

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 9일 (09.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/089177 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013267
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 4일 (04.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0174080 2014년 12월 5일 (05.12.2014) KR
10-2015-0172360 2015년 12월 4일 (04.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이동권 (LEE, Dong Kwon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조승범 (CHO, Seung Beom); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 노준석 (NOH, Jun Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 민병현 (MIN, Byung Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김배정 (KIM, Bae

Jung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

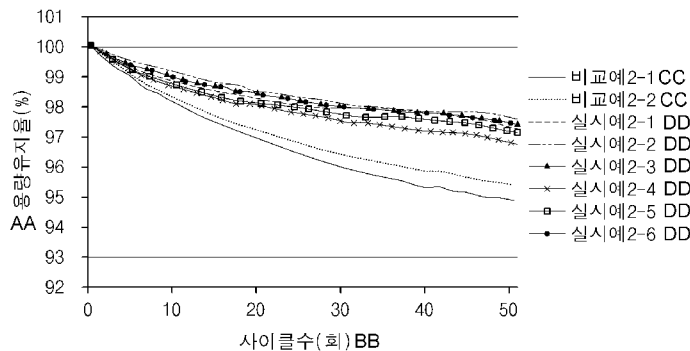
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

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

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



AA ... Capacity maintenance rate (%)
BB ... Number of cycles (times)
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention provides a cathode active material, a method for manufacturing the same, and a lithium secondary battery comprising the same, the cathode active material being manufactured by a manufacturing method comprising a step of forming a coating layer including a ceramic ion conductor on lithium composite metal oxide particles by mixing the lithium composite metal oxide particles with nano-sol of the ceramic ion conductor and performing heat treatment, wherein the coating layer including the ceramic ion conductor is formed, with a uniform thickness, on the surface of the lithium composite metal oxide particles, so that the cathode active material can minimize capacity reduction and improve life time characteristics when being applied to a secondary battery.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2016/089177 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, —
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명에서는 리튬 복합금속 산화물 입자를 세라믹계 이온전도체의 나노줄과 혼합하고 열처리하여, 리튬 복합금속 산화물 입자 상에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조되어, 리튬 복합금속 산화물 입자 표면에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층이 균일한 두께로 형성됨으로써, 이차전지에 적용시 용량 감소를 최소화하고, 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2014년 12월 5일자 한국특허출원 제2014-0174080호 및 2015년 12월 4일자 한국특허출원 제2015-0172360호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 리튬 이차전지는 소형, 경량, 대용량 전지로서 1991년에 등장한 이래, 휴대기기의 전원으로 널리 사용되었다. 최근 들어 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 출현하여 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 이들 휴대용 전자정보통신기기들을 구동할 동력원으로서 리튬 이차전지에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다.
- [6] 리튬 이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 특히, 고온 또는 고전압 하에서는 이러한 문제가 더욱 심각하다. 이러한 이유는 전지내부의 수분이나 기타 다른 영향으로 인해 전해질이 분해되거나 활물질이 열화되고, 또한 전지의 내부저항이 증가되어 생기는 현상 때문이다.
- [7] 이에 따라 현재 활발하게 연구 개발되어 사용되고 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질은 층상구조의 LiCoO_2 이다. LiCoO_2 는 수명특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 낮아 전지의 고용량화 기술에 적용되기에는 한계가 있다.
- [8] 이를 대체하기 위한 양극 활물질로서, LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 등의 다양한 리튬 전이금속 산화물이 개발되었다. 이중, LiNiO_2 의 경우 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내는 장점이 있으나, 간단한 고상반응으로는 합성이 어렵고, 열적 안정성 및 사이클 특성이 낮은 문제점이 있다. 또, LiMnO_2 , 또는 LiMn_2O_4 등의 리튬 망간계 산화물은 열적안전성이 우수하고, 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성이 낮은 문제점이 있다. 특히, LiMn_2O_4 의 경우 저가격 제품에 일부 상품화가 되어 있으나, Mn^{3+} 로 인한 구조변형(Jahn-Teller distortion) 때문에 수명특성이 좋지 않다. 또한, LiFePO_4 는 낮은 가격과 안전성이 우수하여 현재 하이브리드 자동차(hybrid

electric vehicle, HEV)용으로 많은 연구가 이루어지고 있으나, 낮은 전도도로 인해 다른 분야에 적용은 어려운 실정이다.

- [9] 이 같은 사정으로 인해, LiCoO_2 의 대체 양극 활물질로 최근 가장 각광받고 있는 물질은 $\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$ (이때, 상기 x, y, z는 각각 독립적인 산화물 조성 원소들의 원자분율로서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < z \leq 1$, $0 < x+y+z=1$ 임)이다. 이 재료는 LiCoO_2 보다 저가격이며 고용량 및 고전압에 사용될 수 있는 장점이 있으나, 율 특성(rate capability) 및 고온에서의 수명특성이 좋지 않은 단점을 갖고 있다.
- [10] 이에 따라 양극 활물질의 내부에 Al, Ti, Sn, Ag 또는 Zn 등의 물질을 도핑(doping)하거나, 또는 전도성이 좋은 금속을 양극 활물질 표면에 건식 또는 습식 코팅(coating)하는 방법 등을 통해 양극 활물질의 열 안정성, 용량특성, 및 사이클특성 등을 개선하려는 많은 시도들이 이루어지고 있으나, 아직 그 개선정도는 미흡한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 리튬 복합금속 산화물 입자에 대해 우수한 리튬 이온 전도성을 갖는 세라믹계 이온전도체의 코팅층을 균일한 두께로 형성함으로써, 불균일한 코팅층의 형성으로 인해 발생하는 전지에서의 용량 감소가 최소화되고, 또 전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있는 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는, 상기 제조방법에 의해 제조되어, 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에 리튬이온의 이동을 촉진시키는 동시에 양극 제조시의 프레스 공정 중 충격 흡수 효과를 나타낼 수 있는 세라믹계 이온전도체의 코팅층을 포함함으로써, 전지 적용시 용량 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명이 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명이 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 복합금속 산화물 입자를 세라믹계 이온전도체의 나노줄과 혼합하고 열처리하여, 리튬 복합금속 산화물 입자 상에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [16] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조되며, 리튬 복합금속 산화물의 입자; 및 상기 리튬 복합금속 산화물 입자 상에 위치하며 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

- [17] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [18] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법은, 우수한 리튬 이온 이온성을 갖는 세라믹계 이온전도체의 나노줄을 이용함으로써, 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 동시에 양극 제조시의 프레스 공정 중 충격 흡수 효과를 나타낼 수 있는 세라믹계 이온전도체를 균일하게 코팅할 수 있다. 이로써 상기 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질은 전지 적용시 최소화된 용량 감소와 함께 향상된 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 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.
- [21] 도 1은 제조예 1에서 제조한 세라믹계 이온전도체의 나노줄을 투과 전자 현미경을 관찰한 사진이다.
- [22] 도 2는 제조예 1에서 제조한 세라믹계 이온전도체의 나노줄에 대한 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.
- [23] 도 3은 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질의 표면을 필드 방사 주사형 전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [24] 도 4는 비교예 1-2에서 제조한 양극 활물질의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.
- [25] 도 5는 실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1, 2-2에서 제조한 리튬 이차전지의 사이클 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [27] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은, 리튬 복합금속 산화물 입자를 세라믹계 이온전도체의 나노줄과 혼합하고 열처리하여, 리튬 복합금속 산화물 입자 상에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를

포함한다.

- [29] 상기 세라믹계 이온전도체의 나노줄에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체는 구체적으로 이온전도성의 세라믹 및 메탈세라믹(metal ceramic) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [30] 상기 이온전도성 세라믹은 구체적으로 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ), 칼시아 안정화 지르코니아(calcia stabilized zirconia, CSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, SSZ) 등과 같은, Y, Ca, 또는 Sc이 도핑된 지르코니아(ZrO_2)계 산화물; 가돌리니아-도핑된 세리아(gadolinia doped ceria, GDC), 사마륨 도핑된 세리아(Samarium doped ceria, SDC), 이트리아 도핑된 세리아(Yttria-doped ceria, YDC) 등과 같은 Gd, Y 또는 Sm이 도핑된 세리아(CeO_2)계 산화물; 란타넘 스트론튬 갈레이트 마그네사이트(lanthanum strontium gallate magnesite, LSGM), 란타넘 스트론튬 망가네이트(lanthanum strontium manganite, LSM) 또는 란타넘 스트론튬 코발트 페라이트(lanthanum strontium cobalt ferrite, LSCF) 등과 같은 란타넘계 산화물 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [31] 또, 상기 이온전도성 세라믹에 있어서, 상기 YSZ는 산화지르코늄(지르코니아)에 산화이트륨(이트리아)을 첨가하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료이다. 상기 YSZ는 지르코니아에 이트리아가 첨가됨으로써 Zr^{4+} 이온 중 일부가 Y^{3+} 로 대체될 수 있다. 이에 따라 4개의 O^{2-} 이온 대신 3개의 O^{2-} 이온으로 대체되며 결과적으로 산소 결핍(oxygen vacancy)이 만들어질 수 있다. 이렇게 생성된 산소 결핍 때문에 YSZ는 O^{2-} 이온 전도성을 갖게 되며 온도가 높을수록 전도도가 좋아진다. 구체적으로 상기 YSZ는 $Zr_{(1-x)}Y_xO_{2-x/2}$ 이며, 이때 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이고, 보다 구체적으로는 $0.08 \leq x \leq 0.1$ 일 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서 상온은 특별히 정의되지 않은 한 $23 \pm 5^\circ C$ 에서의 온도범위를 의미한다.
- [32] 또, 상기 CSZ는 산화지르코늄(지르코니아)에 칼슘산화물(칼시아)을 첨가하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료로, 칼시아를 첨가함으로써 지르코니아의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 CSZ는 큐빅 결정구조 및 테트라고날(tetragonal) 결정 구조가 혼재된 상태이다. 테트라고날 결정구조는 온도가 상승하면 큐빅 결정 구조로 바뀌고, 온도가 낮아지면 테트라고날 결정 구조로 변하는데, 이 같은 결정 구조가 바뀌는 과정에서 부피의 팽창 및 수축이 반복될 수 있다.
- [33] 또, 상기 SSZ는 산화지르코늄(지르코니아)에 스칸듐산화물(스칸디아)를 첨가하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료로, 구체적으로는 $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O)_{3x-z}(Y_2O_3)_z$ 또는 $(ZrO_2)_{1-2x-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_z$ (여기서, $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.1$ 임) 등일 수 있다.
- [34] 또, 상기 GDC는 가돌리늄 산화물(Gd_2O_3)이 도핑된 세리아로서, LSGM과

- 마찬가지로 높은 이온 전도도를 갖는다. 구체적으로 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 를 들 수 있다.
- [35] 또, 상기 LSGM은 Sr 및 Mg이 도핑되어 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 란타넘-스트론튬-갈륨-마그네슘 산화물로서, 구체적으로 $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x < 1$ 및 $0.05 \leq y < 1$ 이고, δ 는 이상적 화학양론(perfect stoichiometry)으로부터의 작은 편차를 의미하는 값으로 정의될 수 있다) 동일 수 있다.
- [36] 또, 상기 LSM은 LaMnO_3 에 Sr이 도핑된 란타넘 망가네이트로서, 망간계 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는다. 구체적으로는 LaSrMnO 또는 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$), 또는 $\text{La}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{Mn}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq y \leq 1$, $0.95 \leq z \leq 1.15$ 이고, δ 는 이상적 화학양론으로부터의 작은 편차를 의미하는 값으로 정의될 수 있다) 동일 수 있다.
- [37] 또, 상기 LSCF는 LaFeO_3 에 Sr과 Co가 도핑된 란타넘 페라이트로서, 고온에서 안정성이 우수하고, 이온 전도도가 높다.
- [38] 한편, 상기 메탈세라믹은 세라믹과 금속분말을 혼합, 소결하여 제조되는 것으로, 내열성과 경도가 높은 세라믹의 특성과 소성변형이나 전기전도도를 갖는 금속의 특성을 모두 갖는다. 구체적으로 상기 메탈세라믹에 있어서 세라믹은 상기한 이온전도성 세라믹일 수 있고, 상기 금속은 니켈, 몰리브덴 또는 코발트 동일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 메탈세라믹은 니켈-이트리아 안정화 지르코니아 서멧(Ni-YSZ cermet) 등의 서멧일 수 있다.
- [39] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체는 $\text{Cu}(K\alpha\text{-선})$ 을 이용한 X선 회절 분석시, 단일상의 피크를 나타내는 것일 수 있다.
- [40] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체는 구체적으로 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 YSZ, GDC, LSGM, SSZ 및 CSZ로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [41] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체는 YSZ를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 YSZ는 $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ (이때, $0.01 \leq x \leq 0.30$ 일 수 있고, 보다 구체적으로는 $0.08 \leq x \leq 0.10$)일 수 있다. 이와 같이 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에 YSZ의 코팅층을 형성할 경우, Y이 Zr 사이트에 들어가 슈퍼스터럭처(superstructure)를 가짐으로써 구조 내부에 산소결핍이 발생하여 양극활물질 표면에 빈공간이 많이 생길 수 있다. 이 같은 빈공간은 양극활물질 표면에서의 리튬의 삽입 및 탈리를 용이하게 하며, 그 결과 활물질 입자 표면에서의 리튬 이온 전도성을 크게 증가시키고, 이로써 전지의 용량 및 출력 감소를 최소화할 수 있다.
- [42] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기

세라믹계 이온전도체는 SSZ를 포함하는 것일 수 있으며, $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{3x-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$, $(\text{ZrO}_2)_{1-2x-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_z$ (여기서, $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.1$ 임) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 SSZ를 포함하는 것일 수 있다.

- [43] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체는 CSZ 총 중량 중 CaO 함량이 1몰% 내지 20몰%, 보다 구체적으로는 2몰% 내지 17몰%인 CSZ를 포함하는 것일 수 있다.
- [44] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체의 평균 입경(D_{50})은 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 범위내의 입자 크기를 가질 때 졸 내에서 균일한 분산이 가능하다. 보다 구체적으로 상기 세라믹계 이온전도체의 평균 입경(D_{50})은 1 nm 내지 50 nm, 보다 더 구체적으로는 1 nm 내지 5 nm 일 수 있다.
- [45] 본 발명에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체의 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. 예를 들어, 상기 YSZ의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은, YSZ의 나노졸에 대해 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [46] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체의 나노졸은 최종 제조되는 양극 활물질내 포함되는 세라믹계 이온전도체의 함량이 양극 활물질 총 중량에 대하여 50ppm 내지 300,000ppm, 보다 구체적으로는 100ppm 내지 10,000ppm이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.
- [47] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체의 나노졸은, 글리콜계 용매 중 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체를 용해시킨 후 물을 첨가하여 수산화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [48] 통상의 방법에 따라 나노 입자 상의 세라믹계 이온전도체 분말을 용매 중에 분산시켜 제조한 분산액의 경우, 세라믹계 이온전도체가 결정질이기 때문에 리튬 이온 전도성을 나타내지 않을 뿐더러 리튬과의 반응성이 매우 낮다. 따라서, 활물질 표면에 대한 코팅시 균일한 코팅층의 형성이 어렵다. 이에 반해 상기한 바와 같이 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체 반응에 의해 세라믹계 이온전도체의 나노졸을 제조할 경우, 나노 수준의 입자 크기를 가지고 비정질이며, 표면에 히드록시기를 갖는 수산화물 형태의 세라믹계 이온전도체가 형성되게 된다. 이와 같은 세라믹계 이온전도체는 그 자체로 리튬 이온 전도성을 나타낼 뿐만 아니라, 리튬과의 반응성이 우수하여 최종 제조되는

활물질에서의 리튬 복합금속 산화물에 대해 균일하고, 효율 높은 코팅층 형성이 가능하다.

- [49] 상기 나노졸의 제조시 사용가능한 글리콜계 용매는 분자내 2개의 히드록시기를 갖는 2가 알코올로서, 구체적으로 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [50] 또, 상기 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체로는 세라믹계 이온전도체 형성용 금속 함유 화합물, 구체적으로는 수산화물, 옥시수산화물, 알콕시화물, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염, 질산염, 질화물, 황산염, 황화물, 할로겐화물 또는 이들의 수화물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상기 세라믹계 이온전도체 형성용 금속은 상기한 세라믹계 이온전도체를 구성하는 금속일 수 있으며, 구체적으로는 Y, Sc, Gd, Sm, Ce 또는 La 등의 희토류 원소; 및 Zr으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이거나, 또는 이들 원소와 Ca, Mg 또는 Sr 등의 알칼리 토금속 원소; Mg, Co 또는 Fe 등의 전이금속; 및 Ga 등의 전이후 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소와의 혼합 원소일 수 있다. 일례로, YSZ의 전구체로는 Zr 포함 원료물질로서 지르코늄 다이ना이트레이트 다이하이드레이트 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 Y 포함 원료물질로서 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 사용될 수 있다.
- [51] 또, 상기 나노졸의 제조시, 상기 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체의 용해도를 높이고, 제조되는 세라믹계 이온전도체의 분산성을 높이기 위해 킬레이팅제, pH 조정제 또는 분산제 등의 첨가제가 더 첨가될 수 있다.
- [52] 상기 pH 조정제는 구체적으로 아세트산, 시트르산, 유산, 포름산 등의 유기산이나, 또는 암모니아 등의 염기성 화합물일 수 있으며, 상기 나노졸의 pH가 6.5 내지 8이 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [53] 또, 상기 분산제는 구체적으로 고분자 분산제 또는 계면활성제일 수 있으며, 상기 세라믹계 이온전도체 100중량부에 대하여 1중량부 이하, 혹은 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [54] 또, 상기 나노졸의 제조시, 상기한 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체를 글리콜계 용매 중에 용해시킬 때, 용해도를 증가시키기 위하여 교반 또는 열처리 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다. 상기 교반은 통상의 혼합 공정에 따라 수행될 수 있다.
- [55] 또, 상기 열처리 공정은 120 °C 이상 글리콜계 용매의 비점 이하의 온도에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 120 °C 내지 300 °C, 보다 구체적으로는 120 °C 내지 200 °C, 보다 더 구체적으로는 120 °C 내지 180 °C에서 수행될 수 있다.
- [56] 또, 상기 열처리 공정 후에는 필요에 따라 냉각 공정이 더 수행될 수 있으며, 이때 상기 냉각 공정은 자연 냉각 또는 냉풍 냉각 등의 통상의 방법에 따라 이루어질 수 있다.

- [57] 상기와 같은 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체의 용해 공정 동안에 전구체간의 반응으로 나노 입자 수준의 비정질 세라믹계 이온전도체가 생성된다.
- [58] 이후, 결과로 수득된 세라믹계 이온전도체 포함 반응물에 대해 물을 이용한 수산화 공정이 수행될 수 있다. 이때 물; 또는 물과 수산기 포함 용매의 혼합용매가 사용될 수 있으며, 상기 수산기 포함 용매는 구체적으로 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등), 또는 폴리에테르(예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 부탄 디올, 글리세린 등) 등일 수 있으며, 이들 중에서 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [59] 상기 수산화 공정은 세라믹계 이온전도체에 물 분자가 결합됨으로써 리튬에 대해 우수한 반응성을 나타낼 수 있고, 최종 제조되는 활물질에서의 리튬 복합금속 산화물에 대해 균일하고, 효율 높은 코팅층 형성이 가능하다.
- [60] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 세라믹계 이온전도체의 나노졸에는, 알루미늄(Al), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 바나듐(V) 및 아연(Zn)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 금속; 또는 상기한 금속의 나노졸이 더 포함될 수도 있다.
- [61] 상기한 금속들은 최종 제조되는 양극 활물질의 코팅층 내 산화물의 형태로 포함되어 전지 특성을 더욱 개선시킬 수 있다. 이와 같은 금속은 최종 제조되는 양극 활물질내 포함되는 상기 금속의 산화물의 농도가 50ppm 내지 300,000ppm, 보다 구체적으로는 100ppm 내지 10,000ppm이 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [62] 상기 금속의 나노졸은 앞서 세라믹계 이온전도체의 나노졸의 제조에서와 마찬가지로, 글리콜계 용매 중에 금속의 전구체를 용해시켜 반응시켜 금속의 나노졸을 제조한 후, 물을 첨가하여 수산화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [63] 상기 금속의 전구체는 알루미늄(Al), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 바나듐(V) 및 아연(Zn)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 금속을 포함하는 화합물일 수 있다. 구체적으로는 수산화물, 옥시수산화물, 알콕시화물, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염, 질산염, 질화물, 황산염, 황화물, 할로젠화물 또는 이들의 수화물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [64] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물은 니켈, 망간 및 코발트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 리튬과의 복합 금속 산화물일 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것일 수 있다:
- [65] <화학식 1>

[66] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$

[67] 상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.33$, $0 \leq b \leq 0.5$ 및 $0 \leq c \leq 0.5$ 이며, 보다 구체적으로는 $0 \leq a \leq 0.09$ 이고, 보다 더 구체적으로는 $a=0$ 일 수 있다. 상기 화학식 1에서 a 가 0.33 초과인 경우, 리튬 복합금속 입자에 세라믹계 이온전도체를 코팅하는 효과가 통상의 금속산화물을 코팅하는 경우에 비해 수명 특성 효과 차이가 약 10% 이내로 현저하지 않을 수 있다. 반면 상기 화학식 1에서 a 가 0.09 이하, 특히 0인 경우 리튬 복합금속 입자에 상기 세라믹계 이온전도체를 코팅하는 효과가 다른 금속산화물을 코팅한 경우에 비해 수명 특성 효과가 30 내지 70%까지 현저할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물은 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , 및 리튬니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 니켈망간코발트 산화물일 수 있다.

[69] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 $3\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 5 내지 $25\mu\text{m}$ 일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물 입자의 평균 입경(D_{50})은 상기 세라믹계 이온 전도체의 평균 입경(D_{50})에서 설명한 바와 동일한 방법으로 측정하였다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질은 리튬 복합금속 산화물의 1차 입자일 수도 있고, 또는 상기 1차 입자가 조립되어 이루어진 2차 입자일 수도 있다. 상기 양극 활물질이 리튬 복합금속 산화물의 1차 입자일 경우 공기 중의 수분 또는 CO_2 등과의 반응에 따른 Li_2CO_3 , LiOH 등의 표면 불순물의 생성이 감소되어 전지 용량 저하 및 가스 발생의 우려가 낮고, 또 우수한 고온 안정성을 나타낼 수 있다. 또, 상기 양극 활물질이 1차 입자가 조립된 2차 입자일 경우 출력특성이 더 우수할 수 있다. 또 2차 입자일 경우 상기 1차 입자의 평균 입경 10nm 내지 200nm일 수 있다. 이 같은 활물질 입자 형태는 활물질을 구성하는 리튬 복합금속 산화물의 조성에 따라 적절히 결정될 수 있다.

[71] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자와 세라믹계 이온전도체 나노졸의 혼합은, 예를 들어 세라믹계 이온전도체 또는 그 전구체에 용매 및 분산제를 첨가하여 교반시켜 콜로이드상의 세라믹계 이온전도체 나노졸을 형성한 후, 상기 나노졸을 리튬 복합금속 산화물의 입자와 혼합, 도포, 분무, 또는 침지 등의 다양한 방법으로 표면처리함으로써 수행될 수 있다.

[72] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 열처리 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 4 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 상기한 온도 조건에서 실시될 때 열처리에 의해 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에 세라믹계 이온전도체 및 선택적으로 금속 산화물을 포함하는

코팅층을 형성될 수 있다.

- [73] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에는, 상기 열처리 후 소성하는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [74] 상기 소성 공정은 500 °C 내지 1000 °C의 온도 범위에서 4 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 상기와 같은 온도 조건에서의 소성 공정이 추가로 수행되는 경우, 금속의 산화가 촉진되고, 또, 리튬 복합금속 산화물 입자의 내부로, 상기 세라믹계 이온전도체 및 상기 코팅층 형성시 선택적으로 사용된 금속 산화물의 금속원소가 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도 구배를 가지며 포함될 수 있다.
- [75] 이 경우 상기 금속원소는 리튬 복합금속 산화물 입자의 표면에서 내부로, 약 500nm 정도까지 존재할 수 있다. 이와 같이 리튬 복합금속 산화물 입자와 복합체를 형성할 경우, 양극 활물질의 구조적 결정 붕괴를 방지하여 구조적 안정성 및 전기 화학적 특성을 개선시킬 수 있다.
- [76] 상기 금속원소로 도핑된 리튬 복합금속 산화물은 구체적으로 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 것일 수 있다:
- [77] <화학식 2>
- [78] $ALi_{1-a}Ni_{1-b-c}Mn_bCo_c \cdot (1-A)M'_sM''_vO_2$
- [79] 상기 화학식 2에서, M'는 세라믹계 이온전도체로부터 유래된 금속원소로서, 구체적으로는 Y, Zr, La, Sr, Ga, Mg, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Co, Mn 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 둘 이상의 혼합 원소일 수 있으며, 보다 구체적으로는 Y, Zr, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm 및 Ce로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 원소일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 Y 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 원소일 수 있다.
- [80] 또, 상기 화학식 2에서, M''는 상기 나노줄에 선택적으로 포함될 수 있는 금속 나노줄로부터 유래된 것으로서, 구체적으로 Al, Nb, Ti, W, Mo, Cr, Cu, V 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 원소이며, 보다 구체적으로는 Al, Nb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 원소일 수 있다.
- [81] 또, 상기 화학식 2에서, $0 < A < 1$, $0 \leq a \leq 0.33$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < s \leq 0.2$, $0 \leq v \leq 0.2$ 이며, 보다 구체적으로는 $0 \leq a \leq 0.09$ 이고, 보다 더 구체적으로는 $0.9 < A < 1$, $a=0$ 일 수 있다.
- [82] 또, 상기 화학식 2에서, M' 및 M''은 각각 독립적으로 리튬 복합금속 산화물의 입자 내에서 입자 표면에서부터 중심으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배로 분포할 수 있다. 이와 같이 양극 활물질 입자 내 위치에 따라 도핑되는 금속의 농도가 점진적으로 변화하는 농도구배로 분포함으로써, 활물질내 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화되고 열 안정성이 증가하게 된다. 또, 활물질 입자의 표면 측에서 도핑원소가 고농도로 분포하고, 입자 중심으로 갈수록 농도가 감소하는 농도 구배를 포함하는 경우,

열안정성을 나타내면서도 용량의 감소를 방지할 수 있다.

- [83] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 도핑원소 M' 및 M'' 의 농도가 농도구배를 나타내는 경우, 양극 활물질내 포함되는 도핑원소 M' 및 M'' 각각의 총 원자량을 기준으로, 입자 중심에서부터 10부피% 이내의 영역(이하 간단히 ' R_{c10} 영역'이라 한다)과, 입자 표면으로부터 10부피% 이내의 영역(이하 간단히 ' R_{s10} 영역'이라 한다)에서의 M' 의 농도 차이는 10 내지 90원자%일 수 있고, M'' 의 농도 차이는 10 내지 90원자%일 수 있다.
- [84] 본 발명에 있어서, 양극 활물질 입자 내에서의 도핑원소의 농도구배 구조 및 농도는 전자선 마이크로 애널라이저(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 또는 비행 시간형 2차 이온 질량분석기(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 구체적으로는 EPMA를 이용하여 양극 활물질의 중심에서부터 표면으로 이동하면서 각 금속의 원소비(atomic ratio)를 측정할 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은, 세라믹계 이온전도체의 나노줄을 이용하여 리튬 복합금속 산화물의 입자 표면에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 종래 습식 혼합법을 사용하는 경우에 비해 리튬 복합금속 산화물 입자 표면에 형성되는 코팅층을 보다 균일하게 형성할 수 있고, 또, 용매의 사용량을 감소시킴으로써, 용매로 인한 리튬 복합금속 산화물 입자의 데미지(damage) 발생을 최소화할 수 있다.
- [86] 또, 상기 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질은, 단일상을 갖는 특정 복합입자, 즉 비정질의 세라믹계 이온전도체를 포함함으로써, 이차전지의 용량감소 및 출력감소를 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 세라믹계 이온전도체의 구조적 특징으로 인해 양극 공정, 특히 프레스 공정시 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상을 최소화할 수 있고, 이로써 이차전지에 적용시 수명특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [87] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질이 제공된다.
- [88] 구체적으로 상기 양극 활물질은 리튬 복합금속 산화물의 입자, 및 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자 상에 위치하며, 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다. 이때, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자 및 세라믹계 이온 전도체는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [89] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 단일상의 세라믹계 이온전도체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 단일상의 세라믹계 이온전도체는 XRD 측정시 단일상 피크를 나타낸다.
- [90] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 상기 세라믹계 이온전도체로서 YSZ, CSZ, SSZ, GDC, LSGM, LSM 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 것을 포함하는 것일 수

있다.

- [91] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 지르코니아계 세라믹 이온전도체로서 YSZ, CSZ, SSZ, GDC 및 LSGM로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [92] 또, 상기 YSZ는 $Zr_{(1-x)}Y_xO_{2-x/2}$, $0.01 \leq x \leq 0.08$ 일 수 있고, 보다 구체적으로는 $0.03 \leq x \leq 0.08$ 일 수 있다. 상기 YSZ가 포함될 경우, Y가 Zr 사이트에 들어가서 단일상을 먼저 형성할 수 있으며, 양극 활물질 구조가 슈퍼스터럭처(superstructure)를 가짐으로써, 구조 내부에 산소 결핍이 발생하여 빈 공간이 많이 생길 수 있다. 상기 YSZ에서 리튬의 이동통로는 상기 YSZ 구조 내부의 산소 결핍으로 인한 빈공간으로 인해 양극 활물질 표면에 Li가 빠져 나갈 수 있는 공간이 많이 생긴다. 또, YSZ에서 리튬 이온이 통과할 수 있는 경로를 찾아서 리튬이온의 이온전도도를 분석해 보면, 산소 결핍이 있는 구간에서 약 1.0eV이 에너지 차이가 나타난다. 이를 통해 산소 결핍이 있는 경로가 연결되면 리튬 이온 전도도가 매우 높아질 수 있으며, 이러한 산소 결핍으로 YSZ를 포함하는 양극 활물질을 이차 전지에 적용할 경우 용량 감소 또는 출력감소가 최소화 될 수 있다. 또, 상기 구조적으로 빈공간 형성으로 인해 양극 공정시, 특히 프레스(press) 공정시, 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상이 최소화될 수 있다.
- [93] 또, 상기 SSZ는 구체적으로 $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O)_{3x-z}(Y_2O_3)_z$, 또는 $(ZrO_2)_{1-2x-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_z$ (여기서, $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.1$)일 수 있다.
- [94] 또, 상기 CSZ는 CSZ 총 중량 중 CaO 함량이 2 중량% 내지 17중량%인 것일 수 있다.
- [95] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 세라믹계 이온 전도체는 양극 활물질 총 중량에 대해 50ppm 내지 300000ppm의 함량, 보다 구체적으로는 100ppm 내지 10,000ppm이 되도록 하는 양으로 코팅층 내에 포함될 수 있다.
- [96] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층에는 Al, Nb, Ti, Ca, W, Mo, Fe, Cr, Cu, V, 및 Zn 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물이 더 포함될 수 있으며, 상기한 원소를 포함하는 산화물은 양극 활물질 총 중량에 대해 50ppm 내지 300000ppm의 함량, 보다 구체적으로는 100ppm 내지 10,000ppm이 되도록 하는 양으로 코팅층 내에 포함될 수 있다.
- [97] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 리튬 복합금속 산화물 입자의 외부 표면으로부터 1 내지 5000nm의 두께 범위로 형성될 수 있다.
- [98] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 제조시 나노줄을 이용함으로써 우수한 두께 균일도를 갖는다. 구체적으로는 상기 코팅층은 20nm 이하의 두께 균일도를 갖는 것일 수 있다. 이때 상기 두께

균일도는 최대 두께값과 최소 두께값의 두께 편차를 의미한다.

- [99] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 $3\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 또 비표면적 및 양극 합제밀도의 최적화에 따른 전지의 율특성 및 초기용량 특성 개선효과를 고려할 때 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 보다 구체적으로 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질은 리튬 복합금속 산화물의 1차 입자일 수도 있고, 또는 상기 1차 입자가 조립되어 이루어진 2차 입자일 수도 있다. 상기 양극 활물질이 리튬 복합금속 산화물의 1차 입자일 경우 공기 중의 수분 또는 CO_2 등과의 반응에 따른 Li_2CO_3 , LiOH 등의 표면 불순물의 생성이 감소되어 전지 용량 저하 및 가스 발생의 우려가 낮고, 또 우수한 고온 안정성을 나타낼 수 있다. 또, 상기 양극 활물질이 1차 입자가 조립된 2차 입자일 경우 출력 특성이 더 우수할 수 있다. 또 2차 입자일 경우 상기 1차 입자의 평균 입경은 10nm 내지 200nm 일 수 있다. 이 같은 활물질 입자 형태는 활물질을 구성하는 리튬 복합금속 산화물의 조성에 따라 적절히 결정될 수 있다.
- [101] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [102] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 당해 기술 분야에 알려져 있는 통상적인 양극 제조 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제 또는 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 양극 집전체에 도포(코팅)하고 건조하여 양극 활물질층을 형성함으로써 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [103] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [104] 또, 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [105] 상기 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 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), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid)

및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

- [106] 상기 도전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 탄소 나노 튜브 또는 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 플루오로카본, 산화아연 또는 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전체는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [107] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [108] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함한다.
- [109] 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 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. 또한, 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [110] 상기 음극에 사용되는 바인더 및 도전체는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [111] 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.

- [112] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [113] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [114] 상기와 같은 구성을 갖는 리튬 이차전지는, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- [115] 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [116] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [117] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [118] 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 기술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[119] <나노줄 제조>

[120] 제조예 1

[121] 400g의 에틸렌 글리콜($C_2H_6O_2$) 중에 20g의 지르코늄 다이ナイト레이트 다이하이드레이트 ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)와 2.7g의 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)를 용해시킨 후 교반하여 혼합 용액을 준비하였다. 상기 혼합 용액을 교반하면서 $160^\circ C$ 의 온도에서 5 시간 동안 가열한 후, $90^\circ C$ 온도로 냉각하고, 물을 투입하여 평균입경(D_{50}) 10nm의 YSZ 나노졸($Zr_{(1-x)}Y_xO_{2-x/2}$, $x_{값}=0.094$, YSZ 내 Y:Zr의 중량비=9:91)을 제조하였다.

[122]

[123] 제조예 2

[124] 상기 제조예 1에서 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 대신에 칼슘 나이트레이트 테트라하이드레이트($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)을 0.85g의 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 CSZ 나노졸(CSZ 내 CaO의 함량=5몰%, Ca:Zr의 중량비=2:98)을 제조하였다.

[125]

[126] 제조예 3

[127] 상기 제조예 1에서 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 대신에 스칸듐 나이트레이트 하이드레이트($Sc(NO_3)_3 \cdot H_2O$)을 2.55g의 양으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 SSZ 나노졸($(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $x_{값}=0.12$, SSZ 내 Sc:Zr의 중량비=6:94)을 제조하였다.

[128]

[129] 제조예 4

[130] 상기 제조예 1에서 지르코늄 다이ナイト레이트 다이하이드레이트 및 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 대신에 40g의 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)와 6g의 가돌리늄 나이트레이트 헥사하이드레이트($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 GDC 나노졸($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$, GDC 내 Gd:Ce의 중량비=14:86)을 제조하였다.

[131]

[132] 제조예 5

[133] 상기 제조예 1에서 지르코늄 다이ナイト레이트 다이하이드레이트 및 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 대신에, 10g의 란탄늄 나이트레이트 헥사하이드레이트($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), 1.55g의 스트론튬 나이트레이트($Sr(NO_3)_2$), 6g의 갈륨 나이트레이트 하이드레이트($Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$) 및 1.55g의 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 혼합 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 LSGM 나노졸($(La_xSr_{1-x})(Ga_yMg_{1-y})O_3$, $x=0.75$, $y=0.78$, LSGM 내 La:Sr:Ga:Mg의 중량비=58:12:28:2)을 제조하였다.

[134]

[135] 제조예 6

- [136] 400g의 에틸렌 글리콜($C_2H_6O_2$) 용액 내에 20g의 니켈 클로라이드($NiCl_2$)를 분산시킨 후, 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 교반하면서 $160^\circ C$ 의 온도에서 5 시간 동안 가열한 후, $90^\circ C$ 온도로 냉각하고, 물을 투입하여 평균입경(D_{50}) 10nm의 Ni 나노졸을 제조하였다.
- [137]
- [138] <리튬 복합금속 산화물의 제조>
- [139] 제조예 7
- [140] $LiOH(H_2O)$ 89.46g, 평균 입경이 $5\mu m$ 인 $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ 200g을 넣고 실험용 믹서의 중심부 rpm이 18000rpm의 속도로, 1분 동안 혼합하여 전구체를 제조하였다.
- [141] 상기에서 제조한 전구체를 알루미늄 도가니에 넣고, 약 $860^\circ C$ 에서 6시간 동안 대기(Air) 분위기에서 소성을 수행하였다. 소성 후 얻은 케이크(cake)를 분쇄한 후, 400 메쉬 체(sieve)[미국의 타일러(Tyler) 표준스크린 스케일]을 이용하여 분급을 실시하여 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (평균입경(D_{50}): $5\mu m$)를 얻었다.
- [142]
- [143] <양극 활물질 제조>
- [144] 실시예 1-1
- [145] 상기 제조예 1에서 제조한 평균입경(D_{50}) 10nm의 YSZ 나노졸을 최종 제조되는 양극 활물질 총 중량에 대해 0.2중량%의 함량으로 포함되도록, 상기 제조예 7에서 제조한 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (평균입경(D_{50}): $5\mu m$) 50g에 넣고 혼합하였다. 결과의 혼합물을 $400^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리한 후, 유발 및 체질하여 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 입자 표면에 YSZ를 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.
- [146]
- [147] 실시예 1-2
- [148] 상기 실시예 1-1에 있어서, 제조예 1에서 제조한 YSZ 나노졸 대신에 제조예 2에서 제조한 CSZ 나노졸을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [149]
- [150] 실시예 1-3
- [151] 상기 실시예 1-1에 있어서, 제조예 1에서 제조한 YSZ 나노졸 대신에 제조예 3에서 제조한 SSZ 나노졸을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [152]
- [153] 실시예 1-4
- [154] 상기 실시예 1-1에 있어서, 제조예 1에서 제조한 YSZ 나노졸 대신에 제조예 4에서 제조한 GDC 나노졸을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [155]

[156] 실시예 1-5

[157] 상기 실시예 1-1에 있어서, 제조예 1에서 제조한 YSZ 나노졸 대신에 제조예 5에서 제조한 LSGM 나노졸을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[158]

[159] 실시예 1-6

[160] 상기 실시예 1-1에서 YSZ 나노졸과 함께, 리튬 복합금속 산화물 총 중량에 대해 Ni 함량이 0.2중량%가 되도록 상기 제조예 6에서 제조한 Ni 나노졸을 추가로 혼합하여 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 표면 측에, YSZ 세라믹계 이온전도체 및 NiO를 포함하는 표면처리층이 형성된 양극 활물질(평균입경(D_{50}): $5\mu\text{m}$)을 제조하였다.

[161]

[162] 비교예 1-1

[163] 상기 실시예 1-1에서 YSZ 나노졸을 투입하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질(평균 입경(D_{50}): $5\mu\text{m}$)을 제조하였다.

[164]

[165] 비교예 1-2

[166] 상기 실시예 1-1에서 YSZ 나노졸 대신에 평균입경(D_{50}) 50nm YSZ 파우더 함유 수분산액을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 제조하였다.

[167]

[168] < 리튬 이차전지의 제조 >

[169] 실시예 2-1

[170] 양극 제조

[171] 상기 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 그리고 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께 약 $20\mu\text{m}$ 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[172] 음극 제조

[173] 음극 활물질로 흑연 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 혼합하고 용매인 NMP에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께 약 $10\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[174] 비수성 전해액 제조

- [175] 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 30:70의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M의 LiPF_6 비수성 전해액을 제조하였다.
- [176] 리튬 이차전지 제조
- [177] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬염 함유 전해액을 주입하여, 셀을 제조하였다.
- [178]
- [179] **실시예 2-2 내지 2-6**
- [180] 상기 실시예 1-2 내지 1-6에서 제조한 양극 활물질을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [181]
- [182] **비교예 2-1 및 2-2**
- [183] 상기 비교예 1-1 및 1-2에서 제조된 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [184]
- [185] **실험예 : 나노줄 분석**
- [186] 상기 제조예 1에서 제조한 세라믹계 이온전도체의 나노줄을 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 관찰하고, 또 X선 회절 분석(XRD)을 수행하였다.
- [187] 그 결과를 도 1 및 2에 나타내었다.
- [188] 관찰 결과, 나노줄 내 평균 입경(D_{50})이 5nm 이하이고, 결정패턴이 없는 비정질상의 YSZ가 수산화물 상태로 제조되어 있음을 확인할 수 있다.
- [189]
- [190] **실험예 : 양극 활물질의 분석**
- [191] 상기 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질의 표면을 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [192] 도 3으로부터 YSZ 나노입자가 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 산화물 표면에 균일하게 코팅되어 있음을 확인 할 수 있다.
- [193] 또, 상기 실시예 1-6에서 제조한 양극활물질에 대해서도 상기와 동일한 방법으로 표면을 관찰하였다.
- [194] 그 결과, 실시예 1-6의 활물질의 경우 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 산화물 표면에 YSZ 나노입자와 함께 NiO 입자를 포함하는 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [195] 또, 상기 비교예 1-2에서 제조한 양극 활물질의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [196] 도 4에 나타난 바와 같이, YSZ 파우더 함유 수분산액을 이용하여 코팅할 경우,

상기 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질에서의 코팅 표면과는 달리, YSZ 파우더가 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 산화물 표면에 불균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

[197]

[198] 실험예 : 양극 활물질의 분석

[199] 상기 실시예 1-1에서 제조한 양극활물질에 대해 XRD 분석을 실시하고, 코팅층내 포함된 YSZ의 결정구조를 확인하였다. 이때 비교를 위하여 ZrO_2 에 대해서도 XRD 분석을 수행하였다.

[200] XRD 분석은 $\text{Cu}(\text{K}\alpha\text{-선})$ 을 이용하여 하기와 같은 조건에 따라 실시하였다.

[201] 타겟: $\text{Cu}(\text{K}\alpha\text{-선})$ 흑연 단색화 장치

[202] 슬릿: 발산 슬릿=0.5도, 수신슬릿=9.55mm, 산란슬릿=5.89도

[203] 측정구역 및 스텝각도/측정시간: $-10.0^\circ < 2\theta < 90^\circ$, 0.5초, 0.024도 이때 2θ 는 회절각도를 나타낸다.

[204] 측정결과, YSZ는 입방정계 결정구조를 나타내었으며, 주 피크(main peak)의 2θ 가 $29\sim 31^\circ$ 에 존재하는 단일상 피크를 나타내었다. 한편, ZrO_2 는 YSZ와는 전혀 다르게 단사정계 결정 구조를 나타내었으며, $27.5\sim 28.5^\circ$ 사이에서 주피크가 그리고 $31.1\sim 31.8^\circ$ 사이에서 2차 피크가 존재하였다.

[205]

[206] 실험예 : 전기화학 실험

[207] <전지 사이클 특성 평가>

[208] 상기 실시예 1-1 내지 1-6 및 비교예 1-1, 1-2에서 제조한 양극 활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지(실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1, 2-2)에 대하여 사이클 수에 따른 용량 감소율을 알아보기 위해 하기와 같은 방법으로 전기화학 평가 실험을 수행하였다.

[209] 구체적으로, 사이클 특성 평가는 상기 실시예 2-1 내지 2-6 및 비교예 2-1, 2-2에서 제조한 리튬 이차전지를 25°C 에서 0.5C의 정전류(CC) 4.25V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 1C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다(cut-off는 0.05C로 진행하였다). 이를 통해 1 내지 50 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[210] 도 5에 나타난 바와 같이, 나노졸을 이용하여 코팅층을 형성한 실시예 1-1 내지 1-6의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지(실시예 2-1 내지 2-6)는, 표면코팅층을 형성하지 않은 비교예 1-1 및 통상의 건식 혼합법에 따라 코팅층을 형성한 비교예 1-2-의 활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지(비교예 2-1 및 2-2)에 비해 현저히 개선된 사이클 특성을 나타내었다.

[211] 상세하게는, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 산화물 표면에 YSZ 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1-1의 양극 활물질을 포함하는 비교예 2-1의 전지는, 전지 사이클 횟수가 증가함에 따라 용량 감소가 크게 일어남을 확인 할 수 있다. 또, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

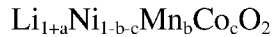
산화물 표면에 YSZ 코팅층을 형성한 경우, YSZ 나노입자가 균일하게 코팅된 실시예 1-1의 양극 활물질을 포함하는 실시예 2-1의 전지는, YSZ가 불균일하게 코팅된 비교예 1-2의 양극 활물질을 포함하는 비교예 2-2의 전지에 비해 용량 감소가 더 적었다.

- [212] 이로부터 본 발명에 따른 제조방법에 의해 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 산화물 표면에 세라믹계 이온전도체의 코팅층이 균일하게 형성된 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는, 용량 감소가 최소화되고, 그 결과로 보다 우수한 사이클 특성을 나타냄을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬 복합금속 산화물 입자를 세라믹계 이온전도체의 나노줄과 혼합하고 열처리하여, 리튬 복합금속 산화물 입자 상에 세라믹계 이온전도체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 지르코니아계 세라믹, 세리아계 세라믹, 란타넘계 세라믹 및 이들의 서멧으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 이트리아 안정화 지르코니아, 가돌리니아 도핑된 세리아, 사마륨 도핑된 세리아, 란타넘 스트론튬 코발트 페라이트, 란타넘 스트론튬 갈레이트 마그네사이트, 란타넘 스트론튬 망가네이트, 칼시아 안정화 지르코니아, 스칸디아 안정화 지르코니아 및 니켈-이트리아 안정화 지르코니아 서멧으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 이트리아 안정화 지르코니아, 칼시아 안정화 지르코니아, 가돌리니아 도핑된 세리아, 란타넘 스트론튬 갈레이트 마그네사이트 및 스칸디아 안정화 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 이트리아 안정화 지르코니아는 $Zr_{(1-x)}Y_xO_{2-x/2}$ ($0.01 \leq x \leq 0.30$)인 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 칼시아 안정화 지르코니아는 칼시아 안정화 지르코니아 총 중량에 대해 CaO를 1몰% 내지 20몰%로 포함하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제 4 항에 있어서,
상기 스칸디아 안정화 지르코니아는 $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_{x-z}(Y_2O_3)_z$ 및 $(ZrO_2)_{1-2x-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_z$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq z \leq 0.1$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 비정질인 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 수산화물 형태를 갖는 것인 양극 활물질의

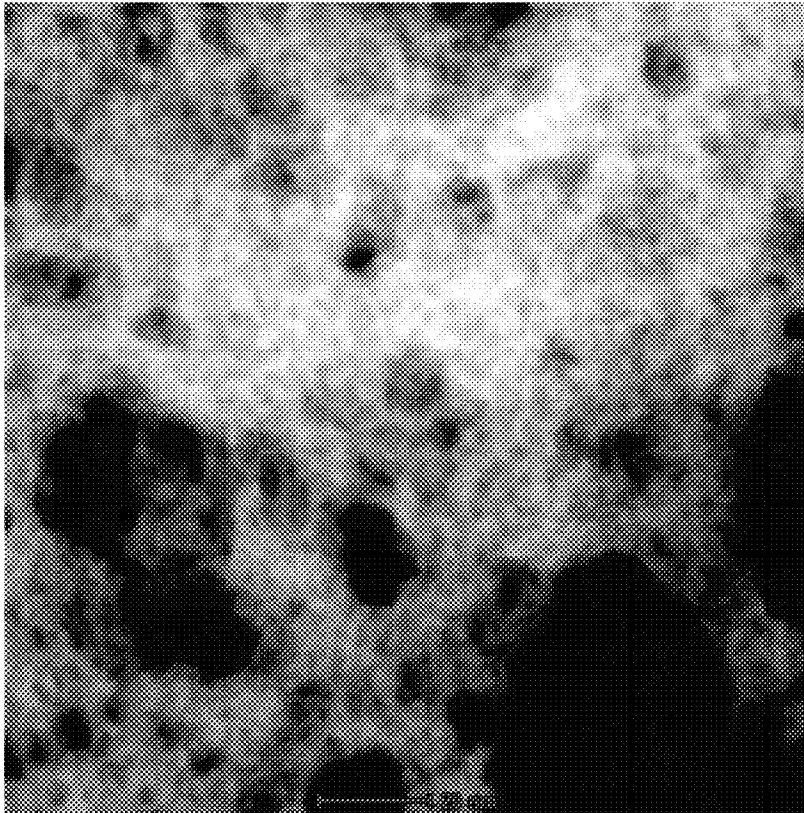
- 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체의 평균 입경(D_{50})이 1 nm 내지 100 nm인 것인
양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체의 나노줄은, 글리콜계 용매 중에 세라믹계
이온전도체 형성용 금속의 전구체를 용해시켜 반응시킨 후, 물을
첨가하여 제조되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 글리콜계 용매는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜,
트리에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택되는
어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극 활물질의
제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체 형성용 금속의 전구체의 용해 후 물을
첨가하기 전에, 120 °C 내지 글리콜계 용매의 비점 이하의 온도에서
열처리하는 공정이 더 수행되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체의 나노줄은, 양극 활물질 총 중량에 대하여
상기 세라믹계 이온전도체의 함량이 50ppm 내지 300,000ppm이 되도록
하는 양으로 사용되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체의 나노줄은, 알루미늄(Al), 니오븀(Nb),
티타늄(Ti), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 바나듐(V) 및
아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의
금속을 더 포함하거나, 또는 상기한 금속을 포함하는 나노줄과 함께 혼합
사용되는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제 1 항에 있어서,
상기 열처리는 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인 양극
활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조되며,
리튬 복합금속 산화물의 입자; 및 상기 리튬 복합금속 산화물 입자 상에
위치하는 코팅층을 포함하고,
상기 코팅층은 세라믹계 이온전도체를 포함하는 것인 양극 활물질.
- [청구항 18] 제 17 항에 있어서,
상기 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인
양극 활물질.
- <화학식 1>



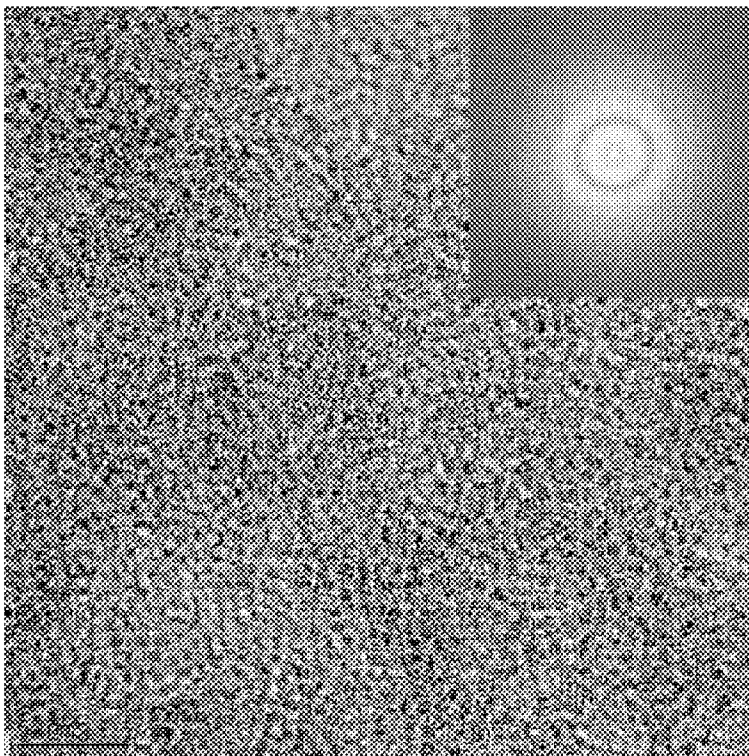
(상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.33$, $0 \leq b \leq 0.5$ 및 $0 \leq c \leq 0.5$ 이다)

- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 화학식 1에 있어서, $0 \leq a \leq 0.09$ 인 양극 활물질.
- [청구항 20] 제 17 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 X선 분석시 단일상 피크를 갖는 것인 양극 활물질.
- [청구항 21] 제 17 항에 있어서,
상기 세라믹계 이온전도체는 비정질인 것인 것인 양극 활물질.
- [청구항 22] 제 17 항에 있어서,
상기 코팅층은 Al, Nb, Ti, W, Mo, Cr, Cu, V 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물을 더 포함하는 것인 양극 활물질.
- [청구항 23] 제 17 항에 있어서,
평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.
- [청구항 24] 제 17 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 25] 제 24 항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 26] 제 25 항에 따른 리튬이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 27] 제 26 항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩.
- [청구항 28] 제 27 항에 있어서,
중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것인 전지팩.
- [청구항 29] 제 28 항에 있어서,
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩.

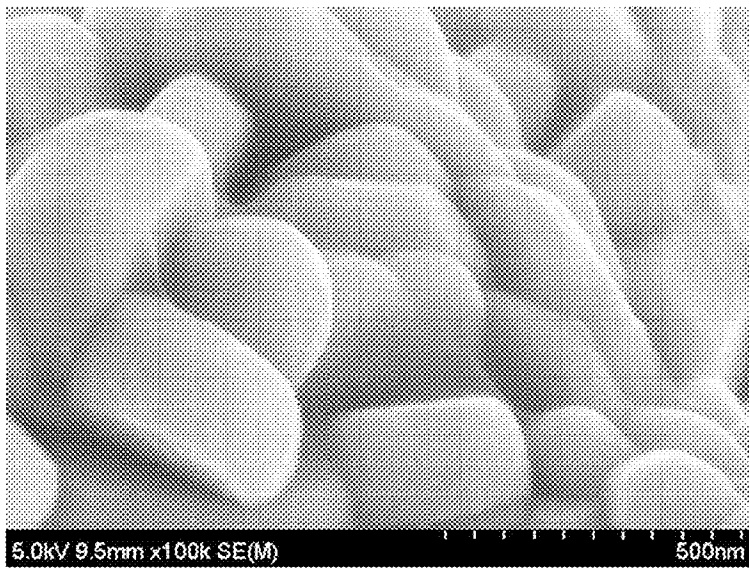
[도1]



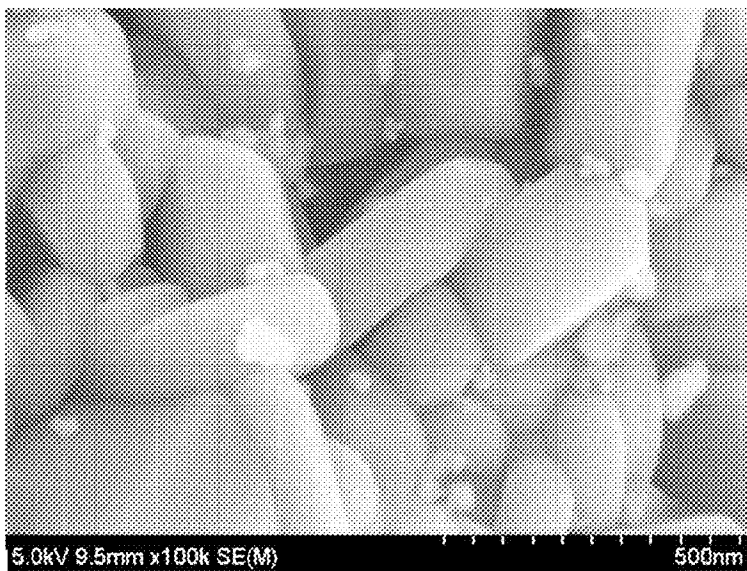
[도2]



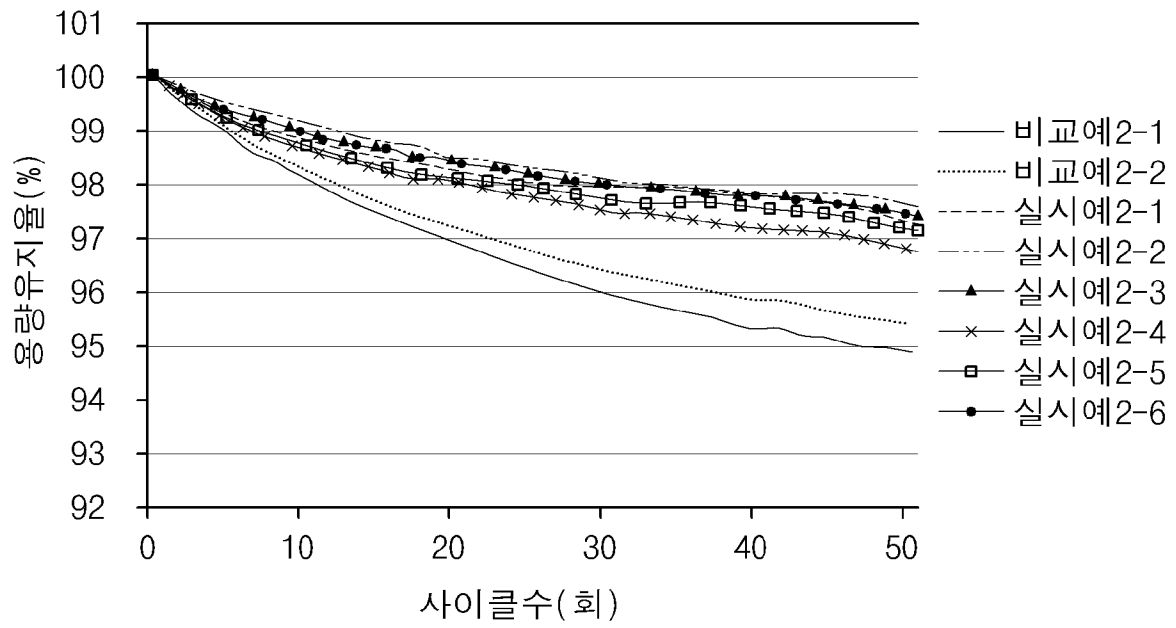
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013267**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i**

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/48; B82Y 40/00; H01M 4/36; C01G 53/00; H01M 4/13; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 2/10

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 material, ceramic-based ionic conductor, nano-sol, coating layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-138197 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 19 July 2012 See claims 1, 3, 5-8; paragraphs [0015], [0017], [0019]-[0020], [0022], [0025]-[0029]; example 1; table 1.	1-4,10,14-18,20 ,22-29
Y		5,8-9,11-13,19,21
A		6-7
Y	FEY, George Ting - Kuo et al., "Thermal and Electrochemical Behavior of Yttria-stabilized Zirconia coated LiCoO ₂ during Overcharge Tests", Journal of Power Sources, 2009, vol. 189, no. 1, pages 837-840 See abstract; experimental on page 837.	5
Y	KR 10-0813014 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 March 2008 See example 1.	8-9,11-13,21
Y	KR 10-2013-0016399 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 14 February 2013 See claim 1; example 11.	19
A	CUI, Yan et al., "Improved Electrochemical Performance of La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ and Carbon Co-coated LiFePO ₄ Synthesized by Freeze-Drying Process", Electrochimica Acta, 2010, vol. 55, no. 3, pages 922-926 See abstract; experimental of page 923.	1-29



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

06 APRIL 2016 (06.04.2016)

Date of mailing of the international search report

06 APRIL 2016 (08.04.2016)

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/KR2015/013267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0012628 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 February 2012 See claim 1.	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-138197 A	19/07/2012	NONE	
KR 10-0813014 B1	13/03/2008	NONE	
KR 10-2013-0016399 A	14/02/2013	CN 101331631 A	24/12/2008
		CN 101331631 B	29/09/2010
		JP 05192818 B2	08/05/2013
		KR 10-1260539 B1	06/05/2013
		KR 10-1278376 B1	25/06/2013
		KR 10-2008-0009147 A	24/01/2008
		TW 200810205 A	16/02/2008
		US 2008-0160414 A1	03/07/2008
		US 8101300 B2	24/01/2012
		WO 2007-102407 A1	13/09/2007
KR 10-2012-0012628 A	10/02/2012	KR 10-1223482 B1	17/01/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/48; B82Y 40/00; H01M 4/36; C01G 53/00; H01M 4/13; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 2/10

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, 세라믹계 이온전도체, 나노졸, 코팅층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2012-138197 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2012.07.19 청구항 1, 3, 5-8; 단락 [0015], [0017], [0019]-[0020], [0022], [0025]-[0029]; 실시에 1; 표 1 참조.	1-4, 10, 14-18, 20, 22-29
Y A		5, 8-9, 11-13, 19, 21 6-7
Y	FEY, GEORGE TING-KUO 등, "Thermal and electrochemical behavior of yttria-stabilized zirconia coated LiCoO ₂ during overcharge tests", Journal of Power Sources, 2009, 제189권, 제1호, 제837-840페이지 요약; 제837페이지의 Experimental 참조.	5
Y	KR 10-0813014 B1 (한국과학기술연구원) 2008.03.13 실시에 1 참조.	8-9, 11-13, 21
Y	KR 10-2013-0016399 A (에이지씨 세이미 케미칼 가부시키키가이샤) 2013.02.14 청구항 1; 실시에 11 참조.	19
A	CUI, YAN 등, "Improved electrochemical performance of La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ and carbon co-coated LiFePO ₄ synthesized by freeze-drying process", Electrochimica Acta, 2010, 제55권, 제3호, 제922-926페이지 요약; 제923페이지의 Experimental 참조.	1-29

☒ 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

2016년 04월 06일 (06.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 08일 (08.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0012628 A (한국과학기술연구원) 2012.02.10 청구항 1 참조.	1-29

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-138197 A	2012/07/19	없음	
KR 10-0813014 B1	2008/03/13	없음	
KR 10-2013-0016399 A	2013/02/14	CN 101331631 A CN 101331631 B JP 05192818 B2 KR 10-1260539 B1 KR 10-1278376 B1 KR 10-2008-0009147 A TW 200810205 A US 2008-0160414 A1 US 8101300 B2 WO 2007-102407 A1	2008/12/24 2010/09/29 2013/05/08 2013/05/06 2013/06/25 2008/01/24 2008/02/16 2008/07/03 2012/01/24 2007/09/13
KR 10-2012-0012628 A	2012/02/10	KR 10-1223482 B1	2013/01/17