

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 8월 9일 (09.08.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/143753 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/001520

(22) 국제출원일:

2018년 2월 5일 (05.02.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0016347 2017년 2월 6일 (06.02.2017) KR

10-2017-0166956 2017년 12월 6일 (06.12.2017) KR

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최상순 (**CHOI, Sang Soon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조승범 (**CHO, Seung Beom**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 전인국 (**JUN, In Kook**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정원식 (**JUNG, Won Sig**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 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, 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,

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

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

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material for a secondary battery. Lithium transition metal oxide comprises two or more transition metals selected from a group consisting of nickel (Ni), cobalt (Co) and manganese (Mn). 60 mol% or higher of nickel (Ni) is contained in the total transition metals contained in the lithium transition metal oxide. At least one of nickel (Ni), cobalt (Co) and manganese (Mn) contained in the lithium transition metal oxide has a concentration gradient in which the difference in concentration between the center and the particle surface of lithium transition metal oxide particles is 2 atom% or higher. The lithium transition metal oxide contains one or more doping elements selected from a group consisting of W, Mo, Ta, Nb, La and Bi. 2,000ppm or higher of the doping elements are contained.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60 몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상인 농도 구배를 가지며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 함유하며, 상기 도핑 원소는 2,000ppm 이상 함유된 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.



WO 2018/143753 A1

명세서

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

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2017년 02월 06일자 한국 특허 출원 제10-2017-0016347호 및 2017년 12월 06일자 한국 특허 출원 제10-2017-0166956호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [6] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 의 리튬 코발트 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO_2 는 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 또 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [7] LiCoO_2 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4 등) 또는 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200mAh/g의 높은 가역 용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 산화물에 대한 연구 및 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 비교하여 열 안정성이 나쁘고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 파열 및 발화를 초래하는 문제가 있다.
- [8] 이에 따라, LiNiO_2 의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)으로 치환하는 방법이 제안되었다. 그러나, 니켈의 일부를 코발트로 치환한 $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{O}_2$ ($\alpha=0.1\sim0.3$)의 경우 우수한 충·방전특성과 수명특성을 보이나, 열적 안정성이 낮은 문제가 있다. 또, Ni의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 Mn으로 치환한 니켈 망간계 리튬 복합금속 산화물 및 Mn과 Co으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 산화물'이라 함)의 경우 출력 특성이

낮고, 또 금속 원소들의 용출 및 그에 따른 전지 특성 저하의 우려가 있다.

- [9] 이러한 문제를 해결하기 위해 금속 조성의 농도 구배를 갖는 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 그러나, 이 방법은 양극 활물질 전구체 합성시 금속 조성이 농도 구배를 갖도록 합성할 수 있으나, 금속 조성의 농도 구배를 갖는 전구체와 리튬염을 혼합하고 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 합성하는 과정에서 금속 이온들의 확산 속도가 빨라져 내외부 금속 조성의 농도 구배가 사라지는 문제가 있었다.

- [10] 또 다른 방법으로 소형 자동차용, 전력 저장용 전지에서 고에너지 밀도화를 위해 NCM계 리튬 산화물에서 Ni의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, Ni의 함량이 증가할수록 높은 온도에서 소성시 결정이 급격히 크게 성장하여 소성 온도를 높이기 어려우며, 결정 사이즈의 제어가 어렵고, 결정 사이즈가 급격히 커지면 전지 용량 및 수명 특성이 급격히 저하하는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 전이금속 조성이 농도구배를 가지며, 니켈(Ni)의 농도가 높은 High-Ni계 양극 활물질에 있어서, 소성 후에도 전이금속 조성의 농도 구배가 유지될 수 있으며, 높은 소성 온도에서도 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 억제하여 고용량이며서도 우수한 고온 안정성 및 수명 특성을 확보할 수 있는 이차전지용 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차가 2atom% 이상인 농도 구배를 가지며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 함유하며, 상기 도핑 원소는 2,000ppm 이상 함유된 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[13]

- [14] 또한, 본 발명은 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 도핑 원소 원료물질을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 후 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하고, 상기 양극 활물질 전구체에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 양극 활물질 전구체에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)

중 적어도 하나는, 양극 활물질 전구체 입자 내에서 농도구배를 가지며, 상기 도핑 원소 원료물질은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[15]

[16] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명은 전이금속 조성이 농도구배를 가지며, 니켈(Ni)의 농도가 높은 High-Ni계 양극 활물질에 특정 도핑 원소를 도핑함으로써 소성 시 입자 내 전이금속의 농도구배가 사라지는 것을 억제하고, 소성 후에도 전이금속 조성의 농도 구배가 유지될 수 있도록 할 수 있으며, 높은 소성 온도에서도 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 억제할 수 있다.

[18] 또한, 고온 소성이 가능하므로 고온 안정성 및 내열성이 향상된 양극 활물질을 제조할 수 있으며, 이에 따라, 고용량이며서도 우수한 수명 특성을 갖는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[19]

발명의 실시를 위한 형태

[20] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[21]

[22] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상인 농도 구배를 가지며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 함유하며, 상기 도핑 원소는 2,000ppm 이상 함유된다.

[23]

[24] 상기 도핑 원소들은 원자량 92 이상의 무거운 원소이다. 본 발명은 도핑 원소로서 원자량 92 이상의 무거운 원소를 사용하여 양극 활물질 표면 및 내부에 도핑시킴으로써, 고온 소성이 가능하게 하고, 고온 소성 후에도 양극 활물질의

전이금속 조성의 농도구배를 유지할 수 있으며, 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 방지하여 고용량이면서도 우수한 수명 특성 및 고온 안정성을 구현할 수 있다.

[25]

[26] 전이금속 조성이 농도구배를 갖는 양극 활물질을 제조할 때, 일반적으로 농도구배를 갖는 양극 활물질 전구체를 리튬 함유 원료물질과 혼합 후 소성하여 제조한다. 이때, 종래에는 높은 소성 온도로 인해 전이금속 이온들의 확산 속도가 빨라져 최종적으로 생성된 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질은 입자 내 전이금속의 농도구배가 목표치보다 적어지거나 거의 사라지는 문제가 있었다.

[27] 또한, 고에너지 밀도화를 위해 니켈(Ni)의 함량을 60몰% 이상, 나아가 80몰% 이상으로 증가시킨 High-Ni계 리튬 전이금속 산화물의 경우 고온 소성 시 결정이 급격하게 성장하여 용량 및 수명 특성이 급격히 저하되는 문제가 있었으며, 니켈(Ni) 함량 60몰% 미만인 경우에 비하여 양극 활물질 전구체의 입자 내 농도구배 자체가 크지 않게 형성되기 때문에 소성 후 양극 활물질의 전이금속 농도구배를 유지하기 매우 어려운 문제가 있었다.

[28]

[29] 이에, 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위하여 전이금속 조성이 농도구배를 가지며, 니켈(Ni)의 농도가 60몰% 이상, 나아가 80몰% 이상인 High-Ni계 양극 활물질에 원자량 92 이상의 특정 도핑 원소를 도핑함으로써 소성 시 입자 내 전이금속의 농도구배가 사라지는 것을 억제하고, 소성 후에도 전이금속 조성의 농도 구배가 유지되어 용량, 수명 특성 및 안정성을 개선할 수 있도록 하였다.

[30] 또한, 원자량 92 이상의 특정 도핑 원소가 전이금속 그레인 경계에 존재하여 그레인 성장을 억제하는 역할을 하기 때문에 높은 소성 온도에서도 결정이 급격하게 성장하는 것을 방지할 수 있으며, 결정 사이즈 제어가 용이해지고, 높은 함량의 니켈(Ni)을 갖더라도 결정 사이즈를 작게 형성할 수 있어 우수한 용량 및 수명 특성을 나타낼 수 있도록 하였다.

[31] 또한, 본 발명은 원자량 92 이상의 특정 도핑 원소를 도핑함으로써 고온 소성이 가능하므로 고온 안정성 및 내열성이 향상된 양극 활물질을 제조할 수 있으며, 이에 따라, 고용량이면서도 우수한 수명 특성을 갖는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[32]

[33] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 도핑 원소는 원자량이 92 이상이면서, 산화수가 +3 이상의 도핑 원소이다. 산화수가 +3 이상으로 높은 도핑 원소를 도핑함으로써, 소성 시 리튬과 용이하게 반응할 수 있고, 이로 인해 내부로 확산되는 리튬의 속도를 조절해 줄 수 있으며, 이를 통해 전이금속 이온의 농도구배 및 막대(Rod) 형태의 내부 구조를 유지할 수 있다. 또한, 이러한 농도구배 및 막대(Rod) 형태의 내부 구조는 고온 수명, 구조적 안정성을 통한

양극 활물질의 안정성을 부여해 줄 수 있다.

[34]

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 도핑 원소는 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이며, 보다 바람직하게는 W, La 또는 Mo일 수 있으며, 가장 바람직하게는 W 일 수 있다.

[36]

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[38] [화학식 1]

[39] $\text{Li}_a\text{Ni}_{x1}\text{Mn}_{y1}\text{Co}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$

[40] 상기 화학식 1에서, M은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, $0.9 < a \leq 1.1$, $0.6 \leq x1 \leq 0.95$, $0 \leq y1 \leq 0.4$, $0 \leq z1 \leq 0.4$, $0 < w1 \leq 0.1$, $x1 + y1 + z1 = 1$ 이다.

[41] 상기 화학식 1의 조성은 양극 활물질 입자 내 리튬 전이금속 산화물의 평균 조성이다.

[42]

[43] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, Li는 a에 해당하는 함량, 즉 $0.9 < a \leq 1.1$ 로 포함될 수 있다. a가 0.9 이하이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.1를 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 양극 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.0 \leq a \leq 1.05$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[44]

[45] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, Ni은 x1에 해당하는 함량, 즉 $0.6 \leq x1 \leq 0.95$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 양극활물질 내 Ni의 함량이 0.6 미만일 경우 고용량 구현에 한계가 있을 수 있으며, 0.95를 초과하는 조성에서는 Li 사이트의 일부가 Ni에 의해 치환되어 충방전에 기여하기에 충분한 Li량을 확보할 수 없어 충방전 용량이 저하될 우려가 있다. 고용량을 도모할 수 있는 충분한 Ni의 함량은 0.6 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.8 이상일 수 있고, 이에 가장 바람직하게는 Ni은 $0.8 \leq x1 \leq 0.95$ 로 포함될 수 있다.

[46]

[47] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, Mn은 활물질의 구조 안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. Mn 포함에 따른 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 Mn은 y1에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq y1 \leq 0.4$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 양극 활물질 내 y1이 0.4를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있다.

[48]

[49] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극활물질에 있어서, Co는 z1에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq z1 \leq 0.4$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 양극 활물질 내 Co의 함량이 0.4를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.10 \leq z1 \leq 0.35$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[50]

[51] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, M은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 양극 활물질의 구조 안정성을 향상시키고, Ni, Mn 또는 Co의 농도구배를 유지시키며, 결정의 급격한 성장을 방지할 수 있다. 상기 M의 도핑 원소는 목적인 효과를 구현하면서 양극 활물질의 특성을 저하시키지 않는 범위 내에서 w1에 해당하는 함량, 즉, $0 < w1 \leq 0.1$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[52]

[53] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서, Ni, Co 및 Mn의 원소는, 양극 활물질 내 전이금속 원소의 분포 조절을 통한 전지 특성 개선을 위해, 또 다른 원소에 의해 일부 치환되거나 도핑될 수도 있다. 구체적으로 Al, Zr, Ti, Mg, Zn, Y, Fe 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소로 일부 치환되거나 도핑될 수 있다.

[54]

[55] 본 발명의 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에 있어서의 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상인 농도 구배를 가진다.

[56]

본 발명에 따른 리튬 전이금속 산화물은 도핑 원소로서 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 함유하기 때문에, 소성 후에도 전이금속 조성의 농도구배가 유지되어 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상을 만족한다.

[57]

[58] 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심에서부터 표면까지 점진적으로 변하는 농도구배를 가질 수 있다.

[59]

본 발명에 있어서, "전이금속의 농도가 점진적으로 변화(증가 또는 감소)하는 농도구배를 나타낸다"란, 전이금속의 농도가 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도 분포로 존재한다는 것을 의미한다. 구체적으로, 상기 농도 분포는 입자 내에서 1 μ m당 전이금속 농도의 변화가, 양극 활물질 내 포함되는 해당 금속의 총 몰 수를 기준으로, 각각 0.1 내지 5atom%, 보다 구체적으로는 0.1 내지 3atom%, 보다 더 구체적으로는 1 내지 2atom%의 차이가 있는 것일 수 있다.

[60]

- [61] 또, 본 발명에 있어서, 양극 활물질 입자 내에서의 전이금속의 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), 비행 시간형 2차 이온 질량분석기(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS), 또는 X선 광전자 분광법(XPS) 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 구체적으로는 EPMA를 이용하여 양극활물질의 중심에서부터 표면으로 이동하면서 각 금속의 원소비(atomic ratio)를 측정하거나, XPS를 통하여 양극 활물질의 표면에서부터 중심으로 에칭하면서 각 금속의 원소비(atomic ratio)를 측정할 수 있다.
- [62]
- [63] 상기와 같이 농도구배를 통해 양극 활물질 입자 내에서의 각 전이금속의 농도를 달리함으로써, 해당 전이금속의 특성을 용이하게 활용하여 양극 활물질의 전지성능 개선효과를 더욱 향상시킬 수 있다. 또, 양극 활물질 입자 내 위치에 따라 전이금속의 농도가 연속적으로 변화하는 농도구배를 갖도록 함으로써, 중심으로부터 표면에 이르기까지 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화되고 열 안정성이 증가할 수 있다. 또, 금속의 농도구배 기울기가 일정할 경우, 구조 안정성 개선효과가 더욱 향상될 수 있다.
- [64]
- [65] 종래에는 양극 활물질 전구체는 전이금속의 농도구배를 갖더라도, 소성 시 높은 소성 온도로 인해 전이금속 이온들의 확산 속도가 빨라져 최종적으로 생성된 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질은 입자 내 전이금속의 농도구배가 목표치보다 적어지거나 거의 사라지는 문제가 있었으나, 본 발명은 도핑 원소로서 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 함유함으로써 소성 후에도 전이금속 조성의 농도구배가 유지되어 전지 성능 개선 효과를 향상시킬 수 있다.
- [66]
- [67] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질에 있어서, 양극 활물질 내 포함된 니켈(Ni)은 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 가질 수 있다. 이 경우, 입자 중심에서 Ni의 농도가 고농도를 유지하고, 표면으로 갈수록 Ni의 농도가 감소하기 때문에 열 안정성을 나타내면서도 용량의 감소를 방지할 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 특정의 도핑 원소가 도핑됨으로써 소성 시 농도구배가 형성된 전이금속의 확산을 방지하고, 소성 후의 양극 활물질에서도 그 농도구배가 유지될 수 있도록 하기 때문에, 상기 니켈(Ni)은 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상, 보다 바람직하게는 3atom% 이상일 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 실시예의 경우처럼 니켈(Ni)의 평균 함량이 양극 활물질 입자

내에서 전체 전이금속 중 60몰% 이상일 경우 60몰% 미만일 때보다 소성 후의 양극 활물질 입자가 농도구배를 유지하기가 어렵다. 또한, 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상일 경우, 80몰% 미만(예를 들어, 50몰%)일 때보다 소성 후의 양극 활물질 입자가 농도구배를 유지하기가 더욱 어렵다.

- [70] 예를 들어, 니켈(Ni)의 평균 함량이 50몰%인 경우에는 본 발명의 일 실시예에 따른 특정의 도핑 원소의 도핑 없이도 입자의 중심과 입자 표면에서의 전이금속의 농도 차이가 약 10atom%, 구체적으로 5 내지 8atom% 정도가 되도록 구현할 수 있지만, 니켈(Ni)의 평균 함량이 60몰% 이상일 경우에는 양극 활물질 전구체 입자 전체적으로 고농도의 니켈(Ni)을 가지기 때문에 소성 전 양극 활물질 전구체 입자 내의 니켈(Ni) 농도구배 자체가 크지 않고, 이에 소성 후 농도구배를 유지하기가 더욱 어려워지는 것이다. 그러나, 본 발명에 따라 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소를 도핑하게 되면, 니켈(Ni)의 평균 함량이 60몰%, 보다 바람직하게는 80몰% 이상인 경우에도 소성 후의 양극 활물질의 농도구배를 잘 유지할 수 있다.

[71]

- [72] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질에 있어서, 양극 활물질 내 포함된 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배를 가질 수 있다. 이 경우, 입자 중심에서 Mn의 농도가 저농도를 유지하고, 입자 표면으로 갈수록 Mn 농도가 증가하기 때문에 용량 감소 없이 우수한 열안정성을 얻을 수 있으며, 입자 중심에서 Co의 농도가 저농도를 유지하고, 입자 표면으로 갈수록 Co 농도를 증가시킴으로써 Co의 사용량을 감소시키면서도 용량의 감소를 방지할 수 있다.

- [73] 마찬가지로, 본 발명의 양극 활물질은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소가 도핑됨으로써 소성 시 농도구배가 형성된 전이금속의 확산을 방지하고, 소성 후의 양극 활물질에서도 그 농도구배가 유지될 수 있도록 하기 때문에, 상기 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상, 보다 바람직하게는 3atom% 이상일 수 있다.

[74]

- [75] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 양극 활물질 내 포함된 니켈(Ni)의 농도는 입자의 중심에서부터 입자 표면층으로 갈수록 연속적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 상기 니켈(Ni)의 농도구배와 상보적으로 연속적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다.

- [76] 이와 같이, 양극 활물질 내에서 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 니켈(Ni)의 농도는 점진적으로 감소하고, 망간(Mn) 및/또는 코발트(Co)의 농도는 점진적으로 증가하는 조합의 농도구배를 가짐으로써, 용량 특성을 유지하면서도 열 안전성을 나타낼 수 있다.

[77]

[78] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질에 있어서, 양극 활물질에 도핑된 도핑 원소는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서부터 입자 중심으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료물질을 혼합하고 소성할 때 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소를 함께 혼합하고 열처리함으로써 도핑하기 때문에 상기 도핑 원소는 양극 활물질의 표면에서부터 양극 활물질 입자 내부로 확산되어 도핑되는 형태이며, 입자 표면에서부터 입자 중심으로 갈수록 점진적으로 도핑 원소의 농도가 감소할 수 있다.

[79]

[80] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질은 결정 사이즈가 평균 입경(D_{50}) 50 내지 200nm, 보다 바람직하게는 80 내지 180nm일 수 있다.

[81]

본 발명의 일 실시예에 따르면 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소를 도핑함으로써 고함량 니켈(Ni)(High-Ni계)을 포함할지라도, 높은 온도에서 소성 시 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 방지할 수 있으며, 결정 사이즈 제어가 용이해질 수 있다.

[82]

양극 활물질의 결정 사이즈가 평균 입경(D_{50}) 50nm 미만일 경우 결정성이 낮기 때문에 고온에서 저장성이 급격히 악화되거나, 높은 비표면적으로 인해 전해액과의 부반응으로 인해 가스발생이 증가할 수 있으며, 또는 양극 활물질의 구조적 불안전성으로 인해 양극 활물질의 안전성이 악화될 수 있고, 200nm를 초과할 경우 용량 및 수명 특성이 현저히 저하될 수 있다.

[83]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 결정 사이즈는 평균 입경(D_{50}) 50 내지 200nm일 수 있으며, 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 3 내지 50 μ m일 수 있다.

[84]

본 발명에 있어서, 평균 입경(D_{50})은 입경 분포 곡선에서 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[85]

[86] 상기 도핑 원소는 리튬 전이금속 산화물에 대하여 2,000ppm 이상으로 함유된다. 보다 바람직하게는 2,500ppm 내지 6,500ppm, 더욱 바람직하게는 3,000ppm 내지 6,500ppm 함유될 수 있다.

[87]

상기 도핑 원소가 상기 함량 범위 내로 함유됨으로써 소성 시 입자 내 전이금속의 농도구배가 사라지는 것을 효과적으로 억제하고, 소성 후에도

전이금속 조성의 농도 구배가 유지될 수 있도록 할 수 있으며, 높은 소성 온도에서도 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 억제할 수 있다.

- [88] 한편, 본 발명의 양극 활물질은 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고함량 니켈(Ni)계(High-Ni계) 양극 활물질이기 때문에, 미반응 수산화리튬이나 탄산리튬과 같은 리튬 부산물이 많이 발생하여 이를 제거하기 위한 수세 공정을 거치게 된다. 상기 도핑 원소의 함량은 수세 공정을 거친 후 리튬 전이금속 산화물 내 최종적으로 함유된 도핑 원소의 함량을 의미한다.

[89]

- [90] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 열분석 시, 열류량이 최대인 최대 피크가 235°C 이상에서 측정된다.

- [91] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소를 도핑함으로써 고온 소성, 예를 들어, 850°C 이상의 소성 온도에서의 소성이 가능하다. 고온 소성 후에도 전이금속 조성의 농도 구배가 유지되도록 할 수 있고, 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 억제할 수 있기 때문이다.

- [92] 이와 같이 고온 소성된 양극 활물질은 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 열분석 시, 열류량이 최대인 최대 피크가 235°C 이상에서 측정될 수 있으며, 고온 안정성 및 내열성이 향상될 수 있다.

[93]

- [94] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 도핑 원소 원료물질을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합 후 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하고, 상기 양극 활물질 전구체에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 양극 활물질 전구체에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 양극 활물질 전구체 입자 내에서 농도구배를 가지며, 상기 도핑 원소 원료물질은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 포함한다.

[95]

- [96] 본 발명은 전이금속들의 농도구배를 가지며, 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 양극 활물질 전구체를 리튬 함유 원료물질 및 원자량 92 이상의 특정의 도핑 원소 원료물질과 함께 혼합하고 소성하여 양극 활물질을 제조한다. 보다 바람직하게는 상기 니켈(Ni)의 함량은 양극 활물질 전구체에 함유된 전체 전이금속 중 80몰% 이상일 수 있다.

- [97] 본 발명은 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료물질을 혼합하고 소성할 때, 도핑 원소 원료물질을 함께 혼합하고 열처리함으로써 도핑하기 때문에 상기 도핑 원소는 양극 활물질의 표면에서부터 양극 활물질 입자 내부로 확산되어 도핑되는 형태로 제조될 수 있다.

[98]

[99] 상기 도핑 원소 원료물질은 원자량이 92 이상이면서, 산화수가 +3 이상인 전이금속을 포함할 수 있다. 상기 도핑 원소 원료물질은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속을 포함하며, 보다 바람직하게는 텅스텐(W)을 포함할 수 있다. 상기 도핑 원소 원료물질은 예를 들어, 상기 전이금속들의 산화물, 유기화합물 또는 복합산화물일 수 있으며, 구체적으로 텅스텐 산화물(WO_3), 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4), 암모늄 텅스테네이트 및 암모늄 폴리브테이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[100]

[101] 상기 양극 활물질 전구체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[102] [화학식 2]

[103] $\text{Ni}_{x2}\text{Mn}_{y2}\text{Co}_{z2}(\text{OH})_2$

[104] 상기 화학식 2에서, $0.6 \leq x2 \leq 0.95$, $0 \leq y2 \leq 0.4$, $0 \leq z2 \leq 0.4$, $x2 + y2 + z2 = 1$ 이다.

[105] 상기 화학식 2의 조성은 양극 활물질 전구체 입자 내 전이금속들의 평균 조성이다.

[106]

[107] 상기 화학식 2의 양극 활물질 전구체에 있어서, 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co)의 함량은 상술한 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질에서와 동일하게 적용될 수 있다.

[108]

[109] 상기 화학식 2의 양극 활물질 전구체에 있어서의 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나의 전이금속 원소는 상기 양극 활물질 전구체 입자 내에서 점진적으로 농도가 변화하는 농도구배를 나타낼 수 있다.

[110]

[111] 구체적으로, 상기 양극 활물질 전구체에 있어서, 양극 활물질 전구체 내 포함된 니켈(Ni)은 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.

[112] 또한, 상기 양극 활물질 전구체에 있어서, 양극 활물질 전구체 내 포함된 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배를 가질 수 있다.

[113]

[114] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 전구체에 있어서, 양극 활물질 전구체 내 포함된 니켈(Ni)의 농도는 입자의 중심에서부터 입자 표면층으로 갈수록 연속적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 상기 니켈(Ni)의 농도구배와 상보적으로 연속적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다.

[115] 이와 같이, 양극 활물질 전구체 내에서 입자의 중심에서부터 입자 표면으로

갈수록 니켈(Ni)의 농도는 점진적으로 감소하고, 망간(Mn) 및/또는 코발트(Co)의 농도는 점진적으로 증가하는 조합의 농도구배를 가짐으로써, 용량 특성을 유지하면서도 열 안전성을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[116]

[117] 본 발명은 원자량 92 이상의 특징의 도핑 원소를 도핑함으로써 상기와 같이 농도구배를 갖는 양극 활물질 전구체가 소성 후에도 그 농도구배를 유지할 수 있도록 할 수 있다. 또한, 높은 소성 온도에서도 농도구배가 유지될 뿐만 아니라, 결정 사이즈가 급격히 커지는 것을 방지할 수 있고, 1차 입자가 막대(Rod) 구조를 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명은 고온 소성이 가능하며, 고온 소성은 850 내지 950°C의 온도에서 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조를 위한 소성은 850 내지 900°C의 온도에서 수행될 수 있다.

[118]

소성 온도가 850°C 미만일 경우 제조된 양극 활물질은 시차주사열계량법(DSC)에 의한 열분석 시 열류량이 최대인 최대 피크가 235°C 미만에서 측정되고, 불충분한 반응으로 인해 입자 내에 원료물질이 잔류하게 되어 전지의 고온 안정성 및 내열성이 저하될 수 있으며, 부피 밀도 및 결정성이 저하되어 구조적 안정성이 떨어질 수 있고, 950°C를 초과할 경우 소성 과정에서 전이금속들의 농도구배가 미비하게 변화할 수 있고, 입자의 불균일한 성장이 발생할 수 있다.

[119]

[120] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 상기와 같이 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성한 후에, 수세하는 단계를 더 포함하여 제조될 수 있다.

[121]

본 발명의 일 실시예와 같이 니켈을 고농도로 함유하는 High-Ni계 리튬 전이금속 산화물의 경우, 니켈 함량이 적은 리튬 전이금속 산화물에 비해 구조적으로 불안정하기 때문에 제조 공정에서 미반응 수산화리튬이나 탄산리튬과 같은 리튬 부산물이 더 많이 발생한다. 이와 같이 양극 활물질에 리튬 부산물이 다량 존재할 경우, 리튬 부산물과 전해액이 반응하여 가스 발생 및 스웰링 현상이 발생하게 되고, 이로 인해 고온 안정성이 현저하게 저하되게 된다. 따라서, 고농도 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물로부터 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정을 수행할 수 있다.

[122]

상기 수세를 통해 리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 리튬 부산물을 제거할 수 있으며, 또한, 일부가 양극 활물질에 도핑된 후 잔류하는 도핑 원소 원료물질을 제거할 수 있다. 이와 같이 수세 공정을 통해 잔류하는 도핑 원소 원료물질을 제거함으로써 도핑 원소, 예를 들어, W이 전해액에 용출되거나, 수명 진행 시 음극으로 용출되는 현상을 억제할 수 있다.

[123]

상기 수세는 상기 리튬 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 순수 80 내지 200중량부, 보다 바람직하게는 100 내지 150중량부를 사용하여 수행할 수 있다. 상기 수세 진행 후 양극 활물질에 도핑된 도핑 원소의 함량은 초기 투입량

100중량부 대비 20 내지 40중량부일 수 있으며, 나머지는 수세물에 포함되어 제거될 수 있다. 구체적으로, 상기 수세 후 리튬 전이금속 산화물에 함유된 도핑 원소는 2,000ppm 이상 함유될 수 있으며, 보다 바람직하게는 2,500ppm 내지 6,500ppm, 더욱 바람직하게는 3,000ppm 내지 6,500ppm 함유될 수 있다.

[124]

[125] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[126]

[127] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[128] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[129]

[130] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[131] 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 통상적으로 양극활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[132]

[133] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생

셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[134]

[135] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[136] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[137]

[138] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[139]

[140] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[141]

[142] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[143]

[144] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[145] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소,

니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[146]

[147] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[148]

[149] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 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.

[150] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[151]

[152] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 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 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[153]

[154] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 젤형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[155]

[156] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[157] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[158]

[159] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는

화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[160]

[161] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[162]

[163] 상기와 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(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[164]

[165] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[166] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 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.

[167]

[168] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[169]

[170] **[제조예 1: 양극활물질 전구체의 제조]**

[171] 60°C로 설정된 회분식 배치(batch)형 20L 반응기에서, NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 90:5:5의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2M 농도의 제1 금속 함유 용액을 준비하고, 또 NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 를

니켈:코발트:망간의 몰비가 60:20:20의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2M 농도의 제2 금속 함유 용액을 준비하였다. 제1 금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 반응기로 들어가도록 연결하고, 제2 금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 제1 금속 함유 용액이 담겨있는 용기로 들어가도록 연결하였다. 추가로 25중량% 농도의 NaOH 수용액과 15중량% 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하여 각각 반응기에 연결하였다.

[172] 공침 반응기(용량 20L)에 탈이온수 4리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 25중량% 농도의 NaOH 수용액 10ml, 15중량% 농도의 암모니아 수용액 200ml를 투입한 후, 60°C 온도에서 400rpm의 교반속도로 교반하며, pH 12.0을 유지하도록 하였다.

[173] 이후 상기 제1 금속 함유 용액을 6ml/hr, NaOH 수용액을 1ml/hr, NH_4OH 수용액을 2ml/hr의 속도로 각각 투입하여 30분간 반응시켜 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 씨드를 형성하였다. 이후 제2 금속 함유 용액을 제1 금속 함유 용액의 용기로 6ml/hr의 속도로 투입하여 니켈코발트망간계 복합금속 수산화물 입자의 성장을 유도함과 동시에 입자 내부에 농도구배가 생기도록 유도하였다. 이후 40시간 반응을 유지하여 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 성장시켰다. 결과로 형성된 니켈망간코발트계 복합금속 함유 수산화물의 입자를 분리하여 수세 후 120°C의 오븐에서 건조하여 농도구배를 갖는 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[174] 이와 같이 제조된 양극 활물질 전구체는 Ni:Co:Mn의 평균 몰비가 80:10:10였으며, Ni은 입자 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 나타냈고, Co 및 Mn은 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배를 나타냈다.

[175]

[176] **실시예 1**

[177] 상기 제조예 1에서 제조된 양극 활물질 전구체와 리튬 원료로서 수산화리튬(LiOH)를 1:1.03 몰비로 혼합하고, 텅스텐 8,000ppm을 도핑하기 위해 도핑 원소 원료물질로서 WO_3 을 전구체 중량 대비 1중량%(ex) 전구체 60g에 WO_3 0.6g을 혼합한 후, 890°C에서 13시간 가열 소성을 진행하여 리튬 전이금속 수산화물의 양극 활물질을 형성하였다. 소성을 진행한 후, 양극 활물질 100중량부에 대하여 순수 100중량부를 사용하여 5분 동안 교반한 후, 필터를 통과시켜 130°C에서 24시간 건조하는 수세 공정을 진행하여 최종 양극 활물질(W 6,100ppm 도핑)을 제조하였다.

[178]

[179] **실시예 2**

[180] 도핑 원소 원료물질로서 WO_3 을 전구체 중량 대비 1중량% 혼합한 후, 880°C에서 13시간 가열 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게

실시하여 양극 활물질(W 5,900ppm 도핑)을 제조하였다.

[181]

[182] **실시예 3**

[183] 도핑 원소 원료물질로서 La_2O_3 를 전구체 중량 대비 0.55중량%(ex) 전구체 60g에 La_2O_3 0.33g)을 혼합한 후, 890°C에서 15시간 가량 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질(La 3,000ppm 도핑)을 제조하였다.

[184]

[185] **비교예 1**

[186] 상기 제조예 1에서 제조된 양극 활물질 전구체와 리튬 원료로서 수산화리튬(LiOH)를 1:1.03 몰비로 혼합하고, 도핑 원소 원료물질은 투입하지 않고, 890°C에서 13시간 가량 소성을 진행하여 양극 활물질을 제조하였다.

[187]

[188] **비교예 2**

[189] 도핑 원소 원료물질로서 Al_2O_3 를 전구체 대비 1.33중량%로 혼합한 후, 880°C에서 13시간 가량 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[190]

[191] **비교예 3**

[192] 도핑 원소 원료물질로서 Zr 2,000ppm을 도핑하기 위해 ZrO_2 를 전구체 대비 0.27중량% 혼합한 후, 880°C에서 13시간 가량 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[193]

[194] **비교예 4**

[195] 도핑 원소 원료물질로서 ZrO_2 를 전구체 대비 0.27중량% 혼합한 후, 780°C에서 13시간 가량 소성을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[196]

[197] **[실험예 1: 양극 활물질의 분석]**

[198] 리튬 전이금속 산화물 내 Ni, Co, Mn의 농도구배 및 도핑된 도핑 원소의 분포를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조한 양극활물질에 대해 이온 밀링을 통해 입자를 단면으로 만들고, 전자선 마이크로 애널라이저(EPMA) 분석을 통해 중심에서 표면까지 조성을 확인하였다. 비교를 위하여 비교예 1 내지 3에서 제조한 활물질에 대해서도 확인하였다. 그 결과를 하기 표 1 내지 4에 각각 나타내었다.

[199]

[200] [표1]

<실시예 1>

표면으로부터의 거리(nm)	Ni(atom%)	Co(atom%)	Mn(atom%)
500	79.65	13.39	6.96
1000	80.43	13.52	6.05
1500	81.23	13.14	5.63
2000	81.55	13.03	5.42
2500	82.00	12.57	5.43
3000	82.36	12.79	4.85
3500	82.43	12.68	4.90
4000	82.54	13.12	4.34
4500	82.58	12.80	4.62
5000	82.76	12.76	4.48
5500	82.79	12.71	4.51
6000	82.80	12.89	4.31
6500	82.84	13.03	4.13
7000	82.91	12.83	4.26
7500	82.95	12.79	4.26
8000	83.26	12.53	4.21
8500	83.27	12.55	4.18

[201] [표2]

<비교예 1>

표면으로부터의 거리(nm)	Ni(atom%)	Co(atom%)	Mn(atom%)
500	80.00	10.91	9.09
1000	80.05	10.81	9.14
1500	80.13	10.61	9.26
2000	80.14	10.73	9.13
2500	80.15	10.97	8.88
3000	80.19	10.79	9.02
3500	80.19	10.41	9.4
4000	80.38	10.65	8.97
4500	80.41	10.37	9.22
5000	80.45	10.99	8.56
5500	80.20	10.64	9.16
6000	80.30	10.76	8.94
6500	30.35	10.66	8.99
7000	80.70	10.84	8.46
7500	80.95	10.75	8.3

[202] [표3]

<비교예 2>

표면으로부터의 거리(nm)	Ni(atom%)	Co(atom%)	Mn(atom%)
500	80.12	10.90	8.98
1000	80.03	10.77	9.2
1500	80.08	10.21	9.71
2000	80.15	10.55	9.3
2500	80.10	10.61	9.29
3000	80.05	10.48	9.47
3500	81.10	10.72	8.18
4000	80.22	10.71	9.07
4500	80.11	10.69	9.2
5000	80.27	10.38	9.35
5500	80.59	10.26	9.15
6000	80.77	10.62	8.61
6500	80.90	10.59	8.51
7000	80.41	10.56	9.03
7500	80.78	10.49	8.73

[203] [표4]

<비교예 3>

표면으로부터의 거리(nm)	Ni(atom%)	Co(atom%)	Mn(atom%)
500	80.06	10.32	9.62
1000	80.09	10.67	9.24
1500	80.08	10.59	9.33
2000	80.11	10.91	8.98
2500	80.15	10.89	8.96
3000	80.08	10.28	9.64
3500	80.04	10.33	9.63
4000	81.01	10.54	8.45
4500	80.17	10.91	8.92
5000	80.21	10.55	9.24
5500	81.19	10.09	8.72
6000	80.17	10.68	9.15
6500	80.83	10.13	9.04
7000	80.57	10.53	8.9
7500	80.79	10.30	8.91

[204]

[205] 표 1 내지 4를 참조하면, 텅스텐(W)을 도핑한 실시예 1은 소성 후에도 Ni, Co, Mn의 농도구배가 입자 중심으로부터 입자 표면까지 3atom% 이상으로 잘 유지된 반면, 도핑하지 않은 비교예 1과 Al 및 Zr로 도핑한 비교예2 및 비교예 3은 소성 후 Ni, Co, Mn의 농도구배가 거의 사라지거나, 미비한 수준을 보였다.

[206]

[207] [실험예 2: 결정 사이즈 측정]

[208] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 양극 활물질의 결정 사이즈를 측정하기 위하여 레이저 회절 입도 측정 장치(Malvern社 Mastersizer 3000)를 이용하여 결정 사이즈를 측정하였으며, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

[209]

[210] [표5]

	실시예 1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
결정 평균입경(D ₅₀)(nm)	131	135	178	296	288	299

[211]

[212] 표 5를 참조하면, 실시예 1 내지 3은 결정 사이즈가 평균 입경(D₅₀) 200nm 이하인 반면, 비교예 1 내지 3은 결정 사이즈가 매우 크게 나타났다.

[213]

[214] **[제조예 2: 리튬 이차전지의 제조]**

[215] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 양극 활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[216] 상세하게는, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 각각의 양극활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 95:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극으로는 Li 금속을 사용하였다.

[217] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은

에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[218]

[219] **[실험예 3: 수명 특성 및 DSC 평가]**

[220] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 코인셀(Li 금속의 음극 사용)을 제조한 후, 고온 수명을 확인하였다. 상세하게는, 상기 코인 셀에 대해 45°C의 온도에서 2.5V 내지 4.25V 구동전압 범위 내에서 0.3C/0.3C의 조건으로 충/방전을 50회 실시하였다. 그 결과로서, 고온(45°C)에서의 충방전 50회 실시 후의 초기용량에 대한 방전용량의 비율인 사이클 용량유지율(capacity retention)을 표 6에 나타내었다.

[221]

[222] 또, DSC 평가를 위해 SOC 100%인 충전상태에서 분해하고, DSC 측정용 셀에

[223] 양극과 새로운 전해액을 투입하고 분당 10°C씩 상온에서 400°C까지 승온하면서

[224] 측정하였다. 그 결과로서, 열류량이 최대인 최대 피크(Main peak)가 나타나는

온도를 하기 표 6에 나타내었다.

[225] [표6]

	고온(45°C)에서의 50회 사이클 용량유지율 (%)	DSC Main peak(°C)
실시예1	90	239.7
실시예2	91	239.5
실시예3	91	235.1
비교예1	75	238.8
비교예2	81	233.0
비교예3	79	232.2
비교예4	93	230.0

[226]

[227] 상기 표 6을 참조하면, 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1 내지 3에 비하여 고온 사이클 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한, 상대적으로 저온인 780°C에서 소성한 비교예 4의 경우 DSC 측정시 열류량 최대 피크(Main peak)가 230°C로 나타나, 850°C 이상의 고온 소성한 실시예 1 내지 3에 비하여 고온 안정성 및 내열성이 매우 저하되는 것을 알 수 있다.

[228]

청구범위

- [청구항 1] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이고,
상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고,
상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 2atom% 이상인 농도 구배를 가지며,
상기 리튬 전이금속 산화물은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 함유하며, 상기 도핑 원소는 2,000ppm 이상 함유된 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 열분석 시, 열류량이 최대인 최대 피크가 235°C 이상에서 측정되는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 도핑 원소는 텅스텐(W)인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심에서부터 표면까지 점진적으로 변하는 농도구배를 가지는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 도핑 원소는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서부터 입자 중심으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 갖는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 니켈(Ni)은, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 갖는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 니켈(Ni)은, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 입자 표면에서의 농도 차이가 3atom% 이상인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는, 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배를 갖는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

- 상기 리튬 전이금속 산화물에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물의 결정 사이즈는 평균 입경(D₅₀) 50 내지 200nm인 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 11] 양극 활물질 전구체, 리튬 함유 원료물질 및 도핑 원소 원료물질을 혼합하는 단계; 및
상기 혼합 후 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하며,
상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 2 이상의 전이금속을 포함하고,
상기 양극 활물질 전구체에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고,
상기 양극 활물질 전구체에 함유된 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 하나는, 양극 활물질 전구체 입자 내에서 농도구배를 가지며,
상기 도핑 원소 원료물질은 W, Mo, Ta, Nb, La 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 도핑 원소를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 소성은 850 내지 950°C의 온도에서 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 도핑 원소 원료물질은 텅스텐(W)을 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 니켈(Ni)은, 양극 활물질 전구체 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배를 갖는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나는, 양극 활물질 전구체 입자의 중심에서부터 입자 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배를 갖는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체에 함유된 전체 전이금속 중 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성한 후에,
상기 리튬 전이금속 산화물을 수세하는 단계;를 더 포함하는 이차전지용

- 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 수세 후 리튬 전이금속 산화물에 함유된 도핑 원소는 2,000ppm 이상인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 19] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극.
- [청구항 20] 제19항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(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 4/525; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00

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-transition metal oxide, nickel, cobalt, manganese, concentration gradient, doping element

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0149162 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2016 See paragraphs [0016], [0073], [0305], [0327], [0333]; claims 1, 8, 16, 17, 24, 25, 27; and tables 2, 3.	1-20
A	KR 10-2012-0079802 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 July 2012 See claims 1-4, 12-15, 17.	1-20
A	KR 10-2016-0040118 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2016 See paragraphs [0043]-[0049]; manufacturing example 1; and claims 1-15, 27, 28.	1-20
A	KR 10-2016-0068687 A (LG CHEM, LTD.) 15 June 2016 See claims 1, 2, 15-23.	1-20
A	US 2016-0181611 A1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 23 June 2016 See paragraphs [0154]-[0159]; and claims 1-4.	1-20



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

08 MAY 2018 (08.05.2018)

Date of mailing of the international search report

08 MAY 2018 (08.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2018/001520

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0149162 A	27/12/2016	CN 107408667 A	28/11/2017
		JP 2018-506156 A	01/03/2018
		US 2018-0013129 A1	11/01/2018
		WO 2016-204563 A1	22/12/2016
KR 10-2012-0079802 A	13/07/2012	CN 103354958 A	16/10/2013
		CN 103354958 B	03/05/2017
		CN 103370818 A	23/10/2013
		CN 103370818 B	10/08/2016
		CN 105359313 A	24/02/2016
		CN 105359313 B	27/02/2018
		CN 105359314 A	24/02/2016
		CN 105556716 A	04/05/2016
		CN 105556716 B	26/01/2018
		CN 105576226 A	11/05/2016
		CN 106058177 A	26/10/2016
		CN 106848262 A	13/06/2017
		EP 2662914 A2	13/11/2013
		EP 2662914 A4	07/01/2015
		EP 2662914 B1	13/12/2017
		EP 2662915 A2	13/11/2013
		EP 2662915 A4	07/01/2015
		EP 2993717 A1	09/03/2016
		EP 2993718 A1	09/03/2016
		EP 2993719 A1	09/03/2016
		EP 3016183 A2	04/05/2016
		EP 3016183 A3	10/08/2016
		JP 2014-505334 A	27/02/2014
		JP 2014-506388 A	13/03/2014
		JP 2018-022692 A	08/02/2018
		JP 6204196 B2	27/09/2017
		JP 6204197 B2	27/09/2017
		KR 10-1292756 B1	02/08/2013
		KR 10-1292757 B1	02/08/2013
		KR 10-1611251 B1	12/04/2016
		KR 10-1661394 B1	10/10/2016
		KR 10-1661395 B1	29/09/2016
		KR 10-1666269 B1	13/10/2016
		KR 10-1684219 B1	08/12/2016
		KR 10-1719866 B1	24/03/2017
		KR 10-1731145 B1	11/05/2017
		KR 10-2012-0079801 A	13/07/2012
		KR 10-2014-0130052 A	07/11/2014
		KR 10-2014-0130063 A	07/11/2014
		KR 10-2014-0130066 A	07/11/2014
		KR 10-2014-0130067 A	07/11/2014
		KR 10-2016-0053849 A	13/05/2016
		US 2014-0027670 A1	30/01/2014
		US 2014-0131616 A1	15/05/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/001520

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2014-0356713 A1	04/12/2014
		US 2016-0049648 A1	18/02/2016
		US 2016-0049649 A1	18/02/2016
		US 2016-0049650 A1	18/02/2016
		US 2017-0092935 A1	30/03/2017
		US 8926860 B2	06/01/2015
		US 9463984 B2	11/10/2016
		US 9493365 B2	15/11/2016
		WO 2012-093797 A2	12/07/2012
		WO 2012-093797 A3	11/10/2012
		WO 2012-093798 A2	12/07/2012
		WO 2012-093798 A3	18/10/2012
		WO 2014-178623 A1	06/11/2014
		WO 2014-178624 A1	06/11/2014
		WO 2014-178625 A1	06/11/2014
		WO 2014-178628 A1	06/11/2014
KR 10-2016-0040118 A	12/04/2016	CN 106797049 A	31/05/2017
		EP 3203552 A1	09/08/2017
		EP 3203552 A4	09/08/2017
		EP 3203552 B1	21/03/2018
		JP 2017-531901 A	26/10/2017
		KR 10-1777466 B1	11/09/2017
		US 2017-0317342 A1	02/11/2017
		WO 2016-053056 A1	07/04/2016
KR 10-2016-0068687 A	15/06/2016	EP 3229294 A1	11/10/2017
		EP 3229294 A4	22/11/2017
		JP 2018-502421 A	25/01/2018
		KR 10-1748963 B1	19/06/2017
		US 2017-0271656 A1	21/09/2017
		WO 2016-089176 A1	09/06/2016
US 2016-0181611 A1	23/06/2016	KR 10-2016-0074236 A	28/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/36; C01G 53/00

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 전이금속 산화물, 니켈, 코발트, 망간, 농도구배, 도핑 원소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0149162 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.27 단락 [0016], [0073], [0305], [0327], [0333]; 청구항 1, 8, 16, 17, 24, 25, 27; 및 표 2, 3 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0079802 A (한양대학교 산학협력단) 2012.07.13 청구항 1-4, 12-15, 17 참조.	1-20
A	KR 10-2016-0040118 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.12 단락 [0043]-[0049]; 제조에 1; 및 청구항 1-15, 27, 28 참조.	1-20
A	KR 10-2016-0068687 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.15 청구항 1, 2, 15-23 참조.	1-20
A	US 2016-0181611 A1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION 등) 2016.06.23 단락 [0154]-[0159]; 및 청구항 1-4 참조.	1-20

☐ 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

2018년 05월 08일 (08.05.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 05월 08일 (08.05.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



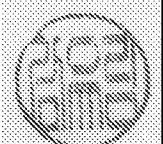
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0149162 A	2016/12/27	CN 107408667 A JP 2018-506156 A US 2018-0013129 A1 WO 2016-204563 A1	2017/11/28 2018/03/01 2018/01/11 2016/12/22
KR 10-2012-0079802 A	2012/07/13	CN 103354958 A CN 103354958 B CN 103370818 A CN 103370818 B CN 105359313 A CN 105359313 B CN 105359314 A CN 105556716 A CN 105556716 B CN 105576226 A CN 106058177 A CN 106848262 A EP 2662914 A2 EP 2662914 A4 EP 2662914 B1 EP 2662915 A2 EP 2662915 A4 EP 2993717 A1 EP 2993718 A1 EP 2993719 A1 EP 3016183 A2 EP 3016183 A3 JP 2014-505334 A JP 2014-506388 A JP 2018-022692 A JP 6204196 B2 JP 6204197 B2 KR 10-1292756 B1 KR 10-1292757 B1 KR 10-1611251 B1 KR 10-1661394 B1 KR 10-1661395 B1 KR 10-1666269 B1 KR 10-1684219 B1 KR 10-1719866 B1 KR 10-1731145 B1 KR 10-2012-0079801 A KR 10-2014-0130052 A KR 10-2014-0130063 A KR 10-2014-0130066 A KR 10-2014-0130067 A KR 10-2016-0053849 A US 2014-0027670 A1 US 2014-0131616 A1	2013/10/16 2017/05/03 2013/10/23 2016/08/10 2016/02/24 2018/02/27 2016/02/24 2016/05/04 2018/01/26 2016/05/11 2016/10/26 2017/06/13 2013/11/13 2015/01/07 2017/12/13 2013/11/13 2015/01/07 2016/03/09 2016/03/09 2016/03/09 2016/05/04 2016/08/10 2014/02/27 2014/03/13 2018/02/08 2017/09/27 2017/09/27 2013/08/02 2013/08/02 2016/04/12 2016/10/10 2016/09/29 2016/10/13 2016/12/08 2017/03/24 2017/05/11 2012/07/13 2014/11/07 2014/11/07 2014/11/07 2014/11/07 2016/05/13 2014/01/30 2014/05/15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2014-0356713 A1	2014/12/04
		US 2016-0049648 A1	2016/02/18
		US 2016-0049649 A1	2016/02/18
		US 2016-0049650 A1	2016/02/18
		US 2017-0092935 A1	2017/03/30
		US 8926860 B2	2015/01/06
		US 9463984 B2	2016/10/11
		US 9493365 B2	2016/11/15
		WO 2012-093797 A2	2012/07/12
		WO 2012-093797 A3	2012/10/11
		WO 2012-093798 A2	2012/07/12
		WO 2012-093798 A3	2012/10/18
		WO 2014-178623 A1	2014/11/06
		WO 2014-178624 A1	2014/11/06
		WO 2014-178625 A1	2014/11/06
		WO 2014-178628 A1	2014/11/06
KR 10-2016-0040118 A	2016/04/12	CN 106797049 A	2017/05/31
		EP 3203552 A1	2017/08/09
		EP 3203552 A4	2017/08/09
		EP 3203552 B1	2018/03/21
		JP 2017-531901 A	2017/10/26
		KR 10-1777466 B1	2017/09/11
		US 2017-0317342 A1	2017/11/02
		WO 2016-053056 A1	2016/04/07
KR 10-2016-0068687 A	2016/06/15	EP 3229294 A1	2017/10/11
		EP 3229294 A4	2017/11/22
		JP 2018-502421 A	2018/01/25
		KR 10-1748963 B1	2017/06/19
		US 2017-0271656 A1	2017/09/21
		WO 2016-089176 A1	2016/06/09
US 2016-0181611 A1	2016/06/23	KR 10-2016-0074236 A	2016/06/28