

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2015년 2월 12일 (12.02.2015) WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2015/020486 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2014/007397

(22) 국제출원일:

2014년 8월 8일 (08.08.2014)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2013-0094428 2013년 8월 8일 (08.08.2013) KR  
10-2014-0102252 2014년 8월 8일 (08.08.2014) KR

(71) 출원인: 세종대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION GROUP OF SEJONG UNIVERSITY) [KR/KR]; 143-747 서울시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: 명승택 (MYUNG, Seung Taek); 143-747 서울시 광진구 능동로 209, 세종대학교 광개토관 626 호, Seoul (KR). 조창흠 (JO, Chang Heum); 143747 서울시 광진구 능동로 209, 세종대학교 광개토관 706 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 137-890 서울시 서초구 양재동 바우뫼로 188, Seoul (KR).

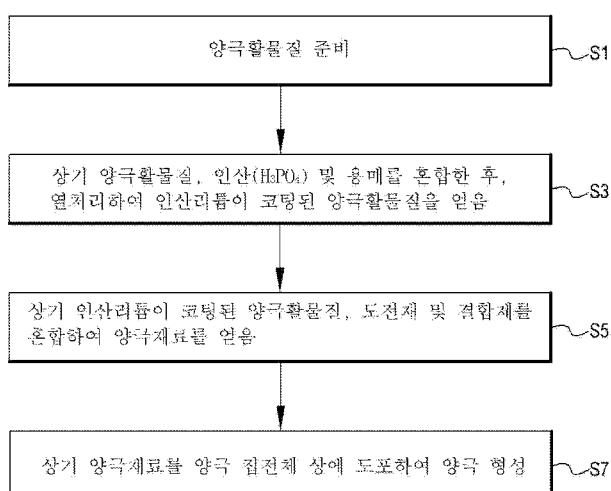
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



S1 ... Prepare cathode active material

S3 ... Obtain lithium phosphate-coated cathode active material by mixing cathode active material, phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) and solvent and heat treating obtained mixture

S5 ... Obtain cathode material by mixing lithium phosphate-coated cathode active material, conductive material and binder

S7 ... Form cathode by coating cathode material on cathode current collector

(57) Abstract: Provided are a cathode material for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery containing the same. The cathode material for a lithium secondary battery comprises: a cathode active material, which is a lithium-transition metal oxide; and a lithium phosphate layer coated on the surface of the cathode active material.

(57) 요약서: 리튬 이차전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 리튬 이차 전지용 양극재료는 리튬-전이금속 산화물인 양극활물질과 상기 양극활물질의 표면 상에 코팅된 인산리튬층을 포함한다.

**WO 2015/020486 A1**



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))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 충상구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 충상구조 내로 삽입되었던 리튬이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

- [3] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 전해질과의 반응에 의해 열화될 수 있다. 이를 해결하기 위해 대한민국 공개특허 제2006-0119382호는 이종 금속 산화물이 코팅된 양극활물질을 제시하고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [4] 또한, 양극활물질의 표면 상에 존재하는 잔류 리튬화합물은 전해질과의 반응에 의해 표면저항을 증가시킬 수 있는 반응물을 생성할 수 있다. 그러나, 현재까지 양극활물질의 표면 상에 잔류하는 리튬화합물을 제거 또는 그 양을 감소시킬 수 있는 방법은 보고되지 않고 있는 것으로 파악된다.

- [5] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 표면 상에 잔류하는 리튬화합물의 양이 감소됨과 동시에 전해질과의 반응에 의한 표면 열화가 억제될 수 있는 리튬이차전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공함에 있다.

#### 과제 해결 수단

- [6] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일측면은 리튬이차전지용 양극재료를 제공한다. 리튬이차전지용 양극재료는 양극활물질과 상기 양극활물질의 표면 상에 코팅된 인산리튬층을 포함한다.

- [7] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 리튬이차전지용 양극재료 제조 방법을 제공한다. 먼저, 양극활물질, 인산, 및 용매를 혼합한다. 상기 혼합물을 열처리하여, 인산리튬층이 코팅된 양극활물질을 얻는다.

- [8] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 리튬이차전지를 제공한다. 리튬이차전지는 양극활물질과 상기 양극활물질의 표면 상에 코팅된

인산리튬층을 포함하는 양극 재료를 포함하는 양극을 갖는다. 리튬이 탈삼입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극 재료를 구비하는 음극이 배치된다. 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질이 배치된다.

- [9] 상기 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ( $0.5 \leq x < 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y-z-w}\text{Al}_y\text{Co}_z\text{Mg}_w\text{O}_4$ ( $0.03 < x < 0.25$ ,  $0.01 < y < 0.2$ ,  $0.01 < z < 0.2$ ,  $0 \leq w < 0.1$ ,  $x + y + z + w < 0.4$ ),  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , 또는  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < y+z < 1$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al) 일 수 있다. 일 예로서, 상기 양극활물질은  $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_y(\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5})_{1-y}]_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.99$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)일 수 있다. 상기 양극활물질은 입자의 형태를 가질 수 있다.
- [10] 상기 인산리튬층은 5 내지 50nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 양극활물질에 대한 상기 인산의 무게 분율은 0.25 내지 1wt% 일 수 있다. 상기 인산리튬층이 코팅된 양극활물질은 ToF-SIMS 분석에서  $\text{LiPO}_4^+$  파편이 검출될 수 있다.
- [11] 상기 인산리튬층은 하기 반응식들 중 어느 하나에 의해 생성될 수 있다.
- [12] [반응식 1]
- [13]  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- [14] [반응식 2]
- [15]  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- [16] [반응식 3]
- [17]  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- [18] [반응식 4]
- [19]  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Li}_2\text{C} \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{CH}_2$
- [20] 상기 반응식들에서  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 또는  $\text{Li}_2\text{C}$ 는 상기 양극활물질 상에서 잔류하는 리튬화합물일 수 있다.
- [21] 상기 혼합물을 열처리하기 전에, 상기 용매를 증발시킬 수 있다. 상기 증발 단계에서 상기 반응식들 1 내지 4 중 적어도 어느 하나에서 생성된  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , 또는  $\text{CH}_2$ 도 증발될 수 있다. 상기 용매는 휘발성 용매일 수 있다. 상기 휘발성 용매는 에탄올, 아세톤, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- 발명의 효과**
- [22] 본 발명에 따르면, 양극활물질의 표면 상에 인산리튬층이 코팅되는데, 이러한 인산리튬층은 리튬이온의 이동을 방해하지 않으면서 양극활물질을 보호하는 역할을 수행할 수 있다. 이와 같이, 인산리튬층을 형성하는 과정에서 잔류 리튬화합물을 소모함에 따라 전해질과의 부반응에 따른 양극활물질의 열화를 막을 수 있을 뿐 아니라, 형성된 인산리튬층은 리튬이온의 이동을 방해하지 않으면서 양극활물질을 보호할 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- [23] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸

플로우챠트이다.

- [24] 도 2는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 3은 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소 분석 결과를 나타낸 사진이다.
- [26] 도 4는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의  $\text{LiPO}^+$  파편을 검출한 ToF-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 5는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의  $\text{Li}_2\text{OH}^+$  파편을 검출한 ToF-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 6는 제조예 9에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 7은 제조예 11에 따른 반전지 및 비교예 3에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 8은 제조예 12에 따른 반전지 및 비교예 4에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 9는 제조예 9에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 10a 및 도 10b는 각각 제조예 9에 따른 반전지와 비교예 1에 따른 반전지의 임피던스 특성을 나타낸 그래프 즉, 교류 임피던스의 콜-콜 플랏(Cole-Cole plot)이다.
- [33] 도 11a는 충방전 테스트 전과 후에 제조예 1에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM) 사진이고, 도 11b는 충방전 테스트 전과 후에 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [34] 도 12는 제조예 5에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM) 사진과 제조예 13에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [35] 도 13은 제조예 8에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM) 사진과 제조예 16에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 14는 제조예들 9, 및 13 내지 16에 따른 반전지들 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [37] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은

여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[38] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[39]

[40] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극, 리튬이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.

[41] <양극>

[42] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극은 양극활물질과 이의 표면 상에 코팅된 인산리튬층을 포함하는 양극재료를 함유한다. 구체적으로, 양극활물질 입자들의 표면에 인산리튬층이 코팅되어 있고, 양극 또는 양극 재료는 이러한 인산리튬층이 코팅된 양극활물질 입자들을 구비할 수 있다.

[43] 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물일 수 있다. 리튬-전이금속 산화물은 예를 들어,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ( $0.5 \leq x < 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y-z-w}\text{Al}_y\text{Co}_z\text{Mg}_w\text{O}_4$ ( $0.03 < x < 0.25$ ,  $0.01 < y < 0.2$ ,  $0.01 < z < 0.2$ ,  $0 \leq w < 0.1$ ,  $x + y + z + w < 0.4$ ),  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , 또는  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < y+z < 1$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[44] 일 예로서, 리튬-전이금속 산화물은 이들 중에서도, 고가이며 희소금속인 Co의 함량을 줄이면서, 높은 열적 안정성과 용량, 우수한 가역성을 나타낼 수 있는  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < y+z < 1$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)일 수 있다. 구체적으로는, 양극활물질인 리튬-전이금속 산화물은  $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_y(\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5})_{1-y}]_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.99$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)일 수 있다.

[45] 상기 양극활물질 입자의 표면 상에 코팅된 인산리튬층은 약 5 내지 50nm, 일 예로서, 약 5 내지 20nm의 두께를 가질 수 있다. 이러한 인산리튬층은 상기 양극활물질 입자의 표면을 보호하여 열화를 방지할 수 있다.

[46]

[47] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우챠트이다.

[48] 도 1을 참조하면, 양극활물질을 준비할 수 있다(S1). 상기 양극활물질은 입자의 형태로 된 양극활물질 입자들일 수 있다. 구체적으로, 금속산화물들, 또는 분해 및/또는 산화했을 때 금속산화물이 될 수 있는 금속염들인 금속화합물들을 혼합한 후, 소성하여 양극활물질을 얻을 수 있다. 상기 양극활물질은 앞서 설명한 리튬-전이금속 산화물일 수 있다. 이 후, 추가적으로 양극활물질을 분쇄할 수도 있다. 이 때, 양극활물질이 수분과 접촉하지 않는 것이 바람직하다.

[49] 상기 양극활물질, 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 및 용매를 섞은 후, 열처리하여, 인산리튬이 코팅된 양극활물질, 구체적으로 인산리튬이 코팅된 양극활물질 입자들을 얻을 수 있다(S3). 부연하면, 상기 리튬-전이금속 산화물인 양극활물질의 표면 상에는

전이금속과 산화물을 형성하지 못하고 잔류하는 리튬화합물 예를 들어, 산화리튬( $\text{Li}_2\text{O}$ ), 수산화 리튬( $\text{LiOH}$ ), 탄산 리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 리튬 카바이드( $\text{Li}_2\text{C}$ )가 존재할 수 있다. 이러한 잔류 리튬화합물은 이차전지 내에서 전해질 내의 특정물질과 반응할 수 있고 그 반응물은 양극활물질의 표면 상에 축적될 수 있다. 이러한 반응물은 리튬이온의 이동을 방해할 수 있다. 일 예로서, 잔류 리튬화합물은 전해질 내의 HF 등과 반응하여  $\text{LiF}$ 를 생성할 수 있다.

[50] 그러나, 상술한 바와 같이 양극활물질을 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )과 혼합한 후 열처리하는 경우에는, 양극활물질 표면의 잔류 리튬화합물이 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )과 반응하여 인산리튬을 형성할 수 있다. 일 예로서, 잔류 리튬화합물이 산화 리튬( $\text{Li}_2\text{O}$ ), 수산화 리튬( $\text{LiOH}$ ), 탄산 리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 또는 리튬 카바이드( $\text{Li}_2\text{C}$ )인 경우에, 인산리튬은 하기 반응식들에 의해 생성될 수 있다.

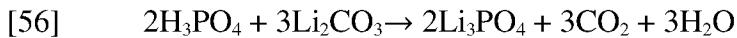
[51] [반응식 1]



[53] [반응식 2]



[55] [반응식 3]



[57] [반응식 4]



[59] 상기 반응식들에서  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 또는  $\text{Li}_2\text{C}$ 는 상기 양극활물질 상에서 잔류하는 리튬화합물일 수 있다.

[60] 이에 따라, 양극활물질의 표면 상에 인산리튬층이 코팅될 수 있다. 상기 인산리튬층은 5 내지 100nm, 구체적으로는 5 내지 50nm의 두께를 가질 수 있다. 이러한 인산리튬층은 리튬이온의 이동을 방해하지 않으면서 양극활물질을 보호하는 역할을 수행할 수 있다. 이와 같이, 인산리튬층을 형성하는 과정에서 잔류 리튬화합물을 소모함에 따라 전해질과의 부반응에 따른 양극활물질의 열화를 막을 수 있을 뿐 아니라, 형성된 인산리튬층은 리튬이온의 이동을 방해하지 않으면서 양극활물질을 보호할 수 있다.

[61] 인산리튬층이 코팅된 양극활물질을 얻기 위한 구체적 방법은 다음과 같다. 인산을 용매 내에 넣고 이를 충분히 혼합하여 인산 용액을 만든 후, 이 인산 용액에 상기 양극활물질을 넣을 수 있다. 상기 용매는 휘발성 용매, 일 예로서 에탄올, 아세톤, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 무수에탄올일 수 있다. 이 경우, 상기 양극활물질을 인산 용액과 혼합한 후의 열처리(S3) 전에, 상기 휘발성 용매를 충분히 증발시키는 단계가 수행될 수 있다. 상기 휘발성 용매를 증발시킬 때, 상기 인산리튬이 형성되는 과정에서 생성되는 부산물(상기 반응식들에서는  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , 또는  $\text{CH}_2$ )은 상기 휘발성 용매와 함께 증발될 수 있다. 상기 휘발성 용매를 증발시키는 것은 60도 내지 200도의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는 온도는 약 400 내지 700도일 수 있고, 약

3 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

- [62] 이 후, 인산리튬이 코팅된 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다(S5). 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [63] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다(S7). 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [64]
- [65] <음극>
- [66] 음극활물질은 리튬 이온을 탈삽입하거나 전환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.
- [67] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [68] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 Al, Ni, Cu, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이

코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[69]

<전해질>

[70]

전해질은 리튬염과 비수 전해질을 함유할 수 있다.

[71]

상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 블산 리튬 등이 사용될 수 있다.

[72]

비수 전해질은 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질일 수 있다. 상기 비수 전해액은 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸솔포시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-아미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있다. 상기 유기 고체 전해질은 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 또는 이온성 해리기를 포함하는 중합체일 수 있다. 상기 무기 고체 전해질은 예를 들어, Li<sub>3</sub>N, LiI, Li<sub>5</sub>NI<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 또는 황산염일 수 있다.

[73]

이들 고체 전해질을 이용하여 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[74]

양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm일 수 있다.

[75]

<세퍼레이터>

[76]

양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm일 수 있다.

[77]

<리튬 이차 전지의 제조 방법>

- [80] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 전해질을 함침시킴으로써 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [81]
- [82] 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돋기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [83] [실험예들; Examples]
- [84] 제조예 1: 인산리튬 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$
- [85] 양극활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  1g을 기준으로 하여 0.25wt%의 무게 분율로 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 정량하였다. 상기 정량된 인산을 무수에탄올( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 300mℓ에 투입하였다. 이 후, 인산과 무수에탄올을 30°C에서 임펠러를 이용하여 교반(stirring)시켜 충분히 혼합한 후, 혼합된 용액 내에  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  10g을 투입하였다. 그 다음, 용매인 무수에탄올이 완전히 증발할 때까지 온도를 상승시키며 교반을 통해 지속적으로 반응시켰다. 용매가 완전히 증발할 후, 다시 약 400°C 이상의 온도에서 약 3 시간 이상의 시간동안 열처리를 하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다.
- [86]
- [87] 제조예 2: 인산리튬 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}]O_2$
- [88] 양극활물질로서  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}]O_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다. 구체적으로, 양극활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}]O_2$  1g을 기준으로 하여 0.25wt%의 무게 분율로 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 정량하였고, 30°C에서 교반되어 혼합된 인산-무수에탄올 용액 내에  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}]O_2$  10g을 투입하였다.
- [89]
- [90] 제조예 3: 인산리튬 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]O_2$
- [91] 양극활물질로서  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]O_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다. 구체적으로, 양극활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]O_2$  1g을 기준으로 하여 0.25wt%의 무게 분율로 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 정량하였고, 30°C에서 교반되어 혼합된 인산-무수에탄올 용액 내에  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]O_2$  10g을 투입하였다.
- [92]
- [93] 제조예 4: 인산리튬 코팅된  $\text{LiCoO}_2$
- [94] 양극활물질로서  $\text{LiCoO}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다. 구체적으로, 양극활물질  $\text{LiCoO}_2$  1g을 기준으로 하여 0.25wt%의 무게 분율로

인산( $H_3PO_4$ )을 정량하였고, 30°C에서 교반되어 혼합된 인산-무수에탄올 용액 내에  $LiCoO_2$  10g을 투입하였다.

[95]

[96] 제조예 5: 인산리튬 코팅된  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$

[97] 양극활물질  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$  1g을 기준으로 하여 0.1wt%의 무게 분율로 인산( $H_3PO_4$ )을 정량한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다.

[98]

[99] 제조예 6: 인산리튬 코팅된  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$

[100] 양극활물질  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$  1g을 기준으로 하여 1wt%의 무게 분율로 인산( $H_3PO_4$ )을 정량한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다.

[101]

[102] 제조예 7: 인산리튬 코팅된  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$

[103] 양극활물질  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$  1g을 기준으로 하여 2wt%의 무게 분율로 인산( $H_3PO_4$ )을 정량한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다.

[104]

[105] 제조예 8: 인산리튬 코팅된  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$

[106] 양극활물질  $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$  1g을 기준으로 하여 5wt%의 무게 분율로 인산( $H_3PO_4$ )을 정량한 것을 제외하고는 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조하였다.

[107]

[108] 제조예들 9 내지 16 : 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 사용한 양극 및 반전지

[109] 제조예들 1 내지 8 중 어느 하나에서 제조된 인산리튬이 코팅된 양극활물질, 도전제인 Super-P 카본블랙과 아세틸렌 블랙, 및 결합제(Poly vinylidene fluoride; PVdF)를 8:0.5:0.5:1(무게분율)로 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합하여 양극활물질 슬러리 조성물을 형성한 후, 이를 알루미늄 포일 접전체 상에 코팅한 후 건조하여 양극을 형성하였다.

[110] 이 후, 리튬 금속인 음극, 비수 전해액 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)에 전해질인  $LiPF_6$ 가 용해된 비수전해질, 및 양극과 음극의 사이에 배치된 세퍼레이터를 사용하여, 리튬이차전지의 통상적 제조공정에 따라 2032 규격의 코인 전지를 제조하였다.

[111]

[112] 하기 표 1에서 제조예들 1 내지 16의 제조방법 상의 특징을 나타낸다.

[113] 표 1

[Table 1]

인산리튬이 코팅된 양극활물질 제조예들			양극 및 반전지 제조예들
	양극활물질 종류	양극활물질에 대한 인산의 무게 분율	
제조예 1	Li[Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub>	0.25 wt%	제조예 9
제조예 2	Li[Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub>		제조예 10
제조예 3	Li[Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub>		제조예 11
제조예 4	LiCoO <sub>2</sub>		제조예 12
제조예 5	Li[Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub>	0.1 wt%	제조예 13
제조예 6		1 wt%	제조예 14
제조예 7		2 wt%	제조예 15
제조예 8		5 wt%	제조예 16

[114]

비교예 1: 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 양극 및 반전지 제조

[116] 양극활물질로서 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는 제조예 11와 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[117]

비교예 2: 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 양극 및 반전지 제조

[119] 양극활물질로서 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는 제조예 12와 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[120]

비교예 3: 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 양극 및 반전지 제조

[122] 양극활물질로서 인산리튬이 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는 제조예 13와 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[123]

비교예 4: 인산리튬이 코팅되지 않은 LiCoO<sub>2</sub>를 사용한 양극 및 반전지 제조

[125] 양극활물질로서 인산리튬이 코팅되지 않은 LiCoO<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는 제조예 14와 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[126]

- [127] 도 2는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [128] 도 2를 참조하면, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말(또는 입자)은 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말(또는 입자)과 동일한 결정구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 인산리튬 코팅층은 결정구조를 갖지 않는 것을 알 수 있다.
- [129]
- [130] 도 3은 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소 분석 결과를 나타낸 사진이다.
- [131] 도 3을 참조하면, 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말(또는 입자) 내에 니켈, 코발트, 망간, 산소, 및 인이 고르게 분포하고 있는 것을 알 수 있다.
- [132]
- [133] 도 4는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의  $\text{LiPO}^+$  파편을 검출한 ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [134] 도 4를 참조하면, 인산리튬( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말(또는 입자)에서는 인산리튬을 의미하는  $\text{LiPO}^+$  파편(fragment)이 검출된 반면, 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말(또는 입자)에서는  $\text{LiPO}^+$  파편이 검출되지 않음을 알 수 있다. 본 실험에서 검출된  $\text{LiPO}^+$  파편 이외에도, 인산리튬이 코팅된 경우, 인산리튬을 의미하는 다양한  $\text{Li}_x\text{PO}_y^+$  파편(x는 1 내지 3, 구체적으로 1 내지 3의 정수일 수 있고, y는 1 내지 4, 구체적으로 1 내지 4의 정수), 예를 들어  $\text{Li}_2\text{PO}_2^+$ ,  $\text{Li}_2\text{PO}^+$ ,  $\text{LiPO}_2^+$  등이 검출될 수 있다.
- [135]
- [136] 도 5는 제조예 1에 따른 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말과 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의  $\text{Li}_2\text{OH}^+$  파편을 검출한 ToF-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다.  $\text{Li}_2\text{OH}^+$  파편의 검출은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말 표면의 잔여 리튬화합물 중  $\text{LiOH}$ 의 존재여부를 확인하여 줄 수 있다.
- [137] 도 5를 참조하면, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말에서는  $\text{Li}_2\text{OH}^+$  파편의 검출량이 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말에서의 그것보다 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 인산리튬이 코팅됨에 따라  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말 표면상에서의 잔여 리튬화합물의 량이 크게 감소한 것을 의미한다.
- [138]
- [139] 하기 표 2는 제조예들 1 내지 4에 따른 인산리튬이 코팅된 양극활물질들의 제조과정 중 인산리튬 코팅 전후의 양극활물질 표면의 잔류리튬의 양을 나타낸다. 표 2에 기재된 잔류리튬의 양은 와더 방법(Warder method)을 사용하여 50g을 기준으로 5회 측정한 후의 평균값이다.
- [140] 표 2

[Table 2]

	인산리튬 코팅 유무	잔류리튬 양 (unit: ppm)				비고
		LiOH	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	총 잔류리튬	비교	
Li[Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub>	코팅 후	1197	738	1935	47% 감소	제조 예 1
	코팅 전	1436	2216	3652		
Li[Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub>	코팅 후	2633	2955	5588	50% 감소	제조 예 2
	코팅 전	4548	6649	11197		
Li[Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub>	코팅 후	2458	4325	6783	50% 감소	제조 예 3
	코팅 전	5938	7532	13470		
LiCoO <sub>2</sub>	코팅 후	324	1134	1458	54% 감소	제조 예 4
	코팅 전	598	2543	3141		

[141] 표 2을 참조하면, 제조예들 1 내지 4에서 인산리튬 코팅된 양극활물질들은 모두 코팅 전에 비해 잔류리튬의 양이 약 50% 전후로 감소된 것으로 나타났다. 한편, 양극활물질에서 니켈 함량이 증가함에 따라 잔류리튬의 양은 증가하는 것으로 보인다.

[142] 도 6는 제조예 9에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 170 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

[143] 도 6을 참조하면, 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>분말을 양극활물질로 사용한 비교예 1에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어남에 따라 방전용량이 크게 떨어지는(100 사이클에서 84%) 것을 알 수 있다. 이에 비해, 인산리튬이 코팅된 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>분말을 양극활물질로 사용한 제조예 9에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어나더라도 방전용량의 유지율(100 사이클에서도 94%)이 훨씬 양호함을 알 수 있다.

[144]

[145] 도 7은 제조예 11에 따른 반전지 및 비교예 3에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 190mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

[146]

도 7을 참조하면, 코팅되지 않은 Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub>분말을 양극활물질로 사용한 비교예 3에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어남에 따라 방전용량이

크게 떨어지는(100 사이클에서 67.8%) 것을 알 수 있다. 이에 비해, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 제조예 11에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어나더라도 방전용량의 유지율(100 사이클에서도 90.3%)이 훨씬 양호함을 알 수 있다.

- [147] 이와 같이, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 제조예 11에 따른 반전지는 우수한 수명특성을 나타낼 수 있는데, 이러한 효과가 니켈이 80%인 경우임에도 불구하고 나타나는 점에 큰 의미가 있다.
- [148]
- [149] 도 8은 제조예 12에 따른 반전지 및 비교예 4에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.5V의 전위영역에서 150 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.
- [150] 도 8을 참조하면, 코팅되지 않은  $\text{LiCoO}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 비교예 4에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어남에 따라 방전용량이 매우 크게 떨어지는(100 사이클에서 31.5%) 것을 알 수 있다. 이에 비해, 인산리튬이 코팅된  $\text{LiCoO}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 제조예 12에 따른 반전지는 충방전 사이클이 늘어나더라도 방전용량의 유지율(100 사이클에서도 95.3%)이 훨씬 양호함을 알 수 있다.
- [151]
- [152] 도 9는 제조예 9에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.3V 까지 20mA/g의 전류밀도로 행하였고, 방전은 1C(170mA/g), 2C(340mA/g), 3C(510mA/g), 5C(850mA/g), 7C(1190mA/g), 10C(1700mA/g)의 전류밀도로 행하였다. 각 율속 당 5사이클씩 진행하였다.
- [153] 도 9를 참조하면, C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 비교예 1에 따른 반전지에 비해 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 제조예 9에 따른 반전지가 더 우수한 유통성을 나타냄을 알 수 있다.
- [154]
- [155] 도 10a 및 도 10b는 각각 제조예 9에 따른 반전지와 비교예 1에 따른 반전지의 임피던스 특성을 나타낸 그래프 즉, 교류 임피던스의 콜-콜 플랏(Cole-Cole plot)이다.
- [156] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 인산리튬이 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 비교예 1에 따른 반전지(도 10b)는 사이클이 진행됨에 따라 저항이 크게 증가하는 반면, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 양극활물질로 사용한 제조예 9에 따른 반전지(도 10a)는 사이클이 진행되더라도 저항 증가가 제한적임을 알 수 있다.
- [157]
- [158] 도 11a는 충방전 테스트 전과 후에 제조예 1에서 제조된 인산리튬이 코팅된

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM)사진이고, 도 11b는 충방전 테스트 전과 후에 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM)사진이다. 상기 충방전 테스트는, 이들 양극활물질들을 사용하여 제조예 9와 비교예 1에 따라 각각 반전지들을 제조한 후, 상온에서 170mA/g의 전류밀도로 100사이클을 진행하였다.

[159] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 제조예 1에서 제조된 양극활물질의 경우 충방전 테스트 전  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면에 인산리튬이 5nm 내지 20nm로 코팅된 것이 확인된다(도 11a). 테스트 후에도 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면은 매우 깨끗(도 11a)한 반면, 코팅되지 않은  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면은 다양한 부산물들로 인해 매우 지저분(도 11b)함을 알 수 있다. 이러한 부산물은 테스트 과정에서 전해질과의 반응에 따른 것으로, 이러한 부산물에 의해 양극활물질이 열화될 수 있다.

[160]

[161] 도 12는 제조예 5에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM)사진과 제조예 13에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 170 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클을 진행하였다.

[162]

도 12를 참조하면,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$ 에 대한 인산의 무게분율을 0.1wt%로 조절한 결과(제조예 5),  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면 상에 1nm 정도의 인산리튬층이 코팅된 것을 확인할 수 있으며, 이를 사용한 반전지(제조예 13)는 인산리튬이 코팅되지 않은 비교예 1 대비, 충방전 초기에는 다소 우수한 방전용량을 나타내지만, 20 사이클 이후에서는 거의 차이가 없는 방전용량 유지율을 나타냄을 알 수 있다.

[163]

[164] 도 13은 제조예 8에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면을 촬영한 투과전자현미경(TEM)사진과 제조예 16에 따른 반전지 및 비교예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 170 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클을 진행하였다.

[165]

도 13을 참조하면,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$ 에 대한 인산의 무게분율을 5wt%로 조절한 결과(제조예 8),  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]O_2$  분말의 표면 상에 25 내지 30nm 정도의 인산리튬층이 코팅된 것을 확인할 수 있으며, 이를 사용한 반전지(제조예 16)는 인산리튬이 코팅되지 않은 비교예 1 대비 충방전 초기에서 조차 방전용량이 크게 떨어지는 것을 알 수 있으며, 방전용량 유지율조차 별 차이가 없음을 확인할 수 있다.

[166]

[167] 도 14는 제조예들 9, 및 13 내지 16에 따른 반전지들 및 비교예 1에 따른

반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 170 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

- [168] 도 14를 참조하면, 인산리튬이 코팅되지 않은 비교예 1 대비, 제조예 5에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(인산의 무게분율: 0.1wt%)을 사용한 반전지(제조예 13)는 충방전 초기에는 다소 우수한 방전용량을 나타내지만, 20 사이클 이후에서는 거의 차이가 없는 방전용량 유지율을 나타내며, 제조예 7에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(인산의 무게분율: 2wt%)을 사용한 반전지(제조예 15)는 충방전 초기 방전용량과 방전용량 유지율이 별 차이가 없으며, 또한, 제조예 8에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(인산의 무게분율: 5wt%)을 사용한 반전지(제조예 16)는 충방전 초기에서 조차 방전용량이 크게 떨어지는 것을 알 수 있으며, 방전용량 유지율조차 별 차이가 없음을 확인할 수 있다.
- [169] 반면, 제조예 1에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(인산의 무게분율: 0.25wt%)을 사용한 반전지(제조예 9) 및 제조예 6에서 제조된 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(인산의 무게분율: 1wt%)을 사용한 반전지(제조예 14)는 충방전 사이클이 늘어나더라도 방전용량의 유지율이, 인산리튬이 코팅되지 않은 비교예 1 대비, 훨씬 양호함을 알 수 있다.
- [170]
- [171] 앞서 살펴본 바와 같이, 인산리튬이 코팅된 양극활물질 예를 들어, 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말(제조예 1), 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$  분말(제조예 2), 인산리튬이 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$  분말(제조예 3), 인산리튬이 코팅된  $\text{LiCoO}_2$  분말(제조예 4)을 양극활물질로 사용하는 경우, 방전용량 유지특성 즉, 수명특성이 향상(도 6, 도 7, 및 도 8 참조)되고 및 율특성이 개선(도 9 참조)됨을 알 수 있다. 이는 인산리튬층을 형성하는 과정에서 양극활물질 표면의 잔류 리튬화합물이 소모됨에 따라, 잔류 리튬화합물과 전해질과의 부반응에 따른 양극활물질의 열화(도 11a, 도 11b 참조)가 억제되고, 또한 형성된 인산리튬층이 리튬이온의 이동을 방해하지 않으면서 양극활물질을 보호하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 더불어서, 도 6, 도 11a, 도 12 및 도 13을 참고할 때, 적절한 인산리튬의 두께는 5 내지 20nm이며, 도 14를 참조할 때, 인산리튬이 코팅된 양극활물질을 제조할 때 양극활물질에 대한 인산의 적절한 무게 분율은 0.25 내지 1wt%임을 알 수 있다.
- [172] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

## 청구범위

[청구항 1]

양극활물질; 및

상기 양극활물질의 표면 상에 코팅된 인산리튬층을 포함하는 리튬  
이차 전지용 양극 재료.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물인 양극 재료.

[청구항 3]

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극활물질은 입자의 형태를 갖는 양극 재료.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 인산리튬층은 5 내지 50nm의 두께를 갖는 양극 재료.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ( $0.5 \leq x < 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y-z-w}\text{Al}_y\text{Co}_z\text{Mg}_w\text{O}_4$ ( $0.03 < x < 0.25$ ,  $0.01 < y < 0.2$ ,  $0.01 < z < 0.2$ ,  $0 \leq w < 0.1$ ,  $x + y + z + w < 0.4$ ),  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , 또는  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < y+z < 1$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)인 양극 재료.

[청구항 6]

제5항에 있어서,

상기 양극활물질은  $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_y(\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5})_{1-y}]_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.99$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)인 양극 재료.

[청구항 7]

제2항에 있어서,

상기 인산리튬층이 코팅된 양극활물질은 ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석에서  $\text{Li}_x\text{PO}_y^+$ (x는 1 내지 3의 정수, y는 1 내지 4의 정수)가 검출되는 양극 재료.

[청구항 8]

양극활물질, 인산, 및 용매를 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 열처리하여, 인산리튬층이 코팅된 양극활물질을 얻는 단계를 포함하는 양극 재료 제조 방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 10]

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 양극활물질은 입자의 형태를 갖는 양극 재료 제조 방법.

[청구항 11]

제8항에 있어서,

상기 인산리튬층은 하기 반응식들 중 어느 하나에 의해 생성되는 양극 재료 제조 방법:

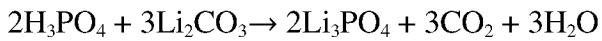
[반응식 1]



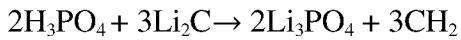
[반응식 2]



[반응식 3]



[반응식 4]



상기 반응식들에서,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 또는  $\text{Li}_2\text{C}$ 는 상기 양극활물질 상에서 잔류하는 리튬화합물이다.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 혼합물을 열처리하기 전에,

상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하되,

상기 증발 단계에서 상기 반응식들 1 내지 4 중 적어도 어느

하나에서 생성된  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , 또는  $\text{CH}_2$ 도 증발되는 양극 재료 제조 방법.

[청구항 13]

제8항 또는 제12항에 있어서,

상기 용매는 휘발성 용매인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 14]

제13항에 있어서,

상기 휘발성 용매는 에탄올, 아세톤, 또는 이들의 혼합물인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 15]

제8항에 있어서,

상기 인산리튬층은 5 내지 50nm의 두께를 갖는 양극 재료 제조 방법.

[청구항 16]

제8항에 있어서,

상기 양극활물질에 대한 상기 인산의 무게 분율은 0.25 내지 1wt%인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 17]

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ( $0.5 \leq x < 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y-z-w}\text{Al}_y\text{Co}_z\text{Mg}_w\text{O}_4$ ( $0.03 < x < 0.25$ ,  $0.01 < y < 0.2$ ,  $0.01 < z < 0.2$ ,  $0 \leq w < 0.1$ ,  $x + y + z + w < 0.4$ ),  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , 또는  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < y+z < 1$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 18]

제17항에 있어서,

상기 양극활물질은  $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_y(\text{Co}_{0.5}\text{M}_{0.5})_{1-y}]_{1-x}\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.99$ , M은 Mn, Ti, Mg, 또는 Al)인 양극 재료 제조 방법.

[청구항 19]

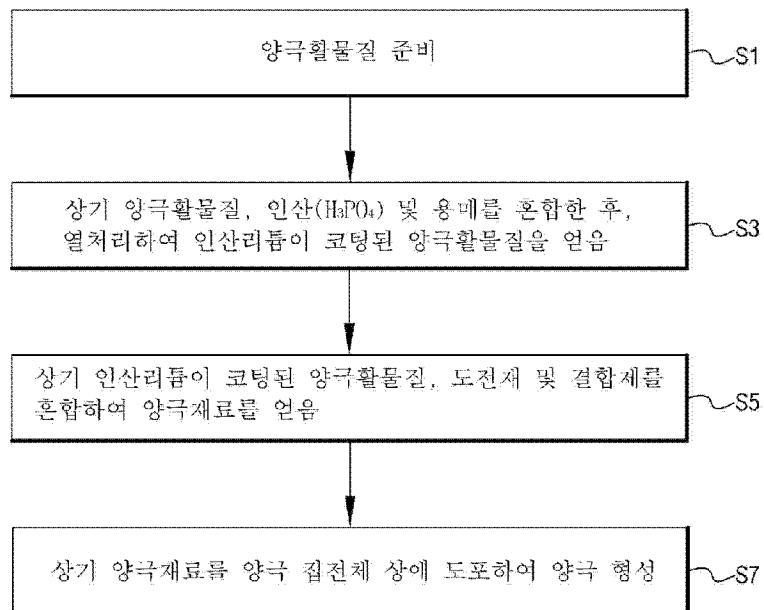
양극활물질과 상기 양극활물질의 표면 상에 코팅된 인산리튬층을 포함하는 양극 재료를 포함하는 양극;

리튬이 탈삼입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극 재료를 구비하는 음극; 및

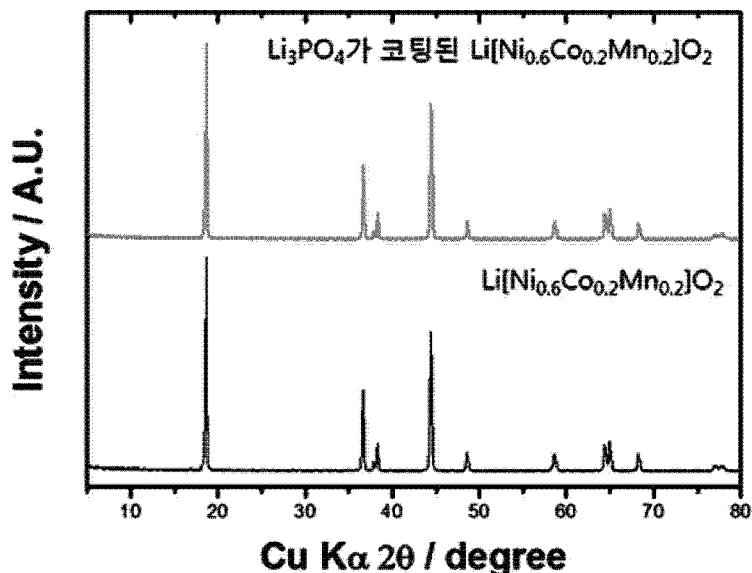
상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

- [청구항 20] 제19항에 있어서,  
상기 양극활물질은 리튬-전이금속 산화물인 리튬 이차전지.
- [청구항 21] 제19항 또는 제20항에 있어서,  
상기 양극활물질은 입자의 형태를 갖는 리튬 이차전지.

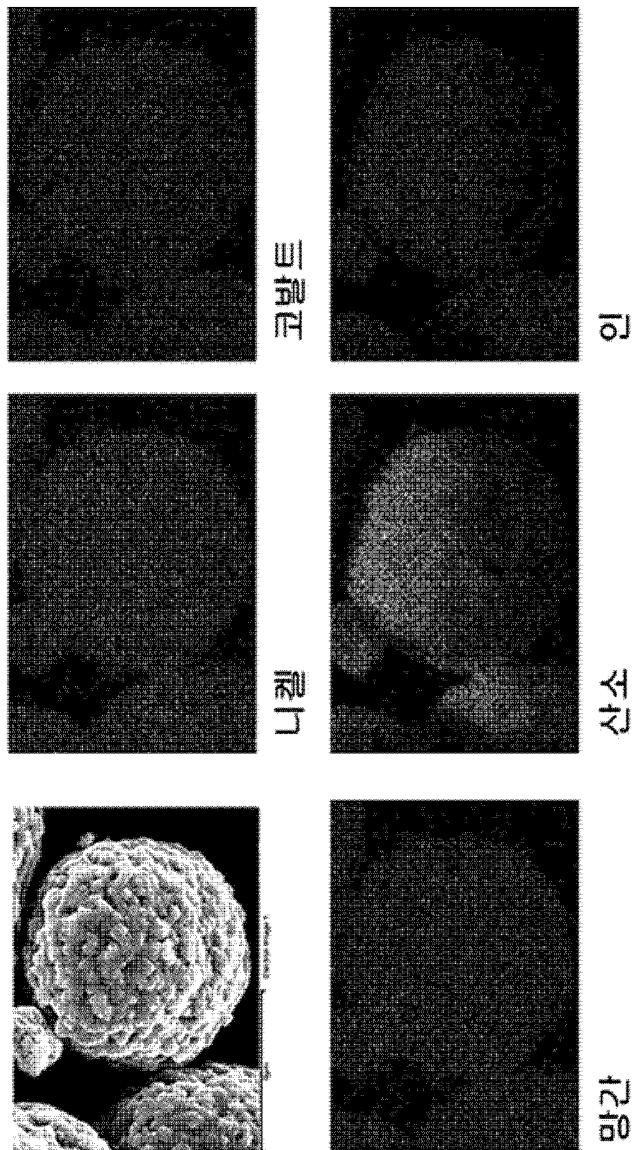
[Fig. 1]



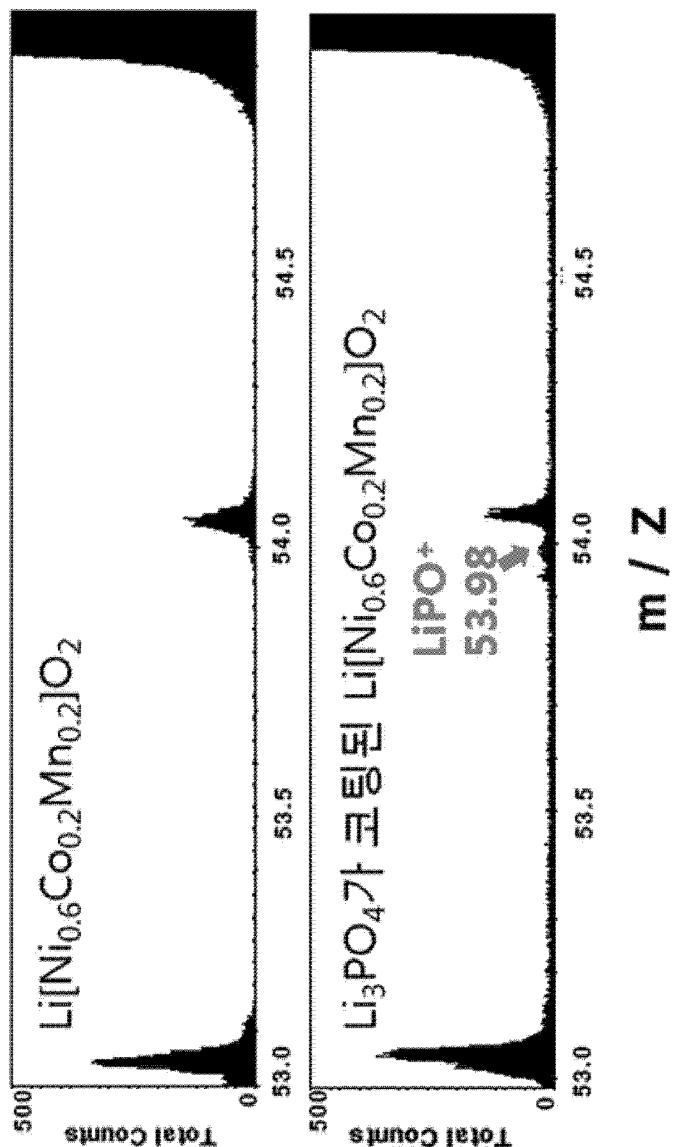
[Fig. 2]



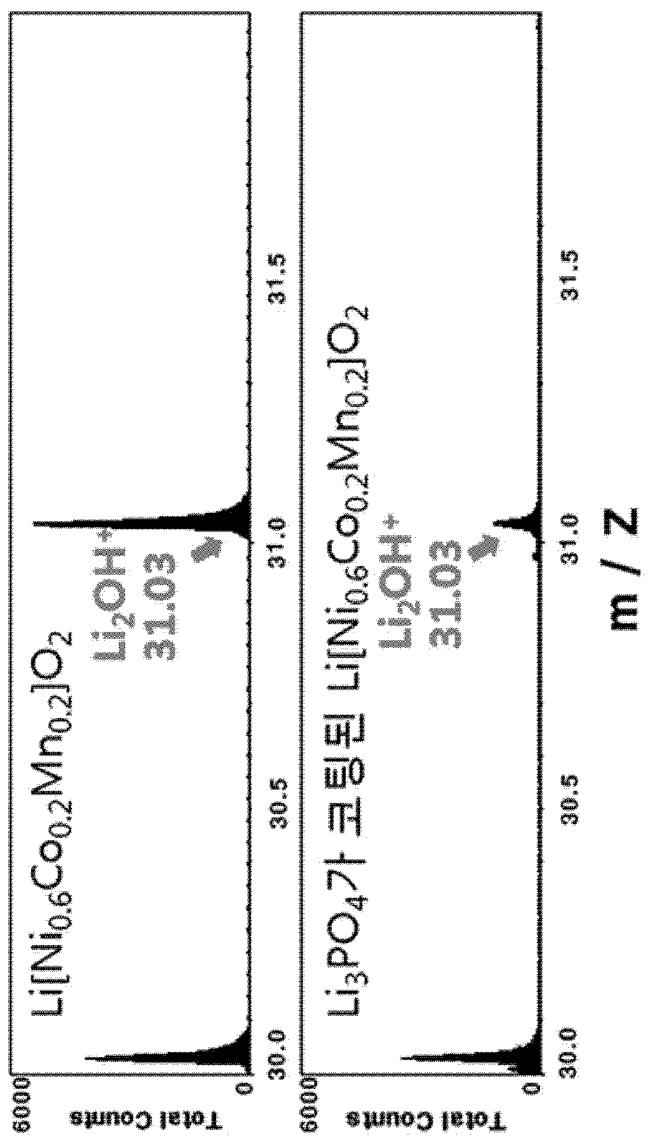
[Fig. 3]



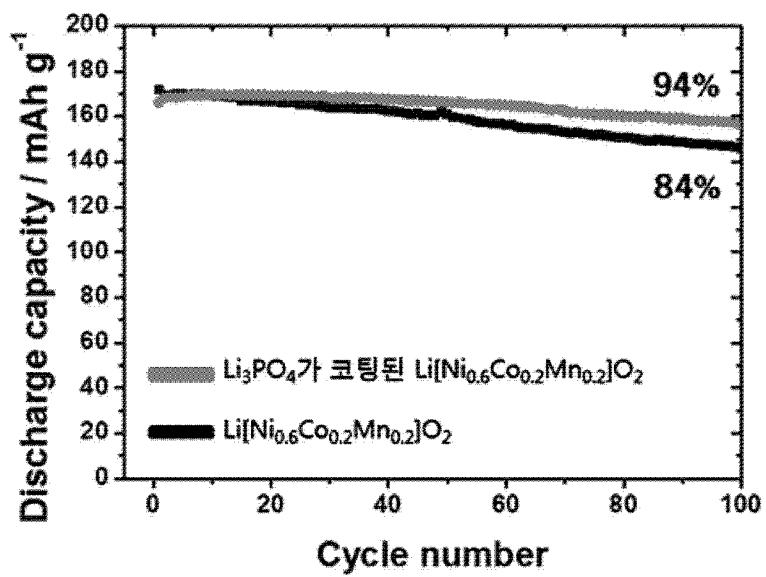
[Fig. 4]



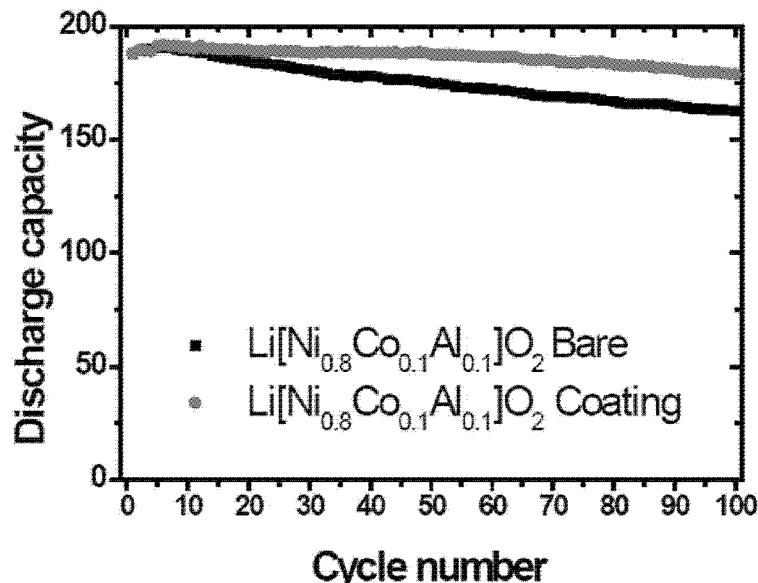
[Fig. 5]



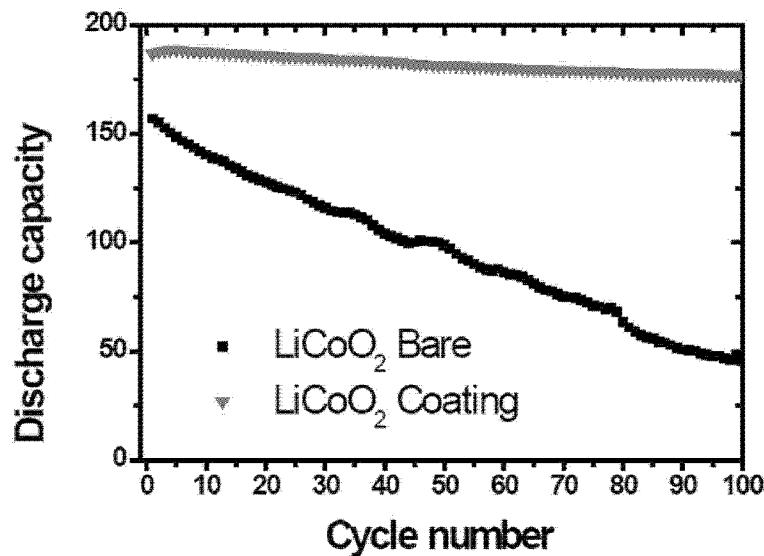
[Fig. 6]



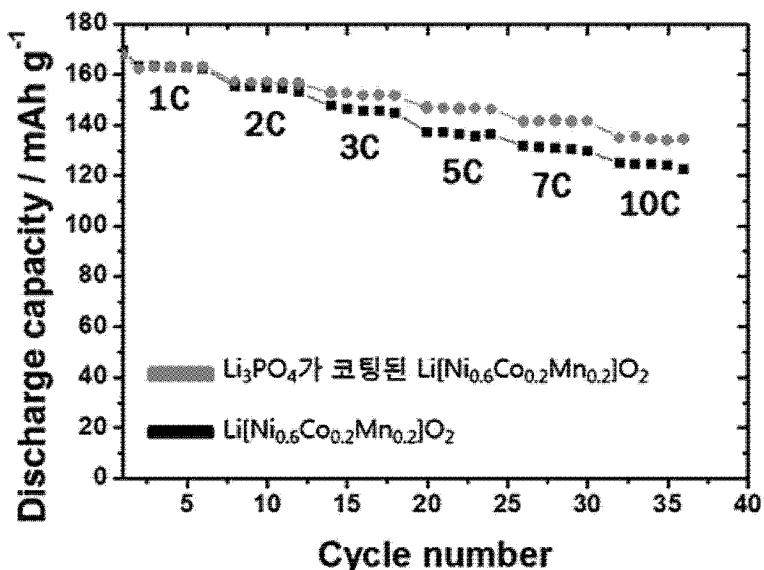
[Fig. 7]



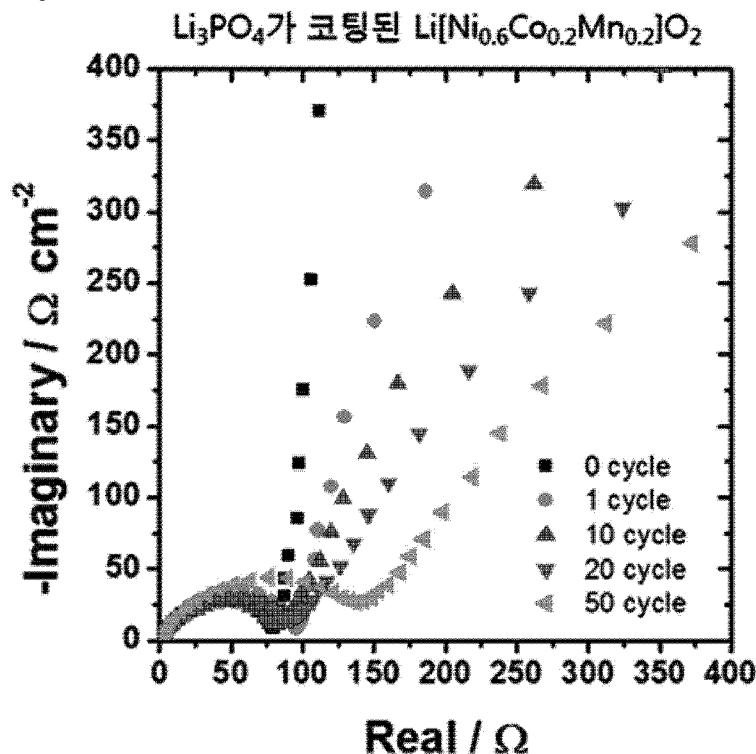
[Fig. 8]



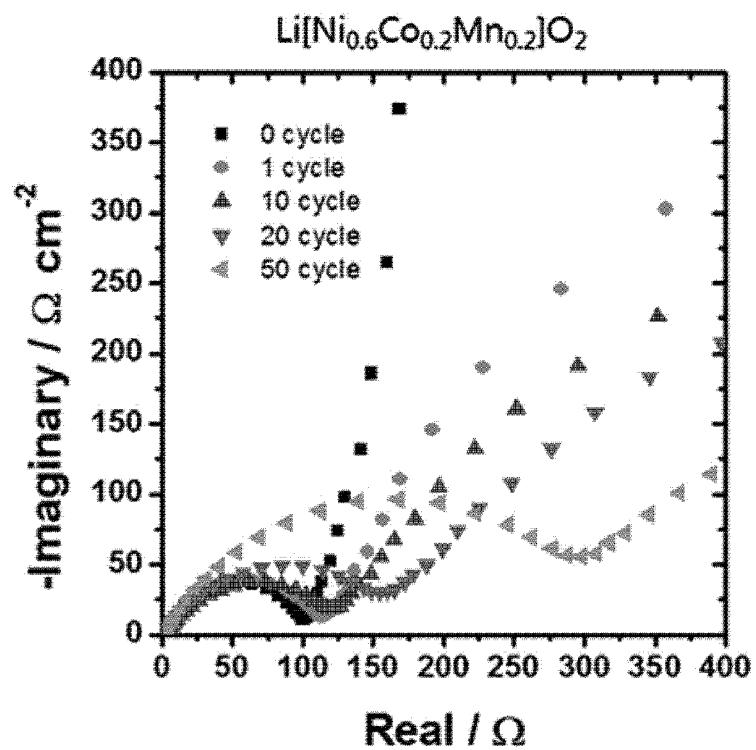
[Fig. 9]



[Fig. 10a]

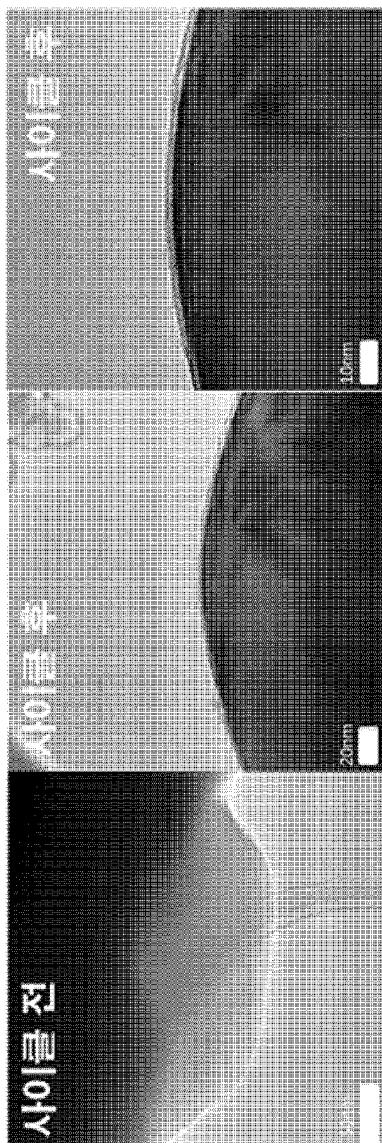


[Fig. 10b]



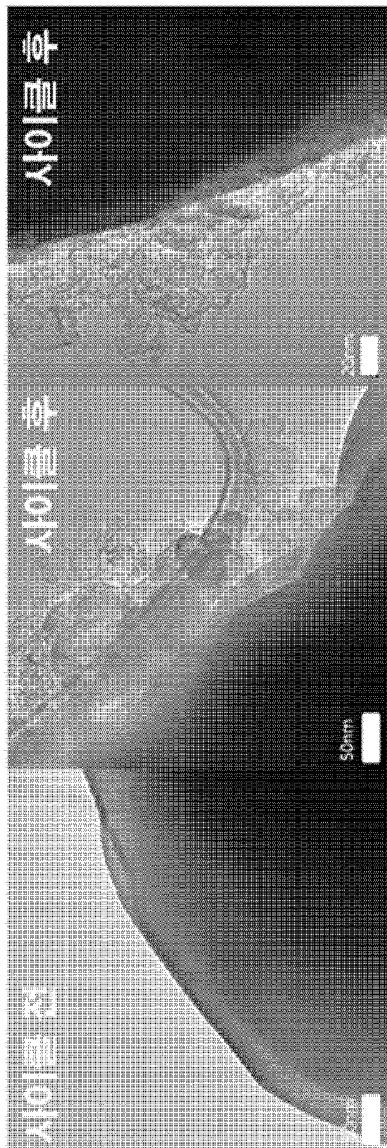
[Fig. 11a]

$\text{Li}_3\text{PO}_4$ 가 코팅된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$

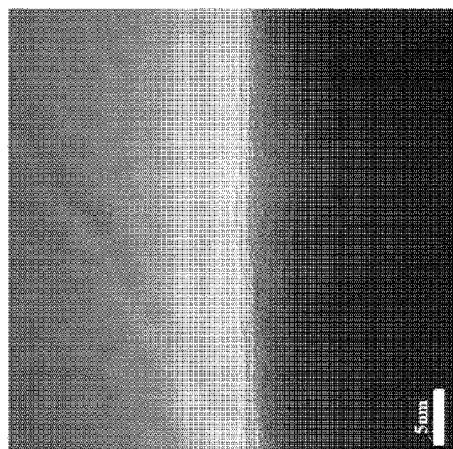
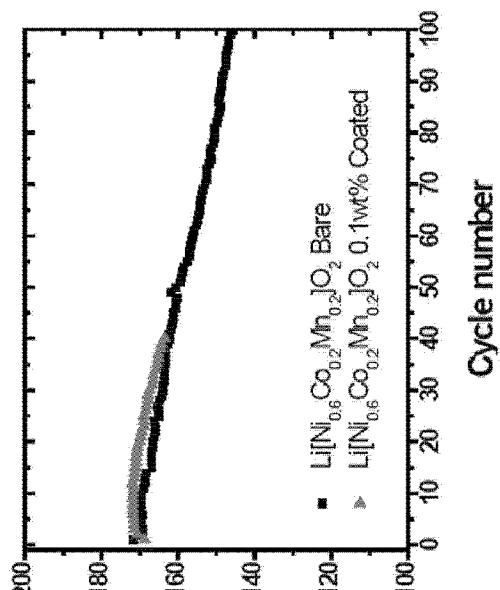


사이클 전

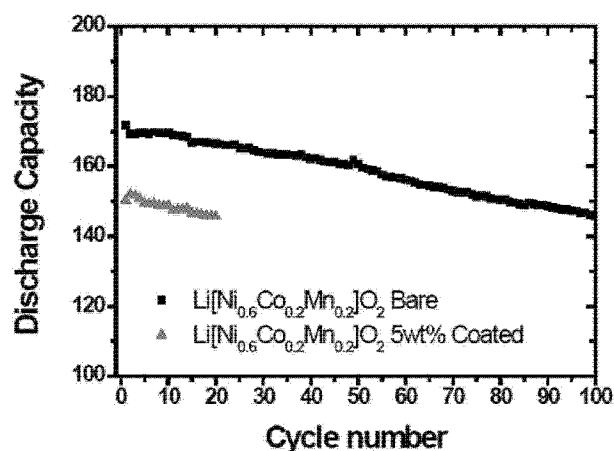
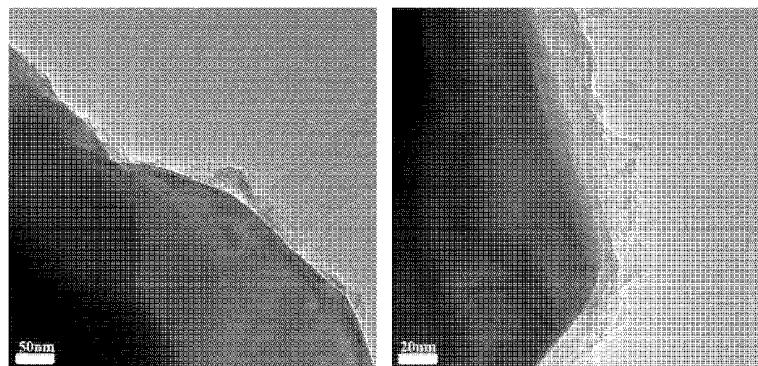
[Fig. 11b]



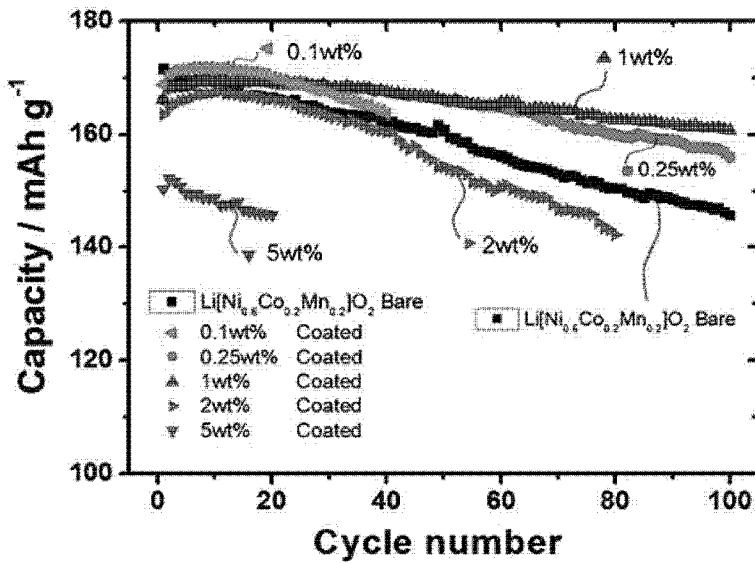
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007397

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)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)

H01M 4/58; H01M 10/40; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/525; H01M 10/052

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: secondary battery, lithium phosphate, anode, polar, active material, coating, coating, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0805005 B1 (LG CHEM. LTD.) 20 February 2008 See abstract; claims 1-8; paragraphs [0017]-[0018], [0032]-[0038].	1-7,19-21
A	Abstract; claims 1-8; paragraphs [0001]-[0038].	8-18
X	JP 2003-059492 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 28 February 2003 See abstract; claims 1-5; paragraphs [0032]-[0034].	1-7,19-21
A	Abstract; claims 1-5; paragraphs [0001]-[0034].	8-18
X	JP 3736045 B2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 18 January 2006 See abstract; claims 1-3; paragraphs [0003], [0019], [0038].	1-7,19-21
A	Abstract; claims 1-3; paragraphs [0001]-[0038].	8-18



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

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

Date of mailing of the international search report

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

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/KR2014/007397**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0805005 B1	20/02/2008	CA 2574628 A1 CN 1930706 A EP 1782493 A1 JP 04-757861B2 JP 2007-527603A US 2008-0131781 A1 WO 2006-019245 A1	23/02/2006 14/03/2007 09/05/2007 24/08/2011 27/09/2007 05/06/2008 23/02/2006
JP 2003-059492 A	28/02/2003	NONE	
JP 3736045 B2	18/01/2006	JP 11-007942A	12/01/1999

## A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

## B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/58; H01M 10/40; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/525; H01M 10/052

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) &amp; 키워드: 이차전지, 인산리튬, 양극, 정극, 활물질, 코팅, 피복, Li3PO4

## C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0805005 B1 (주식회사 엘지화학) 2008.02.20. 요약: 청구항 1-8; 문단[0017]-[0018], [0032]-[0038] 참조.	1-7, 19-21
A	요약: 청구항 1-8; 문단[0001]-[0038].	8-18
X	JP 2003-059492 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 2003.02.28. 요약: 청구항 1-5; 단락[0032]-[0034] 참조.	1-7, 19-21
A	요약: 청구항 1-5; 단락[0001]-[0034].	8-18
X	JP 3736045 B2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 2006.01.18. 요약: 청구항 1-3; 단락[0003], [0019], [0038] 참조.	1-7, 19-21
A	요약: 청구항 1-3; 단락[0001]-[0038].	8-18

 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

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 11월 18일 (18.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 18일 (18.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

노석철

전화번호 +82-42-481-8404



국제조사보고서에서  
인용된 특허문현

공개일

대응특허문현

공개일

KR 10-0805005 B1	2008/02/20	CA 2574628 A1 CN 1930706 A EP 1782493 A1 JP 04-757861B2 JP 2007-527603A US 2008-0131781 A1 WO 2006-019245 A1	2006/02/23 2007/03/14 2007/05/09 2011/08/24 2007/09/27 2008/06/05 2006/02/23
JP 2003-059492 A	2003/02/28	없음	
JP 3736045 B2	2006/01/18	JP 11-007942A	1999/01/12