

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 7월 7일 (07.07.2016)



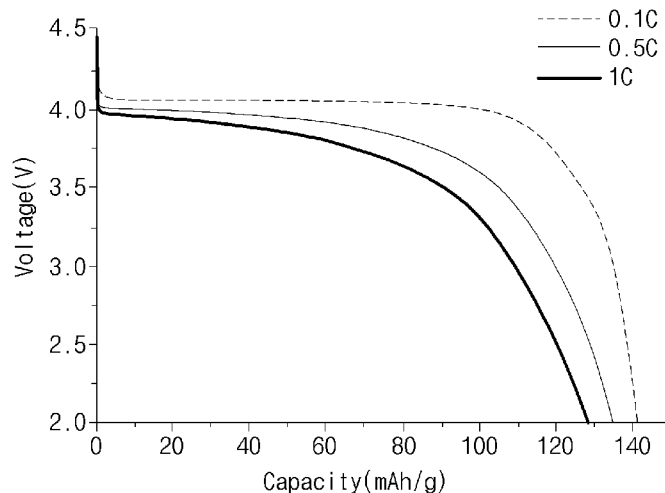
(10) 국제공개번호
WO 2016/108387 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *C01B 25/45* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008736
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 21일 (21.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0196016 2014년 12월 31일 (31.12.2014) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 신재승 (SHIN, Jae Seung); 18454 경기도 화성시 동탄반석로 160 신영 지웰 에스테이트 A 동 2809호, Gyeonggi-do (KR). 공영선 (KONG, Young Sun); 05502 서울시 송파구 올림픽로 135 리센츠아파트 234동 1102호, Seoul (KR). 최신정 (CHOI, Shin Jung); 16688 경기도 수원시 영통구 태장로 45 망포마을현대 2차아파트 아파트 202동 1206호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, 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: OLIVINE TYPE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질, 그것의 제조방법 및 그것을 포함하는 리튬이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to an olivine type positive electrode active material represented by the following formula, a method for preparing the same, and a lithium secondary battery comprising the same: [chemical formula 1] $\text{Li}_w\text{Mn}_{1-(x+y+z)}\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$, wherein, $0.95 < w \leq 1.05$, $0 < x \leq 0.1$, $0 < y \leq 0.1$, and $0 < z \leq 0.1$, provided that $0 < x + y + z \leq 0.2$, and M, M', and M'' each are independently an element selected from the group consisting of Ni, Co, Fe, Mg, V, Zn, Cu, Al, and Ga.

(57) 요약서: 본 발명은 하기의 식으로 표현될 수 있는 올리빈형 양극 활물질, 그것의 제조방법 및 그것을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다: [화학식 1] $\text{Li}_w\text{Mn}_{1-(x+y+z)}\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ 상기 식에서, $0.95 < w \leq 1.05$, $0 < x \leq 0.1$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$ 단, $0 < x + y + z \leq 0.2$ 이며, M, M' 및 M''은 독립적으로 Ni, Co, Fe, Mg, V, Zn, Cu, Al 및 Ga으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다.

WO 2016/108387 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질, 그것의 제조방법 및 그것을 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질, 그것의 제조방법 및 그것을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로서, 구조적 변화 없이 짧은 디퓨전 경로(diffusion path)를 가지게 되어 용량 및 전도도가 개선된 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질을 제공하고, 그것의 제조방법, 및 그것을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

배경기술

- [2] 현재 리튬이차전지의 양극 활물질로서 올리빈 구조를 갖는 화합물로는 화학식 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (여기서, x 는 $0 < x \leq 2$ 이고, y 는 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이며, M 은 주기율표 3d족 전이금속이다)를 예로 들 수 있다. $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ 로 표시되는 화합물 중에서 LiFePO_4 는 환경 친화적이고 원료 매장량도 풍부하며 원료가격도 매우 저렴하다. 또한 기존의 양극 활물질 재료보다 쉽게 저전력, 저전압을 구현할 수 있으며, 이론 용량이 170mAh/g으로서 전지용량 또한 우수하다.
- [3] 한편, LiMnPO_4 는 올리빈계 양극 활물질 중 높은 전압대(4.1 V)에서 작동할 수 있으며 LiFePO_4 보다 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다. 그러나 LiFePO_4 에 비하여 낮은 전도도($< 10^{-10}$) 및 낮은 용량을 보인다.
- [4] 상기 문제를 해결하기 위하여 LiFePO_4 의 기본 구조에 대량으로 Mn을 투입하는 방법이 제시되었다(특히 번호 WO2010047525 A2 등). 그러나 상기 방법으로 제조된 양극 활물질은 두 구간의 플래토(plateau)를 형성하므로 셀(cell) 설계가 곤란하고, 따라서 실질적인 사용이 어렵다.
- [5] 그러므로, 이중 원소를 도입하는 방법에 의해 리튬망간인산화물(LMP)의 기본 구조의 변화 없이 전도도 및 용량 특성을 개선할 수 있는 시도를 계속하던 중 본 발명에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명에서는 올리빈계 양극 활물질 중 전도도 및 용량 특성이 좋지 않은 리튬망간인산화물(LMP)의 전도도 및 용량 특성 향상을 위해 도핑 원소가 첨가된 양극 활물질을 제공하고자 한다. 또한 상기 양극 활물질을 제조하는 방법을 제시하고자 한다. 따라서 본 발명은 높은 용량과 전도도로 리튬망간인산화물의 특성을 개선하여 실질적인 사용을 위한 리튬이차전지의 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 하기의 식으로 표현될 수 있는 올리빈형 양극 활물질을 제공한다:

- [8] [화학식 1]
- [9] $\text{Li}_w\text{Mn}_{1-(x+y+z)}\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$
- [10] 상기 식에서,
- [11] $0.95 < w \leq 1.05$
- [12] $0 < x \leq 0.1$
- [13] $0 < y \leq 0.1$
- [14] $0 < z \leq 0.1$
- [15] 단, $0 < x + y + z \leq 0.2$ 이며,
- [16] M, M' 및 M''은 독립적으로 Ni, Co, Fe, Mg, V, Zn, Cu, Al 및 Ga으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다.
- [17] 바람직하게, 상기 양극 활물질은 이차 입자의 형태이다.
- [18] 바람직하게, 상기 양극 활물질은 카본 코팅층을 포함한다.
- [19] 본 발명은 리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물을 포함하는 용액을 분쇄 및 혼합하여 혼합 용액을 얻는 단계; 상기 혼합 용액에 도핑 원소로서 망간(Mn) 보다 작은 사이즈의 전이 금속 원소를 포함하는 화합물을 투입한 후 밀링하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조하여 리튬망간인산화물의 전구체를 얻는 단계; 및 상기 리튬망간인산화물의 전구체를 소성하여 리튬망간인산화물을 얻는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [20] 바람직하게, 상기 도핑 원소는 Ni, Co, Fe, Mg, Zn, Cu, Al 및 Ga으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다.
- [21] 바람직하게, 상기 리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물 및 도핑 원소를 포함하는 화합물은 화학양론적으로 리튬 : 망간+도핑 원소 : 인산기의 비율이 0.95~1.05 : 0.98~1.02 : 0.98~1.02 이 되도록 투입된다.
- [22] 바람직하게, 상기 혼합 용액의 분쇄 및 혼합 과정에서는 비드 밀(bead mill)을 이용한다.
- [23] 바람직하게, 상기 슬러리에는 비이온성 계면활성제를 전구체 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부로 추가로 포함시킬 수 있다.
- [24] 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 의하면 올리빈형 리튬망간인산화물의 제조 과정 중 도핑 원소를 투입함으로써 전도도 및 용량 특성을 개선된 양극 활물질을 제공할 수 있다. 상기 양극 활물질은 도핑 원소의 첨가에 의해 분말 구조체의 사이즈가 줄어들고 그에 따라 디퓨전 경로(diffusion path)가 짧아져 전도도가 높아지는 효과를 가져온다. 또한 비드 밀 분쇄와 분무 건조 공정을 통하여 균일한 사이즈의 이차 입자화된 전구체를 얻고 이를 소성함으로써 결정성을 향상시키고 입자의 결함(defect)을 줄여 높은 C-rate 에서도 용량이 개선된 효과를 가져온다.

- [26] 본 발명에 의하면 양극 활물질의 제조 과정에서 단순히 도핑 원소를 추가하는 방법으로도 전지의 특성이 향상된 실질적인 셀 설계 시 사용이 가능한 리튬망간인산화물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1 및 2는 본 발명이 실시예에서 제조된 양극 활물질을 10,000 및 30,000 배율로 관찰한 SEM 사진이다.
- [28] 도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지의 방전 커브이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 발명은 하기의 식으로 표현될 수 있는 올리빈형 양극 활물질을 제공한다:
- [30] [화학식 1]
- [31] $\text{Li}_w\text{Mn}_{1-(x+y+z)}\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$
- [32] 상기 식에서,
- [33] $0.95 < w \leq 1.05$
- [34] $0 < x \leq 0.1$
- [35] $0 < y \leq 0.1$
- [36] $0 < z \leq 0.1$
- [37] 단, $0 < x + y + z \leq 0.2$ 이며,
- [38] M, M' 및 M''은 독립적으로 망간(Mn) 보다 작은 사이즈를 갖는 전이 금속 원소로서, 바람직하게 Ni, Co, Fe, Mg, Zn, Cu, Al 및 Ga으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이다. 상기 도핑 원소는 최종적인 양극 활물질 구조에서 사이즈를 줄이는 역할을 한다. 이렇게 줄어든 활물질 입자에서는 디퓨전 경로(diffusion path)가 짧아지므로 전도도가 향상되는 결과를 가져온다. 또한 상기 원소는 산화, 환원 과정 중 부피 변화 비가 작아서 리튬 이온의 이동을 수월하게 한다.
- [39] 상기 도핑 원소는 고율 충방전에서 우수한 용량 특성을 나타내기 위해서 복수 개로 포함되는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게 본 발명의 양극 활물질은 세 가지의 도핑 원소를 포함하는 것이다.
- [40] 본 발명의 양극 활물질에서 도핑 원소는 리튬망간인산화물(LMP)의 망간 원소를 대신하여 포함되는 것으로서, 바람직하게 도핑 원소는 화학양론적으로 도핑 원소와 망간 원소 총량의 20% 이하의 범위로 포함된다.
- [41] 상기 양극 활물질은 이차 입자화된 형태로 제공된다. 이러한 이차 입자는 크기가 커면서도 탭 밀도가 높고, 비표면적도 크다는 장점이 있다. 따라서 본 발명의 양극 활물질은 전도도 및 밀도가 개선되어 고용량의 이차전지를 제공할 수 있다.
- [42] 또한 상기 양극 활물질은 카본 코팅층을 포함하는 것이 바람직한데, 이차 입자 형태인 본 발명의 양극 활물질 표면 및 내부에 카본 코팅층이 존재하는 경우, 이를 이용하여 제조된 전지의 전기 화학적 특성이 향상된다.

- [43] 상기와 같은 양극 활물질을 제공하기 위해서는 리튬망간인산화물의 제조 과정에서 이종의 도핑 원소를 투입하여 전구체를 제조하고 이를 소성하여 양극 활물질을 제조한다. 구체적으로 본 발명은 리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물을 포함하는 용액을 분쇄 및 혼합하여 혼합 용액을 얻는 단계; 상기 혼합 용액에 도핑 원소로서 망간(Mn) 보다 작은 사이즈의 전이 금속 원소를 포함하는 화합물을 투입한 후 밀링하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조하여 리튬망간인산화물의 전구체를 얻는 단계; 및 상기 리튬망간인산화물의 전구체를 소성하여 리튬망간인산화물(LMP)을 얻는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [44] 상기 리튬 화합물로는 수산화 리튬, 플루오르화 리튬, 질산 리튬, 탄산 리튬 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 사용할 수 있고, 상기 망간 화합물로는 황산망간, 질산망간, 염화망간, 불화망간 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 상기 인산 화합물로는 인산, 인산암모늄, 인산수소암모늄, 인산리튬 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [45] 리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물을 포함하는 용액을 분쇄 및 혼합하는 단계에서는 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물을 용매로서 순수에 넣어 제조한 용액을 바람직하게 비드 밀(bead mill)을 사용하여 30 분 내지 2 시간 동안 분쇄 및 혼합한다.
- [46] 다음으로 분쇄 및 혼합이 완료된 혼합 용액에 투입되는 도핑 원소로서는 망간(Mn) 보다 작은 사이즈를 갖는 전이 금속 원소를 사용하는데, 이것의 대표적인 예로는 Ni, Co, Fe, Mg, Zn, Cu, Al 또는 Ga을 들 수 있다. 이들 도핑 원소는 고율 충방전에서 우수한 용량 특성을 나타내기 위해서 복수 개로 사용하는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 세 가지의 도핑 원소를 사용하는 것이다.
- [47] 도핑 원소를 투입하기 위해 제조 방법적으로는 도핑 원소를 포함하는 화합물을 상기 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물의 혼합 용액에 첨가한다. 예를 들어 도핑 원소로 철(Fe)을 포함하는 화합물로는 황산철, 염화철, 질산화철, 또는 인산화 철; 코발트(Co)를 포함하는 화합물로는 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트, 또는 불화코발트; 마그네슘(Mg)을 포함하는 화합물로는 산화마그네슘, 황산마그네슘, 질산마그네슘 또는 염산마그네슘을 혼합 용액에 첨가할 수 있다.
- [48] 상기 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물의 혼합 용액을 분쇄 및 혼합하고 여기에 도핑 원소의 화합물을 투입하여 밀링하는 과정에서 입자들은 매우 작게 분쇄 또는 해쇄된다. 이에 따라 도핑 원소들은 작게 분쇄된 상태의 리튬망간인산화물 전구체 내부로 들어갈 수 있다. 특히 본 발명에서는 망간(Mn) 보다 작은 사이즈의 전이 금속 원소를 도핑 원소로 사용하는데, 이러한 조건의

원소는 상기 분쇄된 전구체 내부로 들어가 입자 사이즈를 줄이는 효과가 크기 때문이다. 즉 도핑 원소는 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물을 포함하는 용액을 분쇄 및 혼합하여 얻어지는 리튬망간인산화물 구조 지지체를 변화시키지 않으면서 다만 그 디퓨전 경로를 감소시킨다.

- [49] 상기 제조 방법에서 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물 및 도핑 원소를 포함하는 화합물을 투입할 때에 이들의 혼합 비율은 화학양론적으로 리튬 화합물: 망간 화합물 + 도핑 원소를 포함하는 화합물: 인산 화합물의 비율이 0.95~1.05 : 0.98~1.02 : 0.98~1.02 의 범위가 되도록 한다. 상기 범위로 화합물이 투입되었을 때에 얻어진 양극 활물질에서, 도핑 원소는 망간 원소와 함께 인 원소와 화학양론적으로 동일한 양 즉, 1이 되며, 리튬 원소는 0.95 내지 1.05의 범위가 된다. 또한 도핑 원소를 포함하는 화합물은 화학양론적으로 망간 화합물 + 도핑 원소를 포함하는 화합물 총량의 20% 이하의 범위로 투입되는 것이 바람직하다.
- [50] 상기 리튬 화합물, 망간 화합물 및 인산 화합물의 혼합 용액을 분쇄 및 혼합 과정에서 비드 밀(bead mill)을 사용하며 이때 비드의 크기는 0.5 mm 이하의 것, 바람직하게는 0.3 mm 이하의 것을 사용한다. 밀링 시간은 30 분 내지 1 시간 동안 수행한다. 또한 도핑 원소의 화합물을 투입한 후에 수행되는 밀링에서도 동일한 비드를 사용하여 비드 밀링을 수행하는 것이 바람직하며, 이때 밀링 시간은 3 내지 6 동안 수행하여 슬러리 상태의 것을 얻는다.
- [51] 비드 밀에 의한 혼합, 분쇄로부터 얻어지는 입자는 균일한 사이즈의 이차 입자화된 것으로, 이에 의해 활물질의 전도도를 향상시키고 밀도를 개선할 수 있으므로 유리하다.
- [52] 다음으로 상기 슬러리를 분무 건조하여 리튬망간인산화물의 전구체를 얻는다. 상기 분무 건조 중에는 바람직하게 280 °C 내외의 열풍을 이용한다.
- [53] 다음으로 상기 전구체를 소성하게 되는데, 이를 위해 승온 구간/ 유지 구간/ 냉각 구간을 구비한 튜브로에 투입한다. 상기 튜브로에서 상기 전구체를 상온에서 점차적으로 승온하여 600 내지 800 °C까지 온도를 올린 다음 그 상태로 10 시간 내지 20 시간 유지한 후, 자연 냉각시킨다. 상기 소성은 환원 분위기에서 수행한다. 상기 소성 온도가 600°C 미만인 경우, 제조된 양극 활물질의 용량이 감소되어 바람직하지 않고, 800 °C를 초과하는 경우, 역시 용량이 감소되어 바람직하지 않다. 또한 상기 소성 시간이 10 시간 미만인 경우, 전구체 입자가 충분한 결정성을 가지지 못한다는 문제가 있으며, 20 시간을 초과하는 경우, 공정 시간을 낭비하는 문제가 있고, 환원 가스의 소비량이 많아져 바람직하지 않다.
- [54] 상기 소성 과정은 입자의 결정성을 향상시키고 결함(defect)을 줄임으로써 높은 C-rate 에서도 용량이 개선된 효과를 가져오는 양극 활물질을 제공한다.
- [55] 한편, 본 발명에서는 도핑 원소의 화합물을 투입할 때에 비이온성 계면활성제를 추가로 투입할 수 있는데 이때 투입량은 전구체 100 중량부에

대하여 5 내지 10 중량부의 양이다. 투입된 계면활성제는 도핑 원소 화합물과 함께 투입하여 밀링하는 과정에서 작게 분쇄된 리튬망간인산화물 전구체 및 도핑 원소 사이에 들어가고 이들이 이차 입자화 될 때 그 내부 및 표면에서 코팅층을 이루게 된다.

- [56] 다음으로 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 상기 리튬 이차전지는 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극과 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소섬유, 비정질탄소, 실리콘 등의 음극 활물질을 포함하는 음극 및 이들 사이에 존재하는 세퍼레이터를 포함한다. 또한 양극, 음극, 세퍼레이터에 함침되어 존재하는 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하는 액상 또는 폴리머 겔 전해질을 포함한다.
- [57] 이하, 본 발명의 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하지만, 이들 실시예로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [58] 실시예
- [59] 반응기(E&TEK, 5L, 25W/60Hz/0.31A)에 리튬 화합물로서 Li_2CO_3 , 망간 화합물로서 $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 및 인산 화합물로서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 용매인 순수에 넣은 혼합 용액(혼합 용액 내에서 Li_2CO_3 , $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 는 Li, Mn, 인산기가 각각 1.05 M, 0.85 M, 1 M로 한다)을 넣고 30 분간 비드 밀(DnTek, Bead mill (FCJB-40)) (비드 사이즈= 0.3 mm)을 이용하여 분쇄 및 혼합하였다. 이후 도핑 원소를 포함하는 화합물로서 철 화합물 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 코발트 화합물 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 마그네슘 화합물 $\text{MgH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ 을 각각 상기 용액 내에서 0.05 M이 되도록 투입하였다. 또한 여기에 비이온성 계면활성제로서 Triton x-100을 5 g 추가하였다. 그런 다음, 상기 비드 밀로 4 시간 동안 밀링하여 고형분의 비율이 30 중량%가 되는 슬러리를 제조하였다.
- [60] 상기 슬러리를 분무 건조 장비(동진기연, Spray Dryer (MD-005R))로 열풍 온도를 280 °C, 배기 열풍 온도를 110 °C로 하여 분무 건조하였다. 상기 분무 건조 공정을 통해 용매 증발로 얻어진 입자는 평균 입경(D_{50})이 10 μm 인 리튬망간인산화물의 전구체였다.
- [61] 상기 전구체를 승온 구간/유지 구간/냉각 구간을 구비한 튜브로에 투입하고 상온에서 2 °C/분의 속도로 승온하여 720 °C까지 가열하고, 720 °C에서 10 시간 유지한 후, 자연 냉각하여 리튬망간인산화물을 얻었다. 이때 상기 조성은 H_2 (1%)/ N_2 (99%) 가스의 환원 분위기 하에서 진행하였다.
- [62] 비교예 1
- [63] 실시예 1에서 도핑 원소를 포함하는 화합물을 투입하지 않는 것을 제외하고 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [64] 비교예 2
- [65] 실시예 1에서 도핑 원소를 포함하는 화합물로 철 화합물 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 만을 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [66] 비교예 3

- [67] 실시예 1에서 도핑 원소를 포함하는 화합물로 코발트 화합물 $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ 만을 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [68] 비교예 4
- [69] 실시예 1에서 도핑 원소를 포함하는 화합물로 마그네슘 화합물 $MgH_4P_2O_8$ 만을 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [70] 비교예 5
- [71] 실시예 1에서 도핑 원소를 포함하는 화합물로 철 화합물 $FePO_4 \cdot 4H_2O$ 및 마그네슘 화합물 $MgH_4P_2O_8$ 을 사용하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [72] (양극 활물질 분말 관찰)
- [73] 상기 실시예에서 제조된 양극 활물질 분말을 주사 전자 현미경(SEM, 모델번호 JSM6400, JEOL사)으로 관찰하였다. 도 1 및 2는 각각 10,000 및 30,000 배율로 관찰된 이차 입자화된 양극 활물질 분말의 사진이다.
- [74] (리튬이차전지의 특성 측정)
- [75] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극 활물질 분말 각각과, 도전제로 아세틸렌블랙, 결합제로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 90:5:5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 18 μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120°C에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 제조된 양극과, 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(셀가드 엘엘씨 제, Celgard 2300, 두께: 25 μm)을 세퍼레이터로 하고, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트가 부피비로 1:1로 혼합된 용매에 $LiPF_6$ 가 1M 농도로 녹아 있는 액체를 전해액으로 사용하여 코인 전지를 제조하였다. 상기 제조된 각각의 코인 전지를 전기화학 분석장치(Toyo System, Toscat 3100U)를 사용하여 30°C에서, 2.0V 에서 4.0V의 전위 영역에서, 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 5C의 사이클 속도로 충방전 실험을 하였다.
- [76] 각 실험에서 전지의 용량을 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [77] [표1]

샘플	0.1C	0.2C	0.5C	1C	5C
실시예	138.0	136.9	132.1	125.7	95.4
비교예 1	131.7	125.2	116.5	107.8	58.3
비교예 2	130.6	129.1	120.4	111.6	59.2
비교예 3	131.8	128.3	118.9	110.6	60.2
비교예 4	132.5	127.5	118.5	109.2	48.2
비교예 5	135.2	130.4	122.3	114.5	64.2

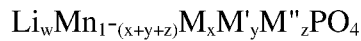
- [78] (단위: mAh/g)

- [79] 상기 표에서 도핑 원소로 철, 코발트 및 마그네슘을 사용한 경우 도핑 원소를 포함하지 않거나(비교예 1), 한 가지(비교예 2 내지 4) 또는 두 가지만을 포함한 경우(비교예 5)보다 용량이 월등히 향상된 것을 확인할 수 있다. 이러한 향상은 고율 충방전 실험에서도 동일하였다. 이것은 전도도 향상에 의해 고율에서도 좋은 용량 특성을 나타낼 수 있기 때문이다.
- [80] 또한 실시예의 양극 활물질을 포함하는 전지를 0.1C, 0.5C, 1C에서의 방전할 때 용량의 변화를 도 3에 나타내었다. 방전 커브에서 하나의 플래토(plateau) 구간이 잘 나타난다. 그러므로 본 발명의 양극 활물질은 안정적인 것임을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기의 식으로 표현될 수 있는 올리빈형 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 식에서,

$$0.95 < w \leq 1.05$$

$$0 < x \leq 0.1$$

$$0 < y \leq 0.1$$

$$0 < z \leq 0.1$$

단, $0 < x + y + z \leq 0.2$ 이며,

M, M' 및 M''은 독립적으로 Ni, Co, Fe, Mg, V, Zn, Cu, Al 및 Ga으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이다.

[청구항 2] 제 1 항에서,

상기 양극 활물질은 카본 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈형 양극 활물질.

[청구항 3] 리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물을 포함하는 용액을 밀링하여 혼합 용액을 얻는 단계;

상기 혼합 용액에 도핑 원소로서 망간(Mn) 보다 작은 사이즈의 전이 금속 원소를 포함하는 화합물을 투입한 후 밀링하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조하여 리튬망간인산화물의 전구체를 얻는 단계; 및

상기 리튬망간인산화물의 전구체를 소성하여 청구항 1의 리튬망간인산화물(LMP)을 얻는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질의 제조 방법.

[청구항 4] 제 3 항에서,

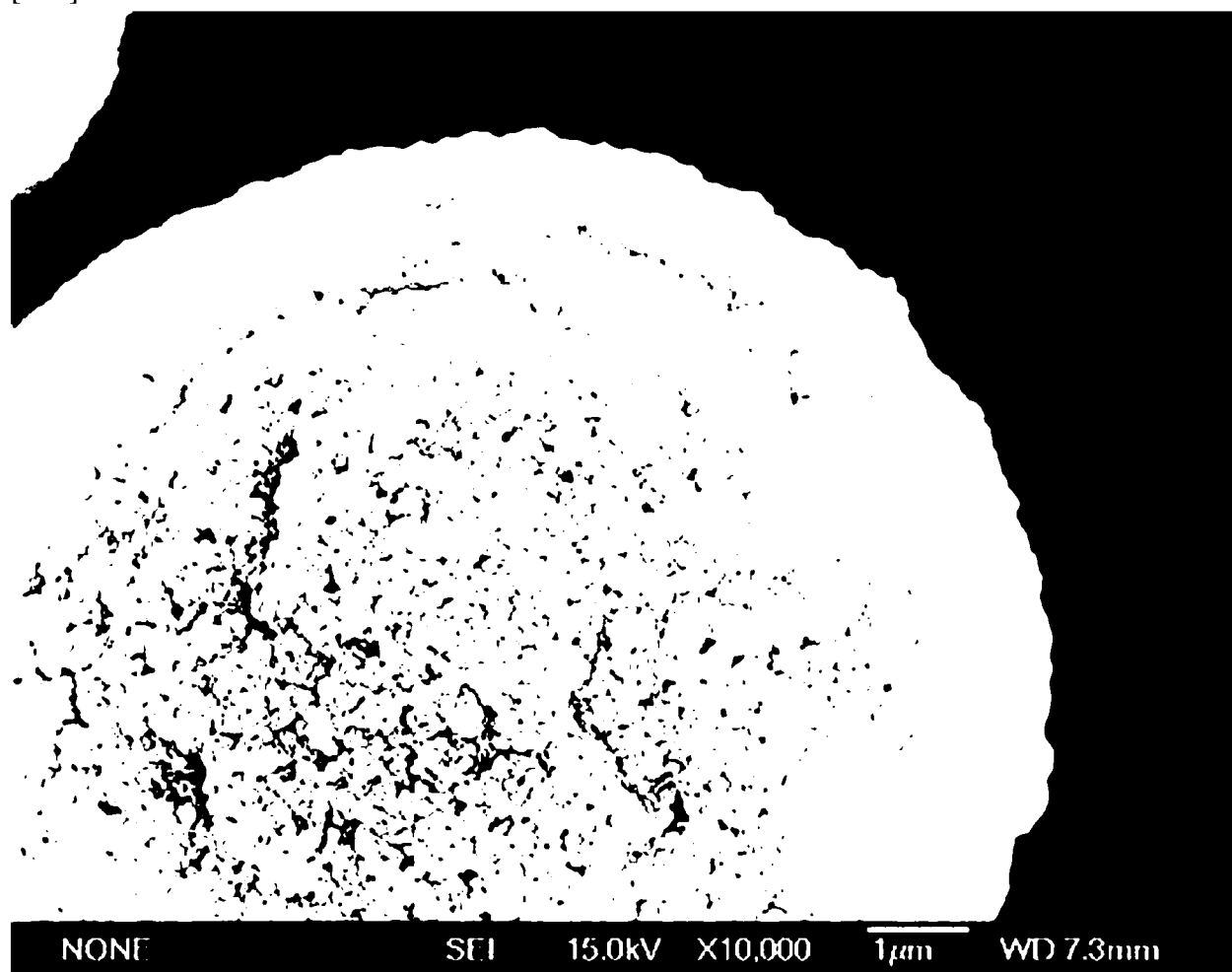
리튬 화합물, 망간 화합물, 인산 화합물 및 도핑 원소를 포함하는 화합물은 화학양론적으로 리튬 : 망간+도핑 원소 : 인산기의 비율이 $0.95 \sim 1.05 : 0.98 \sim 1.02 : 0.98 \sim 1.02$ 이 되도록 투입하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질의 제조 방법.

[청구항 5] 제 3 항에서,

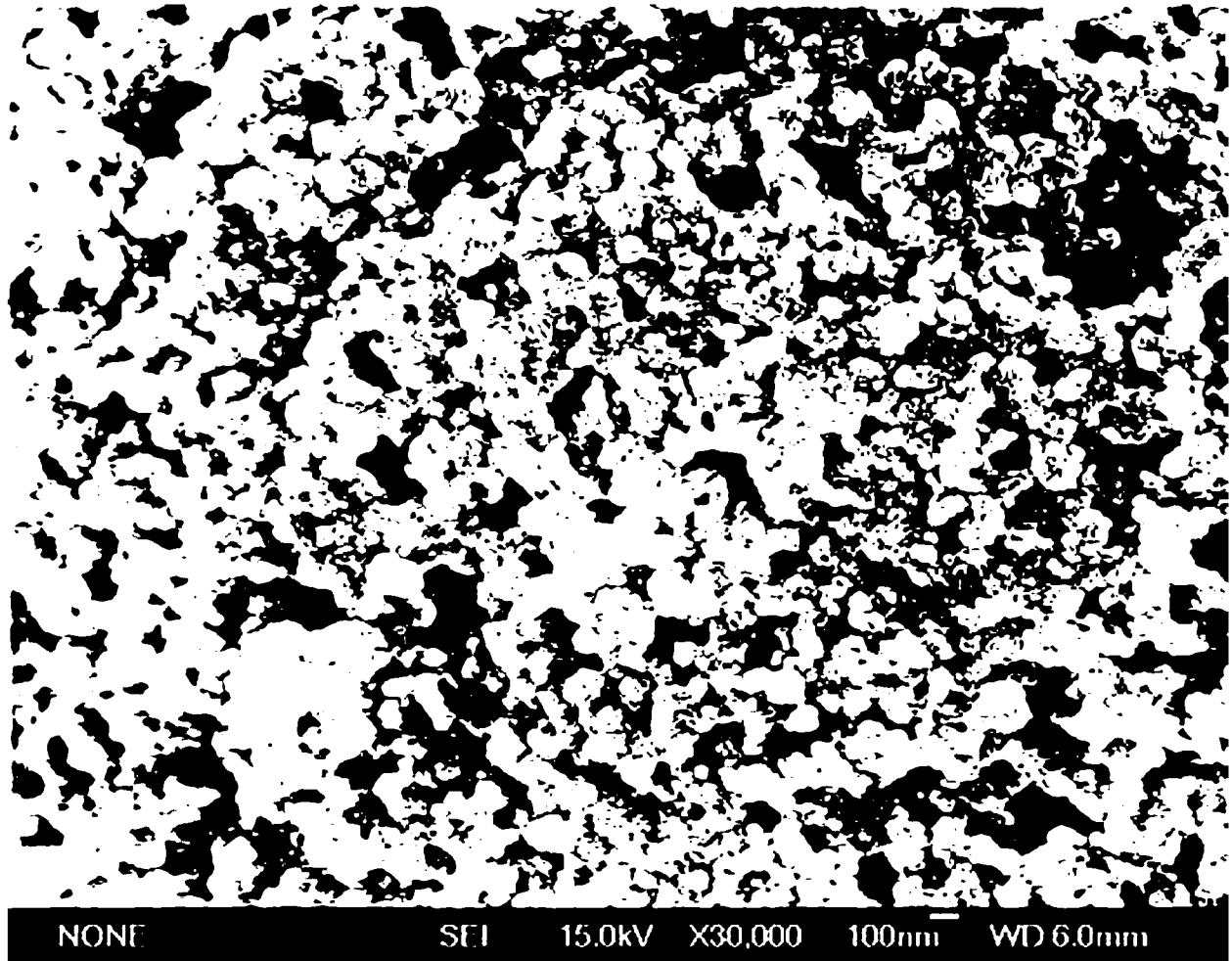
상기 슬러리에는 비이온성 계면활성제를 전구체 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부로 추가로 포함시키는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 올리빈형 양극 활물질의 제조 방법.

[청구항 6] 제 1 항 내지 제 2항 중 어느 한 항에 따르는 양극 활물질 또는 제 3 항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지.

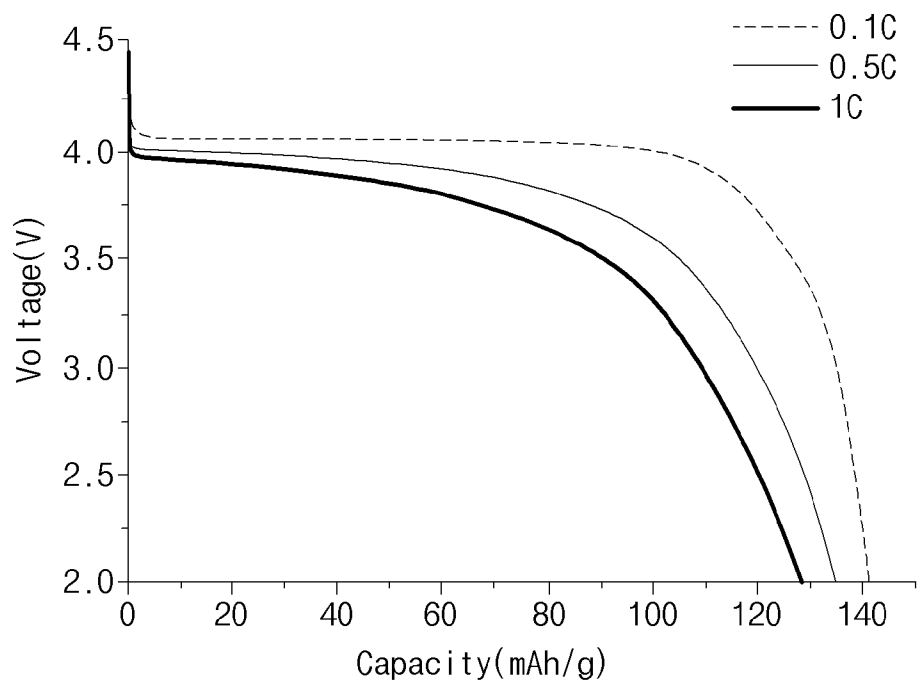
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008736**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 25/45(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 4/58; H01M 4/50; H01M 4/1397; H01B 1/02; H01M 4/62; H01M 10/052; C01B 25/45

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: olivine, cathode active material, doping, lithium manganese oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0082635 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 02 July 2014 See claims 1, 7; paragraphs [0038], [0043], [0056].	1-2,6
Y		3-5
Y	US 2011-0052988 A1 (BECK, Larry W. et al.) 03 March 2011 See claims 1, 12, 25; paragraphs [0118]-[0123].	3-5
A	KR 10-2014-0018543 A (LG CHEM, LTD.) 13 February 2014 See claims 1-2, 5; paragraphs [0033]-[0043].	1-6
A	KR 10-2011-0071284 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 June 2011 See claims 1, 3-5, 8, 11; paragraphs [0035]-[0039].	1-6
A	KR 10-2011-0021202 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 March 2011 See claims 1, 5-6; paragraphs [0047]-[0049].	1-6



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

17 DECEMBER 2015 (17.12.2015)

Date of mailing of the international search report

17 DECEMBER 2015 (17.12.2015)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/008736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0082635 A	02/07/2014	EP 2731910 A2	21/05/2014
		US 2014-0295281 A1	02/10/2014
		WO 2013-008189 A2	17/01/2013
		WO 2013-008189 A3	23/05/2013
US 2011-0052988 A1	03/03/2011	CN 102625959 A	01/08/2012
		CN 102625959 B	09/09/2015
		EP 2471132 A1	04/07/2012
		EP 2471132 A4	04/06/2014
		KR 10-2012-0099383 A	10/09/2012
		US 9178215 B2	03/11/2015
KR 10-2014-0018543 A	13/02/2014	WO 2011-025823 A1	03/03/2011
		CN 104396066 A	04/03/2015
		EP 2806487 A1	26/11/2014
		JP 2015-519005 A	06/07/2015
		KR 10-1532014 B1	29/06/2015
		KR 10-1560862 B1	15/10/2015
		US 2014-0322605 A1	30/10/2014
KR 10-2011-0071284 A	29/06/2011	WO 2014-021685 A1	06/02/2014
		KR 10-1134511 B1	13/04/2012
KR 10-2011-0021202 A	04/03/2011	JP 2011-049156 A	10/03/2011
		US 2011-0049419 A1	03/03/2011
		US 8357315 B2	22/01/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 25/45(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/58; H01M 4/50; H01M 4/1397; H01B 1/02; H01M 4/62; H01M 10/052; C01B 25/45

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: 올리빈, 양극활물질, 도핑, 리튬망간인산화물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0082635 A (꿈미사리아 아 레네르지 아또미끄 에 오 에네르지 알페르 나띠브스) 2014.07.02 청구항 1, 7; 단락 [0038], [0043], [0056] 참조.	1-2,6
Y		3-5
Y	US 2011-0052988 A1 (BECK, LARRY W. 등) 2011.03.03 청구항 1, 12, 25; 단락 [0118]-[0123] 참조.	3-5
A	KR 10-2014-0018543 A (주식회사 엘지화학) 2014.02.13 청구항 1-2, 5; 단락 [0033]-[0043] 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0071284 A (한국과학기술원) 2011.06.29 청구항 1, 3-5, 8, 11; 단락 [0035]-[0039] 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0021202 A (삼성전자주식회사) 2011.03.04 청구항 1, 5-6; 단락 [0047]-[0049] 참조.	1-6

☐ 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

2015년 12월 17일 (17.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 17일 (17.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0082635 A	2014/07/02	EP 2731910 A2 US 2014-0295281 A1 WO 2013-008189 A2 WO 2013-008189 A3	2014/05/21 2014/10/02 2013/01/17 2013/05/23
US 2011-0052988 A1	2011/03/03	CN 102625959 A CN 102625959 B EP 2471132 A1 EP 2471132 A4 KR 10-2012-0099383 A US 9178215 B2 WO 2011-025823 A1	2012/08/01 2015/09/09 2012/07/04 2014/06/04 2012/09/10 2015/11/03 2011/03/03
KR 10-2014-0018543 A	2014/02/13	CN 104396066 A EP 2806487 A1 JP 2015-519005 A KR 10-1532014 B1 KR 10-1560862 B1 US 2014-0322605 A1 WO 2014-021685 A1	2015/03/04 2014/11/26 2015/07/06 2015/06/29 2015/10/15 2014/10/30 2014/02/06
KR 10-2011-0071284 A	2011/06/29	KR 10-1134511 B1	2012/04/13
KR 10-2011-0021202 A	2011/03/04	JP 2011-049156 A US 2011-0049419 A1 US 8357315 B2	2011/03/10 2011/03/03 2013/01/22