

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 1월 29일 (29.01.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/012648 A1

- (51) 국제특허분류:
C01D 15/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01G 45/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006839
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 25일 (25.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0089071 2013년 7월 26일 (26.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 콕익순 (KWAK, Ick Soon); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 조승범 (CHO, Seung Beom); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon
(KR). 채화석 (CHAE, Hwa Seok); 305-738 대전시 유성
구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP
GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11층,
Seoul (KR).

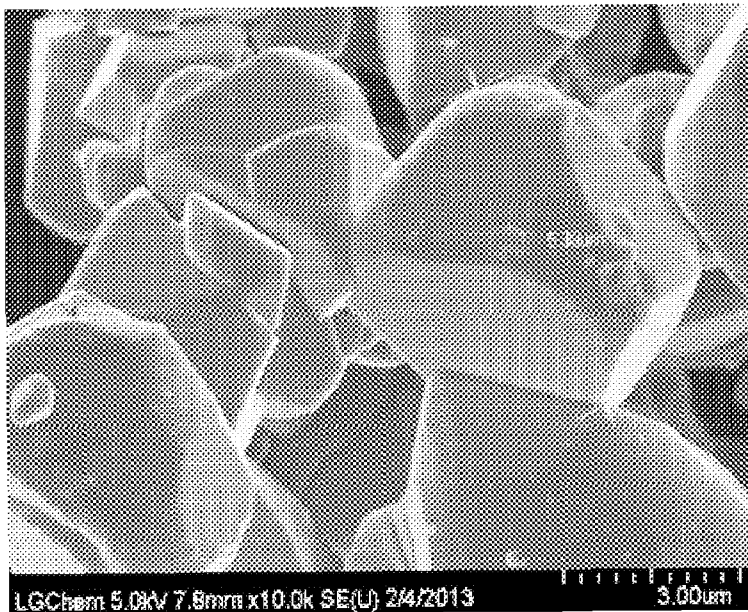
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYCRYSTALLINE LITHIUM MANGANESE OXIDE PARTICLES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND ANODE ACTIVE MATERIAL CONTAINING POLYCRYSTALLINE LITHIUM MANGANESE OXIDE PARTICLES

(54) 발명의 명칭 : 다결정 리튬 망간 산화물 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극 활물질



(57) Abstract: The present invention provides polycrystalline lithium manganese oxide particles represented by chemical formula 1 below, and a method for preparing same: <chemical formula 1> $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-z)}\text{Al}_y\text{M}_{(z)}\text{O}_{(4-z)}$, wherein in the formula, M is one element or two or more elements selected from the group consisting of B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y, and Ga, and $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, and $0 \leq z \leq 0.2$. According to one embodiment of the present invention, life characteristics and charge/discharge capacity characteristics of a secondary battery can be improved by resolving the problems of Jahn-Teller distortion and elution of Mn^{2+} , by structurally stabilizing the polycrystalline lithium manganese oxide particles.

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자 및 이의 제조방법을 제공한다: <화학식 1> $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-z)}\text{Al}_y\text{M}_{(z)}\text{O}_{(4-z)}$ 상기 식에서, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$ 이다. 본 발명의 일 실시

예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 구조적으로 안정화시켜 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결함으로써, 이차전지의 수명 특성 및 충방전 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

WO 2015/012648 A1

명세서

발명의 명칭: 다결정 리튬 망간 산화물 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극 활물질

기술분야

- [1] 본 발명은 다결정 리튬 망간 산화물 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기 자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [3] 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [4] 이러한 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 주로 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물과, 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.
- [5] 이중, LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안정성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 사이클 특성이 나쁘며, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다.
- [6] LiMn_2O_4 의 구조를 보면, Li 이온들이 사면체(8a) 자리에 있고 Mn이온($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)들이 팔면체(16d) 자리에, 그리고 O^{2-} 이온들이 팔면체(16c) 자리에 위치한다. 이들 이온들은 입방조밀쌓임(cubic closed-packing) 배열을 형성한다. 8a의 사면체 자리는 주위에 빈자리를 갖는 16c의 팔면체 자리와 면을 공유하여 3차원적인 채널을 형성하여 Li^+ 이온들이 쉽게 이동할 수 있는 통로를 제공한다.
- [7] 특히, LiMn_2O_4 의 가장 큰 문제점은 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소한다는 것이다. 이는 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)이라고 불리는 구조변화, 즉, 방전말기(3V 근방)에 Mn 이온의 산화수 변화로 인한 입방형(cubic)에서 정사각형(tetragonal)으로의 상전이 때문이다. 또한, 용량감소 원인은 망간의 전해액으로의 용출 현상 등을 들 수 있다.
- [8] 이러한 문제점들을 해결하기 위해 양론비인 LiMn_2O_4 에 Li과 Mn 금속 이온과의 자리바꿈을 방지하기 위해 Li을 1.01~1.1배 과량으로 첨가하는 방법과 Mn 이온의 산화수를 조절하거나 입방형에서 정사각형으로의 상전이를 막기 위해 Mn 자리에 전이금속이나 2가와 3가 양이온을 치환하는 방법 등 많은 연구들이 진행되어 왔다.
- [9] 그러나, 이러한 방법들은 용량감소를 양론비인 LiMn_2O_4 에 비해 줄일 수 있었으나, 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출 문제를

해결하지는 못하였다.

- [10] [선행기술문헌]
- [11] [특허문헌]
- [12] 대한민국 공개특허 10-2011-0076905
- [13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결함으로써 이차전지의 수명 특성 및 충방전 용량 특성을 향상시킬 수 있는 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 제조비용이 저렴한 건식법을 이용하여 습식법으로 제조된 리튬 망간 산화물 보다 우수한 이차전지 특성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 저온에서 결정이 쉽게 성장되고, 건식 혼합시 불균일 반응을 최소화 할 수 있는 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명이 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질 및 양극을 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명이 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 제공한다:
- [19] <화학식 1>
- [20] $Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y-f)}Al_yM_{(f)}O_{(4-z)}$
- [21] 상기 식에서, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.2$ 이다.
- [22]
- [23] 또한, 본 발명은 하나의 일 실시예에 따라, (i) 다결정 망간 전구체, 리튬 전구체 및 소결 보조제를 포함하는 전구체 혼합물을 얻는 단계; 및 (ii) 상기 단계 (i)에서 얻은 전구체 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [24] 또한, 본 발명은 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질을 제공한다.
- [25] 아울러, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [26] 나아가, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[27]

발명의 효과

[28]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 구조적으로 안정화시켜 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결함으로써, 이차전지의 수명 특성 및 충방전 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

[29]

또한, 본 발명의 실시예에 따른 제조방법에 따르면, 소결 보조제를 소량 첨가하고 제조비용이 저렴한 건식법을 이용하여, 저온에서 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 결정을 용이하게 성장시킬 수 있고, 건식 혼합시 불균일 반응을 최소화시킴으로써, 우수한 전지 특성을 갖는 이차전지를 제공할 수 있다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31]

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[32]

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

[33]

도 2는 비교예 1에서 제조된 리튬 망간 산화물 입자의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

[34]

도 3은 비교예 4에서 제조된 리튬 망간 산화물 입자의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다.

[35]

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 X-선 회절분석 측정 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36]

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

[37]

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 해석되어야만 한다.

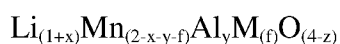
[38]

본 발명의 일 실시예에 따른 다결정 리튬 망간 산화물 입자는 하기 화학식 1의 화합물로 나타낼 수 있다:

[39]

<화학식 1>

[40]



[41]

상기 식에서, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$ 및

$0 \leq z \leq 0.2$ 이다.

- [42] 이때, 상기 화학식 1에서 z 가 0이 아닌 경우, 산소 결핍(vacancy)으로 존재할 수 있다. 본 발명에서는 바람직하게는 산소 결핍이 없는 것이 안정적인 층상 구조 형성에 유리하므로, $z=0$ 인 경우가 좋다.
- [43]
- [44] 일반적으로, 스핀넬 구조의 LiMn_2O_4 는 리튬 이동경로를 가지는 구조적 특성으로 리튬이온의 빠른 확산이 가능하다는 점과 고용량을 가지나, 높은 전압구간에서의 전해질 불안정성, 심한 방전 시 Mn^{3+} 의 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion) 및 방전시 망간이온(Mn^{2+})의 용출 등과 같은 문제점을 지니고 있다.
- [45] 구체적으로 살펴보면, LiMn_2O_4 는 격자 내에 리튬이온이 부족하거나 격렬한 방전 조건에서는 Mn^{4+} 에 비해 Mn^{3+} 가 상대적으로 많아진다. 이로 인해, 구조의 뒤틀림이 발생하고 불안정한 Mn^{3+} 의 증가로 계속되는 충방전 과정에서 Mn 이온의 산화수 변화로 인한 입방형(cubic)에서 정사각형(tetragonal)으로의 상전이로 인해, 결국에는 구조의 가역성 감소로 이어진다.
- [46] 또한, 망간이온의 용출은 전극 표면에서 불안정한 Mn^{3+} 가 동종간 주고 받기 반응을 통해서 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 변하며, 생성된 Mn^{2+} 가 산성 전해질에 녹아서 활물질의 양이 감소하게 되고 음극에서 급속으로 석출되어 리튬이온의 이동을 방해하면서, 결과적으로 용량감소(capacity fading)를 초래하므로, 이차전지의 수명 특성을 단축시킬 수 있다.
- [47] 상기 스핀넬계의 LiMn_2O_4 이 양극 활물질로서의 특성을 결정하는 중요한 요소로 LiMn_2O_4 입자의 크기, 모양, 구조 및 화학조성 등을 들 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자는 도 1과 같이 리튬 망간 산화물의 엷지(모서리 부분)가 일반적인 리튬 망간 산화물의 엷지보다 둔하여 둥근 곡선 형태의 엷지를 갖는 입자를 갖고, 구조적으로 안정하여 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출을 최소화할 수 있음으로써, 이차전지의 수명 특성 및 충방전 용량 특성을 향상시킬 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자에 있어서, 「다결정(polycrystal)」이란, 152 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 155 nm 내지 250 nm, 가장 바람직하게는 150 nm 내지 210 nm 범위의 평균 결정 크기를 갖는 둘 이상의 결정 입자들이 모여서 이루어진 결정체를 의미한다.
- [50] 또한, 본 명세서에서는 상기 다결정체를 이루는 결정 입자들은 일차 입자를 의미할 수 있다. 상기 다결정체는 이러한 일차 입자가 응집된 이차 입자의 형태를 의미할 수 있으며, 구형 또는 유사 구형의 폴리크리스탈일 수 있다.
- [51]
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자에 있어서, 일차 입자가 응집된 이차 입자의 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 20 μm 인 것이 바람직하다.

상기 이차 입자의 평균 입경이 $5\ \mu\text{m}$ 미만인 경우에는, 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 안정성이 저하될 수 있고, 평균 입경이 $20\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 이차전지의 출력 특성이 저하될 수 있다.

- [53] 본 발명에 있어서, 입자의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따른, 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은 예를 들면, 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [55] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 X-선 회절 분석을 이용하여 일차 입자의 평균 결정 크기를 정량적으로 분석할 수 있다. 예를 들면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 홀더에 넣고, X-선을 상기 입자에 조사하여 나오는 회절 격자를 분석함으로써, 일차 입자의 평균 결정 크기를 정량적으로 분석할 수 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따른 다결정 리튬 망간 산화물 입자는 스피넬계 리튬 망간 산화물에서의 망간 자리의 일부를 Al과 M(이때, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소임)으로 치환된 형태이다.
- [57] 상기 화학식 1에 있어서, 망간 자리의 일부에 치환될 수 있는 M의 함유량인 f의 범위는 $0 < f \leq 0.2$ 이고, $0.001 \leq f \leq 0.03$ 이 바람직하며, 바람직한 M의 원소는 B 원소일 수 있다. 상기 M의 원소가 B 원소인 경우 소결 보조제를 소량 사용하여도 리튬 망간 산화물 입자의 결정성장을 용이하게 도와줄 수 있으며, 경우에 따라 입자의 표면층에도 B를 함유하는 층, 예를 들어 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 층을 형성할 수 있어 보호 피막 역할도 가능할 수 있다.
- [58] 이때, f가 0인 경우, 본 발명의 목적하는 효과인 야안-텔러 뒤틀림으로 인한 구조 붕괴 및 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결하는데 어려움이 있을 수 있고, 0.2를 초과하는 경우 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 응집 및 용착 정도가 강해지며, 분쇄시에 미분이 발생할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자 중 B의 원소의 양은 700 ppm 내지 3000 ppm, 바람직하게는 700 ppm 내지 1400 ppm의 양일 수 있다. 상기 B 원소의 양이 700 ppm 미만인 경우 본 발명의 목적하는 효과인 야안-텔러 뒤틀림으로 인한 구조 붕괴 및 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결하는데 어려움이 있을 수 있고, 3000 ppm을 초과하는 경우 다결정 리튬 망간

산화물 입자의 응집 및 용착 정도가 강해지며, 분쇄시에 미분이 발생할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[60]

[61] 본 발명에 따른 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 X-선 회절 분석(X-ray diffraction)에 있어서, 특히, (111) 면에 대하여, (311), (400) 및 (440)면이 성장한 구조일 수 있다.

[62] 구체적으로 살펴보면, X-선 회절 분석 측정시 $I(111)/I(111)$ 피크 강도비를 100%로 하였을 때, 바람직하게는 $I(311)/I(111)$ 이 40% 이상이고, $I(400)/I(111)$ 이 40 % 이상이며, $I(440)/I(111)$ 이 20 % 이상일 수 있다.

[63] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자는 X-선 회절에서 (311) 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)이 0.3도 이하인 것이 바람직하다.

[64] 본 발명에 있어서, 상기 반가폭(FWHM)은 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 X-선 회절에서 얻은 (311) 피크 세기의 1/2 위치에서의 피크 폭을 수치화한 것이다.

[65] 상기 반가폭(FWHM)의 단위는 2 θ 의 단위인 도($^{\circ}$)로 나타낼 수 있으며, 결정성이 높은 다결정 리튬 망간 산화물 입자일수록 반가폭의 수치가 작다.

[66] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 BET 비표면적은 0.5 m²/g 이하인 것이 바람직하다. BET 비표면적이 0.5 m²/g를 초과하는 경우, 이차전지의 출력 특성이 저하될 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[68]

[69] 또한, 본 발명은 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.

[70] 본 발명의 하나의 실시예에 따르면, (i) 다결정 망간 전구체, 리튬 전구체 및 소결 보조제를 포함하는 전구체 혼합물을 얻는 단계; 및 (ii) 상기 단계 (i)에서 얻은 전구체 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조비용이 저렴한 건식법을 이용하여 습식법에 의해 제조된 것보다 우수한 성능을 갖는 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 용이하게 제조할 수 있으며, 특히, 소결 보조제를 첨가함으로써 저온에서 결정을 쉽게 성장시킬 수 있고, 건식 혼합시 불균일 반응을 최소화할 수 있다.

[72] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 소결 보조제는 결정 성장용 첨가제로서, 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 결정 성장을 촉진시킬 수 있는 물질이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[73]

- [74] 상기 소결 보조제는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 엣지(모서리 부분)를 둔하게 하여 둥근 곡선 형태의 입자로 만드는 효과가 있다. 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자에서는 입자의 엣지로부터 망간 용출이 발생할 수 있으며, 이러한 망간 용출로 인해 이차전지의 특성, 특히 고온시의 수명 특성이 감소될 수 있다.
- [75] 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따르면, 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 엣지를 둥글게 한 입자로 만듦으로써, 망간의 용출 부위를 감소시킬 수 있고, 그 결과 이차전지의 안정성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [76] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 소결 보조제는 붕소 화합물, 코발트 화합물, 바나듐 화합물, 란타넘 화합물, 지르코늄 화합물, 이트륨 화합물 및 갈륨 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 붕소 화합물을 사용하는 것이 좋다.
- [77]
- [78] 상기 붕소 화합물은 붕산, 사붕산리튬, 산화붕소 및 붕산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [79] 상기 코발트 화합물은 산화코발트(II), 산화코발트(III), 산화코발트(IV) 및 사산화삼코발트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [80] 상기 바나듐 화합물, 란타넘 화합물, 이트륨 화합물 또는 갈륨 화합물은 각각 산화 바나듐, 산화 란타넘, 산화 이트륨 또는 산화 갈륨 화합물을 사용할 수 있다.
- [81] 상기 지르코늄 화합물은 붕화 지르코늄, 규산칼슘 지르코늄 및 산화 지르코늄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [82] 상기 소결 보조제는 다결정 망간 전구체의 총 중량 대비 0.2 중량부 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.4 중량부 내지 1.4 중량부의 양으로 사용할 수 있다. 상기 소결 보조제의 양이 0.2 중량부 미만인 경우 본 발명의 목적하는 효과인 야안-텔러 뒤틀림으로 인한 구조 붕괴 및 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결하는데 어려움이 있을 수 있고, 2 중량부를 초과하는 경우 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 응집 및 용착 정도가 강해지며, 분쇄시에 미분이 발생할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [83] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다결정 망간 전구체의 평균 입경(D_{50})이 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 구조적 안정성 및 이차전지의 성능 특성에 중요한 영향을 끼칠 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 다결정 망간 전구체는 100 nm 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm의 평균 결정 크기를 갖는 둘 이상의 일차 입자가 응집되어 형성된 이차 입자의 형태인 다결정(polycrystal) 형태일 수 있다. 상기 다결정 망간 전구체에 있어서, 「다결정」이란, 상기 다결정 리튬 망간 산화물에서의 정의와 동일할 수 있다.

[85]

[86] 상기 다결정의 망간 전구체인 이차 입자의 평균 입경(D_{50})은 $9\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $9\ \mu\text{m}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 범위의 평균 입경을 갖는 다결정 망간 전구체는 입경이 크기 때문에 탭밀도가 크고, BET 비표면적이 작아질 수 있어 전해액과의 반응성이 떨어지기 때문에 이차전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[87] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 망간 전구체는 미세하고 결정성이 낮은 알루미늄 화합물이 망간 전구체와 균일하게 혼합된 상태로 존재할 수 있으며, 망간 전구체 내에 Al을 망간 전구체 총 중량에 대해 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 5 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 Al이 포함된 다결정 망간 전구체는 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)을 포함할 수 있다.

[88] 구체적으로 살펴보면, Al을 포함하는 다결정 망간 전구체는 MnCO_3 , Mn_3O_4 , MnSO_4 및 Mn_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 공침법에 의해 알루미늄 화합물과 함께 공침시켜 형성됨으로써, 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자의 형태로 얻을 수 있다.

[89] 예를 들어, 공침 반응기에 증류수와 암모니아 수용액을 넣은 후 공기를 상기 반응기내로 공급하여 교반할 수 있다. 그 다음, MnCO_3 , Mn_3O_4 , MnSO_4 및 Mn_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및 알루미늄 화합물(예 : AlSO_4)을 적정 몰 비율로 포함하는 망간 알루미늄 화합물 수용액, 착화제인 암모니아 수용액, 및 pH 조절제로서 알칼리 수용액을 상기 반응기내로 연속적으로 투입한 후 혼합한 다음, 상기 반응기 내로 N_2 를 투입하여 Al을 함유하는 다결정 망간 화합물 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)을 제조할 수 있다.

[90] 상기 알루미늄 화합물은 바람직하게는 AlSO_4 , AlCl 및 AlNO_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[91] 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법에 있어서, 상기 소성은 $700\ ^\circ\text{C}$ 내지 $1000\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 예를 들어, 약 2 시간 내지 12 시간 동안 수행될 수 있다.

[92] 상기 리튬 전구체는 염화리튬(LiCl), 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 인산리튬(Li_3PO_4) 및 질산리튬(LiNO_3)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[93]

[94] 또한, 본 발명은 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[95] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[96]

[97] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한

뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

- [98] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [99] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [100] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [101] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [102] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [103] 또한, 본 발명은 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [104] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 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.
- [105] 또한, 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [106] 음극에 사용되는 바인더 및 도전제는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [107] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [108] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [109] 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.
- [110] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.
- [111] 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.
- [112] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차,

플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[113]

[114] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[115] 실시예

[116] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[117]

[118] <다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조>

[119] 실시예 1

[120] Li_2CO_3 37.50g, $10\ \mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 141.88g, 소결 보조제로서 붕산 0.62g (0.01mol)을 믹서기 (Waring blender)에 넣고, 상기 믹서의 중심부 rpm이 18000 rpm으로, 1분간 혼합하였다. 상기 혼합된 분말을 500cc의 알루미늄 도가니에 넣고 약 800°C 에서 4시간 동안 대기(Air) 분위기에서 소성을 수행하였다. 소성 후 얻은 케이크(cake)를 유발한 후 400 메쉬 체(sieve)를 이용하여 분급을 실시하여 $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 를 얻었다. 상기 $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 는 180nm의 결정 크기를 갖는 둘 이상의 결정 입자(일차 입자)들이 모여서 이루어진 이차 입자로서, 상기 이차 입자의 평균 입경은 $10\ \mu\text{m}$ 였다.

[121] 또한, 상기 $10\ \mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는 $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 는 MnSO_4 의 망간 전구체를 AlSO_4 와 함께 공침시킨 후, 공침법에 의해 제조됨으로써 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자의 형태일 수 있으며, Al이 약 2.1 중량% 정도로 함유되어 있다.

[122] 구체적으로, MnSO_4 및 AlSO_4 를 (98:2)로 혼합한 후, N_2 퍼징을 거친 증류수를 이용하여 농도가 2M인 AlSO_4 를 포함하는 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 제조하였다. 제조된 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 연속교반탱크 반응기(CSTR, 제조사: EMS Tech, 제품명: CSTR-L0)에 250mL/h의 속도로 투입하였다.

[123] 알칼리화제로서 8mol 수산화나트륨 수용액을 반응기의 수산화나트륨 수용액 공급부를 통하여 150~200mL/h의 속도로 투입하고, 25% 암모니아 용액을 상기 반응기의 암모니아 용액 공급부를 통하여 50mL/h의 속도로 투입하면서, pH 미터와 제어부를 통해 pH 10.5로 유지되도록 하였다. 반응기의 온도는 50°C 로 하고, 체류시간(RT)은 10시간으로 조절하였으며, 1200rpm의 속도로 교반하여 Al을 포함하는 Mn_3O_4 로 침전시켰다.

- [124] 상기 얻어진 반응 용액을 필터를 통해 여과하고 증류수로 정제한 후 건조하는 추가 공정을 거쳐, Al을 포함하는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 를 제조하였다.
- [125]
- [126] **실시예 2**
- [127] 붕산의 양을 0.62g(0.01mol) 대신 1.24g(0.02mol)을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 를 얻었다.
- [128]
- [129] **비교예 1**
- [130] 소결 보조제로 붕산을 첨가하지 않을 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 를 얻었다.
- [131]
- [132] **비교예 2**
- [133] 10 μm 의 평균 입경을 갖는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 대신 5 μm 의 평균 입경을 갖는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 를 사용하고, 소결 보조제로 붕산을 첨가하지 않을 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 를 얻었다.
- [134]
- [135] **비교예 3**
- [136] 10 μm 의 평균 입경을 갖는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 대신 5 μm 의 평균 입경을 갖는 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 를 얻었다.
- [137]
- [138] **비교예 4**
- [139] 망간 전구체로 다결정 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 를 사용하는 대신 단결정 Mn_3O_4 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여, $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 를 얻었다.
- [140] 상기 $\text{Li}_{(1.09)}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 는 일차 입자의 형태로 입경이 10 μm 였다.
- [141]
- [142] <리튬 이차전지의 제조>
- [143] **실시예 3**
- [144] 양극 제조
- [145] 상기 실시예 1에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 양극 활물질로 사용하였다.
- [146] 상기 양극 활물질 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[147]

[148] 음극 제조

[149] 음극 활물질로 탄소 분말 96.3 중량%, 도전제로 super-p 1.0 중량% 및 바인더로 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1.5 중량%와 1.2 중량%를 혼합하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[150]

[151] 비수성 전해액 제조

[152] 한편, 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 30:70의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF₆를 첨가하여 1M의 LiPF₆ 비수성 전해액을 제조하였다.

[153]

[154] 리튬 이차전지 제조

[155] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합 세퍼레이터를 개재시킨 후 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[156]

[157] **실시예 4**

[158] 상기 실시예 2에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 각각 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[159]

[160] **비교예 5 내지 8**

[161] 상기 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 망간 산화물 입자를 각각 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[162]

[163] **실험예 1: SEM 현미경 사진**

[164] 상기 실시예 1에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자 및 비교예 1 및 비교예 4에서 제조된 리튬 망간 산화물 입자에 대해 각각 SEM 현미경 사진을 확인하였고, 그 결과를 각각 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[165]

[166] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 다결정 리튬 망간 산화물 입자 제조시, 소결 보조제를 사용하고, 특정 크기의 다결정성 망간 전구체를 사용함으로써 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 형태가 둥근 곡선 형태의 엣지를 갖는 입자를 얻을 수 있었다.

- [167] 이에 반해, 도 2와 같이 소결 보조제를 첨가하지 않은 비교예 1의 리튬 망간 산화물 입자의 경우 도 1의 입자에 비해 날카로운 엷지(모서리)를 갖는 입자임을 확인 할 수 있다.
- [168] 따라서, 도 1과 같이 입자의 엷지를 둔하게 하여 둥근 곡선 형태로 만듦으로써 망간의 용출이 감소될 수 있음을 예측할 수 있다. 이에 반해, 도 2의 경우 입자의 날카로운 엷지로 인해 망간의 용출이 발생할 수 있음을 예측할 수 있다.
- [169] 한편, 단결정 Mn_3O_4 를 사용한 비교예 4의 리튬 망간 산화물 입자는 도 3에 나타낸 바와 같이, 소결 보조제 사용으로 인해 둥근 엷지(모서리)를 가지나, 입자의 형태 및 크기가 불균일함을 알 수 있다. 또한, 상기 비교예 4는 상기 실시예 1과 달리 일차입자가 응집되어 이차입자를 이루는 형태가 아닌 일차입자의 형태임을 확인할 수 있다.

[170]

[171] 실험예 2 : X-선 회절분석

- [172] 실시예 1과 2, 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자에 대해 X-선 회절분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 실시예 1에 대한 X-선 회절분석(D4 Endeavor, Bruker) 결과를 도 4에 나타내었다.

[173]

[174] 표 1

[Table 1]

	(111)/(111)	(311)/(111)	(400)/(111)	(440)/(111)
실시예 1	100.0	48.2	46.4	29.3
실시예 2	100.0	49.9	48.2	29.7
비교예 1	100.0	34.4	14.7	15.0
비교예 2	100.0	32.1	14.0	14.5
비교예 3	100.0	31.1	15.0	17.3

- [175] 상기 표 1 및 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1과 2에서 제조된 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 경우, X-선 회절(X-ray diffraction)에 있어서, 비교예 1에 비해 특히, (111) 면에 대하여, (311), (400) 및 (440)면이 성장한 구조임을 확인할 수 있다.
- [176] 구체적으로 살펴보면, X-선 회절에 있어서, $I(111)/I(111)$ 피크 강도비를 100%로 하였을 때, $I(311)/I(111)$ 이 47% 이상이고, $I(400)/I(111)$ 이 46 % 이상이며, $I(440)/I(111)$ 이 29 % 이상이었다.
- [177] 이에 반해, 비교예 1의 경우 $I(111)/I(111)$ 피크 강도비를 100%로 하였을 때, $I(311)/I(111)$ 이 약 34.4 %, $I(400)/I(111)$ 이 약 14.7 %, $I(440)/I(111)$ 이 약 14 % 내지 18% 정도로, 실시예 1과 2에 비해 결정성이 20 % 내지 60% 까지 낮아짐을 확인할 수 있다. 특히 실시예 1과 2는 비교예 1에 비해 $I(400)/I(111)$ 의 피크 강도가 3배

이상 현저히 증가함을 확인할 수 있다.

- [178] 마찬가지로, 비교예 2와 3의 경우 (111)/I(111) 피크 강도비를 100%로 하였을 때, I(311)/I(111)이 약 31% 내지 33%, I(400)/I(111)이 약 14 % 내지 15%, I(440)/I(111)이 약 14 % 내지 18% 정도로, 실시예 1과 2에 비해 결정성이 20 % 내지 60% 까지 낮아짐을 확인할 수 있다. 특히 실시예 1과 2는 비교예 2와 3에 비해 I(400)/I(111)의 피크 강도가 3배 이상 현저히 증가함을 확인할 수 있다.

[179]

[180] **실험예 3 : 전기화학 실험**

- [181] 실시예 3과 4, 및 비교예 5 내지 7에서 제조된 리튬 이차전지를 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 (전지용량 3.4mAh)를 2C의 정전류(CC)로 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.17mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1C의 정전류로 10mV가 될 때까지 방전하여 1 사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 계속하여, 각 전지에 대하여 상기 충전 및 방전을 반복 실시하여 용량을 측정하였고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[182] 표 2

[Table 2]

구분	실시예 3	실시예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
충전 용량[mAh/g]	108.78	108.42	105.72	85.4	107.73
방전 용량[mAh/g]	106.56	106.71	103.30	84.4	105.77
1 st 효율[%]	97.96	98.42	97.71	98.8	98.18
C-rate[2.0C/0.1 C]	99.11	98.91	98.06	99.4	98.86

- [183] 상기 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 소결 보조제를 첨가한 실시예 3과 4의 경우, 소결 보조제를 첨가하지 않은 비교예 5와 6에 비해 충방전 용량 특성 및 효율 특성이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

- [184] 이와 같이 소결 보조제의 첨가 유무에 따라 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 구조적 안정성 및 성능 특성에 영향을 줄 수 있으며, 특히, 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 결정 크기가 향상됨으로써 초기 용량값이 향상될 수 있음을 확인할 수 있다.

- [185] 즉, 소결 보조제의 첨가에 따라 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 결정 성장을 촉진시키고, 또한 입자의 엇지를 모난 부분 없이 둥글게 만듦으로써 망간의 용출 부위가 감소되어 수명 특성 및 용량 특성을 향상시킬 수 있음을 예측할 수 있다.

- [186] 그러나, 소결 보조제를 첨가하더라도, 평균 입경이 5 μm 인 망간 전구체를

사용한 비교예 7에 비해 평균 입경이 10 μm 인 망간 전구체를 사용한 실시예 3과 4의 이차전지의 경우, 충방전 효율이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[187] 이 경우, 망간 전구체의 입경이 크기 때문에 비표면적이 작아져 전해액과의 반응성이 떨어지기 때문에 전지의 C-rate에 따른 수명 특성 및 초기 용량 특성이 향상될 수 있음을 예측할 수 있다.

[188]

[189] **실험예 4: 결정 크기 측정**

[190] 실시예 1과 2, 및 비교예 1 내지 3의 다결정 리튬 망간 산화물 입자에 대해 XRD 결정 분석에 의해 입자의 결정 크기를 측정하였다.

[191] 구체적으로 살펴보면, 실시예 1과 2, 및 비교예 1 내지 3의 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 각각 홀더에 5g 정도로 넣고 X-선을 입자에 조사하여 나오는 회절 격자를 분석하여 구할 수 있다.

[192] 구하는 방법은 주 피크(main peak) 또는 3개 이상의 피크의 반가폭으로부터 구할 수 있으며, 이는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 일차 입자의 평균 결정 크기에 해당된다고 볼 수 있다. 이 결과에 따른 다결정 리튬 망간 산화물의 일차 입자의 평균 결정 크기를 하기 표 3에 나타내었다.

[193] 표 3

[Table 3]

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
결정크기(n m)	180	200	120	115	130

[194] 상기 표 3에서 확인 할 수 있는 바와 같이, 소결 보조제로 붕산을 첨가한 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 일차 입자의 평균 결정 크기는 180 nm 내지 200 nm의 크기였다.

[195] 이에 반해, 소결 보조제로 붕산을 첨가하지 않은 비교예 1과 2의 경우, 평균 결정 크기가 115 nm 내지 120 nm로 실시예 1과 2에 비해 약 30 % 내지 60% 정도 결정 크기가 작아짐을 확인할 수 있다.

[196] 한편, 소결 보조제를 첨가하더라도 평균 입경이 작은 망간 전구체를 사용한 비교예 3의 경우, 평균 결정 크기가 130 nm로 38% 내지 50% 정도 결정 크기가 작아짐을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

[197] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 리튬 이차전지에 적용할 경우, 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)과 Mn^{2+} 의 용출의 문제를 해결함으로써, 이차전지의 수명 특성 및 충방전 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자:
 <화학식 1>

$$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_{(f)}\text{O}_{(4-z)}$$
 상기 식에서, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.2$ 이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 화학식 1에 있어서, f의 범위는 $0.001 \leq f \leq 0.03$ 인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 화학식 1에 있어서, M은 B 원소인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자는 152 nm 내지 300 nm 범위의 평균 결정 크기를 갖는 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
 상기 이차 입자의 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 20 μm 범위인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 다결정 리튬 망간 산화물 입자 중 B의 원소의 양은 700 ppm 내지 3000 ppm인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 망간 산화물 입자는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction) 측정시 $I(311)/I(111)$ 피크 강도비를 100%로 정의할 경우, $I(311)/I(111)$ 이 40% 이상인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 망간 산화물 입자는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction) 측정시 $I(111)/I(111)$ 피크 강도비를 100%로 정의할 경우, $I(400)/I(111)$ 이 40% 이상이고, $I(440)/I(111)$ 이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 망간 산화물 입자는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction) 측정시 (311) 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum;

FWHM)이 0.3도 이하인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.

[청구항 10]

제 1 항에 있어서,

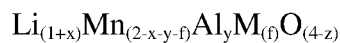
상기 리튬 망간 산화물 입자의 비표면적(BET)은 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자.

[청구항 11]

(i) 다결정 망간 전구체, 리튬 전구체 및 소결 보조제를 포함하는 전구체 혼합물을 얻는 단계; 및

(ii) 상기 단계 (i)에서 얻은 전구체 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서, M은 B, Co, V, La, Ti, Ni, Zr, Y 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.2$ 이다.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서,

상기 다결정 망간 전구체는 100 nm 내지 300 nm 범위의 평균 결정 크기를 갖는 둘 이상의 일차 입자가 응집되어 형성된 이차 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 13]

제 11 항에 있어서,

상기 이차 입자의 평균 입경(D_{50})은 $9 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서,

상기 이차 입자의 평균 입경(D_{50})은 $9 \mu\text{m}$ 내지 $15 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 15]

제 11 항에 있어서,

상기 다결정 망간 전구체는 MnCO_3 , Mn_3O_4 및 Mn_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 16]

제 11 항에 있어서,

상기 다결정 망간 전구체는 Al을 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 17]

제 16 항에 있어서,

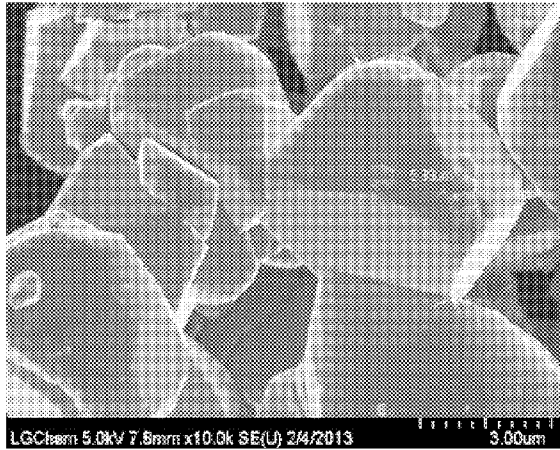
상기 다결정 망간 전구체는 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 18]

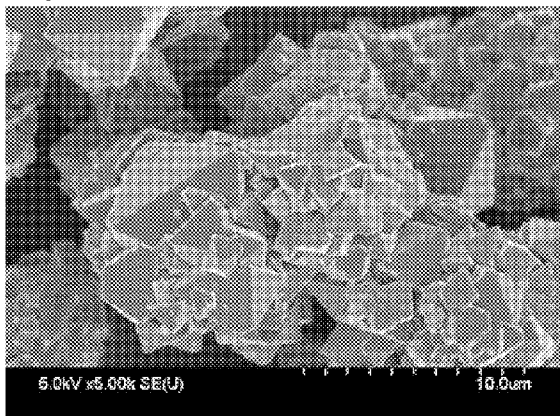
제 16 항에 있어서,

- 상기 다결정 망간 전구체는 MnCO_3 , Mn_3O_4 , MnSO_4 및 Mn_2O_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 알루미늄 화합물과 함께 공침시켜 형성된 것임을 특징으로 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 알루미늄 화합물은 AlSO_4 , AlCl 및 AlNO_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 20] 제 11 항에 있어서,
상기 소결 보조제는 붕소 화합물, 코발트 화합물, 바나듐 화합물, 란타넘 화합물, 지르코늄 화합물, 이트륨 화합물 및 갈륨 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
상기 소결 보조제는 붕소 화합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 22] 제 21 항에 있어서,
상기 붕소 화합물은 붕산, 사붕산리튬, 산화붕소 및 붕산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 23] 제 11 항에 있어서,
상기 소결 보조제는 다결정 망간 전구체의 총 중량 대비 0.2 중량부 내지 2 중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 24] 제 11 항에 있어서,
상기 소성은 700 °C 내지 1000 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 25] 제 11 항에 있어서,
상기 리튬 전구체는 염화리튬(LiCl), 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 인산리튬(Li_3PO_4) 및 질산리튬(LiNO_3)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다결정 리튬 망간 산화물 입자의 제조방법.
- [청구항 26] 제 1 항의 다결정 리튬 망간 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 27] 제 26 항의 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 28] 제 27 항의 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

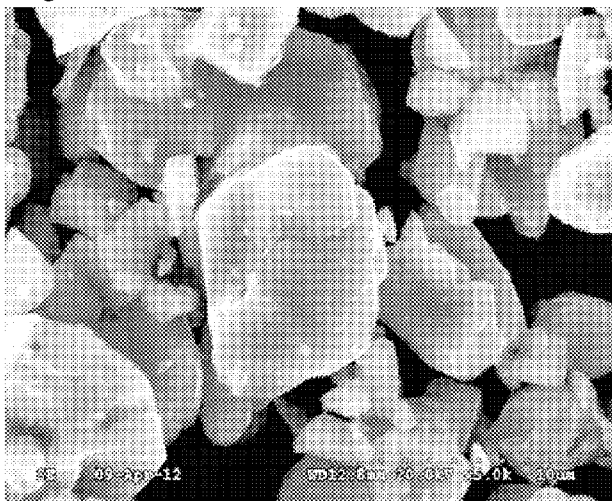
[Fig. 1]



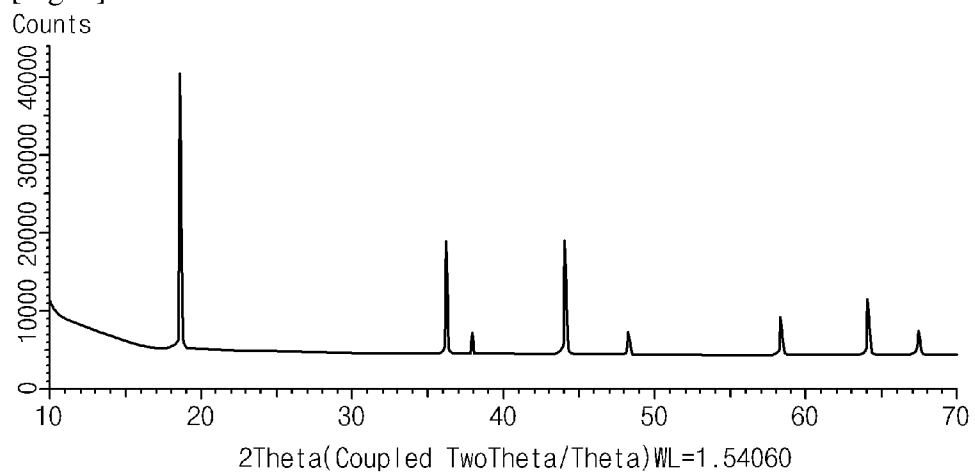
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006839**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01D 15/00(2006.01)i, C01G 45/00(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)

C01D 15/00; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 4/38; H01M 4/50; H01M 4/04; H01M 4/505; C01G 45/00

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: lithium, manganese, aluminum, oxide, polycrystalline, anode, active material, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0111058 A (E&D CO.,LTD.) 10 October 2011 See abstract; paragraphs [0005], [0006], [0012]-[0022], [0033]-[0037]; claims 1-3, 7-9.	1-28
A	KR 10-2002-0092936 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 12 December 2002 See abstract; pages 2-7, 16; claims 1, 2, 6-8.	1-28
A	KR 10-2002-0064367 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC) 07 August 2002 See abstract; pages 6-9; claims 1-3, 7, 8, 11, 19, 29.	1-28
A	KR 10-2005-0049746 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 27 May 2005 See abstract; pages 3, 4; claims 1, 2, 12.	1-28
A	KR 10-1272042 B1 (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 07 June 2013 See abstract; paragraphs [0008]-[0010], [0014], [0035]; claims 1-4.	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 NOVEMBER 2014 (04.11.2014)

Date of mailing of the international search report

05 NOVEMBER 2014 (05.11.2014)

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/KR2014/006839

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0111058 A	10/10/2011	JP 2011-219354A	04/11/2011
KR 10-2002-0092936 A	12/12/2002	AU 2002-14289 A1	27/05/2002
		CN 101887972 A	17/11/2010
		CN 101887972 B	04/07/2012
		EP 1295851 A1	26/03/2003
		JP 04086654 B2	14/05/2008
		JP 04137635 B2	20/08/2008
		JP 04813453 B2	09/11/2011
		JP 2003-238165 A	27/08/2003
		JP 2008-120679 A	29/05/2008
		KR 10-0628797 B1	26/09/2006
		US 2003-0082452 A1	01/05/2003
		US 2005-0260496 A1	24/11/2005
		US 2008-0121841 A1	29/05/2008
		US 7341805 B2	11/03/2008
		US 7351500 B2	01/04/2008
		US 8801960 B2	12/08/2014
		WO 02-40404 A1	23/05/2002
KR 10-2002-0064367 A	07/08/2002	AU 2001-24605 A1	09/07/2001
		CA 2394146 A1	05/07/2001
		EP 1247303 A1	09/10/2002
		EP 2528146 A1	28/11/2012
		EP 2528147 A1	28/11/2012
		EP 2530767 A1	05/12/2012
		US 2002-0006550 A1	17/01/2002
		US 2002-0119374 A1	29/08/2002
		US 2003-0206852 A1	06/11/2003
		US 6350543 B2	26/02/2002
		US 6623886 B2	23/09/2003
		US 7258821 B2	21/08/2007
		WO 01-48842 A1	05/07/2001
KR 10-2005-0049746 A	27/05/2005	KR 10-0565990 B1	30/03/2006
KR 10-1272042 B1	07/06/2013	CA 2821045 A1	18/05/2012
		CN 103328388 A	25/09/2013
		EP 2639202 A2	18/09/2013
		JP 2014-502245 A	30/01/2014
		KR 10-2012-0089382 A	10/08/2012
		US 2013-0327978 A1	12/12/2013
		WO 2012-064053 A2	18/05/2012
		WO 2012-064053 A3	13/09/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 15/00(2006.01)i, C01G 45/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01D 15/00; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 4/38; H01M 4/50; H01M 4/04; H01M 4/505; C01G 45/00 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, 망간, 알루미늄, 산화물, 다결정, 양극, 활물질, 리튬 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0111058 A (주식회사 이엔디) 2011.10.10 요약; 문단 [0005], [0006], [0012]-[0022], [0033]-[0037]; 청구항 1-3, 7-9 참조.	1-28
A	KR 10-2002-0092936 A (히다치 맥셀 가부시키키가이샤) 2002.12.12 요약; 페이지 2-7, 16; 청구항 1, 2, 6-8 참조.	1-28
A	KR 10-2002-0064367 A (캠벌리-클라드 월드와이드, 인크) 2002.08.07 요약; 페이지 6-9; 청구항 1-3, 7, 8, 11, 19, 29 참조.	1-28
A	KR 10-2005-0049746 A (전자부품연구원) 2005.05.27 요약; 페이지 3, 4; 청구항 1, 2, 12 참조.	1-28
A	KR 10-1272042 B1 (주식회사 포스코이에스엠) 2013.06.07 요약; 문단 [0008]-[0010], [0014], [0035]; 청구항 1-4 참조.	1-28
☐ 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 “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 2014년 11월 04일 (04.11.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 11월 05일 (05.11.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이진홍 전화번호 +82-42-481-8649 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0111058 A	2011/10/10	JP 2011-219354A	2011/11/04
KR 10-2002-0092936 A	2002/12/12	AU 2002-14289 A1	2002/05/27
		CN 101887972 A	2010/11/17
		CN 101887972 B	2012/07/04
		EP 1295851 A1	2003/03/26
		JP 04086654 B2	2008/05/14
		JP 04137635 B2	2008/08/20
		JP 04813453 B2	2011/11/09
		JP 2003-238165 A	2003/08/27
		JP 2008-120679 A	2008/05/29
		KR 10-0628797 B1	2006/09/26
		US 2003-0082452 A1	2003/05/01
		US 2005-0260496 A1	2005/11/24
		US 2008-0121841 A1	2008/05/29
		US 7341805 B2	2008/03/11
		US 7351500 B2	2008/04/01
		US 8801960 B2	2014/08/12
		WO 02-40404 A1	2002/05/23
KR 10-2002-0064367 A	2002/08/07	AU 2001-24605 A1	2001/07/09
		CA 2394146 A1	2001/07/05
		EP 1247303 A1	2002/10/09
		EP 2528146 A1	2012/11/28
		EP 2528147 A1	2012/11/28
		EP 2530767 A1	2012/12/05
		US 2002-0006550 A1	2002/01/17
		US 2002-0119374 A1	2002/08/29
		US 2003-0206852 A1	2003/11/06
		US 6350543 B2	2002/02/26
		US 6623886 B2	2003/09/23
		US 7258821 B2	2007/08/21
		WO 01-48842 A1	2001/07/05
KR 10-2005-0049746 A	2005/05/27	KR 10-0565990 B1	2006/03/30
KR 10-1272042 B1	2013/06/07	CA 2821045 A1	2012/05/18
		CN 103328388 A	2013/09/25
		EP 2639202 A2	2013/09/18
		JP 2014-502245 A	2014/01/30
		KR 10-2012-0089382 A	2012/08/10
		US 2013-0327978 A1	2013/12/12
		WO 2012-064053 A2	2012/05/18
		WO 2012-064053 A3	2012/09/13