에서 소성하여 $\text{Li}_{1.38}\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ 조성을 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[123]

[124] **실시예 2**

[125] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[126]

[127] **실시예 3**

[128] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[129]

[130] **실시예 4**

[131] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[132]

[133] **비교예 1**

[134] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[135]

[136] **비교예 2**

[137] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[138]

[139] **비교예 3**

[140] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[141]

[142] **비교예 4**

[143] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[144]

[145] **비교예 5**

[146] 상기 실시예 1과 조성이 동일하되, 아래 표 1의 단위셀 부피 및 400 kgf에서의 압연 밀도를 갖는 양극 활물질을 준비하였다.

[147]

[148] **실험예 1: 양극 활물질의 특성 측정**

[149] 1) 격자 변수 a 및 c의 도출: Cu-K α X선(X α)에 의한 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)로 측정하였다. 구체적으로, Rikaku社 XRD 장비를 이용하여 Cu-K α 타겟 기준으로 40 kV로 측정하여, 제조된 입자를 홀더에 넣어 X선을 상기 입자에 조사해 나오는 회절 격자를 분석함으로써, 격자 변수를 측정하였고, 이를 이용하여 하기 식 2로 단위 격자 부피를 도출하였다.

[150] 2) 400 kgf로 압연시 압연 밀도: 밀도 측정기(Caver Pellet Press)를 이용하여 양극 활물질의 압연 밀도를 측정하였다. 구체적으로는, 양극 활물질 5g을 소분하여 지름 13mm인 원통형의 홀더에 빈틈없이 채운 후, 400 kgf의 압력을 가하여 압연 밀도를 측정하였다.

[151] [표1]

	단위셀 부피(\AA^3)	압연밀도(@400kgf)	치밀도 (P)
실시예 1	101.51	2.29	44.33
실시예 2	101.23	2.14	47.30
실시예 3	101.7	2.32	43.84
실시예 4	100.8	2.04	49.41
비교예 1	101.79	1.85	55.02
비교예 2	101.86	1.9	53.61
비교예 3	101.4	1.98	51.21
비교예 4	102.4	2.03	50.44

비교예 5	101.5	2.42	41.94
-------	-------	------	-------

[152] <리튬 이차 전지 제조>

[153] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 각각 제조한 양극 활물질, 카본 블랙 도전재 및 PVDF 바인더를 95:2:3의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[154] 음극 활물질로 그라파이트, 도전재로서 super C, 바인더로서 SBR/CMC를 95.6:1.0:3.4의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제작하고 이를 구리 집전체의 일면에 도포한 후 130°C에서 건조 후 압연하여 음극을 제조하였다.

[155] 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트/디메틸카보네이트/디에틸카보네이트를 1:2:1의 부피비로 혼합한 혼합 유기 용매에 1M 농도로 LiPF₆을 용해시키고, 2중량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가하여 제조하였다.

[156]

[157] 실험예 2: 양극 활물질의 성능 측정

[158] 1) 2000 kgf (2 ton)로 압연시 압연 밀도: 밀도 측정기(Caver Pellet Press)를 이용하여 양극 활물질의 압연 밀도를 측정하였다. 구체적으로는, 양극 활물질 5g을 소분하여 지름 13mm인 원통형의 홀더에 빈틈없이 채운 후, 2000 kgf의 압력을 가하여 압연 밀도를 측정하고, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[159] 2) 용량 특성: 활성화 진행시 전극 로딩량 0.35 g/25cm², 상한 전압 4.6V, 하한 전압 2.0V, 온도 40°C, 전류 20 mA 조건에서 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[160] 3) 율 특성: 상기 용량 특성에서 전류만 0.33C로 변경하여 방전 용량을 측정하고, 상기 측정값을 상기 용량 특성에서의 방전 용량으로 나눈 비율 값(%)를 하기 표 2에 기재하였다.

[161] [표2]

	압연 밀도 (g/cm ³)	초기 방전 용량 (mAh)	율 특성(%)
실시예 1	2.46	277	70
실시예 2	2.43	293	67.2
실시예 3	2.46	282	72.3
실시예 4	2.37	281	67.6
비교예 1	2.15	268	66.8
비교예 2	2.25	273	66.3

비교예 3	2.23	272	66.1
비교예 4	2.25	262	66.5
비교예 5	2.47	270	64.2

[162] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 4의 경우 압연밀도가 우수하면서도 초기 방전용량이 비교예 1 내지 5 대비 높게 평가되고, 율 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

[163] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 단위 셀의 부피 및 약한 압력에서의 압연 밀도의 비율 최적화로 입자간 치밀도가 최대화된 활물질 특성을 규명함으로써 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

[164] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 입자 깨짐이 없어 부반응 발생률이 현저히 줄어들고 에너지 밀도가 높아, 수명 특성이 우수하고 고용량 특성을 발휘할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 과리튬 망간계 전이금속 산화물을 포함하고,
하기 식 1에 의해 도출되는 치밀도(P)가 42 내지 50인 것인 양극 활물질:
[식 1]

$$P = V_{unit-cell} / d_{400}$$

상기 식 1에서, $V_{unit-cell}$ 은 단위 셀의 부피(\AA^3)로 하기 식 2를 통해 도출되고,
 d_{400} 은 400 kgf으로 압연시의 압연 밀도(g/cm^3)이며,

[식 2]

$$V_{unit-cell} = 3\sqrt{3} \times (a^2/2) \times (c/3)$$

상기 식 2에서, a 및 c는 양극 활물질의 XRD 측정으로부터 도출되는 결정 격자 변수(\AA)이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 치밀도(P)가 43 내지 49인 것인 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 치밀도(P)가 44 내지 48인 것인 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 a는 2.85 \AA 내지 2.88 \AA 이고, 상기 c는 14.23 \AA 내지 14.29 \AA 인 것인 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 d_{400} 은 2.00 g/cm^3 내지 2.40 g/cm^3 인 것인 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 과리튬 망간계 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 양극 활물질:
[화학식 1]
 $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_{1-b-c-d}\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d]\text{O}_{2-d}\text{A}_d$
상기 화학식 1에서,
M1 및 M2는 각각 독립적으로 Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, B, W, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하고,
A는 N, P, S, F 및 Cl로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하며,
 $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.05$, $0 < b+c+d \leq 0.5$ 및 $0 \leq e \leq 0.05$ 이다.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 2000 kgf으로 압연시의 압연 밀도가 2.42 g/cm^3 이상인 것인 양극 활물질.

- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 9] 제8항의 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막;을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 음극은 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/021251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(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 4/505(2010.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/50(2010.01); H01M 4/52(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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 과리튬 망간계 전이금속 산화물(over lithium manganese-based transition metal oxide), 단위셀(unit cell), 압연 밀도(rolling density), 결정 격자 변수(crystal lattice parameter)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-253119 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 21 September 2006 (2006-09-21) See claims 1, 4, 7 and 10; and paragraphs [0020]-[0022], [0048], [0055], [0056], [0099], [0102] and [0110].	1-10
A	KR 10-2022-0089243 A (POSCO et al.) 28 June 2022 (2022-06-28) See entire document.	1-10
A	JP 2007-184145 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 19 July 2007 (2007-07-19) See entire document.	1-10
A	JP 2005-089225 A (SEIMI CHEM CO., LTD.) 07 April 2005 (2005-04-07) See entire document.	1-10
A	JP 2008-293988 A (GS YUASA CORPORATION:KK) 04 December 2008 (2008-12-04) See entire document.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 01 April 2024		Date of mailing of the international search report 01 April 2024
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/KR2023/021251

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2006-253119	A	21 September 2006	CN	101151748	A	26 March 2008
				CN	101151748	B	06 October 2010
				JP	2009-245955	A	22 October 2009
				JP	4432910	B2	17 March 2010
				US	2009-0011334	A1	08 January 2009
				WO	2006-085467	A1	17 August 2006

KR	10-2022-0089243	A	28 June 2022	CN	116648801	A	25 August 2023
				EP	4266423	A1	25 October 2023
				JP	2024-503799	A	29 January 2024
				KR	10-2580744	B1	19 September 2023
				WO	2022-139385	A1	30 June 2022

JP	2007-184145	A	19 July 2007	US	2007-0160906	A1	12 July 2007

JP	2005-089225	A	07 April 2005	JP	4578790	B2	10 November 2010

JP	2008-293988	A	04 December 2008	EP	1391950	A1	25 February 2004
				EP	1391950	A4	03 May 2006
				EP	1391950	B1	25 August 2010
				EP	2144314	A2	13 January 2010
				EP	2144314	A3	28 July 2010
				EP	2144314	B1	28 January 2015
				JP	4556377	B2	06 October 2010
				TW	541745	A	11 July 2003
				TW	541745	B	11 July 2003
				WO	02-086993	A1	31 October 2002

				WO	2002-086993	A1	12 August 2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01)		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/505(2010.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/50(2010.01); H01M 4/52(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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 과리튬 망간계 전이금속 산화물(overlithium manganese-based transition metal oxide), 단위셀(unit cell), 압연 밀도(rolling density), 결정 격자 변수(crystal lattice parameter)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2006-253119 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2006.09.21 청구항 1, 4, 7, 10; 단락 [0020]-[0022], [0048], [0055], [0056], [0099], [0102], [0110]	1-10
A	KR 10-2022-0089243 A (주식회사 포스코 등) 2022.06.28 전체 문헌	1-10
A	JP 2007-184145 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 2007.07.19 전체 문헌	1-10
A	JP 2005-089225 A (SEIMI CHEM CO., LTD.) 2005.04.07 전체 문헌	1-10
A	JP 2008-293988 A (GS YUASA CORPORATION:KK) 2008.12.04 전체 문헌	1-10
<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 "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	국제조사보고서 발송일	
2024년04월01일(01.04.2024)	2024년04월01일(01.04.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-253119 A	2006/09/21	CN 101151748 A	2008/03/26
		CN 101151748 B	2010/10/06
		JP 2009-245955 A	2009/10/22
		JP 4432910 B2	2010/03/17
		US 2009-0011334 A1	2009/01/08
		WO 2006-085467 A1	2006/08/17
KR 10-2022-0089243 A	2022/06/28	CN 116648801 A	2023/08/25
		EP 4266423 A1	2023/10/25
		JP 2024-503799 A	2024/01/29
		KR 10-2580744 B1	2023/09/19
		WO 2022-139385 A1	2022/06/30
JP 2007-184145 A	2007/07/19	US 2007-0160906 A1	2007/07/12
JP 2005-089225 A	2005/04/07	JP 4578790 B2	2010/11/10
JP 2008-293988 A	2008/12/04	EP 1391950 A1	2004/02/25
		EP 1391950 A4	2006/05/03
		EP 1391950 B1	2010/08/25
		EP 2144314 A2	2010/01/13
		EP 2144314 A3	2010/07/28
		EP 2144314 B1	2015/01/28
		JP 4556377 B2	2010/10/06
		TW 541745 A	2003/07/11
		TW 541745 B	2003/07/11
		WO 02-086993 A1	2002/10/31
WO 2002-086993 A1	2004/08/12		