

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 3월 5일 (05.03.2015)



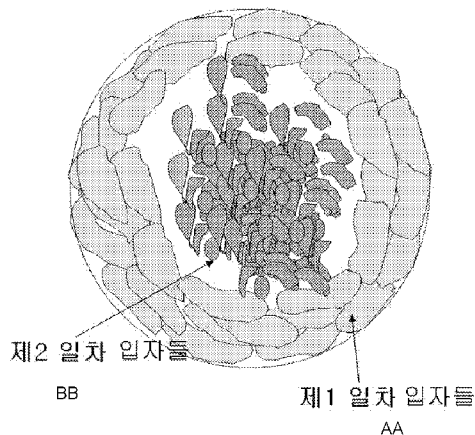
(10) 국제공개번호
WO 2015/030401 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007577
- (22) 국제출원일: 2014년 8월 14일 (14.08.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0102173 2013년 8월 28일 (28.08.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김지혜 (KIM, Ji Hye); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 오상승 (OH, Sang Seung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박병천 (PARK, Byung Chun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박성빈 (PARK, Sung Bin); 305-738 대전시 유성구 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL CONTAINING LITHIUM TRANSITION METAL PHOSPHATE PARTICLES, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하는 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... First primary particles
BB ... Second primary particles

(57) Abstract: The present invention relates to: an anode active material containing lithium transition metal phosphate particles, wherein the lithium transition metal phosphate particles comprises first secondary particles formed by the aggregation of two or more first primary particles, and second secondary particles formed by the aggregation of two or more second primary particles inside the first secondary particles; and a preparation method therefor. An anode active material according to one embodiment of the present invention comprises first and second primary particles having different average diameters from each other, thereby minimizing the separation of an anode active material from an anode current collector and further improving the performance characteristics of a secondary battery such as high output characteristics and an increase in available capacity. In addition, since secondary particles collapse and break by rolling due to the porous inside of the first secondary particles during application to an anode, a spring back phenomenon is reduced, thereby further improving adhesion and processability.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/030401 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 인산화물 입자는 둘 이상의 제 1 일차 입자가 응집되어 형성된 제 1 이차 입자, 및 상기 제 1 이차 입자 내부에 둘 이상의 제 2 일차 입자가 응집되어 형성된 제 2 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 평균 입경이 서로 다른 제 1 일차 입자 및 제 2 일차 입자를 포함함으로써 양극 집전체로부터 양극 활물질의 탈리를 최소화할 수 있으며, 고출력 특성 및 가용용량의 증가 등 이차전지의 성능 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 제 1 이차 입자의 내부가 다공성(porous)을 가짐으로써 양극에 적용시 이차 입자가 압연에 의해 붕괴되어 부스러지기 때문에 스프링백(spring back) 현상이 감소하므로, 이로 인해 접착력 및 공정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하는 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하는 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물, 규소 화합물, 주석 화합물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.
- [4] LiCoO₂은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이고 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 다량 사용함에는 한계가 있다. LiNiO₂은 그것의 제조방법에 따른 특성상, 합리적인 비용으로 실제 양산공정에 적용하기에 어려움이 있고, LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [5] 이에, 최근 리튬 전이금속 인산화물을 양극 활물질로서 이용하는 방법이 연구되고 있다. 리튬 전이금속 인산화물은 크게 나시콘(Nasicon) 구조인 Li_xM₂(PO₄)₃와 올리빈(Olivine) 구조의 LiMPO₄로 구분되고, 기존의 LiCoO₂에 비해서 고온 안정성이 우수한 물질로서 연구되고 있다. 현재 나시콘 구조의 화합물 중에서는 Li₃V₂(PO₄)₃가 알려져 있고, 올리빈 구조의 화합물 중에서는 LiFePO₄와 Li(Mn, Fe)PO₄가 가장 널리 연구되고 있다.
- [6] 상기 올리빈 구조 중 특히 LiFePO₄는 리튬 대비 ~3.5 V 전압과 3.6 g/cm³의 높은 용적 밀도를 갖고 이론용량 170 mAh/g의 물질로서, 코발트(Co)에 비해서 고온 안정성이 우수하고, 저가의 Fe를 원료로 하기 때문에 향후 리튬 이차전지용 양극 활물질로의 적용 가능성이 높다.
- [7] 그러나, 이러한 LiFePO₄는 하기와 같은 문제를 가지고 있어서 실용화에 한계가 있다.
- [8] 첫째, LiFePO₄는 전기 전도성이 낮기 때문에, LiFePO₄를 양극 활물질로서 사용하는 경우 전지의 내부 저항이 증가되는 문제가 있다. 이로 인해 전지 회로

- 폐쇄시에 분극 전위가 증가됨으로써 전지 용량을 감소시킨다.
- [9] 둘째, LiFePO_4 는 밀도가 통상의 양극 활물질보다 낮으므로, 전지의 에너지 밀도를 충분히 증가시킬 수 없다는 한계가 있다.
- [10] 셋째로, 리튬이 탈리된 상태의 올리빈 결정 구조는 매우 불안정하므로, 결정 표면의 리튬이 이탈한 부분의 이동 경로가 폐색되어 리튬의 흡장/탈리 속도가 지연되는 문제가 있다.
- [11] 이에, 올리빈의 결정 직경을 나노 수준으로 줄임으로써 리튬 이온의 이동 거리를 단축시켜 방전 용량을 증가시키는 기술이 제안되었다.
- [12] 그러나, 이와 같이 미세한 입경을 갖는 올리빈 입자를 사용하여 전극을 제조하는 경우, 스프링백(spring back) 현상으로 인해 양극 집전체로부터의 탈리가 쉽게 일어나고, 이러한 탈리를 줄이기 위해 다량의 바인더를 사용해야 한다.
- [13] 그러나, 다량의 바인더를 사용할 경우, 저항이 증가하며 전압이 감소하는 문제가 발생할 수 있으며, 양극 활물질 조성물의 믹싱 시간이 길어져 공정 효율이 저하되는 문제가 발생한다.

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] KR 0809570 B1

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 따라서, 본 발명은 위와 같은 문제들을 해결하기 위해 안출된 것이다.
- [18] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 양극 집전체와의 접착력 및 고출력 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 리튬 전이금속 인산화물을 포함하는 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명이 이루고자 하는 제2 기술적 과제는 양극 제조시 전극 공정성을 향상시킬 수 있는 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명이 이루고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 상기 양극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명이 이루고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[22]

과제 해결 수단

- [23] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 인산화물 입자는 둘 이상의 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자, 및 상기 제1 이차 입자 내부에 둘 이상의 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다:

- [24] 화학식 1
- [25] $\text{Li}_{1+a}\text{M1}_{1-x}\text{M2}_x(\text{PO}_{4+b})\text{X}_b$
- [26] 상기 식에서,
- [27] M1은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn 및 Mg중 선택된 1종 이상의 원소를 나타내고;
- [28] M2는 2족 내지 15족으로부터 선택되는 원소 중 M1을 제외한 1종 이상의 원소를 나타내며,
- [29] X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이고,
- [30] $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [31] 또한, 본 발명은 (i) 제1 리튬 전이금속 인산화물, 제1 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제1 분무액을 분무 챔버 내에서 1차 분무 건조 및 1차 소성하여 리튬 전이금속 인산화물의 제2 이차 입자를 제조하는 단계; 및 (ii) 상기 제2 이차 입자, 제2 리튬 전이금속 인산화물, 제2 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제2 분무액을 분무 챔버 내에서 2차 분무 건조 및 2차 소성하여 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 리튬 전이금속 인산화물의 제1 이차 입자를 제조하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [32] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [33] 아울러, 본 발명은 양극 집전체 상에 상기 양극 활물질, 바인더를 혼합한 양극 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 양극 활물질 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 양극 활물질 코팅층을 압연하는 단계를 포함하는 양극의 제조방법을 제공한다.
- [34] 나아가, 본 발명은 상기 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [35] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 평균 입경이 서로 다른 제1 일차 입자 및 제2 일차 입자를 포함함으로써 양극 집전체로부터 양극 활물질의 탈리를 최소화할 수 있으며, 고출력 특성 및 가용용량의 증가 등 이차전지의 성능 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [36] 뿐만 아니라, 제1 이차 입자의 내부가 다공성(porous)을 가짐으로써 양극에 적용시 이차 입자가 압연에 의해 붕괴되어 부서러지기 때문에 스프링백(spring back) 현상이 감소하므로, 이로 인해 접착력 및 공정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 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.
- [38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 개략적인 단면도이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**

- [39] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [40] 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.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 인산화물 입자는 둘 이상의 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자, 및 상기 제1 이차 입자 내부에 둘 이상의 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [42] 화학식 1
- [43] $Li_{1+a}M1_{1-x}M2_x(PO_{4+b}) X_b$
- [44] 상기 식에서,
- [45] M1은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn 및 Mg 중 선택된 1종 이상의 원소를 나타내고;
- [46] M2는 2족 내지 15족으로부터 선택되는 원소 중 M1을 제외한 1종 이상의 원소를 나타내며,
- [47] X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이고,
- [48] $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [49] 본 발명은 양극 집전체와의 접착력 및 고출력 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 리튬 전이금속 인산화물을 포함하는 양극 활물질을 제공하기 위해 안출된 것이다.
- [50] 일반적으로, 고출력의 리튬 전이금속 인산화물을 포함하는 양극활물질을 위해서는 평균 입경이 작은 리튬 전이금속 인산화물을 필요로 한다. 그러나, 평균 입경이 작은 리튬 전이금속 인산화물만으로 양극 활물질을 구성할 경우, 양극 집전체와의 접착력이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [51] 한편, 평균 입경이 큰 리튬 전이금속 인산화물은 접착력은 향상될 수 있으나, 전기 전도성이 낮기 때문에, 이를 양극 활물질로서 사용하는 경우 고출력에 대해 전지의 내부 저항이 증가되는 문제가 있을 수 있다.
- [52] 이에, 본 발명은 상기 문제를 동시에 해결하기 위한 것이다.
- [53] 즉, 도 1에 개략적인 단면도로 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전이금속 인산화물 입자는 둘 이상의 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자, 및 상기 제1 이차 입자 내부에 둘 이상의 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자를 포함한다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지의 고출력 특성 및 용량 특성 향상을 위해 상기 제1 일차 입자 및 제2 이차 입자는 평균 입경(D₅₀)이 서로 다를 수 있다.
- [55] 상기 제1 일차 입의 평균 입경은 제2 일차 입자의 평균 입경보다 큰 것이 바람직하다.

- [56] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 입자에 있어서, 양극 집전체와 접촉될 수 있는 제1 이차 입자를 구성하는 제1 일차 입자는 우수한 전극과의 접착력을 구현하기 위해 평균 입경이 200 nm 내지 500 nm인 것이 바람직하고, 상기 제1 이차 입자 내부에 형성되는 제2 이차 입자를 구성하는 제2 일차 입자는 고출력 특성 및 가용 용량을 증가시킬 수 있도록, 상기 제1 일차 입자보다 상대적으로 평균 입경이 작은, 예를 들어, 평균 입경이 50 nm 미만, 바람직하게는 10 nm 내지 45 nm인 것이 바람직하다.
- [57] 상기 제1 일차 입자의 평균 입경이 200 nm 미만으로 지나치게 작으면 접착력이 저하되어 공정 효율성을 발휘할 수 없고, 500 nm 초과인 경우에는 리튬 전이금속 인산화물 입자의 성형성이 저하되고, 조립화를 제어하기가 곤란한 문제가 발생할 수 있다.
- [58] 한편, 제2 일차 입자의 평균 입경이 50 nm를 초과하는 경우에는 본 발명에서 목적하는 고출력 특성을 향상시키는데 어려움이 있을 수 있다.
- [59] 또한, 상기 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자의 평균 입경은 15 μm 내지 30 μm 이고, 상기 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자의 평균 입경은 5 μm 내지 10 μm 인 것이 바람직하다.
- [60] 상기 제1 이차 입자의 평균 입경이 30 μm 를 초과하는 경우 균일한 전극의 공정을 위한 믹싱(mixing) 시간이 과도하게 소요되기 때문에 전극의 제조상 균일성을 만족시키는데 어려움이 있을 수 있다. 반대로 평균 입경이 15 μm 미만으로 지나치게 작으면 공정 효율성이 발휘될 수 없다.
- [61] 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.
- [62] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 도 1에 도시한 바와 같이, 상기 제1 이차 입자 내부는 다공성인 것이 바람직하다. 즉, 상기 제2 일차 입자들은 상기 제1 이차 입자 내부에, 바람직하게는 입자의 코어에 상기 제2 일차 입자들이 응집된 형태로 형성될 수 있으며, 상기 제1 일차 입자와 제2 일차 입자 사이에 다공성부(중공부)를 포함할 수 있다.
- [63] 상기 양극 활물질에 있어서, 상기 제1 이차 입자 내부에 다공성을 형성하지 않고 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자가 조밀하게 형성되어 구성될 경우, 양극에 적용시 상기 이차 입자가 스프링백(spring back) 현상이 발생할 수 있다.
- [64] 여기서, 스프링백(spring back) 현상이란, 물체에 압력을 가하여 변형시킨 후, 압력을 제거하면 원상으로 회복되려는 탄력 현상을 의미한다.
- [65] 즉, 양극 집전체 상에 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하는 양극 활물질 조성물을 코팅 및 압연하여 양극을 제조하는 경우, 압연 후 상기 리튬 전이금속

인산화물의 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자가 조밀한 경우, 원래 형태의 구형의 이차 입자 현상으로 회복되려는 스프링백 현상이 일어날 수 있고, 이로 인해 입자와 입자 사이의 공극(틈)이 발생할 수 있다. 이러한 공극 발생으로 인해 양극 집전체와의 접촉력이 감소되어 탈리가 생길 수 있을 뿐만 아니라, 상기 공극이 저항으로 작용하여 전극 전도도가 악화될 수 있다.

[66] 이러한 문제를 해결하기 위해서는, 다량의 바인더를 사용하여야 하는데, 다량의 바인더를 사용할 경우, 저항이 증가하고 전압이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 제1 이차 입자 내부에 다공성, 특히 제1 일차 입자와 제2 일차 입자 사이에 다공성부를 형성함으로써, 양극에 적용시 압연 과정에서 상기 양극 활물질의 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자가 붕괴되어 입자가 부서져지기 때문에, 이차 입자의 형상이 없어지고 일차 입자화 될 수 있다. 이에, 상기 스프링백(spring back) 현상이 감소되므로, 이로 인해 접촉력 및 공정 효율성을 향상시킬 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질의 내부 공극률은 30 % 내지 40 %인 것이 바람직하다.

[69] 상기 양극 활물질의 내부 공극률이 30% 미만인 경우, 전극의 압연 과정에서 다공성 형성으로 인해 이차 입자가 붕괴되어 일차 입자화 될 수 있는 공간이 부족할 수 있어 본 발명이 목적하는 효과를 달성하는데 어려움이 있을 수 있고, 40%를 초과하는 경우, 상대적으로 늘어난 전극의 부피로 인해 전지의 부피가 커지게 되고, 이로 인해 부피당 용량이 작아지게 되는 문제가 발생할 수 있다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질의 내부 공극률은 아래와 같이 정의 할 수 있다:

[71] 내부 공극률 = 단위 질량당 공극 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 공극 부피)

[72] 상기 내부 공극률의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정할 수 있다.

[73] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전이금속 인산화물은 올리빈형 구조로서, 상기 화학식 1로 표시되는 산화물일 수 있다.

[74] 또한, 상기 리튬 전이금속 인산화물은 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 철인산화물, 더욱 바람직하게는 LiFePO_4 일 수 있다:

[75] 화학식 2

[76] $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$

[77] 상기 식에서,

[78] M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상이고,

[79] X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며,

[80] $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.

- [81] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 상기 제1 일차 입자 및 제2 일차 입자 상에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있으며, 이로 인해 전기 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [82] 상기 탄소 코팅층은 당류를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 당류는 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 이용하여 얻을 수 있다.
- [83] 상기 탄소 코팅층의 두께는 5 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 두께가 5 nm 미만인 경우 상기 탄소 코팅층으로 인한 전기 전도도의 상승 효과가 미미할 수 있다. 한편, 상기 탄소 코팅층의 두께가 100 nm를 초과하는 경우, 리튬 이온의 이동성이 장애가 되어 저항이 증가할 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 탄소 코팅층에 포함되는 탄소의 함량은 양극 활물질 총 중량에 대해 2 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 4 중량% 내지 40 중량%일 수 있다.
- [85] 상기 탄소의 함량이 70 중량%를 초과하면, 과량의 탄소 함량으로 인해 두꺼운 코팅층이 형성됨으로써 추가적인 비가역 반응이 발생하여 방전 용량이 크게 감소되는 문제가 있을 수 있다. 한편, 탄소의 함량이 2 중량% 미만인 경우 탄소 코팅층이 너무 얇아져, 전기 전도성 효과가 미미할 수 있다. 탄소 코팅층이 더 포함되는 경우, 상기 탄소 코팅층은 상기 양극 활물질을 둘러싸듯 피복될 수 있다.
- [86] 한편, 본 발명에서 양극의 제조시 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자가 붕괴되어 일차 입자화로 복귀된 경우에도 우수한 전기 전도도, 결정 구조의 안정성 및 높은 부피 밀도(bulk density)를 발휘하기 위해서는, 결정화된 상태의 제1 및 제2 일차 입자를 사용하여 제1 및 제2 이차 입자를 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 일차 입자들은 각각 독립적으로 올리빈형 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [87] 또한, 상기 제1 및 제2 이차 입자가 붕괴되면서 제1 및 제2 일차 입자로의 복귀를 용이하게 하는 측면에서, 상기 일차 입자들은 공유 결합이나 이온 결합 등의 화학적 결합이 아닌 반데르 발스 인력 등의 물리적 결합에 의해 응집되어 이차 입자를 형성하는 것이 바람직하다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 따르는 상기 양극 활물질의 제조방법은 (i) 제1 리튬 전이금속 인산화물, 제1 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제1 분무액을 분무 챔버 내에서 1차 분무 건조 및 1차 소성하여 리튬 전이금속 인산화물의 제2 이차 입자를 제조하는 단계; 및 (ii) 상기 제2 이차 입자, 제2 리튬 전이금속 인산화물, 제2 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제2 분무액을 분무 챔버 내에서 2차 분무 건조 및 2차 소성하여 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 리튬 전이금속 인산화물의 제1 이차 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [89] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질에 있어서, 리튬 전이금속

인산화물 입자의 이차 입자는 일차 입자를 제조한 후에 별도의 조립화 공정에 의하여 형성될 수 있다. 또한, 하나의 공정을 통하여 일차 입자를 생성함과 동시에 상기 일차 입자를 응집시키는 방법에 의하여 제조될 수도 있다.

- [90] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법을 분무건조법을 예로 들어서 설명한다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법을 구체적으로 살펴보면, 상기 단계 (i)은 리튬 전이금속 인산화물의 제2 이차 입자를 제조하는 단계로서, 제1 리튬 전이금속 인산화물, 제1 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제1 분무액을 분무 챔버 내에서 1차 분무 건조 및 1차 소성하여 리튬 전이금속 인산화물의 제2 이차 입자를 제조하는 단계일 수 있다.
- [92] 구체적으로 살펴보면, 상기 리튬 전이금속 인산화물은 상기 화학식 1의 산화물, 바람직하게는 상기 화학식 2의 산화물, 더욱 바람직하게는 LiFePO_4 일 수 있다.
- [93] 상기 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 예를 들어 리튬 함유 전구체 및 전이금속 함유 전구체를 혼합하여 제조할 수 있다.
- [94] 상기 리튬 함유 전구체는 Li_2CO_3 , $\text{Li}(\text{OH})$, $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 LiNO_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [95] 한편, 상기 전이금속 함유 전구체는 전이금속을 함유하는 통상적으로 사용되는 전구체를 사용할 수 있으며, 특히 철(Fe) 함유 전구체 및 인(P) 함유 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [96] 상기 철(Fe) 함유 전구체는 2가의 철 화합물로서 FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 FeCl_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [97] 상기 인(P) 함유 전구체는 H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 P_2O_5 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [98] 또한, 상기 리튬 전이금속 인산화물 전구체 제조시 pH 조절을 위해 알칼리화제를 더 첨가할 수 있다. 상기 알칼리화제는 알칼리금속 수산화물, 알칼리토금속 수산화물 및 암모니아 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [99] 상기 분무건조 장비로는 통상적으로 사용되는 분무건조 장비를 이용할 수 있으며, 예를 들어, 초음파 분무건조 장치, 공기노즐 분무건조 장치, 초음파노즐 분무건조 장치, 필터 팽창 액적 발생장치 또는 정전분무건조 장치 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 리튬 전이금속 인산화물은 물 100 중량부에 대해 5 중량부 내지 40 중량부의 양으로 사용할 수 있다.
- [101] 상기 분무액은 챔버 내에서 고속으로 회전하는 디스크를 통하여 분무될 수 있으며, 분무와 건조는 동일 챔버 내에서 이루어질 수 있다.
- [102] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 (i)에 있어서, 상기 제1 분무액은

제1 리튬 전이금속 인산화물 및 물과 함께 제1 탄소 전구체를 포함함으로써, 제2 이차 입자 상에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.

- [103] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 탄소 전구체는 바람직하게는 당류가 바람직하며 바람직한 구체예로, 상기 당류는 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [104] 본 발명의 일 실시예에 따라, 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 제2 이차 입자의 총 고형분 함량(TSC: Total Solid Content)은 25 % 내지 40 %인 것이 바람직하다.
- [105] 본 발명에 있어서, "고형분 함량(TSC)"이란 상기 리튬 전이금속 인산화물 및 물을 포함하는 분무액 총 중량에 있어서, 수분을 증발시켜 남게 되는 고형물질, 즉 건조 후 얻은 이차 입자를 백분율로 환산한 값을 의미한다.
- [106] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고형분 함량이 25 % 미만인 경우 제2 이차 입자의 평균 입경이 작아지고, 생산성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있고, 40 %를 초과하는 경우 이차 입자의 평균 입경 조절 및 전극 제조에 있어서 제한이 있을 수 있다.
- [107] 상기 리튬 전이금속 인산화물 입자의 총 고형분 함량을 구현하기 위해서는 분무 건조 조건, 예를 들어, 운반기체의 유량과 유속, 소성온도, 반응기내 체류 시간 및 내부 압력 등의 제어를 통하여 가능할 수 있다.
- [108] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성의 정도를 제어하기 위해 상기 분무 건조온도 및 소성 온도가 중요할 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 1차 분무 건조는 20 °C 내지 350 °C의 온도에서 수행 가능하나 제2 이차 입자의 고밀도화를 위해서는 가능한 낮은 온도에서 진행하는 것이 유리하다.
- [110] 또한, 1차 소성은 150 °C 내지 300 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 소성은 바람직하게는 Ar 또는 N₂ 등의 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [111] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 단계 (ii)는 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 제1 이차 입자를 제조하는 단계로서, 상기 제2 이차 입자, 제2 리튬 전이금속 인산화물, 제2 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제2 분무액을 분무 챔버 내에서 2차 분무 건조 및 2차 소성하여 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 리튬 전이금속 인산화물의 제1 이차 입자를 제조하는 단계일 수 있다.
- [112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 이차 입자와 제2 리튬 전이금속 인산화물의 비율은 1 : 0.3 내지 5 중량비, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 2 중량비일 수 있다. 상기 제2 이차 입자의 사용량이 상기 범위 미만인 경우 전극 접착력이 감소되는 문제가 있을 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우 전극 저항이 커지며 출력이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [113] 또한, 제2 리튬 전이금속 인산화물은 물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 20

중량부의 양으로 사용할 수 있다.

- [114] 상기 제2 분무액은 챔버 내에서 고속으로 회전하는 디스크를 통하여 분무될 수 있으며, 분무와 건조는 동일 챔버 내에서 이루어질 수 있다.
- [115] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 분무액의 유속은 10 ml/분 내지 90 ml/분일 수 있다. 만일 상기 유속이 10 ml/분 미만인 경우에는 분무 건조기 투입시 막힘 현상 및 생산성 저하 등의 문제가 있을 수 있으며, 유속이 90 ml/분 초과인 경우에는 분무 건조기 내 수분 응축으로 인해 리튬 전이금속 인산화물 입자의 미건조 문제가 있을 수 있다.
- [116] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 (ii)에 있어서, 상기 제2 분무액은 제2 리튬 전이금속 인산화물 및 물과 함께 제2 탄소 전구체를 포함함으로써, 제1 이차 입자 상에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [117] 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 탄소 전구체는 제1 탄소 전구체에서 언급된 당류를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 리튬 전이금속 인산화물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 40 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 이때 제1 탄소 전구체와 제2 탄소전구체의 종류와 사용량은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [118] 본 발명의 일 실시예에 따라, 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 제1 이차 입자의 총 고형분 함량(TSC: Total Solid Content)은 10 % 내지 20 %인 것이 바람직하다.
- [119] 상기 제1 이차 입자의 총 고형분 함량 범위를 만족함으로써 상기 제1 이차 입자 내부는 다공성을 가질 수 있으며, 상기 제2 이차 입자들은 상기 제1 이차 입자 내부에, 바람직하게는 입자의 코어에 상기 제2 이차 입자들이 응집된 형태로 형성될 수 있다.
- [120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고형분 함량이 10 % 미만인 경우 이차 입자의 평균 입경이 작아지고, 생산성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있고, 20 %를 초과하는 경우 이차 입자의 평균 입경이 커지면서, 생산성에 있어서 제한이 있을 수 있다.
- [121] 상기 제2 리튬 전이금속 인산화물 및 제1 이차 입자의 총 고형분 함량을 구현하기 위해서는 분무 건조 조건, 예를 들어, 운반기체의 유량과 유속, 소성 온도, 반응기내 체류 시간 및 내부 압력 등의 제어를 통하여 가능할 수 있다.
- [122] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 2차 분무 건조는 20 °C 내지 350 °C의 온도에서 수행 가능하나 제1 이차 입자의 고밀도화를 위해서는 가능한 낮은 온도에서 진행하는 것이 유리하다.
- [123] 또한, 2차 소성은 700 °C 내지 800 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 2차 소성은 바람직하게는 Ar 또는 N₂ 등의 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [124] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 제1 및 제2 분무액은 분산성을 증대시키기 위해, 셀룰로오스계 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [125] 상기 셀룰로오스계 분산제는 당 분야에 통상적으로 사용되는 셀룰로오스계

분산제를 사용할 수 있으며, 예를 들어 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 에틸 셀룰로오스, 아미노 에틸 셀룰로오스 및 옥시 에틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [126] 상기 분산제는 리튬 전이금속 산화물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 10 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- [127] 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [128] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 양극 집전체 상에 상기 양극 활물질, 바인더를 혼합한 양극 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 양극 활물질 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 양극 활물질 코팅층을 압연하는 단계를 포함할 수 있다.
- [129] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 압연은 예를 들어, 롤 프레스(press)를 이용하여, 당분야에서 사용되는 통상의 방법으로 수행될 수 있다.
- [130] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질은 제1 이차 입자 상에 압연이 수행되므로, 이차 입자의 적정 입경에 따라 압연시 롤에 묻어나지 않아 전극 공정성이 향상될 수 있다.
- [131] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 양극에 적용시 압연 과정에서 롤 프레스에 의해, 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자가 부스러져지기 때문에 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자의 형상이 없어지고 각각 일차 입자화 될 수 있다.
- [132] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 압연 전과 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께가 서로 상이할 수 있다.
- [133] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께는 압연 전의 양극 활물질 코팅층의 두께보다 얇을 수 있다. 예를 들면, 상기 압연 전의 양극 활물질 코팅층의 두께는 80 μm 내지 200 μm 일 수 있고, 상기 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께는 20 μm 내지 80 μm 일 수 있다.
- [134] 또한, 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께는 압연 전의 양극 활물질 코팅층의 두께에 비해 바람직하게는 45 μm 내지 70 μm 범위로 얇을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [135] 한편, 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 조성물 총량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 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) 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [136] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질 조성물 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것을 아니다. 예를 들면, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙(super-p), 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 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.
- [137] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함한다.
- [138] 상기 음극에 있어서, 음극 활물질로서 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정성 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.
- [139] 음극에 사용되는 바인더는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 조성물을 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [140] 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.
- [141] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [142]
- [143] 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

- [144] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [145]
- [146] <양극 활물질의 제조>
- [147] 실시예 1
- [148] 단계 (i) 제2 이차 입자의 제조
- [149] 황산철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.5 몰, 인산(P_2O_5) 0.55 몰과 산화 방지제를 포함한 황산철 수용액, 및 리튬 수용액($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.5 몰의 혼합물에 pH가 5.5 내지 7이 되도록 암모니아수를 첨가한 혼합액을 연속 공정 초임계 반응기를 통하여 약 375 내지 450 °C의 온도와 250 내지 300 bar의 압력 조건으로 일정한 속도로 투입하여, 수초의 반응 시간을 통해 리튬 철인산화물인 LiFePO_4 용액을 제조하였다.
- [150] 상기 LiFePO_4 용액은 여과를 수행하여 리튬 철인산화물 입자를 얻었다. XRD 분석을 통한 순도 분석 및 SEM을 통한 1차 입자 분석을 하였다.
- [151] 세척된 리튬 철인산화물은 증류수를 통해 리슬러리(reslurry)를 실시한 후, 상기 용액에 제1 탄소 전구체로 수크로스를 리튬 철인산화물 100 중량부에 대해 4 중량부의 양으로 첨가하여 제1 분무액을 얻었다. 상기 수크로스가 첨가된 리튬 철인산화물 용액을 포함하는 제1 분무액을 분무 건조장비(아인시스템 제품)의 챔버 내로 공급하고, 챔버 내에서 분무하여 건조하였다. 이때, 상기 분무 건조의 조건은 건조온도 130 °C 내부압력 -20 mbar, 유속 45 ml/분으로 진행한 뒤, 이를 200 °C에서 공기 중에 1차 소성하여 리튬 철인산화물(LiFePO_4)의 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자를 얻었다.
- [152]
- [153] 단계 (ii) 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 제1 이차 입자의 제조
- [154] 상기 제2 이차 입자, 리튬 철인산화물, 분산제로 카르복시 메틸 셀룰로오스, 제2 탄소 전구체로 수크로스 및 순수물을 혼합 및 교반하여 제2 분무액을 얻었다.
- [155] 이때, 상기 제2 이차 입자 : 리튬 철인산화물의 중량비는 1:1 중량비로 사용하였고, 상기 리튬 철인산화물은 순수물 100 중량부에 대해 약 20 중량부를 사용하였다. 또한, 수크로스 및 카르복시 메틸 셀룰로오스는 리튬 철인산화물 100 중량부를 기준으로 각각 4 중량부씩 사용하였다.
- [156] 상기 제2 분무액을 분무 건조장비(아인시스템 제품)의 챔버 내로 공급하고, 챔버 내에서 분무하여 건조하였다. 이때, 상기 분무 건조의 조건은 건조온도 95 내지 115°C 내부압력 -20 mbar, 유속 40 ml/분으로 진행한 뒤, 이를 700°C에서

공기 중에 2차 소성하여 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하고, 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자를 얻었다.

[157]

[158] **비교예 1**

[159] 황산철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.5 몰, 인산(P_2O_5) 0.55 몰과 산화 방지제를 포함한 황산철 수용액, 및 리튬 수용액($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.5 몰의 혼합물에 pH가 5.5 내지 7이 되도록 암모니아수를 첨가한 혼합액을 연속 공정 초임계 반응기를 통하여 약 375 내지 450 °C의 온도와 250 내지 300 bar의 압력 조건으로 일정한 속도로 투입하여, 수초의 반응 시간을 통해 리튬 철인산화물인 LiFePO_4 용액을 제조하였다.

[160] 상기 LiFePO_4 용액은 여과를 수행하여 리튬 철인산화물 입자를 얻었다. XRD 분석을 통한 순도 분석 및 SEM을 통한 1차 입자 분석을 하였다.

[161] 세척된 리튬 철인산화물은 증류수를 통해 리슬러리(reslurry)를 실시한 후, 상기 용액에 수크로스를 리튬 철인산화물 100 중량부에 대해 4 중량부의 양으로 첨가하여 분무액을 얻었다. 상기 수크로스가 첨가된 리튬 철인산화물 용액을 포함하는 분무액을 분무 건조장비(아인시스템 제품)의 챔버 내로 공급하고, 챔버 내에서 분무하여 건조하였다. 이때, 상기 분무 건조의 조건은 건조온도 130°C 내부압력 -20 mbar, 유속 15 ml/분으로 진행한 뒤, 이를 700°C에서 공기 중에 소성하여 리튬 철인산화물(LiFePO_4)의 일차 입자가 응집되어 형성된 이차 입자를 갖는 리튬 철인산화물을 얻었다.

[162] 표 1

[Table 1]

예	1제1 일차 입자의 평균 입경(nm)	1제1 이차 입자의 평균 입경(μm)	1제2 일차 입자의 평균 입경(nm)	1제2 이차 입자의 평균 입경(μm)	2내부 공극률(%)
실시예 1	220	16	40	9	35
비교예 1	40	15	X	X	35

[163] 1. 평균 입경: 레이저 회절 입도법(Laser Diffraction Method :Microtrac MT 3000)

[164]

[165] 2. 내부공극률 = 단위 질량당 공극 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 공극 부피)
 [166] (BEL JAPAN 사의 BELSORP(BET 장비) 사용, 메조포어 측정법인 BJH법에 의해 계산된 값 사용)

[167]

[168] <리튬 이차전지의 제조>

[169] 실시예 2

[170] 양극 제조

[171] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질 90 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 5 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 5 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 양극 활물질 조성물을 두께가 20 μ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[172]

[173] 음극 제조

[174] 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 조성물을 제조하였다. 상기 음극 활물질 조성물을 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[175]

[176] 비수성 전해액 제조

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

[178]

[179] 리튬 이차전지 제조

[180] 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.

[181]

[182] 비교예 2

[183] 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[184]

[185] 실험예 1

[186] <충방전 특성>

[187] 실시예 2 및 비교예 2에서 얻은 리튬 이차전지의 충방전 특성을 측정하였다. 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지의 초기 6번째 사이클에서는 4.2 V까지 0.2 정전류/정전압(CC/CV(2%)) 조건에서 충전하였다. 이후, 2.0 C의 정전류 조건에서 2.5 V vs, Li/Li⁺가 될때까지 방전 후 종료하였다. 이 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[188]

[189] **실험예 2 : 접착력 측정**

[190] 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 양극에 대한 접착력 측정을 수행하였다. 접착력 측정은 일반적으로 알려진 180° peel test로 진행하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[191]

[192] 표 2

[Table 2]

예	용량 보유율(2C/0.1C) (%)	접착력(gf)
실시예 2	92	22
비교예 2	90	9

[193] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 2의 경우 용량 보유율이 92%인 반면, 비교예 2의 경우 90%로 실시예 2가 비교예 2보다 용량 보유율이 약 2% 정도 향상되었음을 알 수 있다.

[194] 한편, 실시예 2에서 얻은 양극의 경우 양극 집전체와의 접착력이 22gf였고, 비교예 2에서 얻은 양극은 9gf로, 실시예 2가 비교예 2에 비해 10배 이상 향상되었음을 알 수 있다.

[195]

산업상 이용가능성

[196] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 평균 입경이 서로 다른 제1 일차 입자 및 제2 일차 입자를 포함함으로써 양극 집전체로부터 양극 활물질의 탈리를 최소화할 수 있으며, 고출력 특성 및 가용용량의 증가 등 이차전지의 성능 특성을 더욱 향상시킬 수 있으므로, 이차전지 분야에 유용하게 이용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 인산화물 입자를 포함하고,
 상기 리튬 전이금속 인산화물 입자는 둘 이상의 제1 일차 입자가 응집되어 형성된 제1 이차 입자, 및
 상기 제1 이차 입자 내부에 둘 이상의 제2 일차 입자가 응집되어 형성된 제2 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:
화학식 1

$$\text{Li}_{1+a}\text{M1}_{1-x}\text{M2}_x(\text{PO}_{4-b}) \text{X}_b$$
 상기 식에서,
 M1은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn 및 Mg 중 선택된 1종 이상의 원소를 나타내고;
 M2는 2족 내지 15족으로부터 선택되는 원소 중 M1을 제외한 1종 이상의 원소를 나타내며,
 X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이고,
 $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 제1 일차 입자의 평균 입경은 제2 일차 입자의 평균 입경보다 큰 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
 상기 제1 일차 입자의 평균 입경은 200 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
 상기 제2 일차 입자의 평균 입경은 50 nm 미만인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 제1 이차 입자의 평균 입경은 15 μm 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 제2 이차 입자의 평균 입경은 5 μm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서
 상기 제1 이차 입자 내부는 다공성인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
 상기 양극 활물질의 내부 공극률은 30 % 내지 40 %인 것을

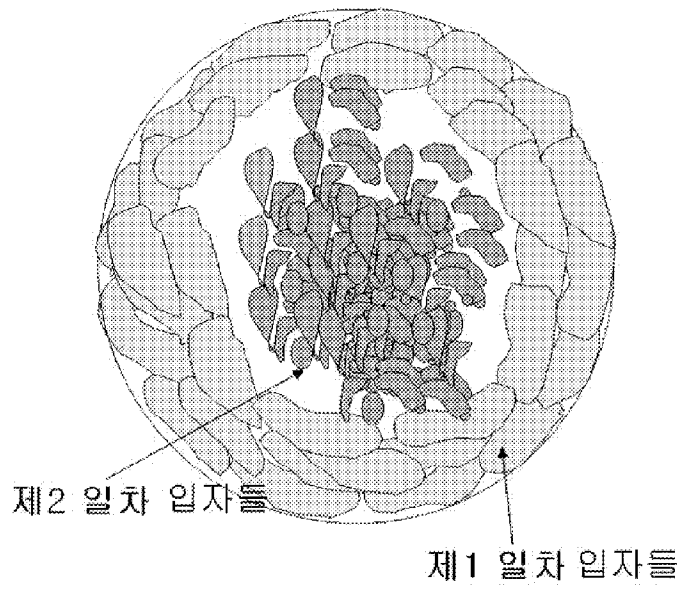
- 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 인산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 철인산화물인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
화학식 2
$$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$$

상기 식에서,
M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y
중에서 선택된 1종 이상이고,
X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며,
 $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 인산화물은 LiFePO_4 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서.
상기 제1 이차 입자 및 제2 이차 입자 상에 탄소 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서.
상기 탄소 코팅층의 두께는 5 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서.
상기 탄소 코팅층 중 탄소의 함량은 양극 활물질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 14] i) 제1 리튬 전이금속 인산화물, 제1 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제1 분무액을 분무 챔버 내에서 1차 분무 건조 및 1차 소성하여 리튬 전이금속 인산화물의 제2 이차 입자를 제조하는 단계; 및
ii) 상기 제2 이차 입자, 제2 리튬 전이금속 인산화물, 제2 탄소 전구체 및 물을 포함하는 제2 분무액을 분무 챔버 내에서 2차 분무 건조 및 2차 소성하여 내부에 상기 제2 이차 입자를 포함하는 리튬 전이금속 인산화물의 제1 이차 입자를 제조하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 제2 이차 입자의 총 고형분 함량(TSC: Total Solid Content)는 25% 내지 40%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제 14 항에 있어서,
상기 제1 이차 입자의 총 고형분 함량(TSC: Total Solid Content)는 10% 내지 20%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

- [청구항 17] 제 14 항에 있어서,
상기 제2 이차 입자와 제2 리튬 전이금속 인산화물의 비율은 1:0.3 내지 5 중량비인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 18] 제 14 항에 있어서,
상기 1차 소성은 150 °C 내지 300 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 19] 제 14 항에 있어서,
상기 2차 소성은 700 °C 내지 800 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 20] 제 14 항에 있어서,
상기 제2 분무액은 유속은 10 ml/분 내지 90 ml/분의 범위로 분무 건조 되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 21] 제 14 항에 있어서,
상기 1차 및 2차 분무 건조는 20 °C 내지 350 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 22] 제 14 항에 있어서,
상기 제1 및 제2 탄소 전구체는 당류인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 23] 제 22 항에 있어서,
상기 당류는 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 24] 제 14 항에 있어서,
상기 제1 및 제2 탄소 전구체는 리튬 전이금속 인산화물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 40 중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 25] 제 14 항에 있어서
상기 제1 및 제2 분무액은 셀룰로오스계 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 26] 제 25 항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 분산제는 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 에틸 셀룰로오스, 아미노 에틸 셀룰로오스 및 옥시 에틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 27] 제 25 항에 있어서,
상기 분산제는 리튬 전이금속 인산화물 100 중량부에 대해 1

- 중량부 내지 10 중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 28] 제 1 항의 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 29] 양극 집전체 상에 상기 제 1 항의 양극 활물질, 바인더를 혼합한 양극 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 양극 활물질 코팅층을 형성하는 단계; 및
상기 양극 활물질 코팅층을 압연하는 단계를 포함하는 양극의 제조방법.
- [청구항 30] 제 29 항에 있어서,
상기 압연 후 양극 집전체 상에 이차 입자가 붕괴되어 일차 입자화되어 코팅되는 것을 특징으로 하는 양극의 제조방법.
- [청구항 31] 제 30 항에 있어서,
상기 압연 전과 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 양극의 제조방법.
- [청구항 32] 제 31 항에 있어서,
상기 압연 후의 양극 활물질 코팅층의 두께는 압연 전의 양극 활물질 코팅층의 두께보다 얇은 것을 특징으로 하는 양극의 제조방법.
- [청구항 33] 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극이 제 28 항에 따른 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/1397(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 4/525; H01M 4/48; C01B 25/30; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/1397; H01M 10/052; H01M 4/136

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, active material, coherence, primary, secondary, olivine, phosphate, coating, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0072379 A (LG CHEM. LTD.) 02 July 2013 Abstract, claims 1-16	1-33
A	KR 10-2012-0114955 A (SB LIMOTIVE CO., LTD.) 17 October 2012 Abstract, claims 1-12	1-33
A	KR 10-2010-0131252 A (SB LIMOTIVE CO., LTD.) 15 December 2010 Abstract, claims 1-7	1-33
A	KR 10-2010-0044713 A (LG CHEM. LTD.) 30 April 2010 Abstract, claims 1-20	1-33

 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

"I" 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

25 NOVEMBER 2014 (25.11.2014)

Date of mailing of the international search report

25 NOVEMBER 2014 (25.11.2014)

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/KR2014/007577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0072379 A	02/07/2013	NONE	
KR 10-2012-0114955 A	17/10/2012	US 2012-0258366 A1	11/10/2012
KR 10-2010-0131252 A	15/12/2010	CN101908626 A EP 2259370 A2 JP 2010-282967A US 2010-0310934 A1	08/12/2010 08/12/2010 16/12/2010 09/12/2010
KR 10-2010-0044713 A	30/04/2010	CA 2740141 A1 CA 2741042 A1 CA 2741081 A1 CN102177606 A CN102186768 A CN102186769 A CN102187502 A EP 2339673 A2 EP 2339675 A2 EP 2360117 A2 EP 2360118 A2 JP 2012-506362A JP 2012-506363A JP 2012-506610A JP 2012-506611A KR 10-1089089 B1 KR 10-1108444 B1 KR 10-1128663 B1 KR 10-1156951 B1 KR 10-1183929 B1 TW201029919 A TW201029920 A TW201031045 A US 2010-0233540 A1 US 2010-0239909 A1 US 2010-0261060 A1 US 2011-0287315 A1 WO 2010-047522 A2 WO 2010-047524 A2 WO 2010-047525 A2 WO 2010-047552 A2	29/04/2010 29/04/2010 29/04/2010 07/09/2011 14/09/2011 14/09/2011 14/09/2011 29/06/2011 29/06/2011 24/08/2011 24/08/2011 15/03/2012 15/03/2012 15/03/2012 15/03/2012 06/12/2011 31/01/2012 23/03/2012 20/06/2012 18/09/2012 16/08/2010 16/08/2010 16/08/2010 16/09/2010 23/09/2010 14/10/2010 24/11/2011 29/04/2010 29/04/2010 29/04/2010 29/04/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 4/58; H01M 4/525; H01M 4/48; C01B 25/30; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/1397; H01M 10/052; H01M 4/136

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: 이차전지, 활물질, 응집, 1차, 2차, 올리빈, 인산화물, 코팅, 피복

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0072379 A (주식회사 엘지화학) 2013.07.02 요약, 청구항1-16	1-33
A	KR 10-2012-0114955 A (에스비리모티브 주식회사) 2012.10.17 요약, 청구항1-12	1-33
A	KR 10-2010-0131252 A (에스비리모티브 주식회사) 2010.12.15 요약, 청구항1-7	1-33
A	KR 10-2010-0044713 A (주식회사 엘지화학) 2010.04.30 요약, 청구항1-20	1-33

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 25일 (25.11.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 11월 25일 (25.11.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 노석철 전화번호 +82-42-481-8404
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0072379 A	2013/07/02	없음	
KR 10-2012-0114955 A	2012/10/17	US 2012-0258366 A1	2012/10/11
KR 10-2010-0131252 A	2010/12/15	CN101908626 A EP 2259370 A2 JP 2010-282967A US 2010-0310934 A1	2010/12/08 2010/12/08 2010/12/16 2010/12/09
KR 10-2010-0044713 A	2010/04/30	CA 2740141 A1 CA 2741042 A1 CA 2741081 A1 CN102177606 A CN102186768 A CN102186769 A CN102187502 A EP 2339673 A2 EP 2339675 A2 EP 2360117 A2 EP 2360118 A2 JP 2012-506362A JP 2012-506363A JP 2012-506610A JP 2012-506611A KR 10-1089089 B1 KR 10-1108444 B1 KR 10-1128663 B1 KR 10-1156951 B1 KR 10-1183929 B1 TW201029919 A TW201029920 A TW201031045 A US 2010-0233540 A1 US 2010-0239909 A1 US 2010-0261060 A1 US 2011-0287315 A1 WO 2010-047522 A2 WO 2010-047524 A2 WO 2010-047525 A2 WO 2010-047552 A2	2010/04/29 2010/04/29 2010/04/29 2011/09/07 2011/09/14 2011/09/14 2011/09/14 2011/06/29 2011/06/29 2011/08/24 2011/08/24 2012/03/15 2012/03/15 2012/03/15 2012/03/15 2011/12/06 2012/01/31 2012/03/23 2012/06/20 2012/09/18 2010/08/16 2010/08/16 2010/08/16 2010/09/16 2010/09/23 2010/10/14 2011/11/24 2010/04/29 2010/04/29 2010/04/29 2010/04/29