

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 13일 (13.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/119681 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 51/04 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
C01G 53/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000006
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 2일 (02.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0001005 2016년 1월 5일 (05.01.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 에코프로비엠 (ECOPRO BM CO., LTD.) [KR/KR]; 28117 충청북도 청주시 청원구 오창읍 2 산단로 100, Chungcheongbuk-do (KR). 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최문호 (CHOI, Moon Ho); 28425 충청북도 청주시 흥덕구 대동로 55 205 동 2906 호, Chungcheongbuk-do (KR). 신중승 (SHIN, Jong Seung); 27735 충청북도 음성군 맹동면 학예로 55 505 동 203 호, Chungcheongbuk-do (KR). 유현중 (YU, Hyun Jong); 28115 충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청택지로 12-12 301 호, Chungcheongbuk-do (KR). 전석용 (JEON, Suk Yong); 27373 충청북도 충주시 국원초 1 길 48 103 동

101 호, Chungcheongbuk-do (KR). 오은옥 (OH, Eun Ok); 31417 충청남도 아산시 음봉면 음봉로 567, Chungcheongnam-do (KR). 이상욱 (LEE, Sang Wook); 12926 경기도 하남시 덕풍북로 236 101 동 703 호, Gyeonggi-do (KR). 최윤영 (CHOI, Yoon Young); 06276 서울시 강남구 선릉로 221 207 동 901 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 김태선 (KIM, Tae Sun); 06748 서울시 서초구 강남대로 148 4 층, 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, 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.

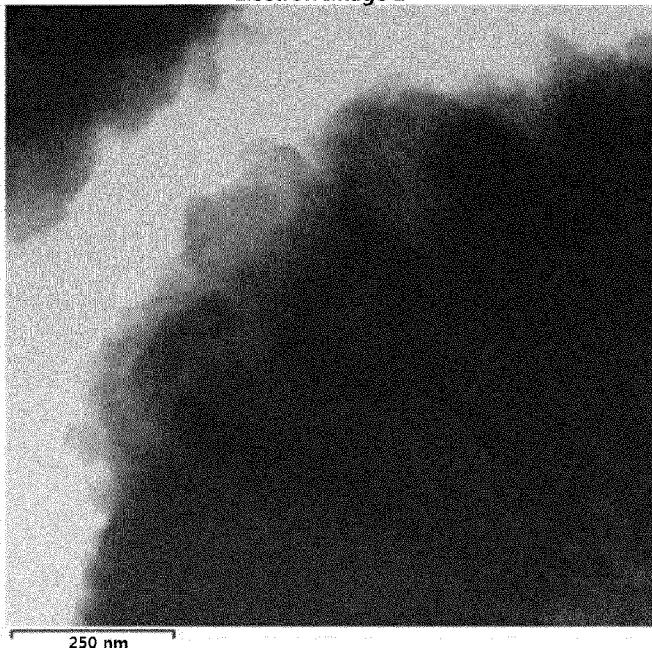
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COBALT-COATED PRECURSOR, COBALT-COATED PRECURSOR PREPARED THEREBY, AND CATHODE ACTIVE MATERIAL PREPARED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 코발트 코팅 전구체의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체 및 이를 이용하여 제조된 양극활물질

Electron Image 2



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a cobalt-coated precursor, a cobalt-coated precursor prepared thereby, and a cathode active material for a lithium secondary battery, prepared by using the same and, more specifically, to a method for preparing a novel cathode active material, which has high capacity and improved stability by coating cobalt on a surface in a precursor step to improve deterioration characteristics during washing, and to a cathode active material prepared thereby.

(57) 요약서: 본 발명은 코발트 코팅 전구체의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지 양극활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전구체 단계에서 표면을 코발트 코팅함으로써 수세시 열화되는 특성을 개선하여 고용량 및 안정성을 개선한 새로운 양극활물질의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 양극활물질에 관한 것이다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 코발트 코팅 전구체의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체 및 이를 이용하여 제조된 양극활물질

기술분야

- [1] 본 발명은 코발트 코팅 전구체의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지 양극활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전구체 단계에서 표면을 코발트 코팅함으로써 수세시 열화되는 특성을 개선하여 고용량 및 안정성을 개선한 새로운 양극활물질의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 양극활물질에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 복합 산화물을 제조하는 방법은 일반적으로 전이 금속 전구체를 제조하고, 상기 전이 금속 전구체와 리튬 화합물을 혼합한 후, 상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함한다.
- [3] 이때, 상기 리튬 화합물로는 LiOH 또는 Li_2CO_3 가 사용된다. 일반적으로 양극활물질의 Ni 함량이 65% 이하일 경우에는 Li_2CO_3 를 사용하며, Ni 함량이 65% 이상일 경우에는 LiOH를 사용하는 것이 바람직하다고 알려져 있다.
- [4] 그러나, Ni 함량이 65% 이상인 니켈 리치 시스템(Ni rich system)은 저온 반응이기에 오히려 양극활물질 표면에 LiOH, Li_2CO_3 형태로 존재하는 잔류 리튬량이 높다는 문제점이 있다. 이러한 잔류 리튬 즉, 미반응 LiOH 및 Li_2CO_3 는 전지 내에서 전해액 등과 반응하여 가스 발생 및 스웰링(swelling) 현상을 유발함으로써, 고온 안전성이 심각하게 저하되는 문제를 야기시킨다. 또한, 미반응 LiOH는 극판 제조 전 슬러리믹싱시 점도가 높아 겔화를 야기시키기도 한다.
- [5] 이러한 미반응 Li를 제거하기 위하여 수세 공정을 도입하는 방법이 연구되고 있지만, 이 경우 수세시 양극 활물질 표면 손상이 발생하여 용량 및 율 특성이 저하되고 또한 고온 저장시 저항이 증가하는 문제를 야기 시킨다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 수세공정을 도입하여 양극활물질 표면의 미반응리튬의 양을 감소시키면서도 수세공정에서 열화되는 특성을 개선하여 고용량, 효율, 수명특성을 확보한 전구체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여
- [8] 니켈함유화합물, 제 1 코발트함유화합물, 망간함유화합물 및 금속 M 을

포함하는 금속혼합용액, 착화제인 암모니아수용액, 및 pH 조절제로서 수산화기를 제공하는 알칼리수용액을 혼합하여 공침법으로 아래 화학식 1로 표시되는 니켈코발트복합수산화물을 포함하는 용액을 제조하는 제 1 단계;

[9] [화학식 1] $[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z](\text{OH})_2$

[10] (상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 1.0$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $x+y+z=1$ 이고,

[11] M 은 Al, Mn, B, Ba, Cr, F, Li, Mo, P, Sr, Ti 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상임)

[12] 제 2 코발트함유화합물을 포함하는 코발트 코팅용 용액을 제조하는 제 2 단계; 및

[13] 알칼리 수용액 또는 증류수에 상기 제 1 단계에서 제조된 니켈코발트복합수산화물 포함 용액을 투입하고, 상기 제 2 단계에서 제조된 코발트 코팅용 용액을 혼합하여 코팅시키는 제 3 단계;

[14] 코발트 코팅된 전구체를 분리시키는 제 4 단계; 및

[15] 건조시키는 제 5 단계; 를 포함하는 코발트 코팅 전구체의 제조 방법을 제공한다.

[16] 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 제 1 단계에서 제조된 니켈코발트복합수산화물을 포함하는 용액에서 니켈코발트복합수산화물을 분리 및 세정하는 제 1-1 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 제 1 단계에서 제조된 니켈코발트 복합 수산화물은 분리 건조된 상태로 혼합되거나, 용액에 혼합된 상태로 혼합되는 것이 가능하다.

[17] 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 제 2 코발트함유 화합물은 황산 코발트 또는 질산 코발트 인 것을 특징으로 한다.

[18] 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 코발트 코팅되는 함량이 0.1 내지 15 mol%인 것을 특징으로 한다.

[19] 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 제 3 단계에서는 혼합 용액의 온도를 10°C 내지 70°C로 유지하는 것을 특징으로 한다.

[20] 본 발명에 의한 코발트 코팅 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 건조시키는 제 4 단계에서는 건조 온도 80 내지 200 °C, 건조 시간은 5 내지 20 시간으로 건조되는 것을 특징으로 한다.

[21] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체를 제공한다.

[22] 본 발명은 또한,

[23] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체와리튬 화합물을 혼합하는 제 5 단계; 및

[24] 상기 혼합물을 열처리하여 리튬금속복합산화물을 얻는 제 6 단계;를 포함하는 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.

[25] 본 발명에 의한 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 제 6

- 단계에서는 산소 분위기에서 650 내지 850°C 에서 소성하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명에 의한 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법은 반응기에 증류수를 투입하고 온도를 일정하게 유지되도록 한 후, 상기 제 6단계에서 얻은 리튬금속복합산화물을 투입하고 교반하는 제 7 단계를 추가적으로 더 포함하는 것이 가능하다.
- [27] 본 발명은 또한, 본 발명에 의하여 제조된 리튬 이차전지 양극활물질을 제공한다.
- [28] 본 발명에 의한 리튬 이차전지 양극활물질은 잔류 리튬이 0.15 중량 % 이하인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명은 전구체 표면을 코발트로 코팅하고 이를 이용하여 제조된 활물질 표면 수세를 통해 미반응리튬양을 감소시킨 후건조 또는 열처리 함으로써 표면 미반응리튬의 양을 감소 시키면서도 고용량 및 수명이 개선된 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및비교예에서 제조된 전구체의 SEM 사진을 측정된 결과를 나타낸다.
- [31] 도 2 및 도 3 은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전구체의 표면 부근에서 측정된 TEM 사진 및 EDS 사진을 나타낸다.
- [32] 도 4는 본 발명의 일 실시예 및비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 코인 셀의 충방전 실험을 수행한 결과를 나타낸다.
- [33] 도 5는 본 발명의 일 실시예 및비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 코인 셀의 C-rate 를 측정된 결과를 나타낸다.
- [34] 도 6은 본 발명의 일 실시예 및비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 고온 저장 후 임피던스 변화 특성을 측정된 결과를 나타낸다.
- [35] 도 7은 본 발명의 일 실시예 및비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 전지의 수명 특성을 측정된 결과를 나타낸다.
- [36] 도 8은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질에 대해 XRD 를 측정된 결과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[38]

[39] <실시예>

- [40] 회분식 반응기(batch reactor) (용량 70L, 회전모터의 출력 80W이상)에 증류수 20 리터와 킬레이팅제로서 암모니아를 840 g 를 넣은 뒤 반응기 내의 온도를 50°C로 유지하면서 모터를 400 rpm 으로교반하였다.

- [41] 황산니켈, 황산코발트, 및 알루미늄 몰 비가 89.5: 7.5: 3.0 에 나타난 비율로 혼합된 2.5M 농도의 제1 전구체 수용액을 2.2리터/시간으로, 28% 농도의 암모니아 수용액을 0.15리터/시간으로 반응기에 연속적으로 투입하였다. 또한, pH 조절을 위해 25% 농도의 수산화나트륨 수용액을 공급하여 pH가 11로 유지되도록 하였다. 임펠러 속도는 400rpm으로 조절하였다.
- [42] 반응이 종결되고 난 후, 회분식 반응기(batch reactor)로부터 구형의 니켈코발트알루미늄 복합수산화물 침전물을 얻었다.
- [43] 상기 침전된 복합금속수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 온풍건조기에서 12시간 건조시켜 금속 복합 산화물 형태의 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 전구체 분말을 얻었다.
- [44] 증류수를 준비하고, 온도를 일정하게 유지한 후, 상기 제조된 리튬 이차 전지용 전구체를 증류수에 투입한 후 코발트 수용액을 일정한 비율로 3시간 동안 투입하면서 교반하여 표면을 코발트로 코팅하였다.
- [45] 이후 금속 복합 수산화물을 필터링하여 분리하고 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1 : 1.02 몰 비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열 한 후 790°C에서 20시간 소성하였다. 이후 양극활물질을 증류수로 수세하고 250°C에서 건조시킴으로써 코발트 함량이 증가된 실시예 1의 양극 활물질 분말을 얻었다.

[46] [표1]

구분	조성	100	mol	%	Co Coating
	Li	Ni	Co	Al	1.5 mol
실시예 1	1.01	88.2	9.0	2.8	3.0 mol
실시예 2	1.02	86.6	10.6	2.8	4.5 mol
실시예 3	1.03	85.5	11.7	2.9	1.5 mol
실시예 4	1.02	88.1	8.9	3.1	3.0 mol
실시예 5	1.02	86.4	10.6	3.1	
비교예 1	1.03	89.5	7.6	3.0	
비교예 2	1.01	89.5	7.6	3.0	
비교예 3	1.01	87.6	11.2	3.1	

- [47] 상기 실시예 1에서 코발트 코팅 함량만 다르게 하여 실시예 2 내지 3 을 제조하였다.

[48]

[49] <실시예>

- [50] 상기 실시예 1에서 Ni : Co : Al 의 비율을 89.5: 7.5: 3.0 의 비율로 혼합하여 전구체를 제조한 후, 전구체 포함 용액에 여과 및 건조 없이 코발트 수용액을

추가로 투입하여 표면을 코팅하여 실시예 4 및 실시예 5의 전구체 및 양극활물질을 제조하였다.

[51]

[52] <비교예>

[53] 전구체 표면에 코발트로 코팅하지 않고 양극활물질 제조한 후 증류수로 수세하지 않고 제조된 활물질을 비교예 1, 전구체 표면에 코발트로 코팅하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일하게 하여 비교예 2, 3의 활물질을 제조하였다.

[54]

[55] <실험예> SEM 사진 측정

[56] 상기 실시예 1, 2 및 비교예에서 제조된 활물질의 SEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 본 발명의 실시예의 경우 표면 공극이 감소되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

[57]

[58] <실험예> TEM 및 EDS 측정

[59] 상기 실시예 1에서 제조된 활물질의 표면 부근에서의 TEM 사진 및 EDS 사진을 측정하고 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[60] 도 2 및 도 3에서 최외각에서 내부로 0.1 μm 까지 Co 함량이 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[61]

[62] <실험예> 미반응 리튬 측정

[63] 미반응 리튬의 측정은 pH 적정에 의해 pH 4가 될 때까지 사용된 0.1M HCl의 양으로 측정한다. 먼저, 양극 활물질 5 g을 DIW 100 ml에 넣고 15 분간 교반 한 뒤 필터링하고, 필터링 된 용액 50 ml를 취한 후 여기에 0.1 M HCl을 가하여 pH 변화에 따른 HCl 소모량을 측정하여 Q1, Q2를 결정하고, 아래 계산식에 따라 미반응 LiOH 및 Li₂CO₃을 계산하고 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

[64] $M1 = 23.94$ (LiOH Molecular weight)

[65] $M2 = 73.89$ (Li₂CO₃ Molecular weight)

[66] $\text{SPL Size} = (\text{Sample weight} \times \text{Solution Weight}) / \text{Water Weight}$

[67] $\text{LiOH (wt \%)} = [(Q1 - Q2) \times M1 \times 100] / (\text{SPL Size} \times 1000)$

[68] $\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ (wt \%)} = [2 \times Q2 \times C \times M2 / 2 \times 100] / (\text{SPL Size} \times 1000)$

[69] [표2]

구분	잔류 Li		
	LiOH, ppm	Li ₂ CO ₃ , ppm	Toral Li Wt%
실시예 1	636	2492	0.065
실시예 2	403	2512	0.059
실시예 3	606	3011	0.074
실시예 4	403	2512	0.059
실시예 5	606	3011	0.074
비교예 1	7035	9455	0.381
비교예 2	601	2259	0.060
비교예 3	1594	1009	0.065

[70] <실험예> 충방전 특성 평가

[71] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3 에서 제조된 양극활물질을 양극으로 사용하고, 리튬 금속을 음극으로 사용하여 각각의 코인 셀을 제조하고 C/10 충전 및 C/10 방전 속도(1 C = 150 mA/g)로 3 ~ 4.3 V 사이에서 충방전 실험을 수행한 결과를 도 4 및 상기 표 3 에 나타내었다.

[72] 도 4에서 Co 코팅 용액의 Co 농도가 높아질수록 초기 저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

[73]

[74] [표3]

Item		unit	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	비교 예1	비교 예2	비교 예3
4.3V~3.0 V 0.1C	charge	mAh /g	232.0	230.4	226.3	231.5	229.8	231.1	233.1	233.5
	discharge		213.1	212.2	208.5	211.4	212.5	208.1	210.4	206.1
	Eff	%	91.8 %	92.1 %	92.1 %	91.3 %	92.5 %	90.1 %	90.3 %	88.3 %

[75]

[76] <실험예> C-rate 특성 측정 평가

[77] 상기 실시예 2 및 비교예 2 에서 제조된 양극활물질을 사용한 코인 셀에 대해 C-rate 를 측정하고 그 결과를 아래 표 4 및 도 5에 나타내었다.

[78]

[79] [표4]

Item	실시예 2		비교예 3	
	Discharge, mAh/g	Retention, %	Discharge, mAh/g	Retention, %
0.1C	212.2	100%	206.1	100%
0.2C	206.2	97%	198.9	97%
0.5C	197.6	93%	188.3	91%
1.0C	191.8	90%	178.5	87%
1.5C	188.4	89%	171.5	83%
2.0C	185.8	88%	164.9	80%

[80]

[81] <실험예>고온저장 전, 후 임피던스 측정 결과

[82] 상기 실시예 2 및 비교예 2 에서 제조된 양극활물질을 사용한 코인셀에 대해 고온저장 전, 후 임피던스를 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[83] 도 6에서 전구체 단계에서 코발트 코팅을 수행한 실시예 2의 경우 고온 저장 전, 후 임피던스가 감소한 것을 확인할 수 있다.

[84]

[85] <실험예>수명 특성 측정 결과

[86] 상기 전구체를 건조시키지 않고 코발트 코팅 용액과 직접 혼합하여 제조된 실시예 4, 5 및 비교예 2 에서 제조된 양극활물질을 사용한 코인셀에 대해 수명 특성을 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[87] 도 7 에서 본 발명의 실시예에서 제조된 양극활물질이 비교예 보다 수명 특성이 크게 개선되는 것을 알 수 있다.

[88]

[89] <실험예> XRD 측정 결과

[90] 도 8은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질에 대해 XRD 를 측정한 결과를 나타낸다.

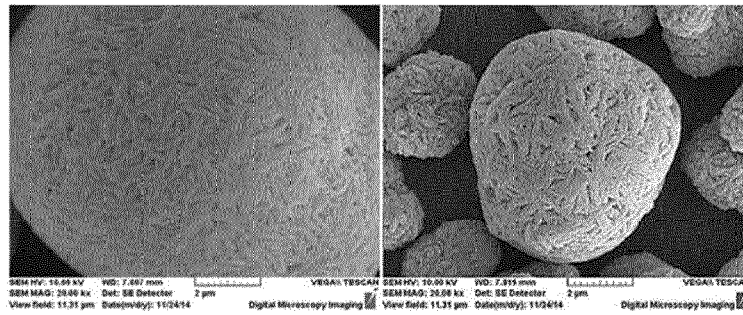
청구범위

- [청구항 1] 니켈함유화합물, 제 1 코발트함유화합물, 망간함유화합물 및 금속 M 을 포함하는 금속혼합용액, 착화제인 암모니아수용액, 및 pH 조절제로서 수산화기를 제공하는 알칼리수용액을 혼합하여 공침법으로 아래 화학식 1로 표시되는 니켈코발트복합수산화물을 포함하는 용액을 제조하는 제 1 단계 ;
 [화학식 1] $[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z](\text{OH})_2$
 (상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x < 1.00$, $0 \leq y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.6$, $x+y+z=1$ 이고, M 은 Al, Mn, B, Ba, Cr, F, Li, Mo, P, Sr, Ti 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상임)
 제 2 코발트함유화합물을 포함하는 코발트 코팅용 용액을 제조하는 제 2 단계; 및
 알칼리 수용액 또는 증류수에 상기 제 1 단계에서 제조된 니켈코발트복합수산화물 포함 용액을 투입하고, 상기 제 2 단계에서 제조된 코발트 코팅용 용액을 혼합하여 코팅시키는 제 3 단계;
 코발트 코팅된 전구체를 분리시키는 제 4 단계; 및
 건조시키는 제 5 단계;
 를 포함하는 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 단계에서 제조된 니켈코발트복합수산화물을 포함하는 용액에서 니켈코발트복합수산화물을 분리하고 세정하여 분말 형태의 니켈코발트복합수산화물을 제조하는 제 1-1 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 코발트함유화합물 및 상기 제 2 코발트함유 화합물은 황산 코발트 또는 질산 코발트 인 것을 특징으로 하는 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 코발트함유화합물 및 상기 제 2 코발트함유 화합물은 동일한 화합물인 것인 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 코발트 코팅되는 함량이 0.1 내지 15 mol%이 특징으로 하는 전구체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 제 3 단계에서는 혼합 용액의 온도를 10°C 내지 70°C로 유지하는 것인 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,

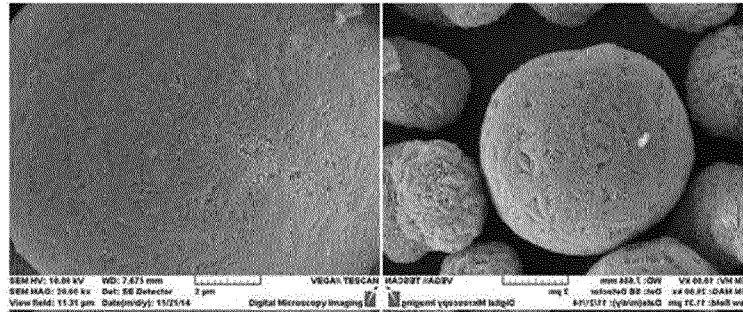
- 상기 건조시키는 제 4 단계에서는 건조 온도 80 내지 200 °C, 건조 시간 5 내지 20 시간으로 건조되는 것인 코발트 코팅 전구체의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의하여 제조된 코발트 코팅 전구체.
- [청구항 9] 제 8 항에 의한 코발트 코팅 전구체와 리튬 화합물을 혼합하는 제 5 단계; 및
상기 혼합물을 열처리하여 리튬금속복합산화물을 얻는 제 6 단계; 를 포함하는 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 제 6 단계에서는 산소 분위기에서 650 내지 850°C 에서 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
반응기에 증류수를 투입하고 온도를 일정하게 유지되도록 한 후, 상기 제 6 단계에서 얻은 리튬금속복합산화물을 투입하고 교반하는 제 7 단계;를 더 포함하는 리튬 이차전지 양극활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 이차전지 양극활물질.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 양극활물질은 잔류 리튬이 0.15 중량 % 이하인 것을 특징으로 하는 양극활물질.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 양극활물질은 XRD 에서 2θ 가 45° 내지 46°, 18° 내지 19°또는 37° 내지 38°에서 LiCoO_2 해당 피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

[도1]

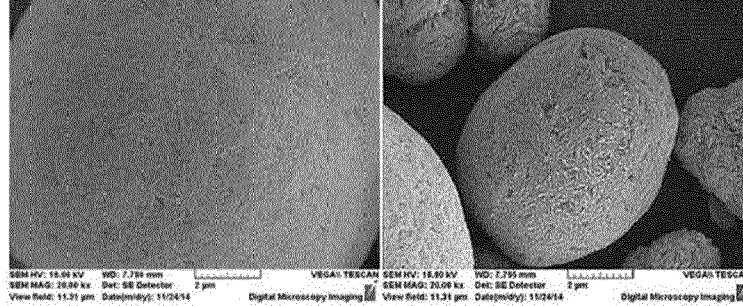
비교예



실시예 1
Co Coating
1.5 mol%

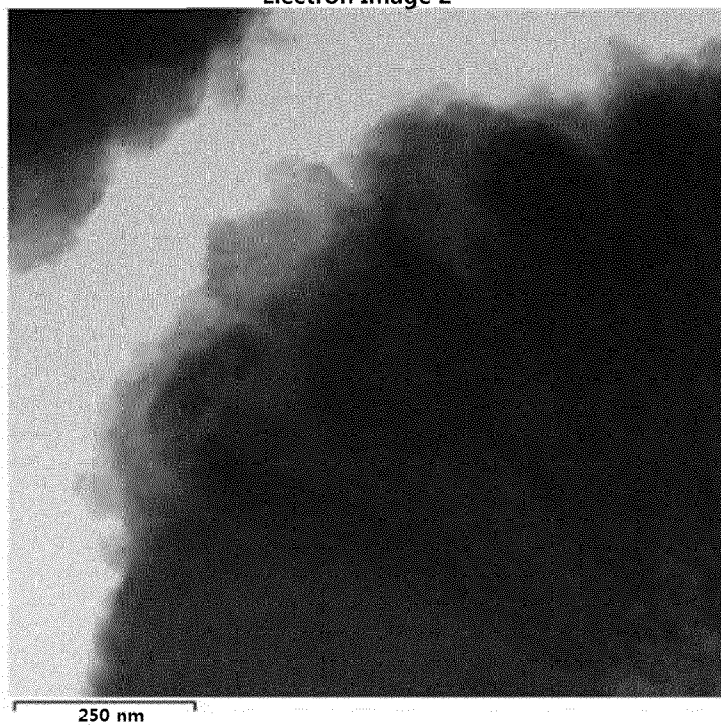


실시예 2
Co Coating
3.0 mol%

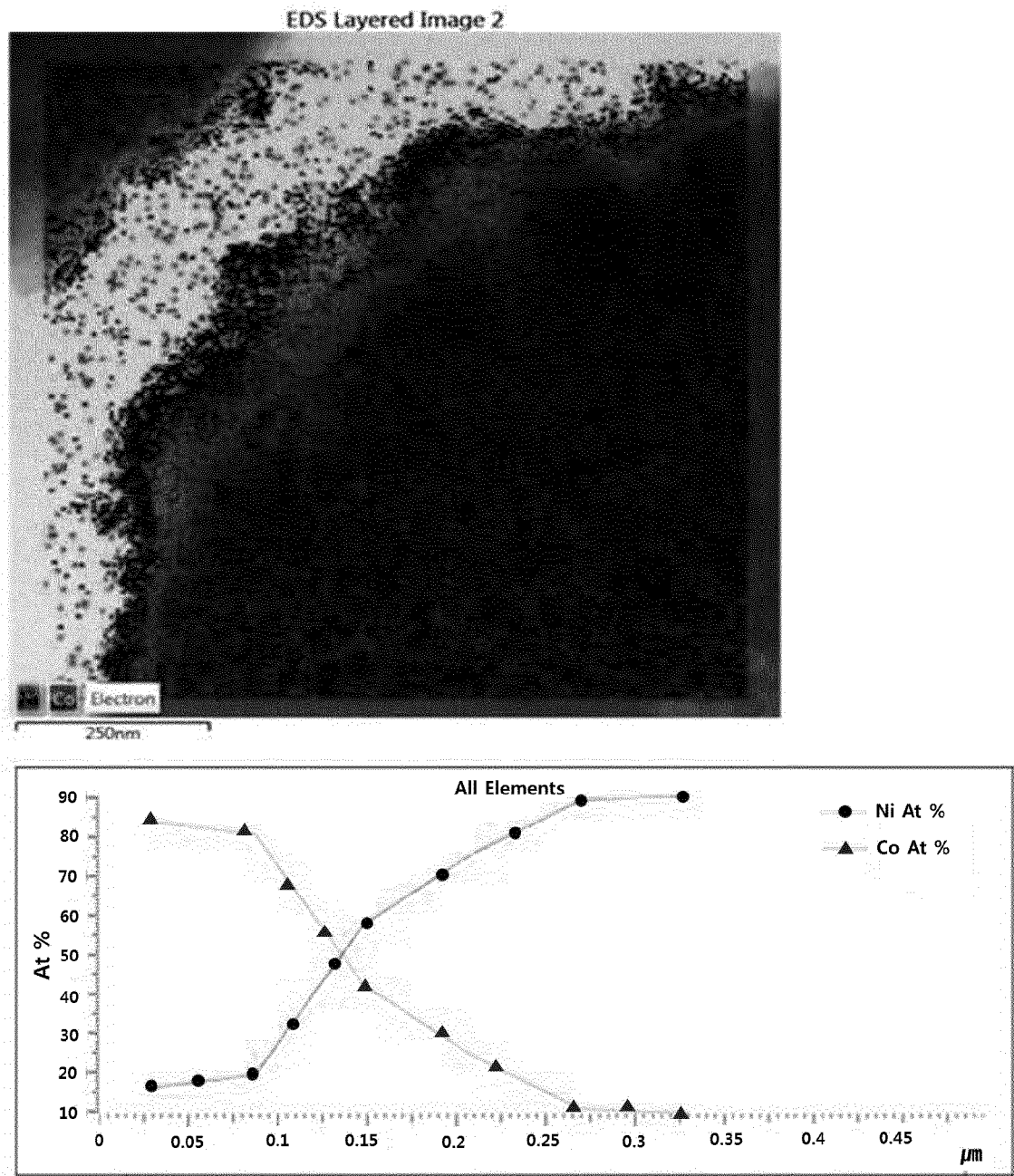


[도2]

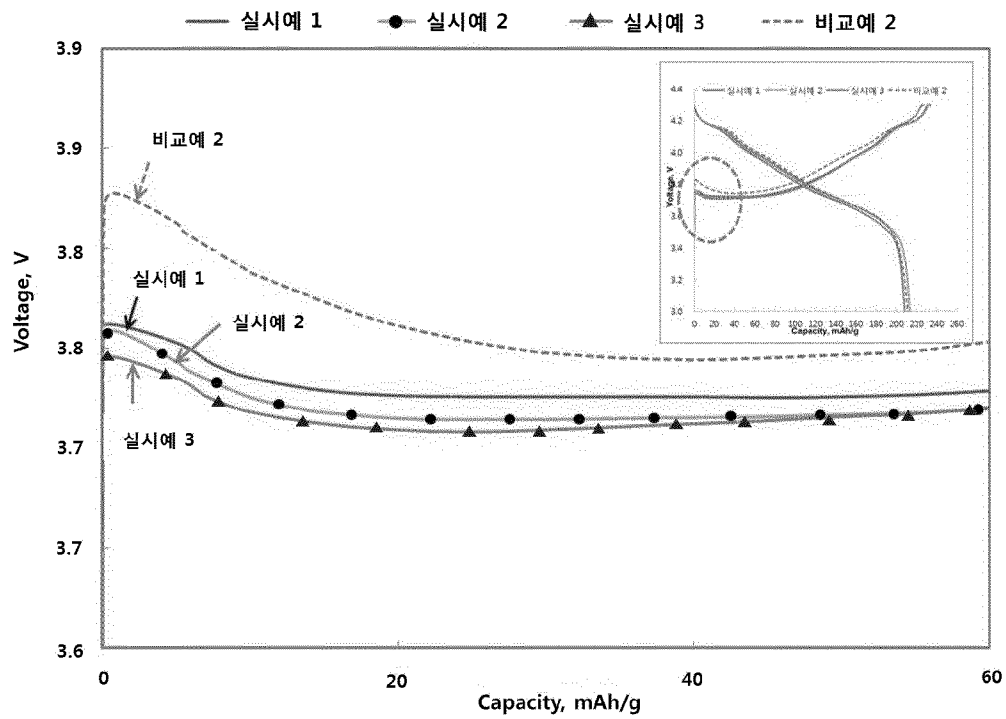
Electron Image 2



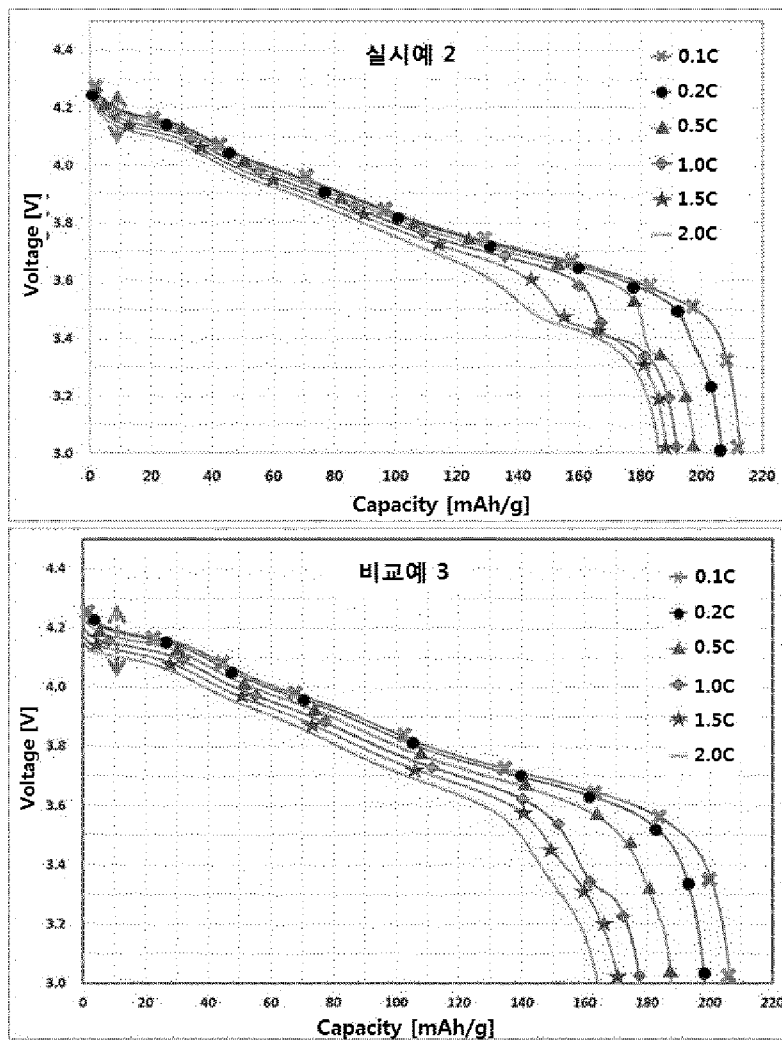
[도3]



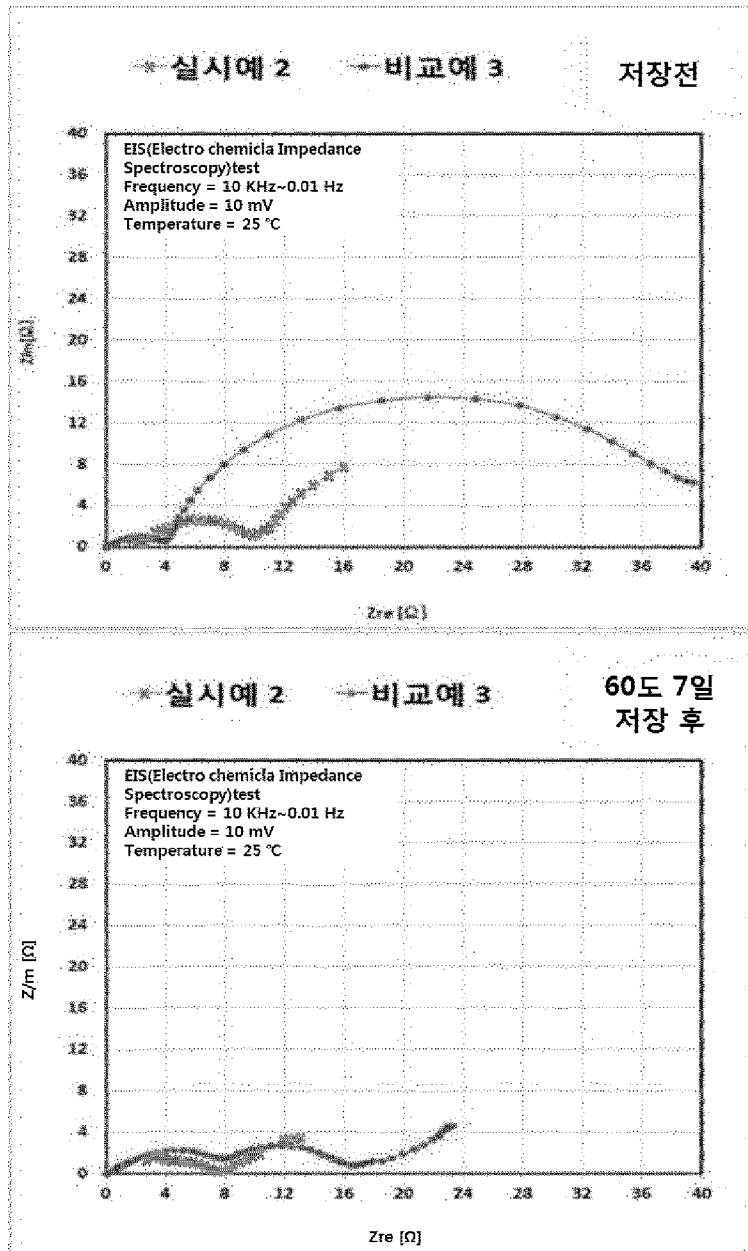
[도4]



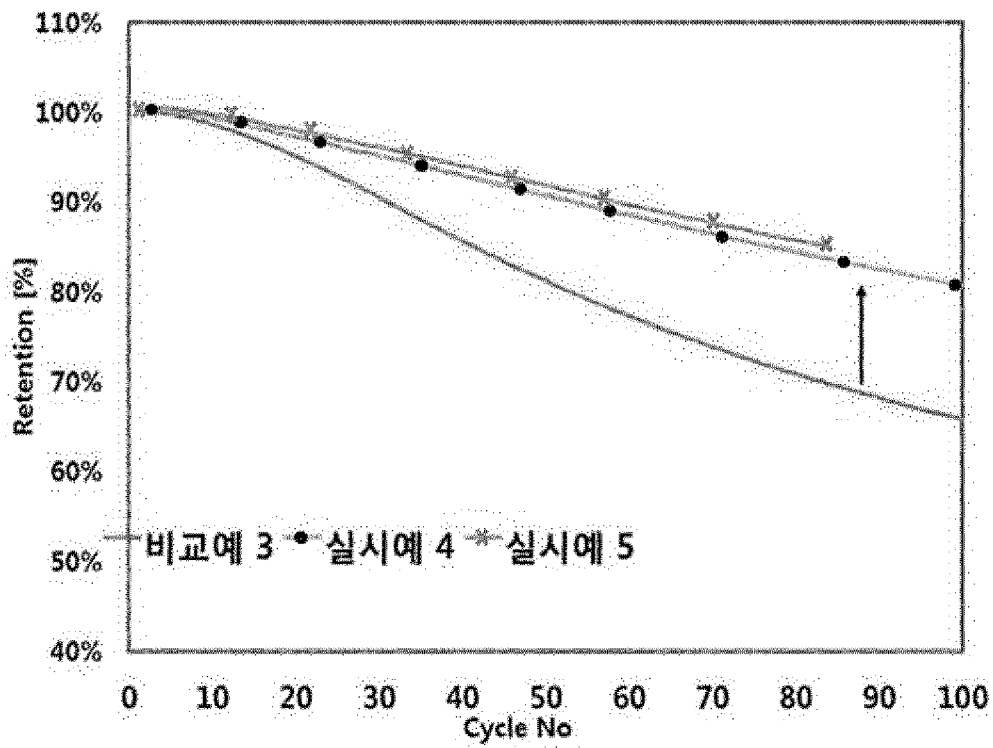
[도5]



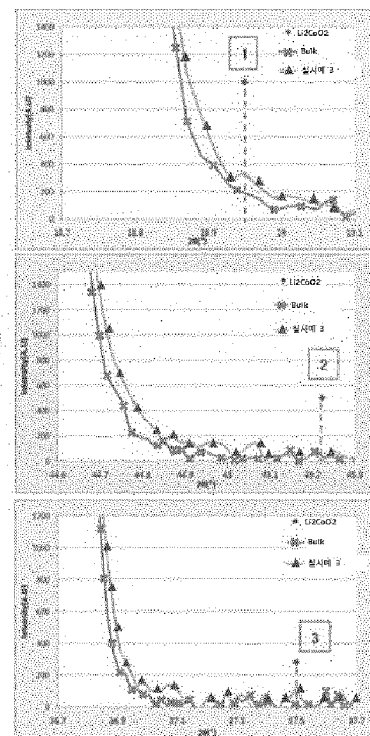
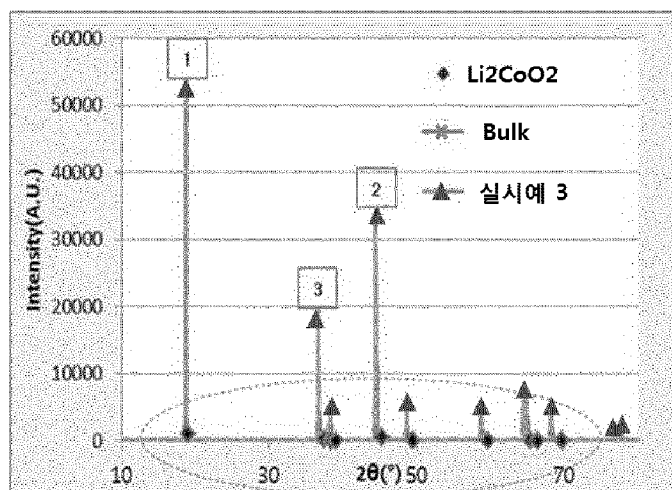
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000006**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01G 51/04(2006.01)i, C01G 53/04(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 51/04; B05D 5/12; H01M 4/525; H01M 4/38; H01M 4/13; H01M 4/04; H01M 10/052; H01M 4/505; C01G 53/04

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: cathode active material, cobalt, coating, precursor, nickel, manganese, lithium, coprecipitation method, ammonia, alkali

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010-0068376 A1 (CHEN, Mingfeng et al.) 18 March 2010 See paragraphs [0003]-[0005], [0010]-[0017]; example 1; and claim 1.	1-11
Y	KR 10-2014-0130280 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 10 November 2014 See paragraph [0018]; and claims 1, 2.	1-11
A	WO 2014-081269 A1 (LG CHEM. LTD.) 30 May 2014 See paragraph [0031]; example 1; and claims 1-4, 7-11, 13, 15-17.	1-11
A	KR 10-2003-0088247 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 November 2003 See page 3, lines 36-48; and claims 1-9.	1-11
A	KR 10-2015-0080199 A (ECOPRO CO., LTD.) 09 July 2015 See examples 1, 2; claims 1, 3-7; and table 2.	1-11



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

10 APRIL 2017 (10.04.2017)

Date of mailing of the international search report

10 APRIL 2017 (10.04.2017)

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

International application No.

PCT/KR2017/000006

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.: **13, 14**
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:
Claims 13 and 14 refer to claim 12 not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a).

3. ☒ Claims Nos.: **12**
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:

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/KR2017/000006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0068376 A1	18/03/2010	CN 101378126 A CN 101378126 B	04/03/2009 02/06/2010
KR 10-2014-0130280 A	10/11/2014	KR 10-1596723 B1	23/02/2016
WO 2014-081269 A1	30/05/2014	CN 104737334 A EP 2884567 A1 EP 2884567 A4 IN 2619DEN2015 A JP 2015-536018 A JP 5982577 B2 KR 10-1584114 B1 KR 10-2014-0073607 A TW 201434196 A TW 1536641 B US 2015-0280225 A1	24/06/2015 17/06/2015 23/03/2016 18/09/2015 17/12/2015 31/08/2016 13/01/2016 17/06/2014 01/09/2014 01/06/2016 01/10/2015
KR 10-2003-0088247 A	19/11/2003	CN 1458705 A CN 1458705 B JP 2003-331845 A JP 4524339 B2 KR 10-0437340 B1 US 2003-0211235 A1 US 2009-0098278 A1 US 7445871 B2 US 8123820 B2	26/11/2003 28/04/2010 21/11/2003 18/08/2010 25/06/2004 13/11/2003 16/04/2009 04/11/2008 28/02/2012
KR 10-2015-0080199 A	09/07/2015	KR 10-1550741 B1	09/09/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 51/04(2006.01)i, C01G 53/04(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 51/04; B05D 5/12; H01M 4/525; H01M 4/38; H01M 4/13; H01M 4/04; H01M 10/052; H01M 4/505; C01G 53/04

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: 양극 활물질, 코발트, 코팅, 전구체, 니켈, 망간, 리튬, 공침법, 암모니아, 알칼리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2010-0068376 A1 (CHEN, MINGFENG 등) 2010.03.18 단락 [0003]-[0005], [0010]-[0017]; 실시예 1; 및 청구항 1 참조.	1-11
Y	KR 10-2014-0130280 A (한양대학교 산학협력단) 2014.11.10 단락 [0018]; 및 청구항 1, 2 참조.	1-11
A	WO 2014-081269 A1 (주식회사 엘지화학) 2014.05.30 단락 [0031]; 실시예 1; 및 청구항 1-4, 7-11, 13, 15-17 참조.	1-11
A	KR 10-2003-0088247 A (삼성에스디아이 주식회사) 2003.11.19 페이지 3, 라인 36-48; 및 청구항 1-9 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0080199 A (주식회사 에코프로) 2015.07.09 실시예 1, 2; 청구항 1, 3-7; 및 표 2 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 10일 (10.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 10일 (10.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



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: 13, 14
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제13항 및 제14항은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키고 있지 않은 청구항 제12항을 인용하고 있습니다.
3. ☒ 청구항: 12
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.

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.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0068376 A1	2010/03/18	CN 101378126 A CN 101378126 B	2009/03/04 2010/06/02
KR 10-2014-0130280 A	2014/11/10	KR 10-1596723 B1	2016/02/23
WO 2014-081269 A1	2014/05/30	CN 104737334 A EP 2884567 A1 EP 2884567 A4 IN 2619DEN2015 A JP 2015-536018 A JP 5982577 B2 KR 10-1584114 B1 KR 10-2014-0073607 A TW 201434196 A TW I536641 B US 2015-0280225 A1	2015/06/24 2015/06/17 2016/03/23 2015/09/18 2015/12/17 2016/08/31 2016/01/13 2014/06/17 2014/09/01 2016/06/01 2015/10/01
KR 10-2003-0088247 A	2003/11/19	CN 1458705 A CN 1458705 B JP 2003-331845 A JP 4524339 B2 KR 10-0437340 B1 US 2003-0211235 A1 US 2009-0098278 A1 US 7445871 B2 US 8123820 B2	2003/11/26 2010/04/28 2003/11/21 2010/08/18 2004/06/25 2003/11/13 2009/04/16 2008/11/04 2012/02/28
KR 10-2015-0080199 A	2015/07/09	KR 10-1550741 B1	2015/09/09