

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 6월 21일 (21.06.2018) WIPO | PCT

WO 2018/110899 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014321
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 7일 (07.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0168830 2016년 12월 12일 (12.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 남상철 (NAM, Sang Cheol); 02587 서울시 동대문구 청계천로 471, 101동 1602호, Seoul (KR). 이재원 (LEE, Jae Won); 31161 충청남도 천안시 서북구 봉서

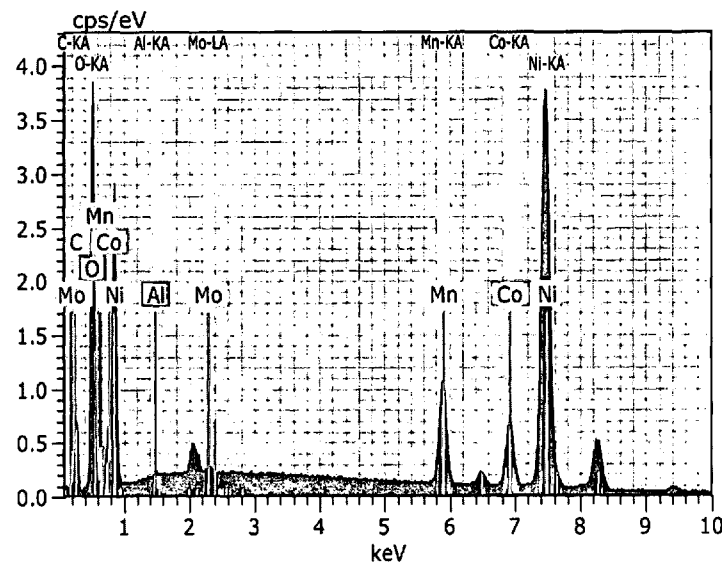
산로 85, 107동 502호, Chungcheongnam-do (KR). 박종일 (PARK, Jong Il); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 5동 1002호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이재명 (LEE, Jae Myung); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 1403호, Gyeongsangbuk-do (KR). 박근경 (PARK, Ge-un Gyung); 61500 광주시 동구 학소로 65, 201동 301호, Gwangju (KR).

- (74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

【도 1d】



(57) Abstract: A positive electrode active material for a lithium secondary battery according to an embodiment of the present invention comprises a lithium-transition metal composite oxide and doping metals doped in the lithium-transition metal composite oxide, wherein the number of kinds of doping metals is at least two and the average oxidation number of the doping metals is greater than 3.5.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물, 및 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 도핑된 도핑 금속을 포함하고, 상기 도핑 금속은 적어도 2종 이상을 포함하며, 상기 도핑 금속의 평균 산화수는 3.5 초과이다.



WO 2018/110899 A1

(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))

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

5 【기술분야】

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경기술】

10 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

리튬 이차 전지의 양극 활물질인 리튬 전이금속 복합 산화물로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 15 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다. 현재 관련 업계에서 가장 널리 쓰이는 양극 활물질은 LiCoO_2 이며, 이를 리튬 이차전지에 활용할 경우 충방전 및 방전 전압의 특성을 개선할 수 있다.

20 그런데, LiCoO_2 를 포함하는 리튬 이차전지는 충방전을 반복할수록 그 특성(예를 들면, 수명 특성, 고온 특성, 열 안정성 등)이 급속하게 저하된다는 문제점이 있다. 이는, 리튬 이차전지의 사용에 따라 그 내부의 LiCoO_2 는 열화되는 경향이 있기 때문이며, 고온에서 이러한 문제점은 더욱 심각해진다.

25 이를 해결하기 위해, 이미 상용화된 LiCoO_2 의 표면에 금속 산화물 또는 불소 산화물의 코팅을 시도하는 등, 리튬 이차전지의 활물질의 개선을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

30 본 발명은 리튬 전이금속 복합 산화물에 평균 산화수 3.5 초과 of 금속을 도핑한 양극 활물질을 제공하고자 한다.

또한, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

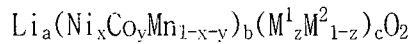
5 【기술적 해결방법】

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물, 및 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 도핑된 도핑 금속을 포함하고, 상기 도핑 금속은 적어도 2종 이상을 포함하며, 상기 도핑 금속의 평균 산화수는 3.5 초과이다.

10 상기 도핑 금속은 알루미늄, 보론, 갈륨, 인듐, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오비움, 탄탈륨 및 탈륨을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종(M¹), 및 몰리브덴, 크롬, 및 텅스텐을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종(M²)을 포함할 수 있다.

상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1이고, 0 < b < 1이고, 0 < c < 0.02이고, 0.5 ≤ x < 1 이고, 0 ≤ y ≤ 0.2이고, 0.5 ≤ z < 1이다.

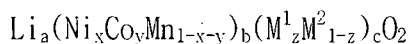
20 상기 z는 0.7 이상일 수 있다.

상기 x는 0.8 이상일 수 있다.

상기 c는 약 0.01 이하일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법은 전이금속 전구체, 리튬 전구체의 혼합물에 평균 산화수 +3.5 초과
25 도핑 금속 전구체를 혼합하는 단계 1); 상기 단계 1)에서 제조된 상기 혼합물을 소성하여 양극 활물질을 형성하는 단계 2)를 포함하며, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



30 상기 화학식 1에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1이고, 0 < b < 1이고, 0 < c <

0.02이고, $0.5 \leq x < 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.2$ 이고, $0.5 \leq z < 1$ 이다. 상기 소성은 400도(°C) 내지 900도(°C)의 온도에서 승온, 하온구간을 모두 포함하여 20시간 내지 30시간 동안 수행될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극; 이와 중첩하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함한다.

【발명의 효과】

본 발명에 의하면 고온 및 열에 안정하고 신뢰성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

10 **【도면의 간단한 설명】**

도 1a 내지 도 1d는 Al/Mo이 코-도핑(co-doping)된 양극 활물질의 EDS 원소 매핑 이미지에 관한 것이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 XRD 그래프를 나타낸 것이다.

15 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 초기 충방전 프로파일에 관한 것이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 상온 수명 특성에 관한 그래프이다.

20 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 0.2C 충전/0.1C 방전에 대한 프로파일이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 상온 수명 특성에 관한 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

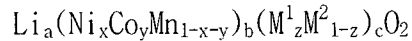
25 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 기재가 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은, 본 기재의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.

본 기재가 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 30 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 도면에서 나타난 각

구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로 본 기재가 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

5 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 알루미늄(Al), 보론(B), 갈륨(Ga), 인듐(In), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 탄탈륨(Ta) 및
10 탈륨(Tl) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

M^2 는 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

상기 화학식 1에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$ 이고, $0 < b < 1$ 이고, $0 < c < 0.02$ 이고, $0.5 \leq x < 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.2$ 이고, $0.5 \leq z < 1$ 일 수 있다.

15 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서 z 는 0.6 이상일 수 있고, 보다 구체적으로 z 는 0.6 내지 0.9 또는 0.65 내지 0.85범위일 수 있다. 화학식 1에서 z 값이 상기 범위를 만족하는 경우 본 실시예에 따른 양극 활물질을 적용한 이차 전지는 고율 방전 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 이에 따라 출력 특성이 현저하게 개선된 이차 전지를 구현할 수 있는 이점이 있다.

20 또한, 상기 화학식 1에서 c 는 0.015 이하일 수 있고, 보다 구체적으로 c 는 0.001 내지 0.015 범위일 수 있다. 화학식 1에서 c 값이 상기 범위를 만족하는 경우 본 실시예에 따른 양극 활물질을 적용한 이차 전지의 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

상기 화학식 1로 표현되는 양극 활물질은 리튬-니켈계 산화물을
25 베이스로 하며, 상기 화학식 1에서 M^1 및 M^2 로 표시되는 도핑 금속을 포함함으로써 리튬-니켈계 산화물의 구조적 불안정성을 보완하고자 한다.

구체적으로 상기 화학식 1로 표현되는 양극 활물질에서 니켈의 함량은 니켈, 코발트 및 망간 성분의 총량을 기준으로 50 내지 95 mol%일 수 있으며, 보다 구체적으로 70 내지 95 mol% 또는 80 mol% 내지 93 mol%일
30 수 있다.

니켈, 코발트 및 망간의 함량이 전술한 조건을 만족하는 경우, 이를 포함하는 양극 활물질은 이차 전지의 방전전압 및 용량 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

- 또한 상기 니켈은 코어부로부터 표면부까지 농도 구배를 가지며,
- 5 전체 반지름 중 95 길이%까지의 영역에 농도 구배가 있을 수 있다. 이때, 상기 코어부 니켈의 농도를 100 mol%로 볼 때, 상기 표면부의 니켈 농도는 50 mol%까지 서서히 감소할 수 있다. 편의상 상기 니켈을 예로 들었지만, 상기 농도 구배에 관한 설명은 상기 망간 및 코발트에도 적용될 수 있다.

- 상기 화학식 1로 표현되는 양극 활물질에서, M^1 및 M^2 로 표시되는
- 10 도핑 금속은 양극 활물질 내 리튬층에서 니켈 양이온의 혼입을 방지하기 위하여 리튬 양이온 자리에 도핑될 수 있다.

- 본 발명의 일 실시예에 따르면 M^1 은 알루미늄(Al), 보론(B), 갈륨(Ga), 인듐(In), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 탄탈륨(Ta), 탈륨(Tl) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서
- 15 선택될 수 있으며, M^2 는 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 텅스텐(W) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택될 수 있다. 도핑 금속은 적어도 2종을 포함할 수 있으며 상기 화학식 1은 M^1 및 M^2 로 표시되었으나, 이에 제한되지 않고 3종 이상도 포함할 수 있음은 물론이다.

- 선택되는 적어도 2종의 도핑 금속의 평균 산화수는 + 3.5 초과일 수
- 20 있다. 본 명세서는 2종의 도핑 금속을 포함하는 양극 활물질에 대해 설명하고, 2종의 금속의 평균 산화수가 3.5 초과인 특징을 설명하였으나, 이에 제한되지 않고 3종 또는 4종 이상의 도핑 금속을 포함하면서 평균 산화수가 3.5 초과인 경우도 가능하다. 이때, 적어도 2종의 도핑 금속의 평균 산화수는 3.5 초과, 보다 구체적으로 3.5 내지 5 또는 3.5 내지 4.5
- 25 범위일 수 있다. 도핑 원소의 평균 산화수가 상기 범위를 만족하는 경우, 본 실시예에 따른 양극 활물질을 적용한 이차 전지의 전기화학 특성을 향상시킬 수 있다.

- M^1 및 M^2 으로 표시되는 도핑 금속은 양극 활물질의 결정 구조에서 리튬 양이온 자리 또는 결정 격자 내의 빈공간에 위치할 수 있으며 이에
- 30 전하 균형을 이룰 수 있다. 이에 따르면 리튬 양이온 자리로 혼입되는

양이온 혼합을 억제할 수 있고 결정 격자 내에서 일종의 필러로 작용하여 양극 활물질의 구조적 안정성을 도모하고 리튬 양이온의 자연적 손실을 줄일 수 있다.

한편, 본 실시예에 따른 이차전지용 양극 활물질의 a축 결정 상수(lattice parameter)는 2.865 Å 내지 2.874 Å, 보다 구체적으로 2.868 Å 내지 2.873 Å 범위일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질의 c축 결정 상수(lattice parameter)는 14.180 Å 내지 14.214 Å, 보다 구체적으로 14.180 Å 내지 14.213 Å 범위일 수 있다.

이때, c축 결정 상수/a축 결정 상수 값은 4.945 내지 4.950 범위일 수 있고, 결정 크기(Crystalline size)는 82.5nm 내지 100nm, 보다 구체적으로 83nm 내지 90nm 일 수 있다.

양극 활물질의 a축 및 c축 결정 상수 값과 c축/a축 결정 상수 값이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다.

이하에서는 구조적 안정성을 향상시킨 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 전이금속 전구체와 리튬 전구체를 혼합한 용액에 + 3.5 초과의 평균 산화수를 가지는 금속 전구체를 추가 혼합하고 이를 소성하여 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 제조하는 단계를 포함한다.

상기 단계에서 리튬 전이금속 복합 산화물을 제조하기 위한 단계는, 방법에 제한되지 않고 당업계에 통상적으로 알려진 방법에 의하여 제조할 수 있으며, 일 예로, 고상 반응법, 공침법, 졸-겔법, 수열 합성법 등을 이용할 수 있다.

구체적으로, 니켈, 코발트, 망간을 각각 포함하는 전구체를 용매에 용해한 후 공침시켜 전이금속 복합 수산화물을 제조한다. 전이금속 복합 수산화물은 $Me(OH)_2$ 로 표시될 수 있으며, 상기 Me는 전이금속을 나타내는 것으로 상기 화학식 1에서 $(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})$ 로 표시되는 것이다. 여기에 리튬 전구체를 추가 혼합하여 리튬 전이금속 복합 산화물을 제조할 수 있다.

이후 도핑 금속 전구체, 일 예로 제1 도핑 금속 전구체와 제2 도핑

금속 전구체를 첨가하여 혼합물을 제조한 이후 소성하여 제조할 수 있다. 이때 상기 제1 도핑 금속 전구체는 Al_2O_3 일 수 있으며 상기 제2 도핑 금속 전구체는 MoO_3 일 수 있다.

5 양극 활물질의 제조 단계에서 상기 소성은 400도 내지 900도의 온도에서 승온, 하온구간을 모두 20시간 내지 30시간 동안 열처리하여 수행될 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

또한 본 명세서는 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리가 집전체 상에 도포되어 있는 리튬 이차전지용 양극을 제공할 수 있다. 일 실시예에 따른 양극은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 10 양극 집전체에 도포하고 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

상기 양극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께인 것을 사용할 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 15 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

상기 양극 활물질 슬러리는 상기 양극 활물질에 바인더와 도전재 및 충진제와 분산제 등의 첨가제를 첨가하고 혼합하여 제조한 것일 수 있다.

상기 바인더는 상기 양극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 20 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 총량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더는 특별히 한정되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 폴리비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌 (PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 25 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 숄폰화 30 EPDM, 스티렌-부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무로 이루어진 군으로부터

선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 특별히 한정되지 않고 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가진
 5 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물;
 10 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등일 수 있다.

상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 필요에 따라 사용 여부를 정할 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 플리에틸렌 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상
 15 물질일 수 있다.

상기 분산제(분산액)로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 이소프로필 알코올, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤 등일 수 있다.

상기 도포는 당업계 통상적으로 공지된 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 예컨대 상기 양극 활물질 슬러리를 상기 양극 집전체 일측 상면에
 20 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시켜 수행할 수 있다. 이외에도, 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 통하여 수행할 수 있다.

상기 건조는 특별히 한정되는 것은 아니나 50°C 내지 200°C의
 25 진공오븐에서 1일 이내로 수행하는 것일 수 있다.

본 발명의 일 실시예는 전술한 리튬 이차전지용 양극과 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다. 양극은 전술한 양극 활물질을 포함함으로써 구조적 안정성을 향상시킨 양극을 포함한다. 이하에서는 양극에 대한
 30 설명을 생략한다.

상기 음극은 특별히 한정되는 것은 아니나, 음극 집전체 일측 상면에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 슬러리를 도포한 후 건조하여 제조할 수 있으며, 상기 음극 활물질 슬러리는 음극 활물질 이외에 바인더 및 도전재와 충전제 및 분산제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

5 상기 음극 집전체는 앞서 언급한 양극 집전체와 동일한 것이거나, 포함되는 것일 수 있다.

상기 음극 활물질은 특별히 한정되지 않고 당업계에 통상적으로 공지된 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있으며, 10 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)를 들 수 있으며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbonmicrobeads), 15 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 등의 고온 소성탄소를 들 수 있다.

상기 음극에 사용되는 바인더 및 도전재와 충전제 및 분산제와 같은 첨가제는 앞서 언급한 양극 제조에 사용된 것과 동일하거나, 포함되는 것일 수 있다.

20 상기 분리막으로는 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막일 수 있으며, 일반적으로 0.01 μm 내지 10 μm의 기공직경, 5 μm 내지 300 μm의 두께를 갖는 것일 수 있다. 이러한 분리막으로는 다공성 고분자 필름, 예컨대 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 25 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

30 또한, 상기 전해질은 전해질에 통상적으로 사용되는 유기용매 및

리튬염을 포함할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

상기 유기용매로는 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술폴란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

또한, 상기 전해질은 필요에 따라 충방전 특성, 난연성 특성 등의 개선을 위하여 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등을 추가로 포함할 수 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함할 수 있으며, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함할 수도 있고, FEC(fluoro-ethylene carbonate), PRS(propene sultone), FPC(fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함할 수 있다.

본 발명의 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체는 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이를 전해질에 함침시키고 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하여 제조할 수도 있다.

본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 시험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에

한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 전구체의 제조 및 Al/Mo가 동시 도핑된 양극 활물질의 제조

1) 전구체의 제조

5 (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})(OH)₂ 조성을 가지는 전구체는 일반적인 공침법에 의해 제조하였다.

구체적으로 코어 부분의 니켈 농도를 일정하게 유지시키고, 셀 부분에 니켈 농도를 변경시키기 위해 니켈 농도가 높은 피딩 탱크(Feeding tank) 1과, 니켈 농도가 낮은 피딩 탱크 2를 직렬로 배열하였다. 초기에는
10 피딩 탱크 1의 high Ni 용액만을 반응기에 주입하여 공침하였고, 셀 부분의 농도 구배는 피딩 탱크 2에서 피딩 탱크 1으로, 연속하여 피딩 탱크 1에서 반응기로 용액을 주입하여 공침 중 니켈 농도가 변하도록 하였다.

NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, 및 MnSO₄·H₂O를 초순수(DI water)에 용해시켰고, 공침 킬레이트제(chelating agent)로 NH₄(OH), pH조절을 위해
15 NaOH를 사용하였다. 공침 중 니켈의 산화를 방지하기 위해 N₂를 퍼징하였으며, 반응기 온도는 50°C를 유지하였다. 제조된 전구체는 필터링하고 초순수로 세척한후, 100°C 오븐에서 24h 건조하였다.

2) 양극 활물질의 제조

1)에 의해 제조된 코어-셀 그래디언트(Core-shell gradient)
20 전구체(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂)와 LiOH·H₂O(삼전화학, battery grade), Al₂O₃(삼전화학, 2N), MoO₃(삼전화학, 2N5)를 몰 비에 맞게 칭량한 후 이를 균일하게 혼합하여 산소 분위기 하에서 소성하였다. 구체적으로, 튜브 퍼니스(tube furnace, 내경 50mm, 길이 1,000mm)에 장입하여 산소를 200 mL/min로 유입시키면서 소성하였다. 소성조건은 480°C에서 5 시간, 이후
25 800 °C에서 16시간 유지하였으며, 승온 속도는 5°C/min였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.8:0.2로 하여 평균 산화수를 3.6으로 하였으며, (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂): (Al_{0.8}Mo_{0.2}) = 0.995 : 0.005로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O₂가 1.05 : 1이 되도록 Li을 5mol% 과량
30 넣어 전체조성이 Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O₂이 되도록 실시예

1의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 2

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.83:0.17로 하여 평균 산화수를 3.51로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.83}Mo_{0.17}) = 0.995 : 0.005$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.83}Mo_{0.17})_{0.005}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.83}Mo_{0.17})_{0.005}O_2$ 이 되도록 실시예 2의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 3

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.75:0.25로 하여 평균 산화수를 3.75로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.75}Mo_{0.25}) = 0.995 : 0.005$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.75}Mo_{0.25})_{0.005}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.75}Mo_{0.25})_{0.005}O_2$ 이 되도록 실시예 3의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 4

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.7:0.3으로 하여 평균 산화수를 3.9로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.7}Mo_{0.3}) = 0.995 : 0.005$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.7}Mo_{0.3})_{0.005}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.7}Mo_{0.3})_{0.005}O_2$ 이 되도록 실시예

4의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 5

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.65:0.35로 하여 평균 산화수를 4.05로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.65}Mo_{0.35}) = 0.995 : 0.005$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.65}Mo_{0.35})_{0.005}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.65}Mo_{0.35})_{0.005}O_2$ 이 되도록 실시예 5의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 6

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.8:0.2로 하여 평균 산화수를 3.6으로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.8}Mo_{0.2}) = 0.998 : 0.002$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 0.2 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.998}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.002}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.998}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.002}O_2$ 이 되도록 실시예 6의 양극 활물질을 제조하였다.

실시예 7

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.8:0.2로 하여 평균 산화수를 3.6으로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.8}Mo_{0.2}) = 0.99 : 0.01$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 1 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.01}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.01}O_2$ 이 되도록 실시예 7의 양극 활물질을

제조하였다.

실시예 8

실시예 1의 1)과 동일한 방법으로 전구체를 제조한 후 이를 이용하여 실시예 1의 2)와 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하되 하기 조건을 변경하였다.

Al과 Mo는 몰 비 0.8:0.2로 하여 평균 산화수를 3.6으로 하였으며, $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2) : (Al_{0.8}Mo_{0.2}) = 0.985 : 0.015$ 로 하여 Al/Mo 도핑재가 1.5 mol%를 유지하도록 하였다. 또한, Li : $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.985}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.015}O_2$ 가 1.05:1이 되도록 Li을 5mol% 과량 넣어 전체조성이 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.985}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.015}O_2$ 이 되도록 실시예 8의 양극 활물질을 제조하였다.

비교예 1: 양극 활물질의 제조

실시예 1에서 제조된 코어-셸 그래디언트(Core-shell gradient) 전구체($Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$)와 LiOH·H₂O(삼전화학, battery grade)를 1:1.05 몰비로 균일하게 혼합한 후 이를 튜브 퍼니스(tube furnace, 내경 50mm, 길이 1,000mm)에 장입하여 산소를 200 mL/min로 유입시키면서 소성하였다. 소성 조건은 실시예 1과 동일하다.

이하에서 도 1a 내지 도 1d를 참조하여 설명한다. 도 1a, 도 1b, 도 1c 및 도 1d는 Al/Mo가 동시 도핑(Co-doping)된 것을 확인하기 위해 소성 후 양극 활물질의 표면을 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)로 원소 매핑한 결과이다. 도 1a 내지 도 1d에 나타난 바와 같이 Al과 Mo가 양극 활물질에 균일하게 분포하고 있음을 확인하였다.

다음, 실시예 1 (Al/Mo가 모두 도핑된 소재가 NCM 분율 중 0.5mol% 함유된 양극 활물질)과 비교예 1에 대한 XRD 비교 결과를 도 2에 나타내었다. XRD는 PANalytical사의 X'pert3 powder(모델명)기종이며, 스캔 스피드는 0.328°/s였다.

도 2에 나타난 바와 같이 실시예 1 및 비교예 1 모두 18.7°부근에서 (003)가 주 피크로 잘 발달되었으며, 37.5°와 38.5°사이의 (006)/(102) 피크, 63.5°와 65.5°사이에서의 (108)/(110) 피크의 스플리팅(splitting)이 나타났다. 이는 육사고각 레이어(hexagonal layer)에서의 양호한 결정

구조를 가짐을 의미한다. 따라서 전형적인 hexagonal α -NaFeO₂(space group R-3m)구조를 나타냄을 알 수 있다.

도핑에 의한 결정학적 고찰을 위해 하이스코어 플러스 리트벨드 소프트웨어(high score plus Rietveld software)를 이용하여 리트벨드(Rietveld) 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 표 1에 나타냈다. 리트벨드(Rietveld) 분석을 위해 XRD측정 범위는 10° 내지 130°에서 측정된 결과를 사용하여 피팅(fitting)하였으며, GOF(Goodness of Fit)값이 대략 1.1 정도로 계산되었다.

【표 1】

구분	평균 산화수	a(Å)	c(Å)	c/a	결정 크기(nm)	I(003)/I(104)	R-factor	GOF
비교예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$	-	2.875	14.215	4.944	82.1	1.13	0.545	1.0002
실시예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O_2$	3.6	2.870	14.200	4.948	86.3	1.16	0.506	1.1075
실시예 2 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.83}Mo_{0.17})_{0.005}O_2$	3.51	2.870	14.197	4.947	86.5	1.22	0.502	1.0021
실시예 3 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.75}Mo_{0.25})_{0.005}O_2$	3.75	2.871	14.205	4.948	86.5	1.17	0.498	1.1002
실시예 4 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.7}Mo_{0.3})_{0.005}O_2$	3.9	2.870	14.202	4.948	86	1.18	0.499	1.0045
실시예 5 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.65}Mo_{0.35})_{0.005}O_2$	4.05	2.871	14.207	4.948	86.8	1.20	0.498	1.0221

10

실시예 1(Al/Mo co-doping 양극재)과 비교예 1(도핑 없음)의 결정 상수(lattice parameter)를 비교한 표 1을 참조하면, 도핑 후에 a 축 및 c 축이 약간 감소하는 경향이 나타났다. 이는 도핑 소재로 사용된 알루미늄의 이온 반경이($r_{Al^{3+}} = 0.051$ nm) 니켈에 비해 작아 a축 및 c축이 감소하는 것으로 추정된다. 그러나 알루미늄의 도핑량은 작으므로 감소량이 미비한 것으로 보인다.

15

이러한 현상은 실시예 2 내지 5에서도 유사하게 나타나는데, 알루미늄 및 몰리브덴의 전체 도핑량을 0.5mol%로 고정된 상태에서 알루미늄 및 몰리브덴의 몰 비를 평균산화수가 3.5 이상인 조성에 맞추어 알루미늄 및 몰리브덴의 분율을 조정하면, 실시예 2 내지 5에서와 같이
 5 a축은 2.870Å 내지 2.871Å, c축은 14.197Å 내지 14.207Å, c/a는 평균 4.948로 측정되었다. 즉, 도핑하지 않은 비교예 1에 비해 c/a의 평균 수치가 약간 상승하는 결과를 나타냄을 알 수 있다.

한편, 결정 크기(Crystalline size)는 알루미늄과 몰리브덴을 도핑한 실시예 1 내지 5의 양극 활물질이 86nm 내지 86.8nm의 범위로 측정되어,
 10 도핑하지 않은 비교예 1에 비해 약간 상승함을 알 수 있다.

또한, I(003)/I(104)의 피크 면적 비를 통해 Li^+ 와 Ni^{2+} 의 양이온 혼합 정도를 측정하였으며, I(006)+I(102)/I(101)의 피크 면적비를 통해 헥사고날 오더링(hexagonal ordering)을 나타내는 R_factor를 도출하였다.

비교예 1의 양극 활물질은 I(003)/I(104) 값이 1.13으로 나타난 반면
 15 실시예 1 내지 5의 양극 활물질은 1.2에 근접한 수치를 나타내었다. 이를 통해 Al과 Mo를 도핑한 실시예 1 내지 5에 따른 양극 활물질의 경우 Li^+ 와 Ni^{2+} 간의 양이온 혼합이 작게 발생함을 알 수 있다.

다만, R_factor로 표기되는 헥사고날 오더링(hexagonal ordering)은 이와 반대로 비교예 1의 양극 활물질이 0.545를 나타냈다. 이에 반해
 20 실시예 1 내지 5의 양극 활물질은 0.5근처이거나 그 이하로 감소되는 것을 확인할 수 있는 바, 이는 헥사고날 구조가 안정적으로 이루어졌음을 나타낸다. 따라서, Al과 Mo가 도핑된 실시예 1 내지 5의 양극 활물질이 도핑하지 않은 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 비해 구조적으로 더 안정함을 확인할 수 있다. 양이온 혼합과 헥사고날 오더링 사이에는 상관
 25 관계가 있다. 구체적으로, 낮은 온도에서의 소성은 입자 크기가 작게 되며 결정 오더링(crystalline ordering) 측면에서 불리할 수 있으나 양이온 혼합 측면에서는 유리하다. 반대로 높은 온도에서의 소성은 입자 크기가 증가하여 헥사고날 오더링에 유리하나 양이온 혼합이 증가한다. 양이온 혼합이 증가하는 경우 리튬 이온의 이동도를 감소시켜 전지 성능의 열화를
 30 가져올 수 있다. 따라서, 소성 온도의 최적화가 필요하다.

표 1에 따르면 소성 온도가 다소 높았으나 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 양극 활물질의 경우 비교예 1 대비 양이온 혼합이 적게 발생하고 헥사고날 구조가 안정적으로 형성됨을 확인하였다. 이는 실시예들에 따른 도핑 원소가 니켈 자리에 치환되어 결정 구조를 안정화시키기 때문이다.

5 **전기화학 평가 1(코인 2016, 양극 활물질 88% 사용)**

2016 코인셀을 제조하여 전기화학 평가를 진행하였다. 극판 제조용 슬러리는 실시예 1 내지 5의 양극 활물질 및 비교예 1의 양극 활물질을 사용하여 제조하였다. 구체적으로, 양극 활물질:도전재(super-P):바인더(PVDF, KF1300) = 88:8:4 wt%였으며, 고형분이 약 30%가 되도록 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 첨가하여 슬러리 점도를 조정하여 극판 제조용 슬러리를 제조하였다.

제조된 슬러리는 15 μ m 두께의 Al 포일상에 닥터 블레이드(Doctor blade)를 이용하여 코팅한 후, 건조후 압연하였다. 전극 로딩량은 9-10mg/cm²이었으며, 압연밀도는 3.1g/cm³이었다. 전해액은 1M LiPF₆ in EC:EMC=1:2(vol%) 를 사용하였고, PP 분리막과 리튬음극(200um, Honzo metal)을 사용하여 코인셀 제조후 10시간 상온에서 에이징한 후 충/방전 테스트를 진행하였다.

용량평가는 200mAh/g을 기준용량으로 하였고, 충방전조건은 CC/CV 3.0~4.3V, 0.005C cut-off를 적용하였다. Rate특성은 0.1C충전/0.1C방전을 2회 반복한 후, 0.1C충전조건에서 1C, 4C, 7C를 차례로 C rate를 증가시키면서 용량을 측정하였다. 사이클 수명특성은 상온(25°C)에서 0.5C충전/1C방전조건에서 50회를 측정하였다.

도 3은 Al_{0.8}Mo_{0.2}가 0.5mol% 도핑된 양극 활물질(실시예 1)과 도핑되지 않은 양극 활물질(비교예 1)과의 초기 충/방전 곡선을 비교한 결과로, 실시예 1이 비교예 1에 비해 초기 충전용량, 초기 방전용량 및 초기 효율이 모두 증가하였다. 또한, 초기 충전 곡선으로부터 실시예 1의 경우 초기 충전시 저항이 비교예 1에 비해 크지 않음을 알 수 있다. 셀 평가조건은 4.3V~3.0V전위영역에서 200mA/g를 1C기준 조건으로 하였다.

이러한 특성에 따른 초기 충전용량, 초기 방전용량, 초기 효율 및 수명 (0.1C충전, 0.1C방전)특성은 하기 첨부된 표 2에 나타내었다.

【표 2】

구분	1 st 충전용량 (mAh/g@0.1C)	1 st 방전용량 (mAh/g@0.1C)	초기 효율(%)	수명 % (@50회, 5C충전/1C방전)
비교예 1	223.0	198.5	89.0	95
실시예 1	224.1	200.4	89.4	95.8
실시예 2	224.0	200.0	89.3	96
실시예 3	224.3	201.1	89.7	96
실시예 4	224.1	200.7	89.6	96.2
실시예 5	224.2	200.9	89.6	96

도 3의 도핑 전, 후의 용량 및 효율에 대해 실시예 1 내지 5의 양극 활물질과 같이 Al 및 Mo의 평균 산화수를 3.5이상인 조건하에서의 도핑재의 조성 및 도핑하지 않은 비교예 1의 양극 활물질에 대한 초기 충전용량, 방전용량, 초기효율 및 수명(50회)측정결과를 표 2에 나타내었다.

표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 5와 같이 Al과 Mo의 동시 도핑(co-doping) 산화수를 3.5이상으로 하였을 경우, 이들을 도핑하지 않은 비교예 1과 비교할 때, 충전용량과 방전용량, 초기효율이 상승하는 결과를 나타내었다.

또한, 50회 충전 및 방전 실시한 후의 수명 측정 결과에서도 실시예 1 내지 5의 양극 활물질은 모두 95.8%이상을 나타내는 바, Al 및 Mo의 동시 도핑을 통한 양극 활물질의 구조 안정화가 이를 적용한 리튬 이차 전지의 수명 특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.

다음으로, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 C-rate증가에 따른 상온 방전용량 측정 결과를 표 3에 나타내었다. (1C기준 200mA/g)

【표 3】

구분	0.1C		1C		3C		4C		5C		7C	
	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)

비교예 1	198.5	100	181.4	91.4	170.9	86.1	166.7	84.0	161.0	81.1	137.9	69.5
실시예 1	200.4	100	184.5	92.1	174.4	87.2	171.5	85.6	166.8	83.2	151.3	75.5
실시예 2	200.0	100	184.7	92.4	175	87.5	171.9	86.0	166.2	83.1	150.2	75.1
실시예 3	201.1	100	185.3	92.1	175.2	87.1	172.5	85.8	166.5	82.8	151.5	75.3
실시예 4	200.7	100	185.7	92.5	175.8	87.6	172.7	86.0	167.1	83.3	153.2	76.3
실시예 5	200.9	100	185.8	92.5	175.6	87.4	173.1	86.2	167.9	83.6	154.2	76.8

표 3을 참고하면, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑되지 않은 비교예 1의 양극 활물질과 비교할 때, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑된 실시예 1 내지 5의 양극 활물질의 경우 전반적으로 출력특성이 우수함을 알 수 있다.

- 구체적으로, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑되지 않은 비교예 1의 양극 활물질은 4C/0.1C에서 84%의 효율을 나타냈으나, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑된 실시예 1 내지 5의 양극 활물질은 4C/0.1C에서 효율이 적어도 85.6% 이상이다.

또한, Al_xMo_y 를 고정한 조성에서 몰리브덴의 영향은 그 함량을 증가시킬 경우 4C 이상의 고율방전에서 큰 효과를 나타내었다. 구체적으로, 7C 방전 결과를 참고하면, $Al_{0.65}Mo_{0.35}$ 로 도핑한 경우 76.8%의 우수한 출력특성 결과를 나타내었다. 이에 따라 알루미늄 및 몰리브덴을 동시 도핑하는 경우 출력특성 개선에 효과가 있음을 알 수 있다.

도 4는 Al/Mo가 도핑되기 전/후에 대한 0.5C충전/1C방전 조건 하에서 상온 수명을 나타낸 결과이다.

도핑되지 않은 경우 초기 1C방전에서 181.4mAh/g의 용량과 50회 사이클 진행 후, 초기 용량대비 95%의 용량 유지율(capacity retention)을 나타낸 반면, Al/Mo이 도핑된 경우 초기 1C방전에서 184.5mAh/g의 용량과

50회 사이클 후, 초기 용량대비 95.8%의 높은 용량 유지율을 나타냈다. 따라서 Al/Mo의 도핑이 용량도 증가시킴과 동시에 사이클 수명 증대에도 개선효과가 있음을 확인하였다.

전기화학 평가 2 (코인 2032, 양극 활물질 92.5%사용)

5 2032코인셀을 제조하여 전기화학 평가를 진행하였다. 극판제조용 슬러리는 실시예 1, 6 내지 8의 양극 활물질 및 비교예 1의 양극 활물질을 사용하여 제조하였다.

구체적으로, 양극 활물질:도전재(denka black):바인더(PVDF, KF1100) = 92.5 : 3.5 : 4 wt%였으며, 고형분이 약 30%가 되도록 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 첨가하여 슬러리 점도를 조정하였다. 제조된 슬러리는 10 15 μ m두께의 Al 포일상에 닥터 블레이드(Doctor blade)를 이용하여 코팅 및 건조한 후 압연하였다. 전극 로딩량은 14.6mg/cm²이었으며, 압연밀도는 3.1g/cm³이었다. 전해액은 1M LiPF₆ in EC:DMC:EMC=3:4:3(vol%)에 1.5%의 VC를 첨가한 것을 사용하였고, PP 분리막과 리튬음극(200 μ m,Honzo metal)을 15 사용하여 코인셀 제조후 10시간 상온에서 에이징 한 후 충/방전 테스트를 진행하였다.

용량평가는 200mAh/g을 기준용량으로 하였고, 충방전조건은 CC/CV 2.5~4.25V, 0.005C cut-off를 적용하였다. Rate특성은 0.1C충전/0.1C방전을 2회 반복한 후, 0.2C충전조건에서 1C, 2C, 4C로 차례로 C rate를 20 증가시키면서 용량을 측정하였다. 사이클 수명특성은 상온(25°C)에서 0.5C충전/0.5C방전조건에서 50회를 측정하였다.

도 5는 전기화학 평가 2의 조건에서 Al_{0.8}Mo_{0.2}가 0.5mol% 도핑된 경우와 도핑되지 않은 경우의 충/방전 곡선을 비교한 결과이다(0.2C충전, 0.1C방전). 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑된 실시예의 경우 188.3mAh/g의 25 방전용량을 나타낸 반면, 도핑되지 않은 비교예의 경우 176.3mAh/g의 방전용량을 나타냈다. 즉, 실시예에 따른 용량이(12mAh/g) 더 크게 구현됨을 확인하였다.

표 4에는 0.2C충전/0.2C방전 조건에서의 초기충전용량, 초기 방전용량 및 초기 효율(0.2C충전,0.2C방전)을 나타냈으며, 표 5에 도핑 30 전후의 C-rate증가에 따른 상온 방전용량(0.2C 충전기준)을 나타냈다.

【표 4】

구분	비교예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$	실시예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O_2$
1 st charge capacity(mAh/g)	209.0	215.9
1 st discharge capacity(mAh/g)	173.0	183.5
1 st efficiency(%)	82.7	85.0

【표 5】

구분	비교예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$		실시예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O_2$		
방전용량 (mAh/g)	0.1C	176.3	100%	188.3	100%
	1C	157.1	89.1%	171.5	91.1%
	2C	149.1	84.6%	165.4	87.8%
	4C	138.8	78.7%	158.0	83.9%

- 5 표 4에서와 같이 실시예 1(Al/Mo이 도핑됨)의 초기 효율이 증가함을 확인하였다. 또한 표 5에서 비교예 1(Al/Mo이 도핑되지 않음)의 경우 4C/0.2C에서 78.7%를 나타낸 반면 실시예 1($Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O_2$)의 경우 83.9%를 나타냄을 확인하였다. 즉 출력 특성 또한 표 3과 유사하게 크게 개선됨을 확인하였다.
- 10 한편, 도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 0.5C충전, 0.5C방전 및 2.5~4.25V 충방전 조건하에서 상온 수명을 나타낸 결과이다.
- 도 6을 참고하면, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑되지 않은 비교예 1의 양극 활물질은, 초기 대비 50회 사이클 진행 후 97.1%의 용량 유지율(capacity retention)을 나타냈다. 반면 알루미늄 및 몰리브덴이
- 15 도핑된 실시예 1의 양극 활물질은, 동일 조건에서 초기 용량 대비 99.8%의 용량 유지율을 나타냈다. 이러한 결과로부터 코인셀 평가 조건 변경(양극조성, 로딩양 증대, 충방전 전압 조정)에도 우수한 전기화학적 물성을 나타냄을 확인하였다.

다음으로, 표 6은 실시예 1, 6 내지 8 및 비교예 1의 양극 활물질에 대한 초기 충전용량, 초기 방전용량, 초기효율 및 수명 특성을 나타낸 것이다.

[표 6]

구분	1 st 충전용량 (mAh/g@0.1C)	1 st 방전용량 (mAh/g@0.1C)	초기효율(%)	수명 % (@50회, 5C충전/1C방전)
비교예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$	223.0	198.5	89.0	95
실시예 1 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.995}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.005}O_2$	224.1	200.4	89.4	95.8
실시예 6 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.998}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.002}O_2$	223.2	200.0	89.6	95.5
실시예 7 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.99}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.01}O_2$	223.0	198.3	88.9	97.2
실시예 8 $Li_{1.05}(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.985}(Al_{0.8}Mo_{0.2})_{0.015}O_2$	220	196.2	89.1	98.3

5

실시예 1, 6 내지 8은 알루미늄 및 몰리브덴을 동시 도핑하되, 도핑 조성을 $Al_{0.8}Mo_{0.2}$ 로 고정시킨 상태에서, 전체 알루미늄 및 몰리브덴의 도핑량을 조절하여 양극 활물질을 제조한 것이다.

10 표 6을 참고하면, 알루미늄 및 몰리브덴이 도핑되지 않은 비교예 1의 양극 활물질에 비해 실시예 1, 6 내지 8의 양극 활물질은 초기 충전용량, 방전용량, 효율 및 수명 특성이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다.

구체적으로, 알루미늄 및 몰리브덴의 전체 도핑 량이 증가할수록, 용량은 다소 감소하나 수명 특성이 현저하게 향상됨을 알 수 있다.

따라서, 실시예 7 및 8의 양극 활물질과 같이 알루미늄 및 폴리브덴의 전체 도핑량을 증가시키는 경우 이를 적용한 리튬 이차 전지의 수명특성을 획기적으로 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

5 앞에서, 본 발명의 특정한 실시예가 설명되고 도시되었지만 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 일이다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 기술적 사상이나 관점으로부터 개별적으로 이해되어서는 안되며, 변형된 실시예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다
10 하여야 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

리튬 전이금속 복합 산화물, 및
 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 도핑된 도핑 금속을 포함하고,
 5 상기 도핑 금속은 적어도 2종 이상을 포함하며, 상기 도핑 금속의
 평균 산화수는 3.5 초과인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 2】

제1항에서,
 상기 도핑 금속의 평균 산화수는 3.5 내지 5 범위인 리튬 이차전지용
 10 양극 활물질.

【청구항 3】

제1항에서,
 상기 도핑 금속은
 알루미늄(Al), 보론(B), 갈륨(Ga), 인듐(In), 티타늄(Ti),
 15 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 탄탈륨(Ta) 및
 탈륨(Tl)을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종, 및
 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 및 텅스텐(W)을 포함하는 군에서 선택된
 적어도 1종을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제3항에서,
 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되며 상기
 도핑 금속은 하기 화학식 1에서 M¹ 및 M²로 표시되는 리튬 이차전지용 양극
 활물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

0.95 ≤ a ≤ 1.1이고, 0 < b < 1이고, 0 < c < 0.02이고, 0.5 ≤ x <
 1 이고, 0 ≤ y ≤ 0.2이고, 0.5 ≤ z < 1이다.

【청구항 5】

30 제4항에서,

상기 z는 0.6 이상인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 6】

제4항에서,

상기 x는 0.8 이상인 이차전지용 양극 활물질.

5 【청구항 7】

제4항에서,

상기 c는 0.015 이하인 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

10 상기 이차전지용 양극 활물질의 a축 결정 상수(lattice parameter)는 2.865 Å 내지 2.874 Å 범위인 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

15 상기 이차전지용 양극 활물질의 c축 결정 상수(lattice parameter)는 14.180 Å 내지 14.214 Å 범위인 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 양극 활물질의 c축 결정 상수/a축 결정 상수 값은 4.945 내지 4.950 범위인 이차전지용 양극 활물질

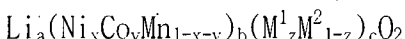
20 【청구항 11】

전이금속 전구체, 리튬 전구체의 혼합물에 평균 산화수 +3.5 초과인 도핑 금속 전구체를 혼합하는 단계 1);

상기 단계 1)에서 제조된 혼합물을 소성하여 양극 활물질을 형성하는 단계 2)를 포함하며

25 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되고 상기 도핑 금속은 하기 화학식 1에서 M¹ 및 M²로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



30 상기 화학식 1에서,

0.95 ≤ a ≤ 1.1이고, 0 < b < 1이고, 0 < c < 0.02이고, 0.5 ≤ x < 1
이고, 0 ≤ y ≤ 0.2이고, 0.5 ≤ z < 1이다.

【청구항 12】

제11항에서,

5 상기 M¹은 알루미늄(Al), 보론(B), 갈륨(Ga), 인듐(In), 티타늄(Ti),
지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오비움(Nb), 탄탈륨(Ta) 및
탈륨(Tl)을 포함하는 군에서 선택된 적어도 1종이고,

 상기 M²는 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 및 텅스텐(W)을 포함하는 군에서
선택된 적어도 1종을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법:

10 【청구항 13】

제11항에서,

 상기 x는 0.8 이상이며, 상기 z는 0.6 이상이고, 상기 c는 0.015
이하인 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 14】

15 제11항에서,

 상기 소성은 400도(°C) 내지 900도(°C)의 온도에서 승온 및
하온시간을 포함하여 20시간 내지 30시간 동안 수행되는 이차전지용 양극
활물질의 제조 방법.

【청구항 15】

20 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 리튬
이차전지용 양극;

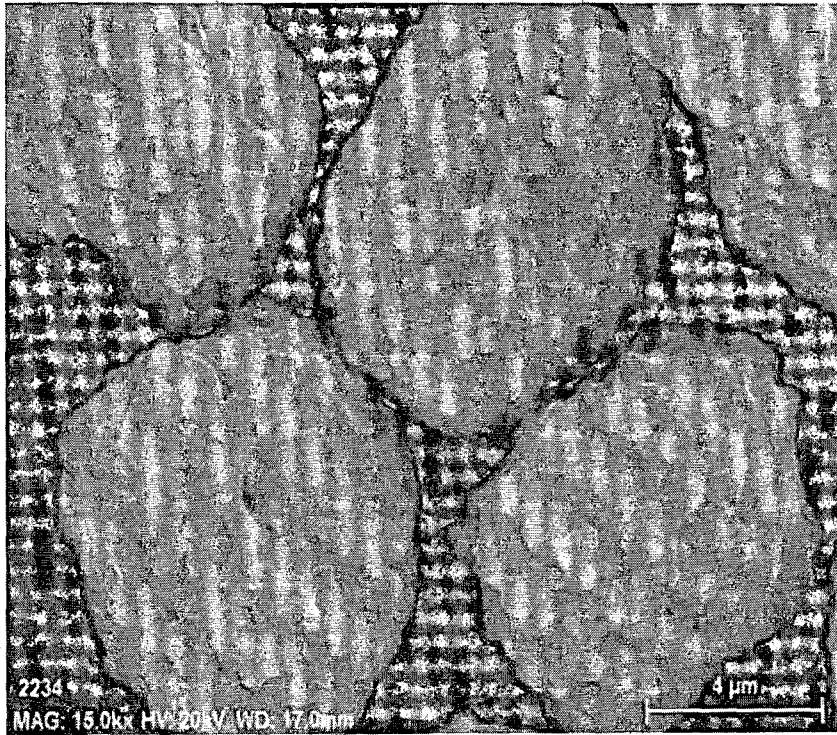
 이와 중첩하는 음극;

 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을
포함하는 리튬 이차전지.

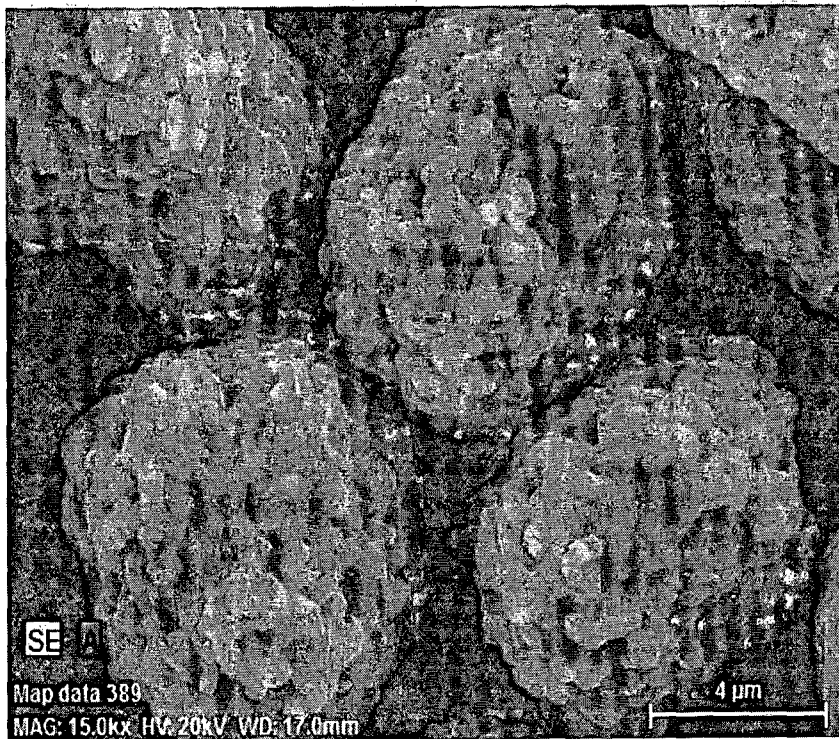
25

【도면】

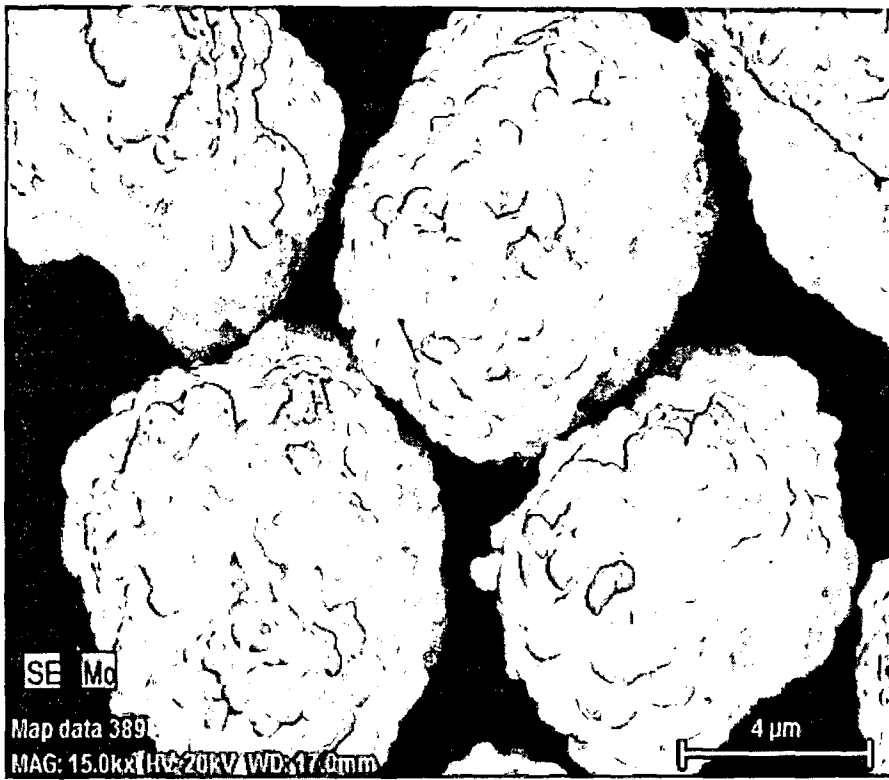
【도 1a】



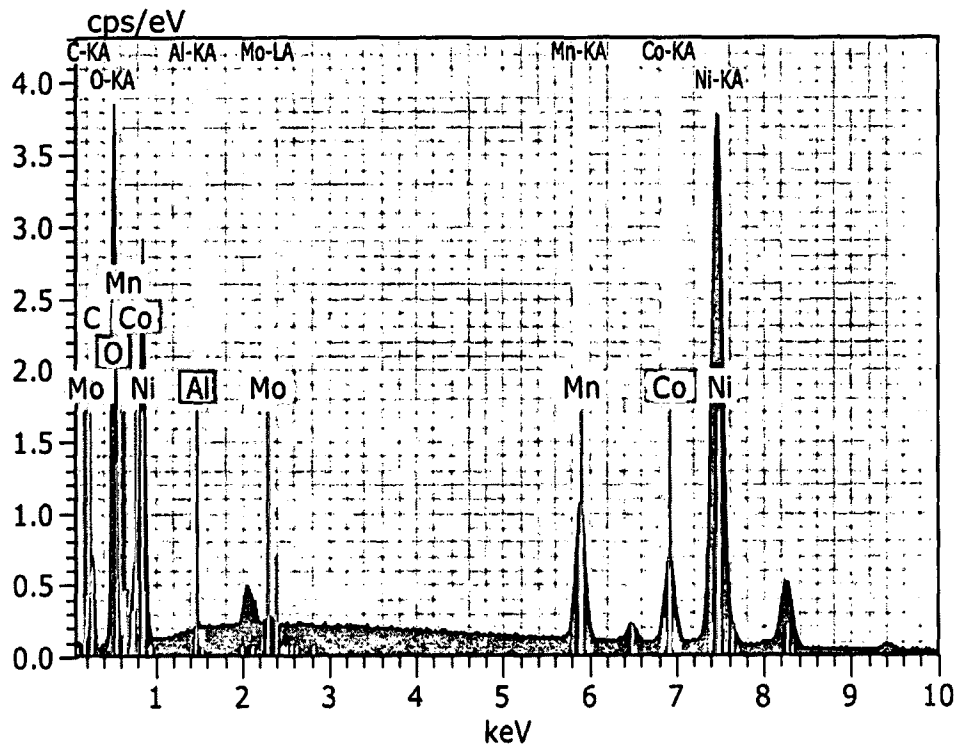
【도 1b】



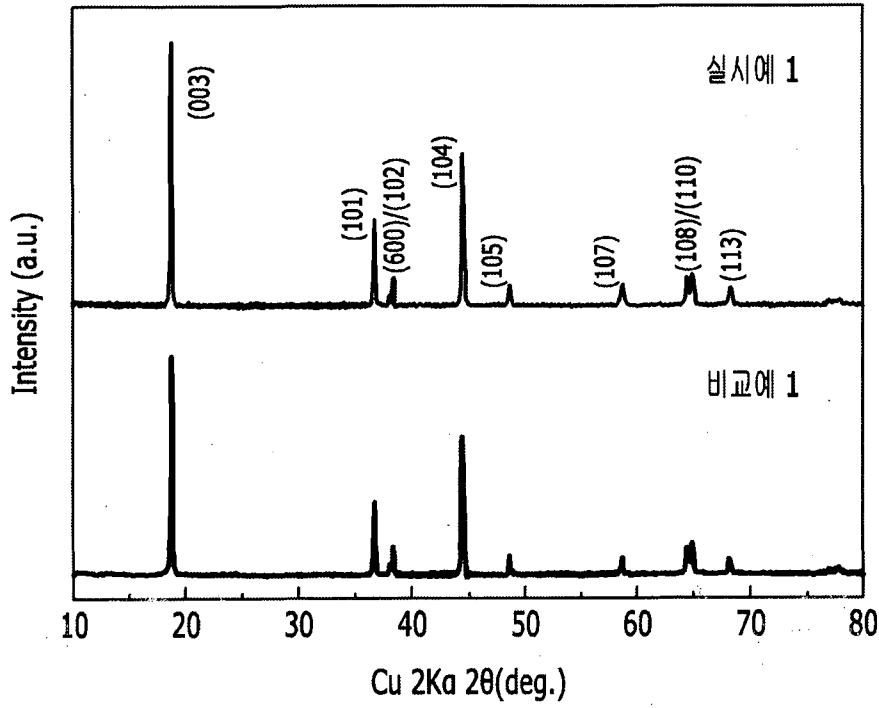
【도 1c】



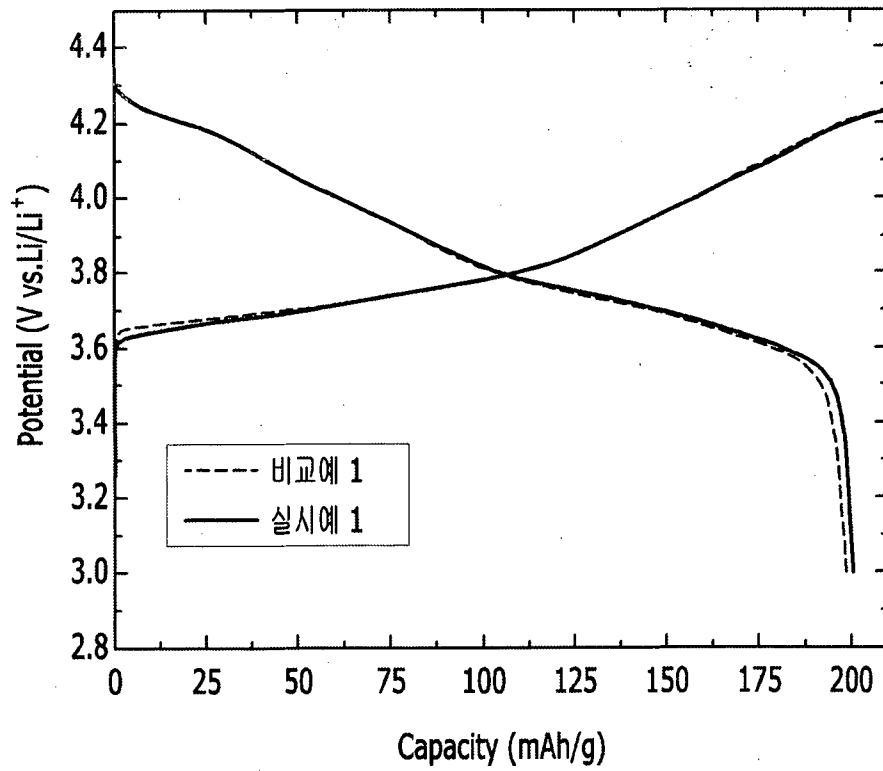
【도 1d】



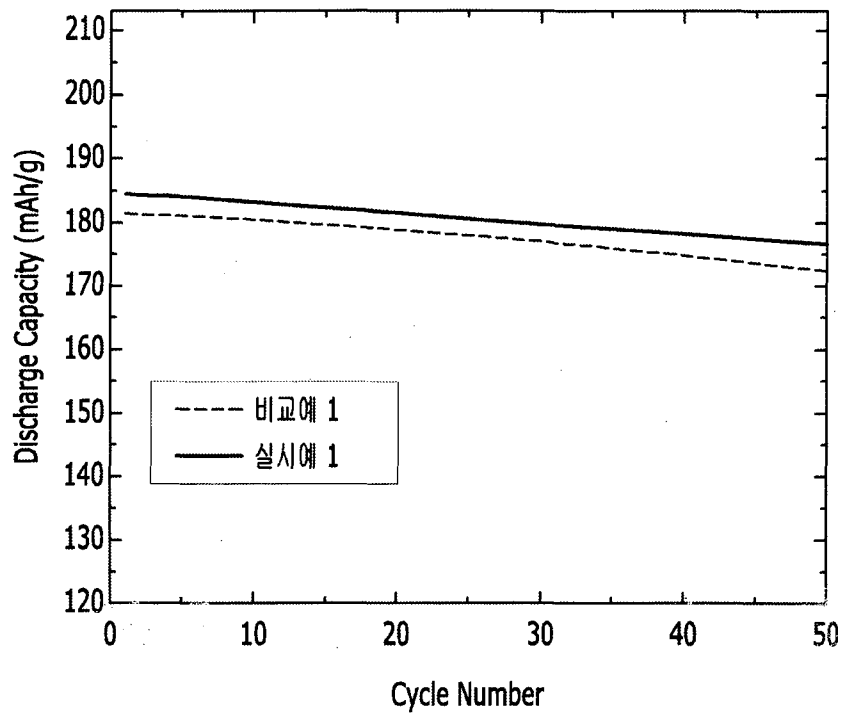
【도 2】



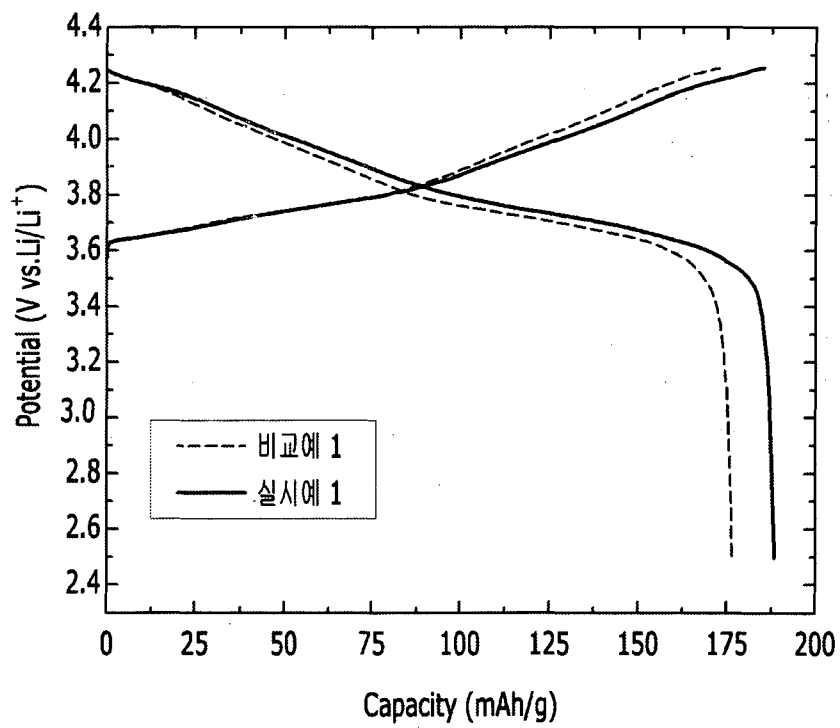
【도 3】



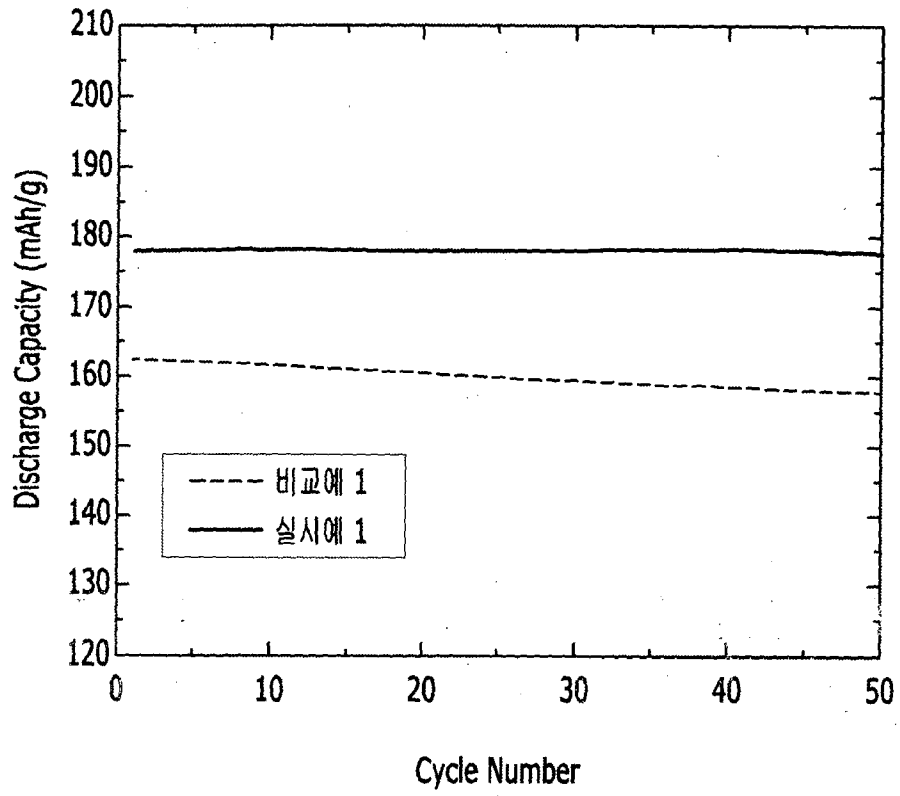
【도 4】



【도 5】



【표 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/485; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/131; H01M 10/0525

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: lithium secondary battery, cathode active material, doping metal, oxidation number, structural stability, lithium transition metal composite oxide, lattice constant, high temperature property, thermal stability

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0117340 A (NICHIA CORPORATION) 25 October 2013 See paragraphs [0029], [0030], [0064], [0074], [0080].	1-7,11-15
Y		8-10
Y	KR 10-2014-0117311 A (L&F MATERIAL CO., LTD.) 07 October 2014 See claim 1; and paragraphs [0038]-[0040], [0096].	8-10
X	KR 10-2013-0011892 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 30 January 2013 See paragraphs [0036], [0037], [0039], [0041]-[0046], [0048]-[0052], [0085], [0095], [0104], [0112], [0120], [0128].	1-7,11-15
A	KR 10-1633256 B1 (POSCO et al.) 27 June 2016 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2015-0091183 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 August 2015 See the entire document.	1-15

 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

23 MARCH 2018 (23.03.2018)

Date of mailing of the international search report

23 MARCH 2018 (23.03.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/014321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0117340 A	25/10/2013	BR 102013009295 A2	23/06/2015
		CN 103456916 A	18/12/2013
		CN 103456916 B	30/06/2017
		EP 2654109 A1	23/10/2013
		JP 2013-239434 A	28/11/2013
		RU 2013117850 A	27/10/2014
		RU 2618229 C2	03/05/2017
		US 2013-0277604 A1	24/10/2013
		US 2017-0317339 A1	02/11/2017
		US 9742002 B2	22/08/2017
		KR 10-2014-0117311 A	07/10/2014
KR 10-2013-0011892 A	30/01/2013	CA 2839676 A1	24/01/2013
		CN 103687813 A	26/03/2014
		EP 2734474 A2	28/05/2014
		JP 2014-529326 A	06/11/2014
		KR 10-1127554 B1	23/03/2012
		KR 10-1360798 B1	12/02/2014
		US 2014-0131617 A1	15/05/2014
		WO 2013-012192 A2	24/01/2013
		WO 2013-012192 A3	28/03/2013
		KR 10-1633256 B1	27/06/2016
KR 10-2015-0091183 A	07/08/2015	CN 103563137 A	05/02/2014
		CN 103563137 B	26/10/2016
		CN 105680032 A	15/06/2016
		CN 106006744 A	12/10/2016
		EP 2717361 A1	09/04/2014
		EP 3136479 A1	01/03/2017
		JP 2012-252844 A	20/12/2012
		JP 5741932 B2	01/07/2015
		KR 10-1576719 B1	10/12/2015
		KR 10-1694086 B1	06/01/2017
		KR 10-2014-0008445 A	21/01/2014
		US 2014-0106228 A1	17/04/2014
		US 2016-0244336 A1	25/08/2016
		US 2016-0248091 A1	25/08/2016
WO 2012-164763 A1	06/12/2012		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/485; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/131; H01M 10/0525

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: 리튬 이차전지, 양극 활물질, 도핑금속, 산화수, 구조적 안정성, 리튬 전이금속 복합 산화물, 격자상수, 고온특성, 열안정성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0117340 A (니치야 카가쿠 고교 가부시키키가이샤) 2013.10.25 단락 [0029], [0030], [0064], [0074], [0080] 참조.	1-7, 11-15
Y		8-10
Y	KR 10-2014-0117311 A (주식회사 엘엔에프신소재) 2014.10.07 청구항 1; 및 단락 [0038]-[0040], [0096] 참조.	8-10
X	KR 10-2013-0011892 A (한화케미칼 주식회사) 2013.01.30 단락 [0036], [0037], [0039], [0041]-[0046], [0048]-[0052], [0085], [0095], [0104], [0112], [0120], [0128] 참조.	1-7, 11-15
A	KR 10-1633256 B1 (주식회사 포스코 등) 2016.06.27 문헌 전체 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0091183 A (스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤) 2015.08.07 문헌 전체 참조.	1-15

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 2018년 03월 23일 (23.03.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 03월 23일 (23.03.2018)
--------------------------------------------	-------------------------------------------

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163
---------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0117340 A	2013/10/25	BR 102013009295 A2 CN 103456916 A CN 103456916 B EP 2654109 A1 JP 2013-239434 A RU 2013117850 A RU 2618229 C2 US 2013-0277604 A1 US 2017-0317339 A1 US 9742002 B2	2015/06/23 2013/12/18 2017/06/30 2013/10/23 2013/11/28 2014/10/27 2017/05/03 2013/10/24 2017/11/02 2017/08/22
KR 10-2014-0117311 A	2014/10/07	KR 10-1609544 B1	2016/04/06
KR 10-2013-0011892 A	2013/01/30	CA 2839676 A1 CN 103687813 A EP 2734474 A2 JP 2014-529326 A KR 10-1127554 B1 KR 10-1360798 B1 US 2014-0131617 A1 WO 2013-012192 A2 WO 2013-012192 A3	2013/01/24 2014/03/26 2014/05/28 2014/11/06 2012/03/23 2014/02/12 2014/05/15 2013/01/24 2013/03/28
KR 10-1633256 B1	2016/06/27	KR 10-2015-0141254 A	2015/12/18
KR 10-2015-0091183 A	2015/08/07	CN 103563137 A CN 103563137 B CN 105680032 A CN 106006744 A EP 2717361 A1 EP 3136479 A1 JP 2012-252844 A JP 5741932 B2 KR 10-1576719 B1 KR 10-1694086 B1 KR 10-2014-0008445 A US 2014-0106228 A1 US 2016-0244336 A1 US 2016-0248091 A1 WO 2012-164763 A1	2014/02/05 2016/10/26 2016/06/15 2016/10/12 2014/04/09 2017/03/01 2012/12/20 2015/07/01 2015/12/10 2017/01/06 2014/01/21 2014/04/17 2016/08/25 2016/08/25 2012/12/06