

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 8월 27일 (27.08.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/171367 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) C01B 25/30 (2006.01)

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.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/018506

(22) 국제출원일: 2019년 12월 26일 (26.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0018822 2019년 2월 18일 (18.02.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 에스엠랩 (SM LAB CO., LTD.) [KR/KR]; 44953 울산시 울주군 삼남면 가천공단1길 27, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 서민호 (SEO, Min Ho); 12946 경기도 하남시 대청로59번길 15, 103동 106호, Gyeonggi-do (KR). 김지영 (KIM, Ji Young); 44920 울산시 울주군 범서읍 구영로 75-25, 107동 1905호, Ulsan (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(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).

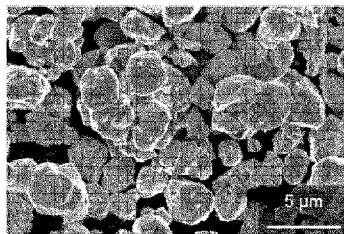
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

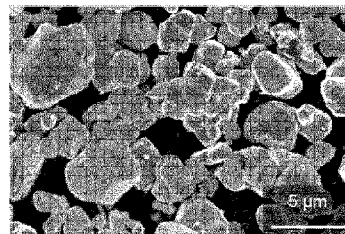
(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING CATHODE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지

AA <비교예 1>



BB <실시예 1>



AA ... Comparative example 1
BB ... Example 1

(57) Abstract: A cathode active material comprises: a core including a compound represented by formula 1; and a coating layer including a phosphorus-containing compound disposed on the surface of the core: [Formula 1] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$, wherein the definitions of M, Zr, W, a, α , β , and b in formula 1 are referred to in the present specification.

(57) 요약서: 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 배치된 인-함유 화합물을 포함하는 코팅층; 을 포함한 양극활물질: [화학식 1] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$ 상기 화학식 1 중, M, Zr, W, a, α , β , b의 정의는 본 명세서를 참조한다.



WO 2020/171367 A1

명세서

발명의 명칭: 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지

기술분야

- [1] 신규 조성의 양극활물질, 이를 포함하는 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 발명은 "중대형 리튬이차전지용 고장도/장수명/고안정성 Ni-rich NCA(> 210mAh/g, @4.3V) 양극소재 개발"이라는 제목의 과제고유번호 P0009541의 산업통상자원부의 자금을 지원 받아 이루어졌다.

배경기술

- [3] 리튬 이차전지는 1991년 Sony社에 의해 상용화된 이후 mobile IT 제품과 같은 소형 가전으로부터, 중대형 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템까지 다양한 분야에서 수요가 급증하고 있다. 특히, 중대형 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템을 위해서는 저가형 고에너지 양극 소재가 필수적인데, 현재 상용화된 양극 활물질인 단결정형 LiCoO_2 (LCO)의 주원료인 코발트는 고가이다.
- [4] 그래서, 최근 중대형 이차전지용 양극 활물질로서 LCO 대신에 Co의 일부를 다른 전이금속으로 치환한, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, $x+y+z=1$) 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA, $x+y+z=1$)로 표시되는 Ni 계 양극활물질을 사용하며, 이러한 NCM 및 NCA계 양극활물질은 원료인 니켈의 가격이 저렴하고 높은 가역 용량을 갖는다는 장점을 가진다. 특히, 고용량의 측면에서 Ni의 몰비율이 50몰% 이상인 NCM 및 NCA가 주목 받고 있다. 일반적으로, 이러한 Ni계 양극활물질은 공침법으로 합성한 전이금속 화합물 전구체를 리튬 소스와 혼합한 후 고상으로 합성하여 제조된다. 그러나, 이렇게 합성된 Ni 계 양극 소재는 작은 입자입자들이 뭉쳐져 있는 입자 형태로 존재하여, 장기간의 충/방전 과정에서 입자 내부에 미세균열(micro-crack)이 발생된다는 문제점이 존재한다. 미세균열은 양극활물질의 새로운 계면과 전해액의 부반응을 유발하고, 그 결과 가스 발생에 따른 안정성 저하 및 전해액 고갈로 인한 전지 성능 저하와 같은 전지 성능 열화가 유발된다. 또한, 고에너지 밀도 구현을 위해 전극 밀도의 증가 (>3.3g/cc)를 필요로 하는데, 이는 입자의 붕괴를 유발해 전해액과의 부반응으로 인한 전해액 고갈을 유발하여 초기 수명 급락을 유발한다. 결국, 기존의 공침법으로 합성한 입자 형태의 Ni 계 양극활물질은 고에너지 밀도를 구현 할 수 없음을 의미한다.
- [5] 전술한 입자 형태의 Ni계 양극활물질의 문제점을 해결하고자, 최근에 단입자형 Ni계 양극활물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 단결정형 Ni계 양극활물질은 고 에너지 밀도 구현을 위해 전극 밀도 증가 시 (> 3.3g/cc), 입자의 붕괴가 발생하지 않아 뛰어난 전기화학 성능을 구현할 수 있다. 하지만, 이러한

단결정형 Ni계 양극활물질은 전기화학 평가 시, 불안정한 Ni³⁺, Ni⁴⁺ 이온으로 인해 구조적 및/또는 열적 불안정성으로 인해 배터리 안정성이 저하된다는 문제점이 제기되었다. 따라서, 고에너지 리튬 이차 전지 개발을 위해서, 단결정 Ni계 양극활물질의 불안정한 Ni 이온을 안정화시키는 기술에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 일 측면에 따르면, 전술한 바와 같은 단결정 Ni계 양극활물질 중에 불안정한 Ni이온을 안정화 시켜서, 고에너지 밀도 구현 및 장수명 특성이 향상된 양극활물질을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 일 측면에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및
- [8] 상기 코어 표면에 배치된 인-함유 화합물을 포함하는 코팅층;
- [9] 을 포함한 양극활물질;
- [10] [화학식 1]
- [11] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$
- [12] 상기 화학식 1 중,
- [13] M은 Zr 및 W를 제외한, 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속;
- [14] $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0 < \alpha \leq 0.005$, $0 < \beta \leq 0.005$ 및 $0 < b \leq 0.1$ 이다.
- [15] 다른 측면에 따라, 리튬 전구체, Zr 전구체, W 전구체, M 전구체, S 전구체 및 인-함유 화합물 전구체를 혼합하여 전구체 혼합물을 얻는 혼합 단계;
- [16] 상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 얻는 열처리 단계;
- [17] 를 포함하는 양극활물질의 제조방법이 제공된다.
- [18] 또 다른 측면에 따라, 상기 양극활물질을 포함하는 양극;
- [19] 음극; 및
- [20] 전해질;
- [21] 을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [22] 일 측면에 따른 양극활물질은 코어에 포함된 화합물의 전이금속 중 일부를 W 및 Zr로 치환하고, 산소의 일부를 S 원소로 치환하는 것에 의하여, 양극활물질에 존재하는 불안정한 Ni 양이온이 안정화되고, 코어의 표면에 인-함유 화합물을 포함한 코팅층을 제공하는 것에 의하여 전해액과의 부반응 억제 및 잔류 리튬 저감에 의하여 안정성 및 장수명 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 양극활물질에 대한 SEM 사진이다.
- [24] 도 2는 실시예 1의 양극활물질의 입도 분포를 보여주는 그래프이다.

- [25] 도 3은 실시예 1의 양극활물질에 대한 STEM 이미지 및 하얀색 사각형 부분에 대한 EDX 분석 결과이다.
- [26] 도 4는 실시예 1의 양극활물질에 대한 STEM 이미지 및 하얀색 사각형 부분에 대한 EELS 분석 결과이다.
- [27] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 그래프이다.
- [28] 도 6은 실시예 4 및 비교예 7의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [29] 도 7은 실시예 4 및 비교예 8의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [30] 도 8은 실시예 4 및 비교예 9의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [31] 도 9은 실시예 4 및 비교예 10의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [32] 도 10은 실시예 5 및 비교예 11의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [33] 도 11은 실시예 6 및 비교예 12의 하프셀에 대한 수명 유지율 그래프이다.
- [34] 도 12은 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.
- [35] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [36] 1: 리튬전지 2: 음극
- [37] 3: 양극 4: 세퍼레이터
- [38] 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리
- [39]

발명의 실시를 위한 형태

- [40] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [41] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.
- [42] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만

아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[43]

[44] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[45] 일 측면에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 배치된 인-함유 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함할 수 있다.

[46] [화학식 1]

[47] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$

[48] 상기 화학식 1 중,

[49] M은 Zr 및 W를 제외한, 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속;

[50] $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0 < \alpha \leq 0.005$, $0 < \beta \leq 0.005$ 및 $0 < b \leq 0.1$ 이다.

[51] 상기 양극활물질은 화학식 1로 표시되는 화합물에서 전이금속 중 일부가 Zr 및 W로 치환되고, 산소 중 일부가 S로 치환된다. 이에 의하여, 상기 양극활물질 내부에 존재하는 불안정한 Ni 이온, 예를 들어 Ni³⁺ 또는 Ni⁴⁺은 안정한 형태인 Ni²⁺의 형태로 환원되어, 수명특성이 향상된다.

[52] 또한, 상기 코팅층에 포함된 인-함유 화합물은 코어 표면에 존재하는 Li₂CO₃ 또는 LiOH와 같은 잔류 리튬과 인 전구체 화합물의 반응에 의해 생성된 생성물이다. 상기 잔류 리튬은 불안정한 Ni³⁺의 Ni²⁺로의 자발적 환원 과정에서 공기 중의 이산화 탄소 및 수분과 리튬이 반응하여 생성된다. 또한, 충전시 잔류 리튬의 전기화학적 분해에 의하여 CO₂ 가스의 발생 또는 전해액과의 부반응에 의한 가스의 발생으로 인해 안정성 문제를 야기할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질은 상기 코팅층의 형성에 의해 잔류 리튬의 양이 현저히 감소됨으로써, 고에너지 밀도 및 향상된 수명특성을 갖는다.

[53] 일 구현예에 따르면, 상기 M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, V 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[54] 일 구현예에 따르면, 상기 M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg 및 V 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M은 Ni, Co, Mn, Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[55] 일 구현예에 따르면, 상기 M은 Ni을 포함하고, 상기 M 중 Ni 원자의 몰 비율은 60 몰%를 초과할 수 있다. 예를 들어, 상기 M 중 Ni 원자의 몰 비율은 65 몰% 이상, 66 몰% 이상, 67 몰% 이상, 68 몰% 이상, 69 몰% 이상, 70 몰% 이상, 71 몰% 이상, 73 몰% 이상, 74 몰% 이상, 75 몰% 이상, 76 몰% 이상, 77 몰% 이상, 78 몰% 이상, 79 몰% 이상일 수 있다.

- [56] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, b 는 $0 < b \leq 0.09$, $0 < b \leq 0.08$, $0 < b \leq 0.07$, $0 < b \leq 0.06$, $0 < b \leq 0.05$, $0 < b \leq 0.04$, $0 < b \leq 0.03$, $0 < b \leq 0.02$, 또는 $0 < b \leq 0.01$ 일 수 있다.
- [57] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [58] [화학식 2-1]
- [59] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{Ni}_{1-x'-y'-\alpha'-\beta'}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_{2-b}\text{S}_b$
- [60] [화학식 2-2]
- [61] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{Ni}_{1-x''-y''-\alpha''-\beta''}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_{2-b''}\text{S}_b''$
- [62] [화학식 2-3]
- [63] $\text{Li}_a''\text{Zr}_\alpha''\text{W}_\beta''\text{Ni}_{1-x'''-\alpha'''-\beta'''}\text{Co}_x''\text{O}_{2-b'''}\text{S}_b'''$
- [64] 상기 화학식 2-1 중,
- [65] $0.98 < a' \leq 1.02$, $0 < \alpha' \leq 0.005$, $0 < \beta' \leq 0.005$, $0 < x' \leq 0.2$, $0 < y' \leq 0.3$ 및 $0 < b' \leq 0.1$ 이고,
- [66] 상기 화학식 2-2 중,
- [67] $0.98 < a'' \leq 1.02$, $0 < \alpha'' \leq 0.005$, $0 < \beta'' \leq 0.005$, $0 < x'' \leq 0.2$, $0 < y'' \leq 0.05$ 및 $0 < b'' \leq 0.01$ 이고,
- [68] 상기 화학식 2-3 중,
- [69] $0.98 < a''' \leq 1.02$, $0 < \alpha''' \leq 0.005$, $0 < \beta''' \leq 0.005$, $0 < x''' \leq 0.2$ 및 $0 < b''' \leq 0.1$ 이다.
- [70] 예를 들어, 상기 화학식 2-1 중, $0.05 \leq x' \leq 0.2$, $0 < x' \leq 0.15$, 또는 $0.05 \leq x' \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [71] 예를 들어, 상기 화학식 2-1 중, $0 < y' \leq 0.2$ 또는 $0 < y' \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [72] 예를 들어, 상기 화학식 2-2 중, $0.05 \leq x'' \leq 0.2$, $0 < x'' \leq 0.15$, 또는 $0.05 \leq x'' \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [73] 예를 들어, 상기 화학식 2-2 중, $0 < y'' \leq 0.2$ 또는 $0 < y'' \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [74] 예를 들어, 상기 화학식 2-3 중, $0.05 \leq x''' \leq 0.2$, $0 < x''' \leq 0.15$, 또는 $0.05 \leq x''' \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [75] 일 구현예에 따르면, 상기 인-함유 화합물은 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [76] 예를 들어, 상기 인-함유 화합물은 결정질의 Li_3PO_4 를 포함하거나, 리튬, 인 및 산소원자를 포함하는 비정질의 인-함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [77] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질 중 인(P) 원소의 몰비율은 상기 양극활물질에 포함된 원소 전체 중 0.2몰% 이하일 수 있다.
- [78] 일 구현예에 따르면, 상기 인-함유 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [79] [화학식 3]
- [80] $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$
- [81] $0 < a \leq 3$, $0 < b \leq 1$, 및 $0 < c \leq 4$ 이다.
- [82] 일 구현예에 따르면, 상기 코팅층은 코어 표면에서 연속적인 코팅층 또는 코어 표면에서 부분적으로 존재하는 아일랜드 형태의 코팅층을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층은 코어 표면에서 아일랜드 형태의 코팅층을 가질 수 있다.

- [83] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하는 XRD 분석에 의해 얻은 X선 회절 스펙트럼의 $2\theta = 20^\circ$ 내지 25° 에서 피크를 가질 수 있다.
- [84] 상기 XRD 그래프 중 $2\theta = 20^\circ$ 내지 25° 에서의 피크는 Li_3PO_4 의 존재를 의미한다. 또한, 후술하겠지만, 이러한 피크는 양극활물질의 코팅층에서 관찰되므로, 양극활물질의 코어 내부에는 P 원소가 존재하지 않는다.
- [85] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은 단결정일 수 있다. 여기서, 단결정은 단일 입자와는 구별되는 개념을 갖는다. 단일 입자는 내부에 결정의 유형과 개수에 상관없이 하나의 입자로 형성된 입자를 지칭하는 것이며, 단결정은 입자 내에 단일 결정을 포함하는 것을 의미한다. 상기 코어가 단결정을 가짐으로써, 구조적 안정성이 매우 높다. 또한, 다결정에 비해 리튬 이온 전도가 용이하여, 다결정의 활물질에 비하여 고속 충전 특성이 우수하다.
- [86] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은 단일 입자일 수 있다. 여기서, 단일 입자는 복수의 단일 입자의 응집체인 이차입자와는 구별되는 개념이다. 상기 양극활물질이 단일입자의 형태를 가짐으로써, 높은 전극밀도에서도 입자의 부서짐을 방지할 수 있다. 따라서, 양극활물질의 고에너지 밀도의 구현이 가능해진다. 상기 코어는 단일 입자이므로, 압연시에 부서짐이 방지되어 고에너지 밀도의 구현이 가능하며, 입자의 부서짐에 따른 수명 열화도 방지할 수 있다.
- [87] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은 단결정 및 단일입자이다. 단결정 및 단일입자로 형성됨으로써, 구조적으로 안정하고 고밀도의 전극의 구현이 가능하며, 이를 포함한 리튬이차전지가 향상된 수명특성 및 고에너지 밀도를 동시에 가질 수 있다.
- [88] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질의 평균 입경(D_{50})은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 평균 입경(D_{50})은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, 또는 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 양극활물질의 평균 입경이 상기 범위에 속하는 경우, 소망하는 체적당 에너지 밀도를 구현할 수 있다. 상기 양극활물질의 평균 입경이 $20\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우 충방전 용량의 급격한 저하를 가져오게 되고, $0.1\mu\text{m}$ 이하인 경우 원하는 체적당 에너지 밀도를 얻기 어렵다.
- [89]
- [90] 이하, 일 측면에 따른 양극활물질의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [91] 일 구현예에 따른 양극활물질의 제조방법은 리튬 전구체, Zr 전구체, W 전구체, S 전구체 및 인-함유 화합물 전구체를 혼합하여 전구체 혼합물을 얻는 혼합 단계; 및 상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 얻는 열처리 단계;를 포함할 수 있다:
- [92] [화학식 1]
- [93] $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-a-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$
- [94] 상기 화학식 1 중,

- [95] M은 Zr 및 W를 제외한, 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속;
- [96] $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0 < \alpha \leq 0.005$, $0 < \beta \leq 0.005$ 및 $0 < b \leq 0.1$ 이다.
- [97] 상기 화학식 1에 대한 구체적인 설명은 전술한 바를 참조한다.
- [98] 상기 혼합 단계는 상기 전구체를 기계적 혼합하는 것을 포함한다. 상기 기계적 혼합은 건식으로 수행된다. 상기 기계적 혼합은 기계적 힘을 가하여 혼합하고자 하는 물질들을 분쇄 및 혼합하여 균일한 혼합물을 형성하는 것이다. 기계적 혼합은 예를 들어, 화학적으로 불활성인 비드(beads)를 이용하는 볼 밀(ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼 밀(stirred ball mill), 진동 밀(vibrating mill) 등과 같은 혼합장치를 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 혼합 효과를 극대화 하기 위하여, 에탄올과 같은 알코올, 스테아르산과 같은 고급 지방산을 선택적으로 소량 첨가할 수 있다.
- [99] 상기 기계적 혼합은 산화 분위기에서 수행되는데, 이는 전이금속 공급원(예, Ni 화합물)에서 전이금속의 환원을 막아서, 활물질의 구조적 안정성을 구현하기 위한 것이다.
- [100] 상기 리튬 전구체는 리튬 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 리튬 전구체는 LiOH 또는 Li_2CO_3 일 수 있다.
- [101] 상기 Zr 전구체는 Zr의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrO_2 , 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [102] 상기 W 전구체는 W의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, $\text{W}(\text{OH})_6$, WO_3 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [103] 상기 M 전구체는 Ni, Mn, Co 및 Al 중 1종 이상의 전이금속의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [104] 상기 인-함유 화합물 전구체는 P 원소를 제공할 수 있는 인-함유 화합물을 모두 포함한다. 예를 들어, 인 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 일 수 있다.
- [105] 상기 S 전구체는 S의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 암모늄화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다, 예를 들어, SO_2 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 일 수 있다.
- [106] 상기 혼합하는 단계 이후에, 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 열처리 단계는 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계는 연속적으로 수행되거나, 제1 열처리 단계 이후에 휴식기를 가질 수 있다. 또한, 상기 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계는 동일한 챔버 내에서 이루어지거나, 서로 상이한 챔버 내에서 이루어질 수 있다.
- [107] 상기 제1 열처리 단계에서의 열처리 온도는 상기 제2 열처리 단계에서의 열처리 온도보다 높을 수 있다.
- [108] 상기 제1 열처리 단계는 열처리 온도 800°C 내지 1200°C 에서 수행될 수 있다.

상기 열처리 온도는 예를 들어, 850°C 내지 1200°C, 860°C 내지 1200°C, 870°C 내지 1200°C, 880°C 내지 1200°C, 890°C 내지 1200°C, 또는 900°C 내지 1200°C일 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.

- [109] 상기 제2 열처리 단계는 열처리 온도는 700°C 내지 800°C에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도는 710°C 내지 800°C, 720°C 내지 800°C, 730°C 내지 800°C, 740°C 내지 800°C, 750°C 내지 800°C, 700°C 내지 780°C, 700°C 내지 760°C, 700°C 내지 750°C, 또는 700°C 내지 730°C일 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [110] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 열처리 단계에서의 열처리 시간은 상기 제2 열처리 단계에서의 열처리 시간보다 짧을 수 있다.
- [111] 예를 들어, 상기 제1 열처리 단계에서 열처리 시간은 3시간 내지 5시간, 4시간 내지 5시간, 또는 3시간 내지 4시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [112] 예를 들어, 상기 제2 열처리 단계에서 열처리 시간은 10시간 내지 20시간, 10시간 내지 15시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [113] 상기 제1 열처리 단계는, 800°C 내지 1200°C의 열처리 온도에서 3 내지 5시간 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [114] 상기 제2 열처리 단계는, 700°C 내지 800°C의 열처리 온도에서 10 내지 20시간 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [115] 상기 제1 열처리 단계는 리튬 전이금속산화물이 층상구조의 양극활물질을 형성함과 동시에 입자의 성장을 유발하여, 단결정의 형상을 이룰 수 있도록 한다. 상기 제1 열처리 단계에서는 이차입자 형상의 리튬 전이금속산화물 내의 각각의 일차입자들이 급격하게 성장하여 입자 간 응력을 견디지 못함에 따라 일차입자들의 내부가 드러나면서 서로 융합되어, 이차전지용 단결정 양극 활물질이 형성되는 것으로 생각된다. 상기 제2 열처리 단계는 제1 열처리 단계에서 보다 낮은 온도로 열처리를 장시간 수행함으로써, 제1 열처리 단계에서 생성된 층상구조의 결정도를 높인다. 제1 및 제2 열처리 단계를 통하여 단일상, 단결정, 단일 입자의 니켈계 양극활물질이 얻어질 수 있다.
- [116] 일 구현예에 따르면, 상기 제조 방법에 의해 제조된 리튬 전이금속 산화물은 단결정, 단일입자이고, 상기 단결정은 층상구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 리튬 전이금속산화물의 평균 입경은 0.1 μ m 내지 20 μ m일 수 있다.
- [117] 또한, 상기 양극활물질의 제조 방법에 의해 제조된 양극활물질은 W 및 Zr 원소는 구조 내 전이금속 자리에 치환되고, S 원소가 O 자리에 치환된다. W, Zr 및 S 원소가 Ni계 양극 활물질 구조 내 치환됨으로써 기존에 존재하는 Ni³⁺ 이온의 Ni²⁺ 이온으로의 환원이 유발된다. 환원된 Ni²⁺ 이온과 Li⁺ 이온은 이온 반경이 비슷하여 Li/Ni 무질서화(disordering)가 촉진되어, 코어 내에서

부분적으로 산소 격자구조를 변화시킨다. 산소 격자구조가 부분적으로 변화됨으로써 P 원소는 구조 내 정사면체 자리를 차지함으로써 PO₄ 구조를 형성하지 못하여, 코어 내의 정사면체 위치에 P 원소가 침투하지 못하고, 양극 활물질 표면에 인-함유 화합물, 예를 들어 Li₃PO₄ 형태로 존재하는 것이다.

- [118] 또한, 상기 방법에 의해 제조된 양극활물질은 전이금속 중 일부가 Zr 및 W로 치환되고, 산소(O) 중 일부가 S로 치환된 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 코어 표면에 인-함유 화합물을 포함한 코팅층을 포함함으로써, 잔류 리튬의 양 및 불안정한 Ni 이온의 양이 동시에 감소한 양극활물질이 얻어지고, 이러한 양극활물질을 채용한 리튬 이차전지는 고에너지 밀도 및 장수명을 갖는다.
- [119]
- [120] 다른 측면에 따르면, 전술한 양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [121] 또 다른 측면에 따르면, 상기 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [122] 상기 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [123] 먼저 양극이 준비된다.
- [124] 예를 들어, 전술한 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [125] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [126] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 그 혼합물, 금속염, 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또 다른 바인더의 예로는, 전술한 폴리머의 리튬염, 나트륨염, 칼슘염 또는 Na염 등이 사용될 수 있다.
- [127] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [128] 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로

사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

- [129] 다음으로 음극이 준비된다.
- [130] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 두께를 갖는 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [131] 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 니켈, 구리의 표면에 카본으로 표면 처리한 것이 사용될 수 있다.
- [132] 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [133] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, 또는 Te일 수 있다.
- [134] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [135] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [136] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [137] 음극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [138] 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [139] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [140] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용

가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 단일막 또는 다층막일 수 있으며, 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 또한, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

- [141] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [142] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [143] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [144] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [145] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [146] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트 등의 쉐상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의

니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등이 있다. 이들을 단독 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트를 혼합한 용매를 사용할 수 있다.

[147] 또한, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI , Li_3N , $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_a$, $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_a\text{X}_\delta$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 등의 무기 고체 전해질을 사용할 수 있다.

[148] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y 는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[149] 도 12에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 파우치형, 코인형, 또는 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[150] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[151] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[152] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 효율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구, 전력 저장용 시스템 등에 사용될 수 있다.

[153]

[154] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[155]

[156] (양극활물질의 제조)

[157] 실시예 1

[158] 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 41.8g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.07g의 SO_2 및 0.30g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 1,000°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 구성을

갖는 양극활물질을 합성하였다.

[159]

[160] 실시예 2

[161] 100g의 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 와 42.2g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.07g의 SO_2 및 0.30g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 950°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[162]

[163] 실시예 3

[164] 100g의 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 42.0g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.07g의 SO_2 및 0.30g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 920°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[165]

[166] 비교예 1

[167] 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 41.8g 의 Li_2CO_3 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 1,000°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[168]

[169] 비교예 2

[170] 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 41.8g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.07g의 SO_2 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 950°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[171]

[172] 비교예 3

[173] 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 41.8g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.30g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 950°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[174]

[175] 비교예 4

[176] 100g의 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 41.8g 의 Li_2CO_3 , 0.9g의 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 1.5g의 WO_3 , 0.10g의 NH_4HF_2 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 950°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.

[177]

[178] 비교예 5

- [179] 100g의 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 와 42.2g의 Li_2CO_3 를 약 15 분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 950°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.
- [180]
- [181] 비교예 6
- [182] 100g의 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 42.0g의 Li_2CO_3 를 약 15분 기계적으로 혼합한다. 혼합된 분말을 920°C에서 4시간 및 700°C에서 10시간 소성을 통해 하기 표 1의 조성을 갖는 양극활물질을 합성하였다.
- [183]
- [184] (하프셀의 제조)
- [185] 실시에 4
- [186] 실시에 1에서 얻은 양극활물질:도전재:바인더를 94:3:3의 중량 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 여기서, 상기 도전재로는 카본 블랙을 사용하였고, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시켜서 사용하였다.
- [187] 상기 슬러리를 Al 집전체에 균일하게 도포하고, 110°C에서 2시간 건조하여 양극 전극을 제조하였다. 극판의 로딩 레벨은 11.0 mg/cm²이고, 전극밀도는 3.6 g/cc이었다.
- [188] 상기 제조된 양극을 작업전극으로 사용하고, 리튬 호일을 상대 전극으로 사용하고, EC/EMC/DEC를 3/4/3의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 리튬염으로 LiPF_6 를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 공정에 따라 CR2032 하프셀을 제작하였다.
- [189]
- [190] 실시에 5 내지 6
- [191] 실시에 1에서 얻은 양극활물질 대신에, 실시에 2 내지 3에서 얻은 양극활물질을 각각 사용한 점을 제외하고는, 실시에 4와 동일한 방법으로 하프셀을 제작하였다.
- [192]
- [193] 비교예 7 내지 12
- [194] 실시에 1에서 얻은 양극활물질 대신에, 비교예 1 내지 6에서 얻은 양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시에 4와 동일한 방법으로 하프셀을 제작하였다.
- [195]
- [196] 평가예 1: 상온 수명 평가
- [197] 실시에 4 내지 6 및 비교예 7 내지 12에서 제작한 하프셀을 10시간 휴지시킨 후, 0.1C로 4.3V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 0.1C로 3.0V까지 CC mode로 방전하여 화성 공정을 완료하였다.

[198] 이어서, 상온(25°C)에서 0.5C로 4.3V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 1C로 3.0V까지 CC mode로 방전을 진행하였으며, 이 과정을 총 50회 반복하였다.

[199] 초기 용량에 대하여 50회 충전 및 방전 후의 용량 유지율을 계산하였고, 그 결과는 하기 표 1에서 보여진다. 또한, 사이클에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프는 도 6 내지 11에서 보여진다.

[200] [표1]

양극활물질/하프셀	양극활물질 조성	50사이클 후 수명 유지율 (%)
비교예 1/비교예 7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	80.1
비교예 2/비교예 8	$\text{LiNi}_{0.794}\text{Co}_{0.103}\text{Mn}_{0.093}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	88.3
비교예 3/비교예 9	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{-LiNi}_{0.794}\text{Co}_{0.103}\text{Mn}_{0.093}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}$ 2	90.2
비교예 4/비교예 10	$\text{LiNi}_{0.792}\text{Co}_{0.102}\text{Mn}_{0.096}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	91.0
비교예 5/비교예 11	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	80.6
비교예 6/비교예 12	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	70.6
실시예 1/실시예 4	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{-LiNi}_{0.794}\text{Co}_{0.103}\text{Mn}_{0.093}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	92.0
실시예 2/실시예 5	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{-LiNi}_{0.795}\text{Co}_{0.1495}\text{Al}_{0.05}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	89.9
실시예 3/실시예 6	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{-LiNi}_{0.893}\text{Co}_{0.097}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	81.1

[201]

[202] 표 1 및 도 6을 참고하면, 실시예 4는 비교예 7 대비 50사이클 후 약 12% 높은 수명 유지율을 보여준다. 이는 구조 내 Zr 및 W원소의 도입이 구조 내 Ni 이온의 배열성(ordering)을 증가시켜서 구조적 안정성이 향상되고, 구조 내 S 이온이 전이금속 - 산소간의 결합 세기를 증가시켜 구조 내 산소 방출을 억제시켜 전해액과의 부반응을 억제하는 것에 의하여 안정성 및 수명특성이 향상되는 것으로 생각된다. 또한, 양극 활물질 코어 표면에 존재하는 Li_3PO_4 는 바인더 및 전해액 염의 분해에 의해 생성되는 강산의 HF와 우선적으로 반응하고, 전해액 속의 수분과도 반응함으로써 양극 활물질과 HF 또는 전해액과의 부반응에 의한 양극활물질의 열화를 억제하기 때문에, 장수명을 갖는 것으로 생각된다.

[203] 표 1 및 도 7을 참고하면, 단입자형 Ni계 양극 활물질 표면에 존재하는 Li_3PO_4

코팅층은 높은 이온전도도를 가짐으로써 리튬 이온의 신속한 이동을 가능하게 할 수 있을 뿐만 아니라, 전해액과의 부반응을 억제할 수 있다. 따라서, 상온 수명 평가 결과, 실시예 4은 비교예 8 대비 50사이클 후 약 4% 수명 유지율이 향상된 것으로 생각된다.

[204] 표 1, 및 도 8 및 9를 참고하면, S 원소를 포함하지 않는 비교예 3의 양극활물질을 사용한 비교예 9의 하프셀, 및 S 원소 대신에 F 원소가 치환된 비교예 4의 양극활물질을 사용한 비교예 10의 하프셀은 실시예 4의 하프셀에 비해 약 1~2% 낮은 수명 유지율을 보였다. 이는 양극활물질 구조 내에 S 이온이 포함됨에 따라 전이금속과 산소간의 결합 세기가 증가하여 양극활물질과 전해액의 부반응이 억제되고, 이에 의하여 수명특성이 향상된 것으로 생각된다.

[205] 표 1, 및 도 10 및 11을 참고하면, 실시예 5 및 6의 하프셀은 양극활물질 중 Zr, W, S 및 코팅층을 포함하지 않는 비교예 5 및 6의 양극활물질을 사용하는 비교예 11 및 12의 하프셀에 비하여 현저히 향상된 상온 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[206] **평가예 2: 양극활물질의 입도 평가**

[207] 실시예 1 및 비교예 1에서 합성한 양극활물질의 외관을 Verios 460 (FEI 사) 장비를 이용하여 SEM 이미지를 얻어 도 1에 보여주었고, Cilas 1090(scinco 사) 장비를 이용하여 입도 분포를 측정하여 하기 표 2 및 도 2에서 나타내었다.

[208] 표 2 및 도 2를 참고하면, 실시예 1의 양극활물질은 코팅층이 도입되었지만, 입경의 변화가 없었고, 도 1을 참고하면, 실시예 1 및 비교예 1의 양극활물질 표면에서 큰 차이가 관찰되지 않았다는 점을 고려하면, 실시예 1의 양극활물질의 표면에만 존재하는 코팅층은 나노미터 사이즈로 존재함을 알 수 있다.

[209] [표2]

	D ₁₀ (μ m)	D ₅₀ (μ m)	D ₉₀ (μ m)
비교예 1	2.8	6.4	10.9
실시예 1	2.8	6.3	10.9

[210] **평가예 3: 양극활물질의 조성 평가**

[211] 실시예 1 및 비교예 1에서 합성한 양극활물질에 대하여 700-ES (Varian) 장비를 이용하여 inductively coupled plasma(ICP) 분석을 진행하였고, 그 결과는 하기 표 3에 기재하였다. 또한, 실시예 1에서 합성한 양극활물질의 코어 부분의 EDX 분석을 진행하였고, 그 결과는 도 3에서 보여진다. 더 나아가, 실시예 1에서 합성한 양극활물질의 코팅층 부분의 원소 분석을 위하여 EELS 분석을 진행하였으며, 그 결과는 도 4에서 보여진다.

[212] 표 3를 참고하면, 실시예 1의 양극활물질을 P를 0.2몰 포함하는 것이며, 이는 전이금속 또는 Li의 화학량론 값에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 한편, 도

3 및 4를 참고하면, 양극활물질의 코어 내부 중 하얀색 사각형 부분에 대한 EDX 분석 결과 S, W 및 Zr의 원소의 존재는 확인 되었으나, P원소의 존재는 확인되지 않았으며, 도 4에서 하얀색 사각형으로 표시한 코팅층에 대한 EELS 분석에서 약 130 eV 부근에서 피크가 관찰되었다. 이는 P 원소의 존재를 확인하는 피크이므로, 코팅층에 P 원소가 포함되어 있음을 알 수 있다.

[213] [표3]

물 비율	Li	S	Ni	Co	Mn	W	Zr	P
비교예 1	100	-	79.9	10.4	9.7	-	-	-
실시예1	100	1	79.4	10.3	9.3	0.5	0.5	0.2

[214] **평가예 4: 양극활물질의 잔류 리튬 함량 평가**

[215] 실시예 1 및 비교예 1에서 합성한 양극활물질에 대하여 잔류 리튬 함량을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 4에 기재하였다.

[216] 잔류 리튬 함량을 다음과 같이 측정하였다.

[217] 리튬 이차전지용 양극 활물질 10g과 탈이온수 (D.I.W) 용액을 350r.p.m에서 30분 교반시킨 후, 40g의 용액을 필터한 뒤 추가로 100g D.I.W를 첨가하여 전위차적정기(potentiometric titrator; 888 Titrand, Metrohm)을 이용하여 측정하였다.

[218] [표4]

	Li ₂ CO ₃ (wt%)	LiOH (wt%)
비교예 1	1.81	0.37
실시예 1	1.38	0.13

[219] **평가예 5: 양극활물질의 XRD 평가**

[220] 실시예 1 및 비교예 1에서 합성한 양극활물질에 대하여, 2θ= 10° 내지 80° 구간에서 D/MAX 2500 V/PC (Rigaku 社)장비를 이용하여 x-ray 회절 스펙트럼 그래프를 얻었으며, 그 결과는 도 5에서 보여진다.

[221] 도 5를 참고하면, 실시예 1의 양극활물질은 2θ= 20° 내지 25° 구간에서 비교예 1에서 관찰되지 않은 피크가 관찰되며, 이는 Li₃PO₄를 나타내는 특징적인 피크이다. 따라서, P 원소는 Ni계 양극활물질 표면에 존재하는 잔류 리튬 화합물과 반응하여 코팅층에서 Li₃PO₄로 존재하는 것으로 생각된다. 이론에 구속됨 없이, 코팅층에는 XRD에 의해 관찰되지 않은 Li, P 및 O를 포함하는 비정질의 인-함유 화합물을 포함할 것으로 생각된다.

[222] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에

의해서 정해져야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및
상기 코어 표면에 배치된 인-함유 화합물을 포함하는 코팅층;
을 포함한 양극활물질:
[화학식 1]
$$\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$$

상기 화학식 1 중,
M은 Zr 및 W를 제외한, 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속;
 $0.98 \leq a \leq 1.02$, $0 < \alpha \leq 0.005$, $0 < \beta \leq 0.005$ 및 $0 < b \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, V 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의
전이금속을 포함한, 양극활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 M은 Ni을 포함하고,
상기 Ni 원자의 몰 비율이 60 몰%를 초과하는, 양극활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 b는 $0 < b \leq 0.01$ 인, 양극활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시된,
양극활물질:
[화학식 2-1]
$$\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{Ni}_{1-x-y-\alpha-\beta}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_{2-b}\text{S}_b$$

[화학식 2-2]
$$\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{Ni}_{1-x-y-\alpha-\beta}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_{2-b}\text{S}_b$$

[화학식 2-3]
$$\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{Ni}_{1-x-\alpha-\beta}\text{Co}_x\text{O}_{2-b}\text{S}_b$$

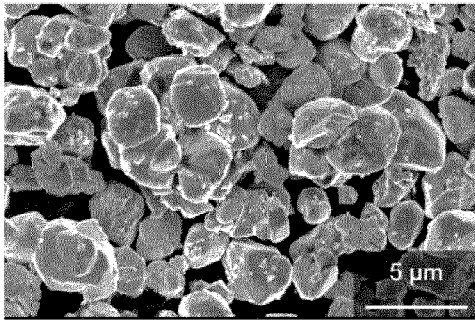
상기 화학식 2-1 중,
 $0.98 < a' \leq 1.02$, $0 < \alpha' \leq 0.005$, $0 < \beta' \leq 0.005$, $0 < x' \leq 0.2$, $0 < y' \leq 0.3$ 및 $0 < b' \leq 0.1$ 이고,
상기 화학식 2-2 중,
 $0.98 < a'' \leq 1.02$, $0 < \alpha'' \leq 0.005$, $0 < \beta'' \leq 0.005$, $0 < x'' \leq 0.2$, $0 < y'' \leq 0.05$ 및
 $0 < b'' \leq 0.1$ 이고,
상기 화학식 2-3 중,
 $0.98 < a''' \leq 1.02$, $0 < \alpha''' \leq 0.005$, $0 < \beta''' \leq 0.005$, $0 < x''' \leq 0.2$ 및 $0 < b''' \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 인-함유 화합물은 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합인, 양극활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 양극활물질 중 인(P)의 몰비는 전체 양극활물질의 0.2몰% 이하인,

- 양극활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 인-함유 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는,
양극활물질:
[화학식 3]
 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$
 $0 < a \leq 3, 0 < b \leq 1, \text{ 및 } 0 < c \leq 4$ 이다.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 코어 표면에서 연속적인 코팅층 또는 코어 표면에서
부분적으로 존재하는 아일랜드 형태의 코팅층인, 양극활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하는 XRD 분석에 의해 얻은 X선 회절
스펙트럼의 $2\theta = 20^\circ$ 내지 25° 에서 피크를 갖는, 양극활물질.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 단결정인, 양극활물질.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 단일 입자인, 양극활물질.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 양극활물질의 평균 입경(D_{50})은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인, 양극활물질.
- [청구항 14] 리튬 전구체, Zr 전구체, W 전구체, M 전구체, S 전구체, 및 인-함유
화합물 전구체를 혼합하여 전구체 혼합물을 얻는 혼합 단계;
상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는
양극활물질을 얻는 열처리 단계;
를 포함하는 양극활물질의 제조방법:
[화학식 1]
 $\text{Li}_a\text{Zr}_\alpha\text{W}_\beta\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_{2-b}\text{S}_b$
상기 화학식 1 중,
M은 Zr 및 W를 제외한, 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속;
 $0.98 \leq a \leq 1.02, 0 < \alpha \leq 0.005, 0 < \beta \leq 0.005$ 및 $0 < b \leq 0.1$ 이다
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 혼합 단계는 기계적 혼합하는 단계를 포함하는, 양극활물질의
제조방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 열처리 단계는 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계를 포함하고,
상기 제1 열처리 단계의 열처리 온도는 제2 열처리 단계의 열처리
온도보다 높은, 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 양극;
음극; 및

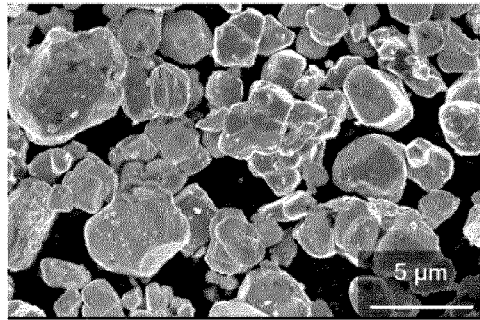
전해질;
을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]

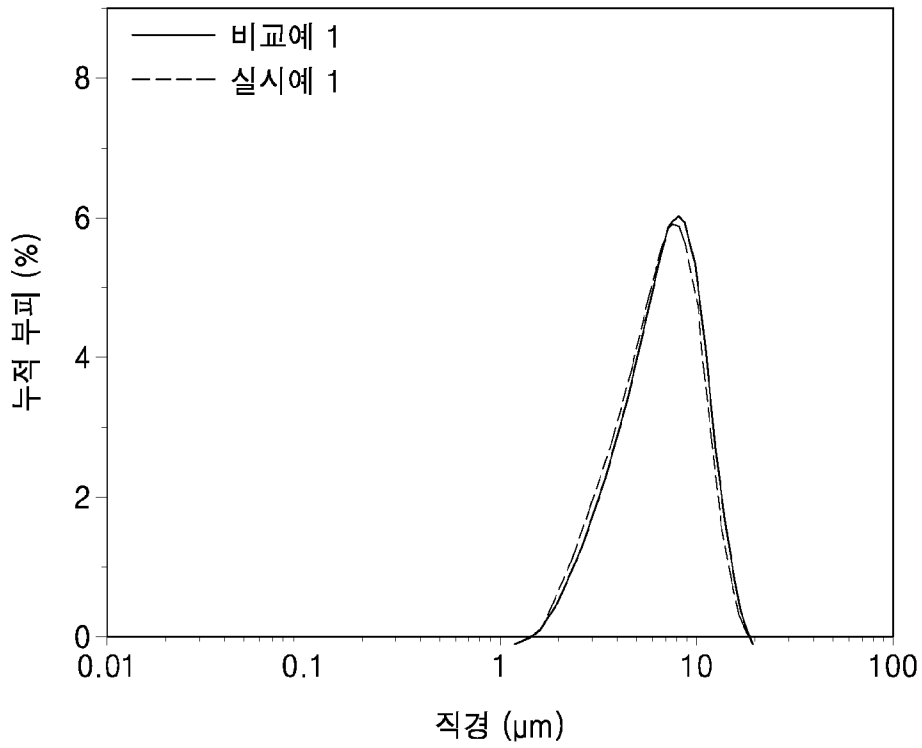
<비교예 1>



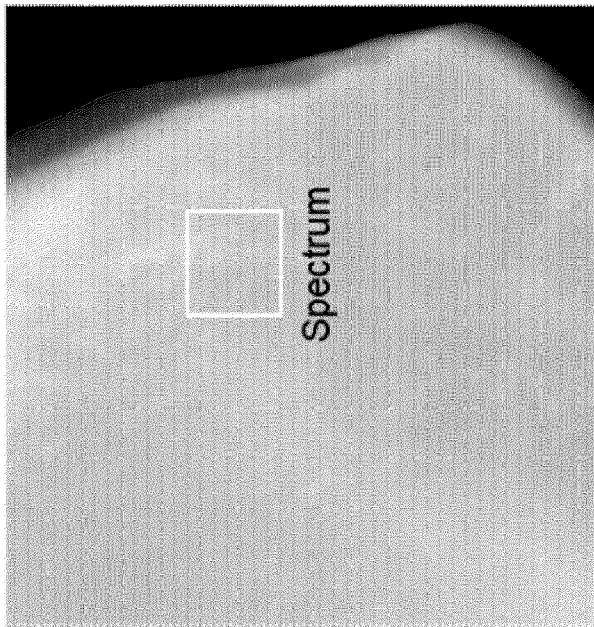
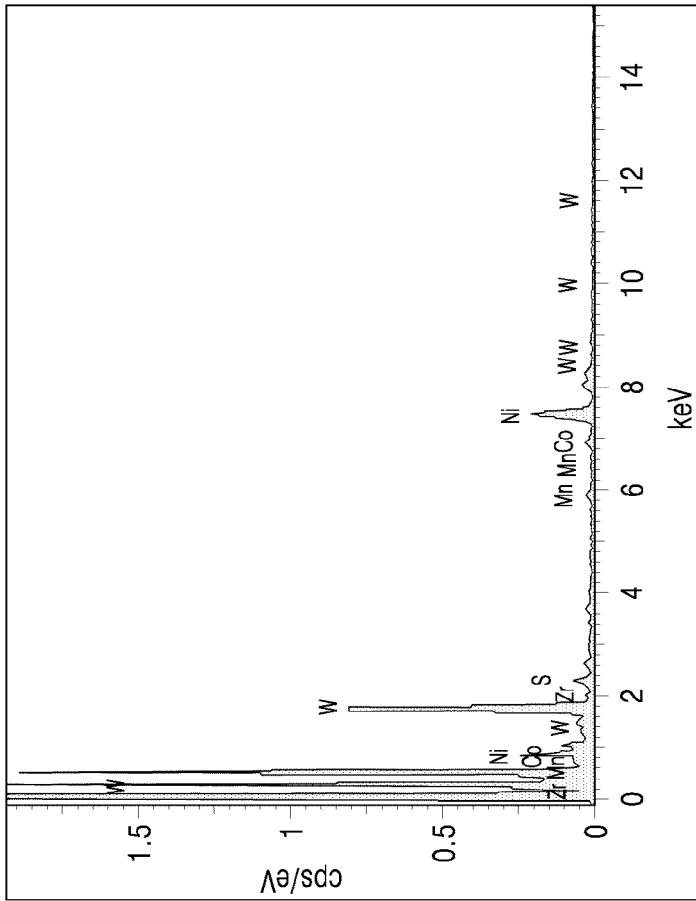
<실시예 1>



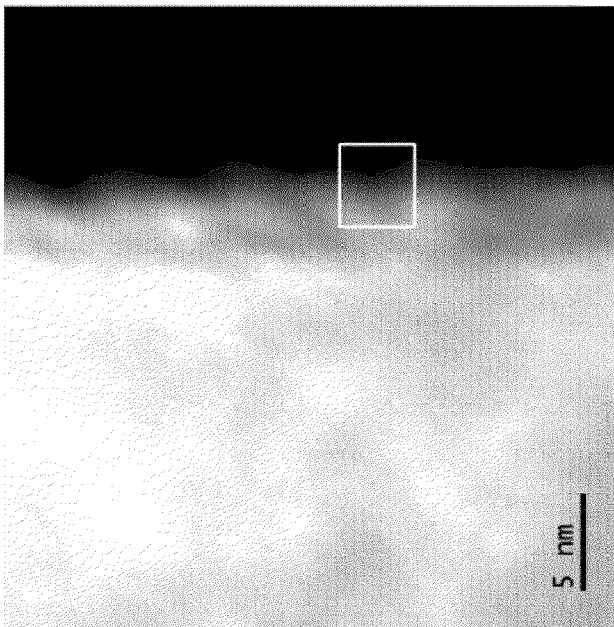
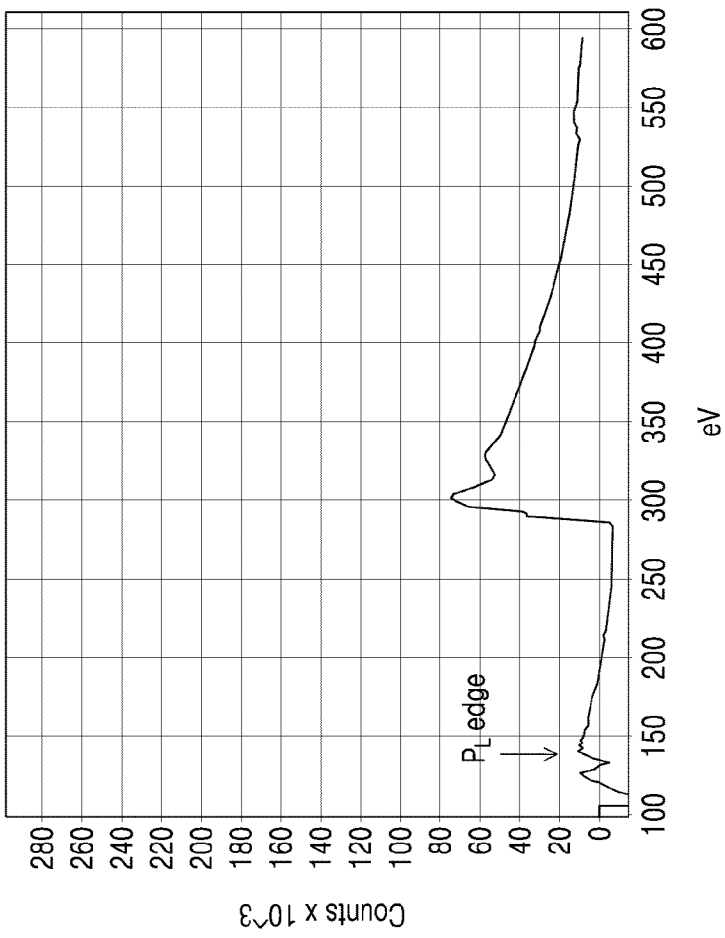
[도2]



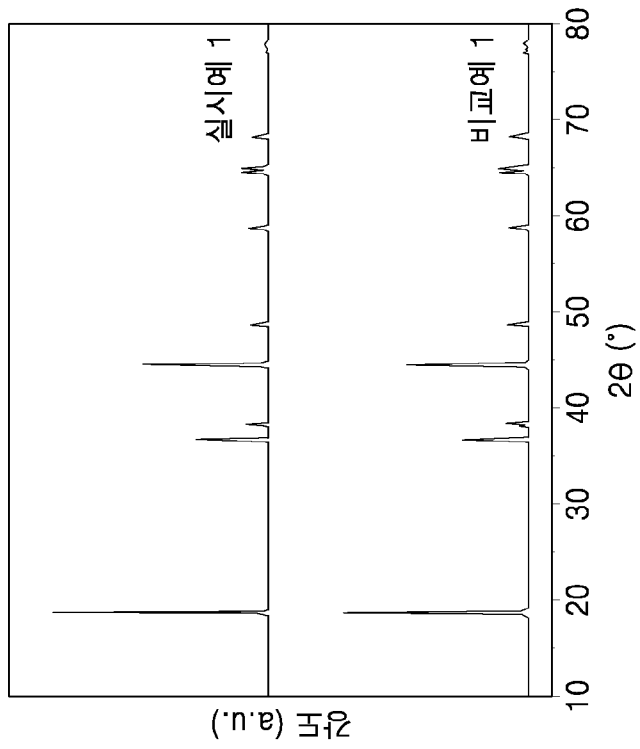
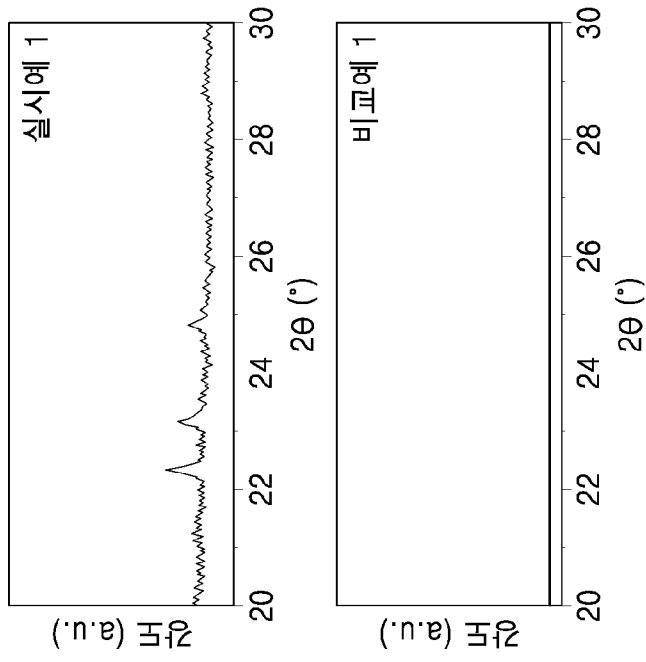
[도3]



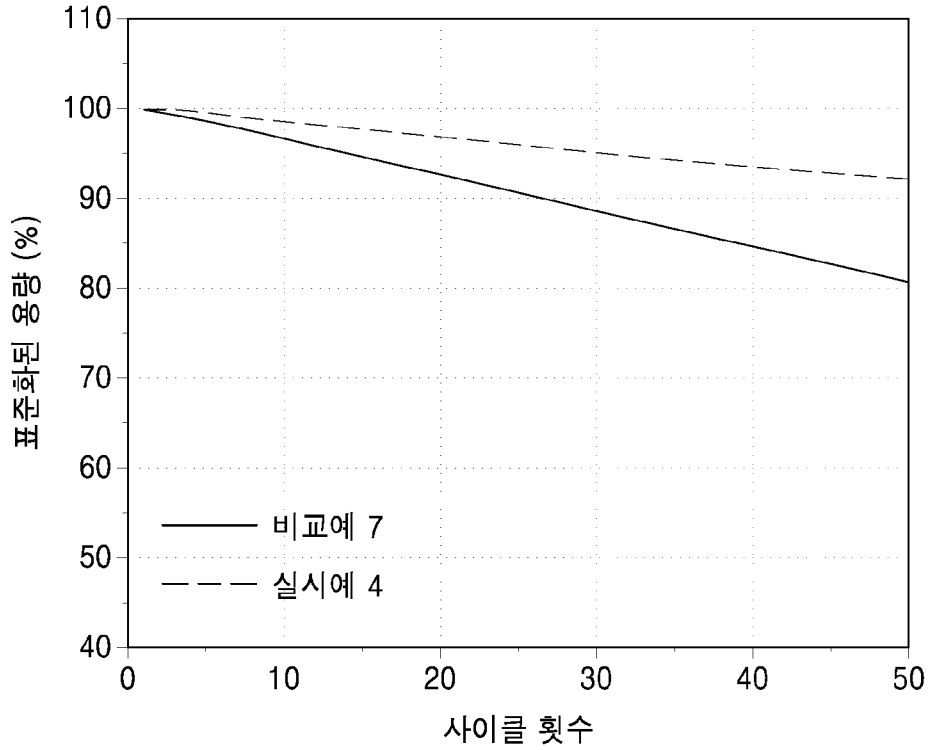
[도4]



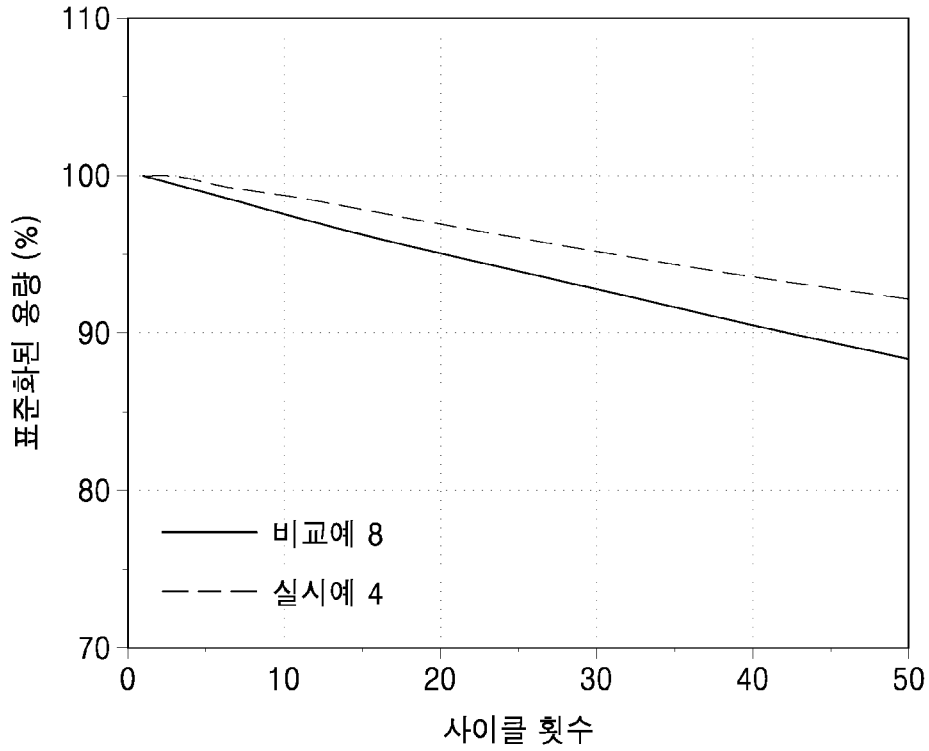
[도5]



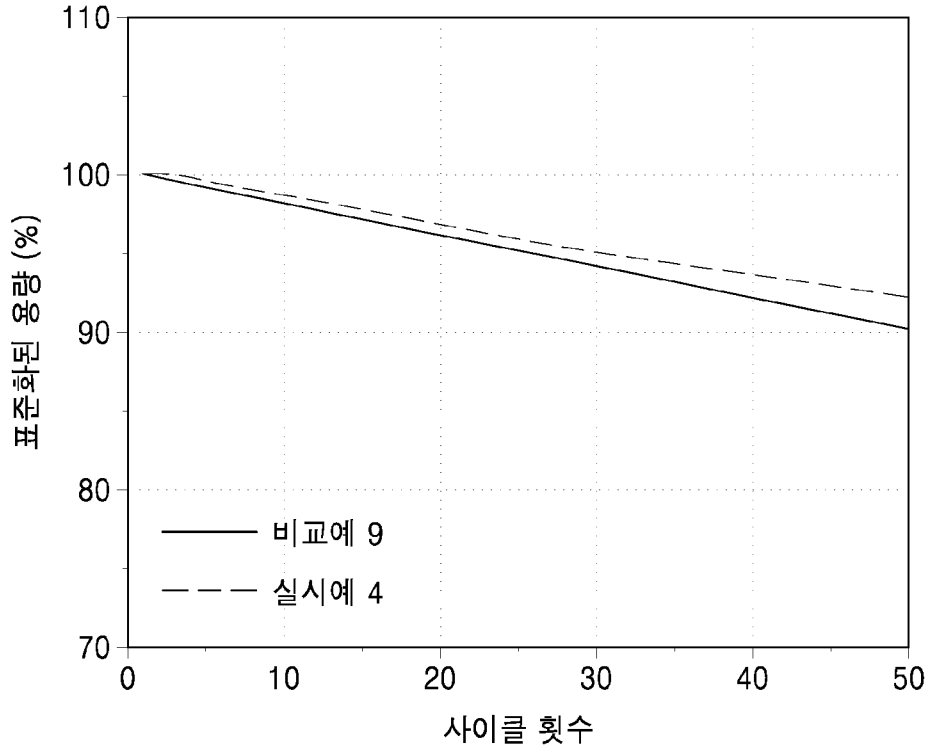
[도6]



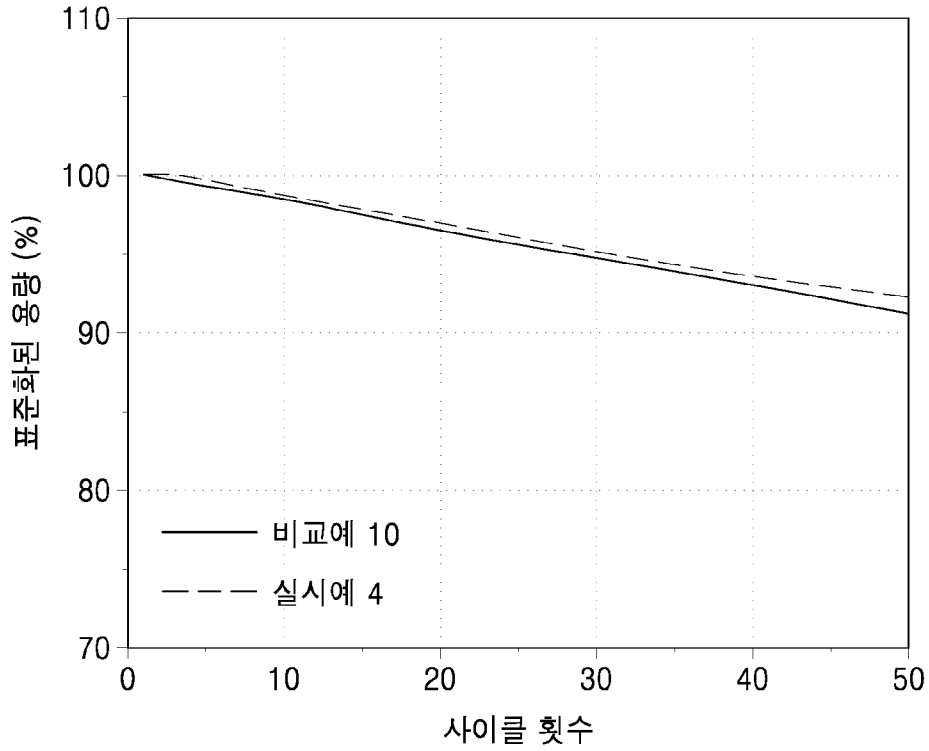
[도7]



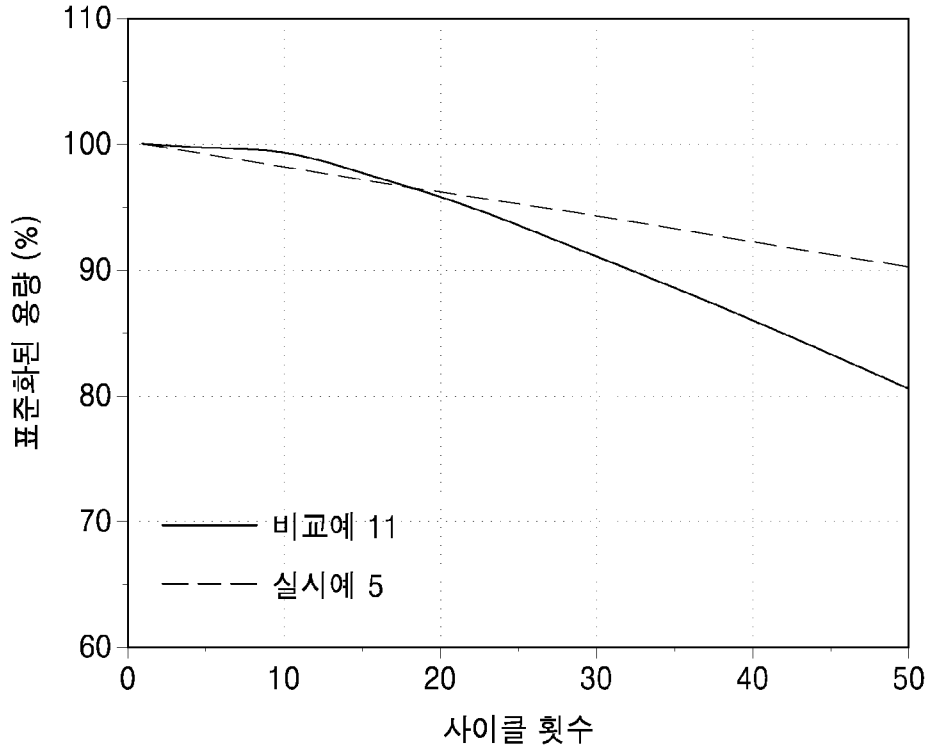
[도8]



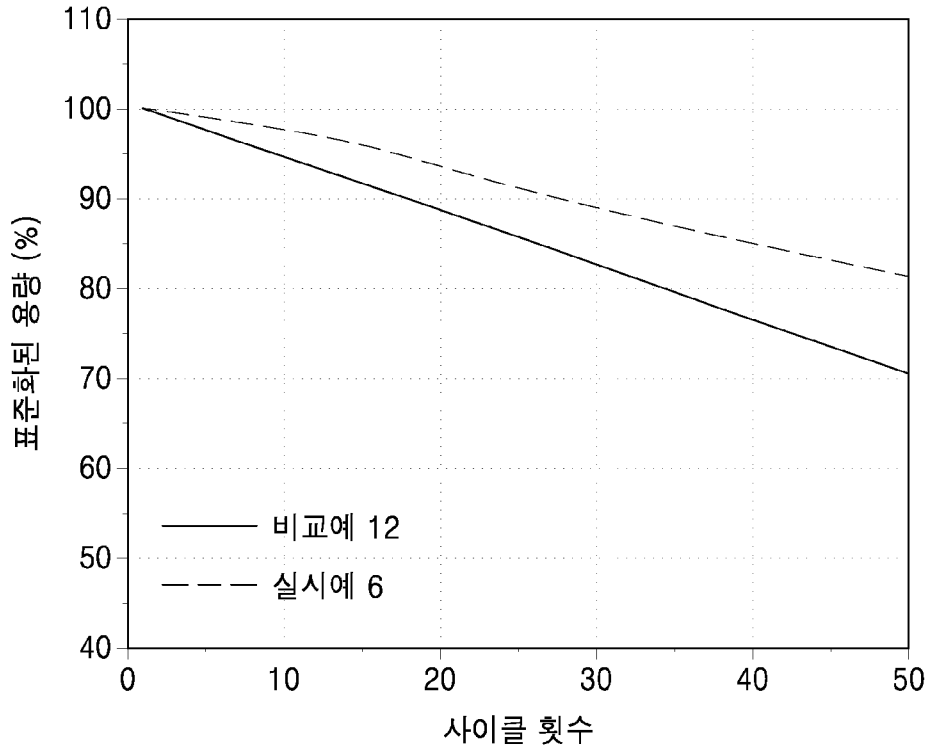
[도9]



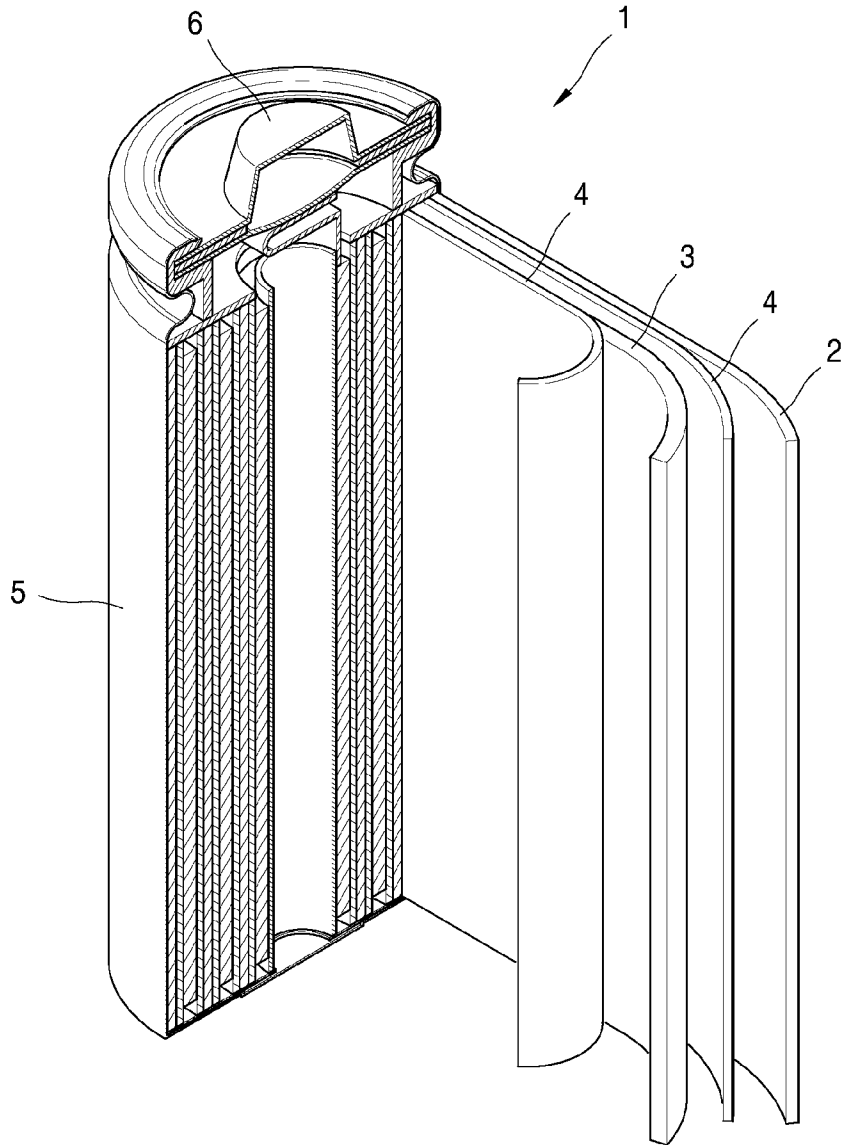
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C01B 25/30(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 4/36; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 4/1391; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/525; H01M 4/62; C01G 53/00; C01B 25/30

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: Zr, W, S, core, coating layer, phosphorus-containing compound, positive 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.
Y	KR 10-2015-0055803 A (LG CHEM, LTD.) 22 May 2015 See paragraphs [0013]-[0066]; and table 1.	1-17
Y	KR 10-2010-0060362 A (ENERCERAMIC INC.) 07 June 2010 See paragraphs [0026]-[0123].	1-17
Y	KR 10-2010-0042145 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 23 April 2010 See paragraphs [0029]-[0144].	1-17
Y	KR 10-2018-0133141 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 13 December 2018 See paragraphs [0039], [0047], [0048], [0050], [0051], [0055], [0085], [0086], [0088], [0089]; and claims 1-10.	1-17
Y	JP 2016-170942 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 23 September 2016 See paragraphs [0015]-[0053].	1-13,17



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

13 APRIL 2020 (13.04.2020)

Date of mailing of the international search report

14 APRIL 2020 (14.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0055803 A	22/05/2015	KR 10-1925041 B1	04/12/2018
KR 10-2010-0060362 A	07/06/2010	None	
KR 10-2010-0042145 A	23/04/2010	KR 10-1049543 B1	14/07/2011
KR 10-2018-0133141 A	13/12/2018	KR 10-1975661 B1	07/05/2019
JP 2016-170942 A	23/09/2016	CN 105977449 A CN 105977449 B JP 6252524 B2 US 2016-0268586 A1 US 9972826 B2	28/09/2016 28/09/2018 27/12/2017 15/09/2016 15/05/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C01B 25/30(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 4/1391; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/525; H01M 4/62; C01G 53/00; C01B 25/30 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: Zr, W, S, 코어(core), 코팅층(coating layer), 인-함유 화합물(phosphorus-containing compound), 양극활물질(positive active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0055803 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.22 단락 [0013]-[0066]; 및 표 1 참조.	1-17
Y	KR 10-2010-0060362 A (주식회사 에너세라믹) 2010.06.07 단락 [0026]-[0123] 참조.	1-17
Y	KR 10-2010-0042145 A (한양대학교 산학협력단) 2010.04.23 단락 [0029]-[0144] 참조.	1-17
Y	KR 10-2018-0133141 A (울산과학기술원) 2018.12.13 단락 [0039], [0047], [0048], [0050], [0051], [0055], [0085], [0086], [0088], [0089]; 및 청구항 1-10 참조.	1-17
Y	JP 2016-170942 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2016.09.23 단락 [0015]-[0053] 참조.	1-13, 17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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 2020년 04월 13일 (13.04.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 04월 14일 (14.04.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0055803 A	2015/05/22	KR 10-1925041 B1	2018/12/04
KR 10-2010-0060362 A	2010/06/07	없음	
KR 10-2010-0042145 A	2010/04/23	KR 10-1049543 B1	2011/07/14
KR 10-2018-0133141 A	2018/12/13	KR 10-1975661 B1	2019/05/07
JP 2016-170942 A	2016/09/23	CN 105977449 A	2016/09/28
		CN 105977449 B	2018/09/28
		JP 6252524 B2	2017/12/27
		US 2016-0268586 A1	2016/09/15
		US 9972826 B2	2018/05/15