(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 12 월 21 일 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/217625 A1

(51) 국제특허분류:
C04B 41/87 (2006.01) *C04B 35/185* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) *C04B 35/195* (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01) *C04B 35/48* (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014992

(22) 국제출원일: 2016 년 12 월 21 일 (21.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0072986 2016 년 6 월 13 일 (13.06.2016) KR
10-2016-0101753 2016 년 8 월 10 일 (10.08.2016) KR

(71) 출원인: 재단법인 포항산업과학연구원 **(RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: **박영민 (PARK, Young-Min)**; 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 5동 703호, Gyeongsangbuk-do (KR). **황순철 (HWANG, Soon-Cheol)**; 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7-602, Gyeongsangbuk-do (KR). **양충모 (YANG, Choong-Mo)**; 05588 서울시 송파구 삼학사로9길 25, 2-201, Seoul (KR). **김우택 (KIM, Woo-Taek)**; 37680 경상북도 포항시 남구 대이로 100, 114-101, Gyeongsangbuk-do (KR).

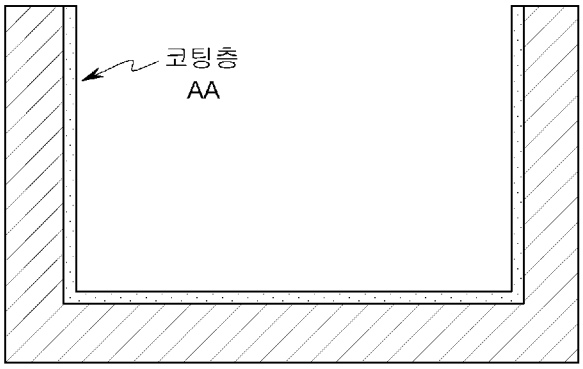
(74) 대리인: **특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,

WO 2017/217625 A1

(54) **Title:** SAGGAR FOR FIRING ACTIVE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING ACTIVE MATERIAL USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 활물질 제조방법



AA ... Coating layer

(57) **Abstract:** The present invention relates to a saggar for firing an active material of a secondary battery, a method for manufacturing the saggar, and a method for firing the active material. The saggar for firing an active material of a secondary battery according to the present invention has a coating layer formed on a bottom surface or a wall surface thereof so as to collect carbon dioxide. By means of the coating layer, the concentration of the carbon dioxide in the saggar can be lowered by collecting the carbon dioxide that is a by-product resulting from a firing reaction, thereby enabling a reduction in the amount of remaining lithium in the active material. The saggar of the present invention provides the saggar for firing an active material of a secondary battery, wherein the saggar has at least one through hole in the bottom surface, or the bottom surface and wall surfaces thereof so as to communicate a gas.

[다음 쪽 계속]

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지 활물질 소성용 내화갑, 그 제조방법 및 소성방법에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 이차전지 활물질 소성용 내화갑은 바닥면 또는 벽면에 이산화탄소 포집을 위한 코팅층이 형성되어 있으며, 이에 의해 소성 반응 부산물인 이산화탄소를 포집함으로써 내화갑 내 이산화탄소 농도를 줄여주어 활물질의 잔류 리튬량을 줄일 수 있으며, 본 발명의 내화갑은 바닥면 또는 바닥면 및 벽면에 기체의 유통을 위한 관통홀을 적어도 하나 이상 갖는 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지 활물질 소성용 내화갑 및 이를 이용한 활물질 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 이차전지 양극 활물질 소성용 내화갑 및 그 제조방법과 상기 내화갑을 이용하여 활물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 리튬이차전지는 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 우수하고, 경량화가 가능하여 이동통신기기, 하이브리드 전기자동차, 가전제품용 에너지 저장장치로 널리 이용되고 있다.

[4]

[5] 리튬이차전지의 핵심소재는 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구분되는데, 현재 상용화된 리튬이차전지의 양극 소재로는 LiCoO2 또는 NCM(Nickel Cobal Manganese) 계열의 양극 활물질 등을 들 수 있다. 이러한 양극 활물질은 화합물 및 천이금속 화합물을 포함하는 원료물질을 소성 용기인 내화갑(Sagger)에 넣고 원료물질의 종류에 따라 400~1100 범위의 온도로 소성함으로써 리튬복합산화물 등의 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[6]

[7] 리튬이차전지의 양극 활물질을 제조하는 공정 중 소성공정은 통상 산소를 포함하는 공기의 분위기 하에서 소성이 수행되는데, 내화갑 내에 외부에서 공급되는 산소, 공기 등의 산소를 포함하는 소성 분위기 가스가 용이하게 유통할 수 있어야 내화갑 내에 담지된 원료 물질과 산소가 접촉하여 소성 효율을 향상시킬 수 있다.

[8]

[9] 한편, 상기와 같은 소성 공정에 의해서는 반응 부산물인 수증기 및 이산화탄소가 발생하게 되는데, 특히, 이산화탄소는 소성 분위기 조절을 위해 사용되는 산소, 공기에 비해 무겁기 때문에, 내화갑 내에 남아있다가 강온 과정에서 양극 활물질 표면의 리튬 산화물과 반응하여 탄산 리튬을 형성하게 된다.

[10]

[11] 이와 같은 잔류 탄산리튬 농도가 증가하면 양극 활물질의 코팅 공정에서 슬러리의 분산성이 떨어지거나 전지의 용량을 감소시키는 문제를 야기한다. 따라서, 양극활물질의 소성 공정은 내화갑 내에 공정 중에 발생하는 이산화탄소를 원활하게 배출해 줄 필요가 있다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 일 구현예는 이차전지용 양극 활물질 등을 소성할 때 발생하는 이산화탄소의 배출을 용이하게 할 수 있는 구조를 갖는 내화갑 및 이를 이용하여 활물질을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[14] 또한, 본 발명의 다른 구현예는 이차전지용 양극 활물질 소성시 발생하는 이산화탄소와 반응하여 이산화탄소와 양극 활물질의 반응에 의한 탄산리튬 생성을 억제할 수 있는 내화갑 코팅 물질 및 내화갑 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 본 발명은 이차전지의 전극 활물질 제조를 위해 소성되는 피소성 물질을 담지하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑으로서, 상기 내화갑은 내부 면에 이산화탄소 포집을 위한 코팅층이 형성된 것이다.

[17] 상기 코팅층은 Li_2O 30~70중량%, SiO_2 30~70중량%를 포함하거나, 또는 Li_2O 5~25중량%, K_2O 0~25중량% 및 ZrO_2 60~90중량%를 포함한다.

[18] 상기 코팅층은 5 내지 50㎛의 두께를 가질 수 있다.

[19]

[20] 본 발명은 또한, 고형분 기준으로 Li_2O 30~70 중량% 및 SiO_2 30~70 중량%를 포함하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물을 제공한다.

[21] 상기 조성물은 용매를 더 포함하며, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40중량% : 60 내지 99중량%의 함량을 가질 수 있다.

[22] 상기 용매는 물 또는 알코올일 수 있다.

[23]

[24] 본 발명은 또한, 고형분 기준으로 Li_2O 5~25중량%, K_2O 0~25중량%, ZrO_2 60~90중량%를 포함하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물을 제공한다.

[25] 상기 조성물은 용매를 더 포함하며, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40중량% : 60 내지 99중량%의 함량을 갖는 것일 수 있다.

[26] 상기 용매는 물 또는 알코올인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[27]

[28] 본 발명은 또한, 이차전지의 전극 활물질 제조를 위해 소성되는 피소성 물질을 담지하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑으로서, 상기 내화갑은 바닥면 또는 바닥면 및 벽면에 기체의 유통을 위한 관통홀을 적어도 하나 이상 갖는 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑을 제공한다.

[29] 상기 벽면의 관통홀은 바닥면으로부터 내화갑 높이의 1/2 사이에 위치하는

것일 수 있다.

[30] 상기 관통홀은 최단직경이 상기 피소성 물질의 크기보다 작을 수 있다.

[31] 상기 관통홀은 직경이 1 내지 50㎜일 수 있다.

[32] 상기 바닥면의 관통홀의 전체 면적은 바닥면 전체 면적에 대하여 0.1 내지 20%의 범위를 차지하는 것일 수 있다.

[33] 상기 내화갑은 상면이 피소성물의 유출입을 위해 개방되어 있으며, 상기 개방된 상면을 덮는 덮개를 구비할 수 있다.

[34]

발명의 효과

[35] 본 발명의 내화갑은 바닥면 또는 바닥면과 벽면 하부에 관통홀을 포함하고 있으므로, 양극 활물질 소성공정에서의 반응 부산물인 이산화탄소가 내화갑으로부터 원활하게 배출될 수 있다.

[36]

[37] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 내화갑을 사용함으로써 내화갑에 적재될 수 있는 원료량을 증대시킬 수 있어 활물질을 활물질을 보다 대량으로 생산할 수 있다.

[38]

[39] 나아가, 본 발명의 일 구현예에 따른 내화갑은 내부의 바닥면, 벽면, 또는 외벽에 이산화탄소를 포집할 수 있는 물질이 코팅되어 있으므로, 양극 활물질 소성 과정에서의 반응 부산물인 이산화탄소가 내화갑의 내부 표면에 포집됨으로써 양극 활물질과 이산화탄소의 반응으로 생성되는 탄산 리튬의 농도를 효과적으로 줄일 수 있다.

[40]

[41] 이와 같은 이산화탄소의 포집로 인해 양극 활물질의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있어 양극 활물질 슬러리의 분산성을 개선할 수 있고, 더 나아가 전지의 용량 또한 개선할 수 있다.

[42]

도면의 간단한 설명

[43] 도 1은 본 발명에서 제공되는 이차전지 활물질 소성용 내화갑의 일 예로서, 바닥면과 벽면에 이산화탄소 포집을 위한 코팅층이 형성된 예를 나타내는 정면도이다.

[44]

[45] 도 2는 본 발명에서 제공되는 이차전지 활물질 소성용 내화갑의 일 예로서, 바닥면에 관통홀이 형성된 예를 나타내는 사시도이다.

[46]

[47] 도 3은 본 발명에서 제공되는 이차전지 활물질 소성용 내화갑의 일 예로서, 바닥면 및 벽면에 관통홀이 형성된 예를 나타내는 사시도이다.

[48]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[49] 본 발명은 소성 과정에서 생성된 부산물인 이산화탄소가 내화갑 내부에서 용이하게 포집될 수 있는 코팅층을 갖는 내화갑을 제공하고자 하는 것이다.

[50]

[51] 일반적으로 이차전지 양극 활물질은 원료물질을 고온의 소성로에서 소성함으로써 제조되는데, 이때, 원료물질은 내화갑에 적재되어 소성로에 투입된다. 이와 같이 내화갑 내에서 이차전지용 전극 활물질을 소성하는 경우에는 분위기 가스로서 산소, 공기 등을 사용하며, 내화갑의 상면을 통해 유입되는데, 원료물질의 소성 과정에서 반응부산물인 수증기 및 이산화탄소가 발생한다. 이중 이산화탄소는 분위기 가스에 비해 무겁기 때문에, 배출되지 않은 이산화탄소는 내화갑 내에 남아 있다가 강온 과정에서 양극 활물질 표면의 리튬산화물과 반응하여 탄산리튬을 형성하게 된다.

[52]

[53] 이에 본 발명은, 내화갑의 내면에 이산화탄소 포집 물질로 된 코팅층이 형성된 내화갑을 제공한다. 본 발명에서와 같이 이산화탄소 포집 물질로 된 코팅층을 포함하는 경우에는 상기 코팅층에 의해 양극 활물질 소성 공정 중에 생성된 이산화탄소를 포집함으로써 내화갑으로부터 배출되지 못한 이산화탄소로 인한 양극 활물질의 잔류 리튬 농도를 줄일 수 있다.

[54]

[55] 상기 코팅층은 도 1에 나타낸 바와 같이, 내화갑의 내부, 즉, 바닥면과 벽면에 형성될 수 있다. 상기 내화갑의 내부 면에 이산화탄소 포집 코팅층이 형성됨으로써 소성반응에 의해 생성된 이산화탄소의 농도를 줄일 수 있으며, 따라서 양극 활물질의 잔류 리튬 농도를 줄일 수 있다.

[56]

[57] 상기 이산화탄소 포집 코팅층은 내화갑의 외벽과 외부 바닥면에 형성될 수도 있다. 본 발명의 이산화탄소 포집 코팅층은 온도에 따라 이산화탄소를 흡착 또는 배출하는 것이 목적이며 내화갑의 내부와 외부에 모두 코팅될 경우 반응면적이 증가하므로 외부에도 코팅되는 것이 이산화탄소의 흡착에 유리하다.

[58]

[59] 상기 코팅층은 Li_2O-SiO_2계 코팅 조성물을 도포하여 형성할 수 있다. 상기 코팅층에 있어서, Li_2O는 SiO_2와 반응하여 내화갑의 표면에 Li_2SiO_3, Li_4SiO_4, Li_6SiO_5, Li_8SiO_6 등의 여러 가지 조성의 리튬실리케이트(lithium silicate, $Li_{2n}SiO_{n+2}$, n=1, 2, 3, 4, 5) 코팅층을 형성하며, 이산화탄소를 흡수하면 Li_2CO_3와 SiO_2의 복합체로 변환되는 성질이 있다.

[60]

[61] 상기 Li_2O-SiO_2계 코팅 조성은 특별히 한정하지 않으나, Li_2O 30~70 중량%, SiO_2

30~70 중량%를 포함할 수 있다. $Li_{2n}SiO_{n+2}$ 외 다른 물질이 존재할 경우 이산화탄소 흡수능력이 떨어지기 때문에 Li_2O와 SiO_2의 함량은 각각 30~70 중량%인 것이 바람직하다.

[62]

[63] 상기 코팅 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 에탄올, 에틸렌 글리콜, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용매를 사용할 수 있으며, 또한, 물을 사용할 수 있다. 이때, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40 : 60 내지 99가 되는 중량비를 가질 수 있다. 고형분의 함량이 1중량% 미만인 경우에는 내화갑의 전면에 균일한 코팅층을 형성하는 것이 어려우며, 40중량%를 초과하는 경우에는 슬러리의 점도가 높아 코팅공정을 수행하기가 용이하지 않다. 예를 들면, 고형분과 용매의 중량비는 1:99, 3:97, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60 등일 수 있으며, 이들 중에서 다양한 조합에 의해 상기 중량비의 상한 및 하한으로 선택할 수 있다.

[64]

[65] 상기와 같은 코팅조성물을 내화갑 몸체 내부 및 선택적으로 외부 면에 도포한 후에 상기 내화갑 몸체를 열처리함으로써 코팅층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 열처리는 900 내지 1200℃의 온도범위에서 수행할 수 있다. 상기 열처리 시간은 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 2시간 내지 6시간 동안 수행하는 것이 양극재 하소 공정 중 코팅층과 양극재의 반응을 억제한다는 측면에서 바람직하다.

[66]

[67] 이에 의해 Li_2O 및 SiO_2를 포함하는 코팅층이 형성된 내화갑은, 예를 들어 Li_2SiO_3를 코팅층으로 갖는 내화갑의 경우 약 550℃ 미만의 온도에서는 상기 코팅층이 CO_{-2}와 반응하여 Li_2CO_3와 SiO_2로 바뀌어 내화갑 주변의 CO_2 농도를 낮춰준다. 내화갑 주변의 CO_2 농도가 감소하면 양극재의 잔류 Li 농도가 감소하므로 양극재 슬러리 제조가 용이해 지며, 또한 이차전지의 신뢰성이 향상되는 효과가 있다.

[68]

[69] 상기 코팅층은 특별히 한정하지 않으나, 5 내지 50㎛의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 양극재 코팅층의 두께가 두꺼울수록 CO_2의 포집이라는 측면에서는 유리하나, 코팅층의 두께가 두꺼우면 내화갑과 코팅층의 열팽창계수 차이로 인해 소성 공정 중 박리가 일어날 수 있으며, 이는 양극재의 불순물로 작용할 수 있다. 따라서, 상기 범위의 두께로 코팅층이 형성되는 것이 바람직하다.

[70]

[71] 또한, 다른 구현예로서, 상기 코팅층은 Li_2O-K_2O-ZrO_2계 코팅 조성물을 도포하여 형성할 수 있다. 상기 코팅층에 있어서, LiO_2는 ZrO_2와 반응하여 Li_2ZrO_3를 형성하여 CO2 흡수 효과를 제공한다. 한편, K_2O가 Li_2O를 치환하면 Li_2ZrO_3의 녹는점이 감소하며, 따라서 이산화탄소 흡착 온도를 감소시켜 흡착 효율을 보다

높일 수 있다.

[72]

[73] 상기 Li_2O-K_2O-ZrO_2계 코팅 조성은 특별히 한정하지 않으나, Li_2O 5~25중량%, K_2O 0~25중량%, ZrO_2 60~90중량%를 포함할 수 있다. 상기 Li_2O의 함량이 5중량% 미만으로 포함되면 Li_2ZrO_3의 생성량이 감소하여 이산화탄소 흡착 능력이 감소하며, 또, 25중량%를 초과하는 경우에는 CO_2 흡수능을 제공하는 Li_2ZrO_3의 생성량이 감소하여 CO_2 흡수 효과가 저하될 수 있다. 또한, Li_2ZrO_3의 생성 후에 잔존하는 과량의 Li_2O는 공기 중에서 미리 CO_2와 반응하여 Li_2CO_3를 생성하여, 활물질 소성 후의 내화갑에 존재하는 CO_2 흡수에 기여하지 못한다.

[74]

[75] ZrO_2의 함량이 60중량% 미만이면 상대적으로 Li_2O가 과량 존재하는 결과가 되어 동일하게 Li_2O가 미리 CO_2를 흡수하여 원하는 CO_2 흡수능을 발휘할 수 없으며, 90중량%를 초과하는 경우에도 이산화탄소 흡수능력이 감소하는 문제가 있다.

[76]

[77] 한편, K_2O는 ZrO_2와 반응하여 K_2ZrO_3를 생성하여 CO_2 흡수능을 제공함은 물론, Li_2ZrO_3의 녹는점을 감소시킬 수 있어, CO_2 흡수 온도를 조절할 수 있다. Li_2O는 일부를 K_2O로 대체하거나, K_2O를 추가로 첨가함으로써 이러한 효과를 얻을 수 있다. 따라서, CO_2 흡수 온도 조절을 위해 K_2O를 첨가할 수 있으나, K_2O의 함량이 25중량%를 초과하는 경우에는 상대적으로 이산화탄소 흡착능이 보다 우수한 Li_2ZrO_3 생성을 위한 LiO_2 및 ZrO_2 함량이 낮아져 이산화탄소 흡착 능력을 저하시킬 수 있다.

[78]

[79] 상기 Li_2ZrO_3 및 K_2ZrO_3는 이산화탄소를 흡수하면 Li_2CO_3 및 K_2CO_3와 ZrO_2로 바뀌게 되고, 내화갑의 표면에 Li_2ZrO_3, K_2ZrO_3, Li_2CO_3, ZrO_2 등의 여러 가지 조성의 코팅층을 형성한다.

[80]

[81] 상기 코팅 조성물은 용매를 포함한다. 상기 용매는 에탄올, 에틸렌 글리콜, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용매를 사용할 수 있으며, 또한, 물을 사용할 수 있다. 이때, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40 : 60 내지 99가 되는 중량비를 가질 수 있다. 고형분의 함량이 1중량% 미만인 경우에는 내화갑의 전면에 균일한 코팅층을 형성하는 것이 어려우며, 40중량%를 초과하는 경우에는 슬러리의 점도가 높아 코팅공정을 수행하기가 용이하지 않다. 예를 들면, 고형분과 용매의 중량비는 1:99, 3:97, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60 등일 수 있으며, 이들 중에서 다양한 조합에 의해 상기 중량비의 상한 및 하한으로 선택할 수 있다.

[82]

[83] 상기와 같은 코팅조성물을 내화갑 몸체 내부 및 선택적으로 외부 면에 도포한

후에 상기 내화갑 몸체를 열처리함으로써 코팅층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 열처리는 900 내지 1200℃의 온도 범위에서 수행할 수 있다. 상기 열처리 시간은 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 2 내지 6시간 동안 수행하는 것이 양극재 하소 공정 중 코팅층과 양극재의 반응을 억제한다는 측면에서 바람직하며, 코팅층이 내화갑 표면과 결합하여 충분한 강도를 가지려면 2시간 이상의 열처리가 필요하며, 열처리 시간이 6시간을 초과하면 코팅층의 과소결에 의한 크랙이 발생할 수 있다.

[84]

[85] 이에 의해 Li_2O-K_2O-ZrO_2를 포함하는 코팅층을 포함하는 내화갑은, 예를 들어 Li_2ZrO_3를 코팅층으로 갖는 경우, 상기 코팅층은 약 550℃ 미만의 온도에서 CO_2와 반응하여 Li_2CO_3와 ZrO_2로 바뀌며 내화갑 주변의 CO_2 농도를 낮춰준다. 이로 인해 내화갑 주변의 CO_2 농도가 감소하면 양극재의 잔류 Li 농도가 감소하므로 양극재 슬러리 제조가 용이해 지며, 또 전지의 신뢰성이 향상되는 효과가 있다.

[86]

[87] 상기 코팅층은 특별히 한정하지 않으나, 5 내지 50㎛의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 양극재 코팅층의 두께가 두꺼울수록 CO_2의 포집이라는 측면에서는 유리하나, 코팅층의 두께가 두꺼우면 내화갑과 코팅층의 열팽창계수 차이로 인해 소성 공정중 박리가 일어날 수 있으며, 이는 양극재의 불순물로 작용할 수 있다.

[88]

[89] 나아가, 본 발명은 외부에서 분위기 가스가 내화갑 내부로 원활하게 유통할 수 있으며, 또한 및 소성 과정에서 생성된 부산물인 이산화탄소 등이 내화갑 내부에서 용이하게 배출될 수 있는 구조를 갖는 내화갑을 제공하고자 하는 것이다.

[90]

[91] 앞서 설명한 바와 같이 내화갑 내부에 이산화탄소를 포집할 수 있는 코팅층을 형성함으로써 내화갑 표면에 잔존하는 이산화탄소를 포집하도록 함으로써 양극활물질의 잔류리튬 농도를 줄일 수 있으나, 소성에 의한 균일한 품질의 양극활물질을 얻기 위해서는 내화갑으로의 분위기 가스의 유입이 원활하게 이루어질 수 있도록 함으로써 내화갑 내부에 이산화탄소가 잔류하지 않도록 하고자 한다.

[92]

[93] 이를 위해 본 발명은, 관통홀이 형성된 내화갑을 제공한다. 상기 이산화탄소를 포집할 수 있는 코팅층을 포함하는 내화갑에 대하여 상기 관통홀을 형성할 수 있음은 물론, 코팅층을 포함하지 않는 내화갑에 대하여도 형성하더라도 분위기 가스의 유입을 원활하게 하여 이산화탄소가 내화갑 내부에 잔류하는 것을 억제할 수 있다.

[94]

[95] 종래 제공되는 일반적인 내화갑을 사용하여 소성하는 경우에는 분위기 가스가 내화갑의 상면을 통해 유입되나, 이러한 분위기 가스는 내화갑에 적재된 원료물질 중 상층부에 위치하는 원료물질과 주로 접촉하게 되고, 내화갑의 바닥면과 같이 깊은 부위에 위치하는 원료물질과는 접촉확률이 상대적으로 적어 균일한 소성품질을 얻기가 곤란하다.

[96]

[97] 그러나, 내화갑에 관통홀이 형성됨으로써 상기 관통홀을 통해 내화갑 내로 분위기 가스가 공급되고, 이로 인해 내화갑 내에 적재된 양극활물질의 원료물질에 균일하게 분위기 가스가 공급될 수 있어, 보다 균일한 소성 품질을 달성할 수 있다.

[98]

[99] 이러한 관통홀은 도 2에 나타낸 바와 같이 내화갑의 바닥면에 형성될 수 있음은 물론, 도 3에 나타낸 바와 같이 내화갑의 바닥면과 벽면에 형성될 수 있다. 상기 내화갑의 바닥면에 형성된 관통홀에 의해 소성로의 분위기 가스, 특히, 산소가 내화갑 내부로 유입되어 내화갑 상부로 상승하는 중에 내화갑 내에 적재된 원료물질과 균일하게 접촉함으로써 균질한 소성물을 제조할 수 있다.

[100]

[101] 한편, 내화갑의 벽면에 관통홀을 포함하는 경우에는 내화갑의 측면으로 흐르는 분위기 가스의 흐름 중에서도 내화갑 내부로의 분위기 가스를 도입할 수 있다.

[102]

[103] 한편, 이러한 관통홀은 상기한 바와 같이 내화갑 내부로의 분위기 가스의 유입을 원활하게 함은 물론, 소성 중에 생성된 이산화탄소, 수증기 등의 부산물이 내화갑으로부터 원활하게 배출될 수 있게 한다.

[104]

[105] 내화갑 내에 이산화탄소가 잔류하는 경우에는 소성 후 강온 과정에서 양극 활물질 표면의 리튬 산화물과 탄산 리튬을 형성하여 양극 활물질의 코팅 공정에서 슬러리의 분산성이 떨어지거나 전지의 용량을 감소시키는 문제를 야기할 수 있다. 그러나, 본 발명에서와 같이 내화갑의 바닥면 또는 측벽에 관통홀을 갖는 경우에는 관통홀을 통한 분위기 가스의 유입으로 인한 가스 유동이 일어나 이산화탄소나 수증기가 내화벽 내부 바닥에 농축되는 것을 억제할 수 있다.

[106]

[107] 이러한 내화갑의 관통홀은 특별히 한정하지 않으나 그 최단 직경이 피소성 물질인 활물질 제조를 위한 원료물질의 크기보다 작은 것이 원료물질이 관통홀을 통한 유출을 억제하는 측면에서 바람직하다.

[108]

[109] 다른 측면에서 이러한 관통홀이 형성된 내화갑을 사용하는 경우에는 원료물질을 소정 입경을 갖는 크기로 성형한 후 내화갑에 적재하여 소성할 수

있다. 이에 의해 관통홀로의 유출을 억제할 수 있음은 물론, 원료물질간의 공극이 커 분위기 가스의 유동을 보다 원활하게 할 수 있다.

[110]

[111] 상기 내화갑에 형성되는 관통홀은 내화갑 내에 적재되는 피소성물질의 입도 크기에 따라 조정할 수 있는 것이며, 또한 상기 관통홀의 크기에 따라 내화갑 내에 적재하는 피소성물질의 입도를 조절할 수 있으므로, 관통홀의 크기는 특별히 한정하지 않는다. 다만, 산소, 공기, 이산화탄소, 수증기 등의 출입이 용이해야 하므로 상기 관통홀은 1㎜ 이상인 것이 바람직하며, 또한 관통홀의 크기가 증가할수록 내화갑의 기계적 강도가 감소하므로 상기 관통홀은 50㎜ 이하인 것이 바람직하다.

[112]

[113] 한편, 상기 내화갑의 측벽에 형성되는 관통홀은 측벽의 전체면에 형성될 수 있어도 무관하나, 내화갑의 바닥으로부터 측벽의 높이의 반(1/2)에 이르는 정도까지 형성되는 것으로 내화갑 내부로의 분위기 가스의 유입 및 반응 부산물의 배출에 충분한 효과를 얻을 수 있다. 물론, 측벽의 상부에까지 관통홀이 형성되는 경우에는 분위기 가스가 내화갑 내로 보다 원활하게 유입되어 원료물질의 소성 효율을 보다 향상시킬 수 있을 것이다.

[114]

[115] 상기 내화갑의 바닥 또는 벽면에 형성되는 관통홀의 형상은 특별히 한정하지 않는다. 예를 들면, 상기 관통홀은 원형, 타원형, 다각형 등일 수 있으며, 이들의 2 이상의 형상을 조합할 수도 있다. 나아가, 이와 같은 형상으로 정의되지 않는 다양한 형상을 가질 수 있는 것으로서, 분위기 가스를 유입하고, 반응 부산물을 배출할 수 있는 것이라면 정형 또는 부정형의 어떠한 형상이어도 무방하다.

[116]

[117] 본 발명에 있어서, 상기 내화갑의 바닥면에 형성되는 관통홀은 바닥면의 전체 면적에 대하여 0.1 내지 20%의 면적을 차지하는 범위에서 형성되는 것이 바람직하다. 0.1 면적% 미만으로 형성되는 경우에는 공기 또는 산소 등의 분위기 가스의 유입이나 이산화탄소 또는 수증기의 배출을 원활하지 않아 관통홀 형성으로 인한 효과가 충분하지 않을 수 있으며, 20면적%를 초과하면 내화갑의 강도가 저하되어 RHK(roller hearth kiln)에서 소성 공정 진행시 내화갑이 파손될 확률이 높아질 수 있다.

[118]

[119] 이러한 내화갑은 특별히 한정하지 않으나, 뮬라이트($3Al_2O_32SiO_2$), 코디어라이트($(Mg, Fe^{+3})_2Al_4Si_5O_{18}$), 스피넬($MgAl_2O_4$), 지르콘($ZrSiO_4$) 등이나, 이들의 2 이상의 조합과 같이, 내화갑 소재로서 통상적으로 사용되는 재질로 될 수 있다.

[120]

[121] 한편, 이러한 내화갑은 필요에 따라 상면이 개방된 형태로 소성로에 배치할 수

있음은 물론, 내화갑 상면을 덮개로 덮어 소성로에서 소성 공정을 수행할 수도 있다. 이때, 상기 덮개 또한 가스의 유동을 위한 관통홀이 형성될 수 있다. 이와 같이 덮개를 덮음으로써 내화갑 내로의 이물질의 유입을 억제할 수 있으면서 관통홀을 가짐으로써 가스의 유동을 도모할 수 있다.

[122]

[123] 활물질을 제조하는 방법은 본 발명에서 제공하는 내화갑을 사용하는 것을 제외하고는 통상적으로 활물질을 제조하는 방법을 적용할 수 있는 것으로서, 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 본 발명에 따른 내화갑에 원료물질을 적재하고, 소성로에 피소성물질이 적재된 내화갑을 배치시키는 단계, 상기 소성로에 산소 함유 가스 분위기 또는 불활성 가스 분위기 하에서 소성하는 단계 및 소성 후에 내화갑 내의 소성된 원료물질을 소성로로부터 꺼낸 후 냉각하고, 해쇄하여 이차전지 활물질을 얻는 단계를 수행하여 활물질을 제조할 수 있다.

[124]

[125] 이때, 상기 원료물질은 분말 상태로 내화갑에 적재하여 사용할 수 있음은 물론, 상기 분말상의 원료물질의 사이즈를 증대시켜 내화갑에 적재할 수 있다.

[126]

[127] 나아가, 상기 소성로에 배치되는 내화갑은 하나일 수 있음은 물론, 2개 이상일 수 있다. 이때, 상기 내화갑은 복수의 내화갑을 단층으로 배치될 수 있으며, 2개 이상의 내화갑을 적층하여 2층 이상으로 배치하여 소성할 수도 있다. 본 발명의 내화갑은 하부에 관통홀이 형성되어 있으므로, 2층 이상의 내화갑을 적층하더라도 하층 내화갑의 바닥 또는 측벽의 관통홀로 유입된 분위기 가스가 상층 내화갑의 바닥에 형성된 관통홀 및 상층 측벽의 관통홀을 통해서 유입될 수 있다.

[128]

발명의 실시를 위한 형태

[129] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명의 일 실시예를 나타내는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것이 아니다.

[130]

[131] **실시예 1**

[132] 뮬라이트 재질의 내화갑 몸체의 내부면(바닥면 및 벽면)에 Li_2O 30~70 중량%, SiO_2 30~70 중량%를 포함하고, 이러한 고형분 함량이 10%가 되도록 에탄올을 용매로 사용하여 슬러리를 제조하였다(고형분:용매의 중량비=10:90).

[133] 상기 내화갑의 내부 표면에 형성된 코팅층은 두께 10㎛의 Li_4SiO_4이었다.

[134] 상기 코팅층이 형성된 내화갑에 양극 활물질 제조를 위한 원료분말(Li_2CO_3와 $Ni0.6C0.2Mn0.2(OH)_2$)을 충진한 후 상기 내화갑을 소성로에 배치하였다.

[135]

[136] 상기 소성로에 산소 함유 가스로서 공기를 주입하면서 880℃에서 소성하였다.

[137] 소성 후에 내화갑을 소성로에서 꺼낸 후 냉각하여 양극 활물질을 얻었다.

[138] 이에 의해 얻어진 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[139]

[140] **비교예 1**

[141] 바닥면과 벽면에 코팅층이 없는 내화갑을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소성, 냉각하여 양극 활물질을 제조하였다.

[142] 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[143]

[144] [표1]

	실시예 1	비교예 1
잔류 LiOH (ppm)	800	1000
잔류 Li_2CO_3 (ppm)	1600	2500
초기방전용량 (mAh/g, @ 0.1C)	176	175
초기 충방전 효율(%)	91	90
Cycle life($50^{th}/1^{st}$ @ 1C)	98	97

[145]

[146] 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 바닥면과 벽면에 이산화탄소 포집코팅층이 형성된 내화갑을 사용한 실시예 1의 경우에는 코팅층을 갖지 않는 내화갑을 사용한 비교예 1에 비하여 LiOH 및 탄산리튬의 잔류량이 30% 이상 감소하였음을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1이 비교예 1에 비하여 초기방전용량, 초기 충방전 효율 및 사이클 수명도 향상되어 코인셀 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[147]

[148] **실시예 2**

[149] 도 2에 나타낸 바와 같이 바닥에 직경이 5mm인 원형상 관통홀이 16개 형성된 내화갑에 양극활물질 제조를 위한 원료분말(LiOH)을 충진한 후 소성로에서 배치하였다. 상기 소성로에 산소 함유 가스로서 공기를 주입하면서 소성하였다.

[150]

[151] 소성 후에 내화갑을 소성로에서 꺼낸 후 냉각하여 양극 활물질을 얻었다.

[152] 이에 의해 얻어진 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[153]

[154] **비교예 2**

[155] 바닥에 관통홀을 갖지 않는 내화갑을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 소성, 냉각하여 양극 활물질을 제조하였다.

[156]

[157] 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬량 및 코인셀 특성을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[158]

[159] [표2]

	실시예 2	비교예 2
잔류 LiOH (ppm)	600	1000
잔류 Li_2CO_3 (ppm)	1500	2500
초기방전용량 (mAh/g, @ 0.1C)	176	175
초기 충방전 효율(%)	91	90
Cycle life($50^{th}/1^{st}$ @ 1C)	98	97

[160]

[161] 상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 바닥면에 관통홀이 형성된 내화갑을 사용한 실시예 2의 경우에는 관통홀을 갖지 않는 내화갑을 사용한 비교예 2에 비하여 LiOH 및 탄산리튬의 잔류량이 30% 이상 감소하였음을 알 수 있다. 나아가, 실시예 2가 비교예 2에 비하여 초기방전용량, 초기 충방전 효율 및 사이클 수명도 향상되어 코인셀 특성이 향상됨을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 이차전지의 전극 활물질 제조를 위해 소성되는 피소성 물질을 담지하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑으로서,
상기 내화갑은 내부 면에 이산화탄소 포집을 위한 코팅층이 형성된 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 Li_2O 30~70중량%, SiO_2 30~70중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은 Li_2O 5~25중량%, K_2O 0~25중량% 및 ZrO_2 60~90중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅층은 5 내지 50㎛의 두께를 갖는 것인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 5] 고형분 기준으로 Li_2O 30~70 중량% 및 SiO_2 30~70 중량%를 포함하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 6] 제5항에 있어서, 용매를 더 포함하며, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40중량% : 60 내지 99중량%의 함량을 갖는 것인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 용매는 물 또는 알코올인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 8] 고형분 기준으로 Li_2O 5~25중량%, K_2O 0~25중량%, ZrO_2 60~90중량%를 포함하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 용매를 더 포함하며, 상기 고형분과 용매는 1 내지 40중량% : 60 내지 99중량%의 함량을 갖는 것인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 용매는 물 또는 알코올인 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물.

[청구항 11] 이차전지의 전극 활물질 제조를 위해 소성되는 피소성 물질을 담지하는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑으로서,
상기 내화갑은 바닥면 또는 바닥면 및 벽면에 기체의 유통을 위한 관통홀을 적어도 하나 이상 갖는 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 벽면의 관통홀은 바닥면으로부터 내화갑 높이의 1/2 사이에 위치하는 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 관통홀은 최단직경이 상기 피소성 물질의 크기보다 작은 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑

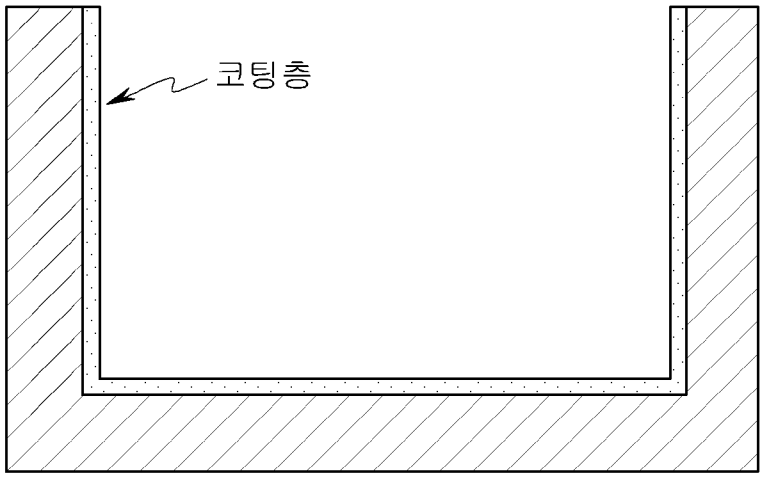
[청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 관통홀은 직경이 1 내지 50㎜인 이차전지 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 바닥면의 관통홀의 전체 면적은 바닥면 전체

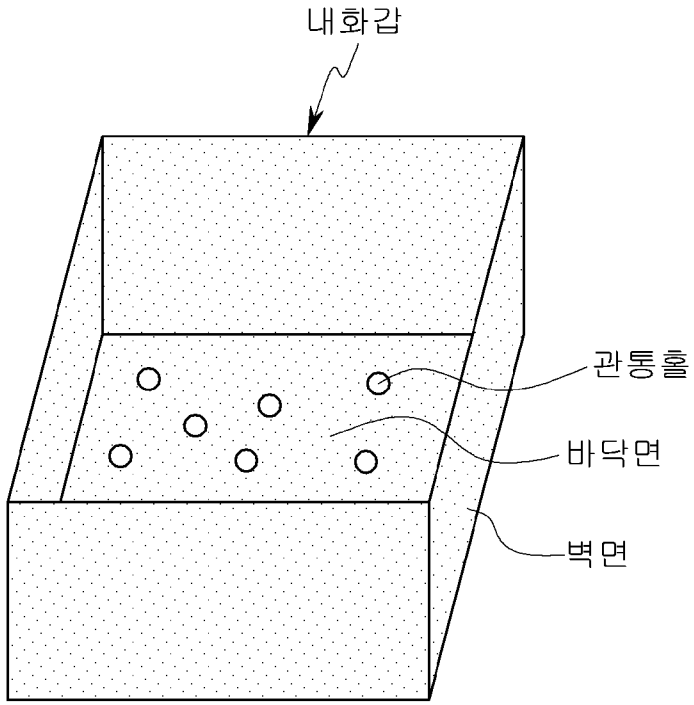
면적에 대하여 0.1 내지 20%의 범위를 차지하는 것인 이차전지 활물질 소성용 내화갑.

[청구항 16] 제11항에 있어서, 상기 내화갑은 상면이 피소성물의 유출입을 위해 개방되어 있으며, 상기 개방된 상면을 덮는 덮개를 구비하는 것인 활물질 소성용 내화갑.

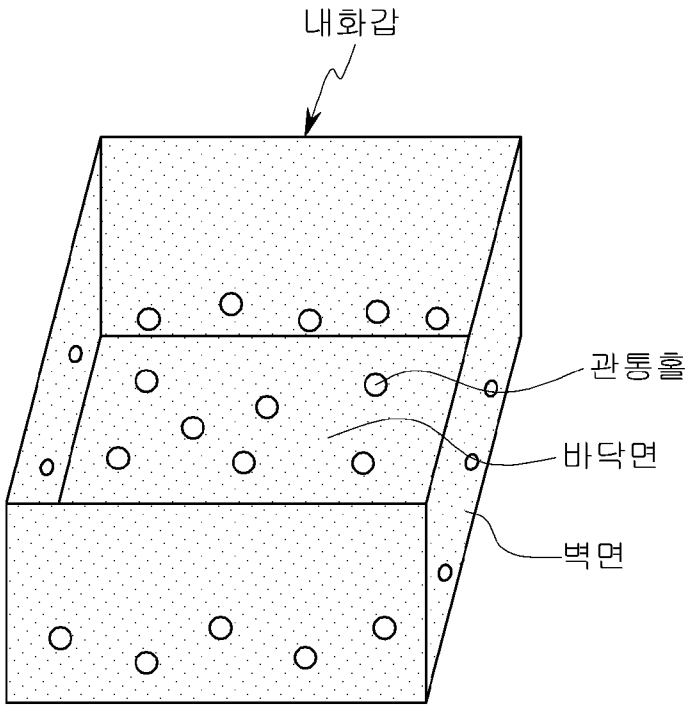
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/014992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 41/87(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/66(2006.01)i, C04B 35/443(2006.01)i, C04B 35/185(2006.01)i, C04B 35/195(2006.01)i, C04B 35/48(2006.01)i, C04B 35/64(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)

C04B 41/87; C04B 33/32; F27B 5/06; C04B 35/10; F27B 5/04; H01M 10/052; H01M 2/02; C04B 35/622; C04B 35/66; C04B 35/443; C04B 35/185; C04B 35/195; C04B 35/48; C04B 35/64

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: Sagger, electrode active material, sintering, carbon dioxide capture, coating layers, lithium silicate, lithium zirconate, through hole, gas circulation, 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 10-1323096 B1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 30 October 2013 See paragraphs [0075]-[0085]; claims 1, 2; and figure 2.	1-10
Y	KR 10-2015-0015394 A (LG CHEM, LTD.) 10 February 2015 See paragraphs [0004], [0005], [0009], [0065]-[0068]; claims 1-3, 5, 6, 10, 18; and figure 1.	1-7
Y	WANG, Shutao et al., "Syntheses and Structures of Lithium Zirconates for High-temperature CO2 Absorption", Journal of Materials Chemistry A, 2013, vol. 1, no. 11, pages 3540-3550 See page 3544, 2.2.1 High-temperature CO2 Chemisorption on Li2ZrO3 Section; page 3547, 2.2.4 High-temperature CO2 Chemisorption on Li2ZrO3 Doped with Other Alkali Metals Section; and figure 11.	3,8-10
Y	KR 10-1177545 B1 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION et al.) 27 August 2012 See paragraphs [0036], [0043], [0054]-[0058], [0065]-[0075]; claim 1; and figures 2-5.	11-16
Y	CN 105486081 A (SHANDONG GOLDENCELL ELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 April 2016 See claims 1, 7; and figure 4.	11-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 MARCH 2017 (24.03.2017)	**24 MARCH 2017 (24.03.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/014992

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention group 1 (claims 1 to 10) : coating agent of Sagger for sintering an electrode active material of a secondary battery wherein a coating layer for collecting carbon dioxide is formed inside the surface of the sagger, and a coating composition of the sagger for sintering the electrode active material of a secondary battery

The invention group 2 (claims 11-16) : sagger for sintering an electrode active material of a secondary battery including at least on penetration hole for flowing gas into a bottom surface or a bottom surface and a wall surface of the sagger

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/014992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1323096 B1	30/10/2013	KR 10-2013-0115688 A	22/10/2013
KR 10-2015-0015394 A	10/02/2015	KR 10-1619915 B1	11/05/2016
KR 10-1177545 B1	27/08/2012	NONE	
CN 105486081 A	13/04/2016	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/014992

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 41/87(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/66(2006.01)i, C04B 35/443(2006.01)i, C04B 35/185(2006.01)i, C04B 35/195(2006.01)i, C04B 35/48(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C04B 41/87; C04B 33/32; F27B 5/06; C04B 35/10; F27B 5/04; H01M 10/052; H01M 2/02; C04B 35/622; C04B 35/66; C04B 35/443; C04B 35/185; C04B 35/195; C04B 35/48; C04B 35/64

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: 내화갑, 전극 활물질, 소성, 이산화탄소 포집, 코팅층, 리튬 실리케이트, 리튬 지르코네이트, 관통홀, 기체 유통, 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1323096 B1 (한국세라믹기술원) 2013.10.30 단락 [0075]-[0085]; 청구항 1, 2; 및 도면 2 참조.	1-10
Y	KR 10-2015-0015394 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.10 단락 [0004], [0005], [0009], [0065]-[0068]; 청구항 1-3, 5, 6, 10, 18; 및 도면 1 참조.	1-7
Y	WANG, SHUTAO 등 "Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO2 absorption", Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1권, 11호, 페이지 3540-3550 페이지 3544, 2.2.1 High-temperature CO2 chemisorption on Li2ZrO3 섹션; 페이지 3547, 2.2.4 High-temperature CO2 chemisorption on Li2ZrO3 doped with other alkali metals 섹션; 및 도면 11 참조.	3,8-10
Y	KR 10-1177545 B1 (부산대학교 산학협력단 등) 2012.08.27 단락 [0036], [0043], [0054]-[0058], [0065]-[0075]; 청구항 1; 및 도면 2-5 참조.	11-16
Y	CN 105486081 A (SHANDONG GOLDENCELL ELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 2016.04.13 청구항 1, 7; 및 도면 4 참조.	11-16

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2017년 03월 24일 (24.03.2017)	2017년 03월 24일 (24.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이기철
전화번호 +82-42-481-3353

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/014992

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1발명군 (청구항 1-10): 내화갑의 내부 면에 이산화탄소 포집을 위한 코팅층이 형성된 이차전지 전극활물질 소성용 내화갑 및 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑의 코팅 조성물

제2발명군 (청구항 11-16): 내화갑의 바닥면 또는 바닥면 및 벽면에 기체의 유통을 위한 관통홀을 적어도 하나 이상 갖는 이차전지 전극 활물질 소성용 내화갑

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/014992

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1323096 B1	2013/10/30	KR 10-2013-0115688 A	2013/10/22
KR 10-2015-0015394 A	2015/02/10	KR 10-1619915 B1	2016/05/11
KR 10-1177545 B1	2012/08/27	없음	
CN 105486081 A	2016/04/13	없음	