

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-500898

(P2024-500898A)

(43)公表日 令和6年1月10日(2024.1.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C

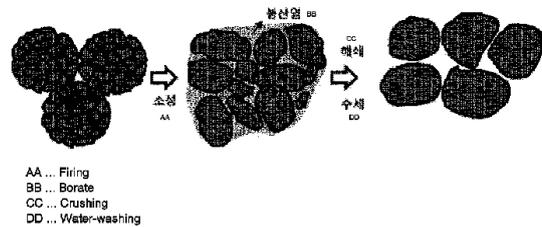
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全32頁)

(21)出願番号	特願2023-538099(P2023-538099)	(71)出願人	592000691 ポスコホールディングス インコーポレ ーテッド
(86)(22)出願日	令和3年12月13日(2021.12.13)		
(85)翻訳文提出日	令和5年6月21日(2023.6.21)		
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/018831	(71)出願人	592000705 リサーチ インスティテュート オブ イ ンダストリアル サイエンス アンド テ クノロジー
(87)国際公開番号	WO2022/139290		
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0179584		
(32)優先日	令和2年12月21日(2020.12.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(71)出願人	511038879 ポスコ ケミカル カンパニー リミテッド 大韓民国 3 7 9 1 8 キョンサンブク - 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池

(57)【要約】

本実施例は、正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池を提供する。一実施例による正極活物質は、中心部および前記中心部の表面に位置する表面部を含む金属酸化物粒子であり、前記金属酸化物粒子は、単粒子で構成され、前記表面部は、X R D測定時にピークが観察されない被膜を含むことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中心部および前記中心部の表面に位置する表面部を含む金属酸化物粒子であり、
前記金属酸化物粒子は、単粒子で構成され、
前記表面部は、X R D測定時にピークが観察されない被膜を含む正極活物質。

【請求項 2】

前記被膜は、非晶質構造の化合物を含む、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】

前記非晶質構造の化合物は、炭素およびリチウムを含む、請求項 2 に記載の正極活物質

。

10

【請求項 4】

前記表面部は、非晶質構造および岩塩 (r o c k s a l t) 構造を含む、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 5】

前記中心部は、層状 (l a y e r e d) 構造を含む、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 6】

前記金属酸化物粒子の粒子強度は、291MPa 以上である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 7】

前記金属酸化物粒子の結晶粒サイズは、2,500 乃至 5,000 範囲である、請求項 1 に記載の正極活物質。

20

【請求項 8】

前記金属酸化物粒子の比表面積 (B E T) は、0.35m²/g 以下である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 9】

前記正極活物質全体を基準に、
平均粒径が 2 μm 以下である粒子の比率は、2.5% 以下である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 10】

前記正極活物質全体を基準に、
平均粒径が 10 μm 以上である粒子の比率は、3% 以下である、請求項 1 に記載の正極活物質。

30

【請求項 11】

前記金属酸化物粒子の D50 粒径は、5.5 μm 以下である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 12】

前記金属酸化物粒子は、
ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素を含む、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 13】

前記ドーピング元素は、Zr、Al、B、P、La、Ta、Ti、W、Mo、Si、Ga、Zn、Nb、Ag、Sn、Bi、Au、Y、Ge、V、Cr、および Fe からなるグループから選択された 1 種以上を含む、請求項 12 に記載の正極活物質。

40

【請求項 14】

前記ドーピング元素の含有量は、
前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和 1 モルを基準に、0.0005 モル乃至 0.04 モルの範囲である、請求項 12 に記載の正極活物質。

【請求項 15】

前記ドーピング元素は、Zr および Al を含む、請求項 12 に記載の正極活物質。

【請求項 16】

50

前記 Zr の含有量は、

前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和 1 モルを基準に、0.001 モル乃至 0.01 モルの範囲である、請求項 15 に記載の正極活物質。

【請求項 17】

前記 Al の含有量は、

前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和 1 モルを基準に、0.001 モル乃至 0.04 モルの範囲である、請求項 15 に記載の正極活物質。

【請求項 18】

前記金属酸化物粒子でニッケルの含有量は、

前記ニッケル、コバルトおよびマンガンの総和 1 モルを基準に、0.8 モル以上である、請求項 12 に記載の正極活物質。 10

【請求項 19】

ニッケル原料物質、コバルト原料物質、マンガン原料物質および水を含む金属塩水溶液を製造する段階；

共沈反応器に前記金属塩水溶液を供給して金属水酸化物を得る段階；

前記金属水酸化物粒子、リチウム原料物質、ドーピング原料物質およびボロン化合物を混合した後に焼成してリチウム金属酸化物を得る段階；および

前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階

を含む正極活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、

前記ボロン化合物は、最終得られた正極活物質でニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和 1 モルを基準に、0.003 モル乃至 0.03 モルの範囲で投入して混合されるものである、請求項 19 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 21】

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、

リチウムを除いた全体金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li/Me) は、1.01 乃至 1.1 範囲である、請求項 19 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 22】

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、

前記焼成は、830 乃至 890 範囲で 10 時間乃至 24 時間行われるものである、請求項 19 に記載の正極活物質の製造方法。 30

【請求項 23】

前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階以降、

前記水洗されたリチウム金属酸化物およびリチウム原料物質を混合して 2 次焼成する段階をさらに含む、請求項 19 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 24】

前記 2 次焼成する段階は、

730 乃至 800 範囲で 3 時間乃至 10 時間行われる、請求項 23 に記載の正極活物質の製造方法。 40

【請求項 25】

前記 2 次焼成する段階で、

前記リチウム原料物質の混合量は、

前記水洗されたリチウム金属酸化物 100 g を基準に 0.3 g 乃至 5 g 範囲である、請求項 23 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 26】

請求項 1 乃至 18 項のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極；

負極；および

非水電解質

を含むリチウム二次電池。 50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本実施例は、リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

最近、電気自動車の爆発的な需要および走行距離の増大要求により、これに応えるための高容量、高エネルギー密度を有する二次電池の開発が全世界的に活発に行われている。

【0003】

このような要求を満たすため、Ni含有量が高いNCM正極材が利用されており、電極極板の密度を向上させるために、大粒および小粒が一定の分率に混合されたパイモータル形態の正極活物質を適用した二次電池に関する研究が活発である。

【0004】

しかし、1次粒子が凝集された2次粒子の形態で構成された正極材形態は、粉末の比表面積が大きいため、電解液と接触する面積が広いことからガス発生の可能性が高く、これによる寿命劣化の問題点がある。

【0005】

また、2次粒子の強度が弱いため、圧延工程中に小粒子が1次粒子の形態に壊れるという問題点があり、これによっても寿命特性が劣化する問題がある。

【0006】

このような問題点を解決するために1次粒子の大きさを増加させる方法が提示されている。

【0007】

しかし、このように大きさを増加させた1次粒子は、ケーキ(cake)強度が増加するために解砕が容易でなく、たとえ解砕されても微粉および巨粉が多量存在するため、粒子均一性が低下するという問題がある。

【0008】

したがって、1次粒子の大きさを増加させながらも、粒子均一性を向上させることができる技術の開発が求められている。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明の目的は、微粉および巨粉の含有量が微量であり、粒子均一度および粒子強度に優れた正極活物質、正極活物質の製造方法およびリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

一実施形態による正極活物質は、中心部および前記中心部の表面に位置する表面部を含む金属酸化物粒子であり、前記金属酸化物粒子は、単粒子で構成され、前記表面部は、XRD測定時にピークが観察されない被膜を含むことができる。

【0011】

前記被膜は、非晶質構造の化合物を含むことができる。

【0012】

前記非晶質構造の化合物は、炭素およびリチウムを含むことができる。

【0013】

前記表面部は、非晶質構造および岩塩(rock salt)構造を含むことができる。

【0014】

前記中心部は、層状(layered)構造を含むことができる。

【0015】

10

20

30

40

50

前記金属酸化物粒子の粒子強度は、291MPa以上であり得る。

【0016】

前記金属酸化物粒子の結晶粒サイズは、2,500乃至5,000範囲であり得る。

【0017】

前記金属酸化物粒子の比表面積(BET)は、 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり得る。

【0018】

前記正極活物質全体を基準に、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下である粒子の比率は、2.5%以下であり得る。

【0019】

前記正極活物質全体を基準に、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上である粒子の比率は、3%以下であり得る。

【0020】

前記金属酸化物粒子のD50粒径は、 $5.5\ \mu\text{m}$ 以下であり得る。

【0021】

前記金属酸化物粒子は、ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素を含むことができる。

【0022】

前記ドーピング元素は、Zr、Al、B、P、La、Ta、Ti、W、Mo、Si、Ga、Zn、Nb、Ag、Sn、Bi、Au、Y、Ge、V、Cr、およびFeからなるグループから選択された1種以上を含むことができる。

【0023】

前記ドーピング元素の含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.0005モル乃至0.04モルの範囲であり得る。

【0024】

前記ドーピング元素は、ZrおよびAlを含むことができる。

【0025】

前記Zrの含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.001モル乃至0.01モルの範囲であり得る。

【0026】

前記Alの含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.001モル乃至0.04モルの範囲であり得る。

【0027】

前記金属酸化物粒子でニッケルの含有量は、前記ニッケル、コバルトおよびマンガンの総和1モルを基準に、0.8モル以上であり得る。

【0028】

他の実施形態による正極活物質の製造方法は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、マンガン原料物質および水を含む金属塩水溶液を製造する段階；共沈反応器に前記金属塩水溶液を供給して金属水酸化物を得る段階；前記金属水酸化物粒子、リチウム原料物質、ドーピング原料物質およびボロン化合物を混合した後に焼成してリチウム金属酸化物を得る段階；そして前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階を含むことができる。

【0029】

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、前記ボロン化合物は、最終得られた正極活物質でニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.003モル乃至0.03モルの範囲で投入して混合されるものであり得る。

【0030】

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、リチウムを除いた全体金属(Me)に対するリチウム(Li)のモル比(Li/Me)は、1.01乃至1.1範囲であり得る。

【0031】

10

20

30

40

50

前記リチウム金属酸化物を得る段階で、前記焼成は、830乃至890範囲で10時間乃至24時間行われ得る。

【0032】

前記焼成されたりチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階以降、前記水洗されたりチウム金属酸化物およびりチウム原料物質を混合して2次焼成する段階をさらに含むことができる。

【0033】

前記2次焼成する段階は、730乃至800範囲で3時間乃至10時間行われ得る。

【0034】

前記2次焼成する段階で、前記リチウム原料物質の混合量は、前記水洗されたりチウム金属酸化物100gを基準に0.3g乃至5g範囲であり得る。

【0035】

また他の実施形態によるリチウム二次電池は、一実施形態による正極活物質を含む正極；負極；および非水電解質を含むことができる。

【発明の効果】

【0036】

本実施形態による正極活物質の製造方法により製造された正極活物質は、単粒子で構成されることにより、解砕が非常に容易であるため、微粉および巨粉がほとんど存在せず、そのために、粒子均一度が非常に優れている。

【0037】

また、前記正極活物質は、粒子強度が高いため、電極形成時に圧延率を増加させることができ、結果的にエネルギー密度が高いリチウム二次電池を実現することができる。

【0038】

また、前記正極活物質を適用する場合、リチウム二次電池の寿命が増加し、抵抗増加率が低く、熱安定性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】一実施形態により単粒子で構成された正極活物質の製造方法を説明するための概略図である。

【図2】従来の単粒子で構成された正極活物質の製造方法を概略的に示したものである。

【図3a】実施例1の正極活物質に対して10,000倍で測定したSEM分析結果である。

【図3b】実施例1の正極活物質に対して1,000倍で測定したSEM分析結果である。

【図4】比較例2の正極活物質に対して1,000倍で測定したSEM分析結果である。

【図5】実施例1により製造した正極活物質に対してHRTEM(High resolution transmission electron microscope)装置を利用したイメージ測定結果である。

【図6】図5のA領域をFFT(Fast Fourier transform)変換して回折パターンに対するイメージを示したものである。

【図7】図5のB領域をFFT(Fast Fourier transform)変換して回折パターンに対するイメージを示したものである。

【図8】図5のC領域をFFT(Fast Fourier transform)変換して回折パターンに対するイメージを示したものである。

【図9】比較例1により製造した正極活物質に対してHRTEM(High resolution transmission electron microscope)装置を利用したイメージ測定結果である。

【図10】図9のA領域をFFT(Fast Fourier transform)変

10

20

30

40

50

換して回折パターンに対するイメージを示したものである。

【図11】図9のB領域をFFT (Fast Fourier transform) 変換して回折パターンに対するイメージを示したものである。

【図12】実施例1で製造した正極活物質をFIBでミリング処理した後の断面イメージを示したものである。

【図13】実施例1により製造した正極活物質に対する元素マッピング (element mapping) 分析結果を元素別に示したものである。

【図14】実施例1により製造した正極活物質に対する元素マッピング (element mapping) 分析結果を元素別に示したものである。

【図15】実施例1により製造した正極活物質に対する元素マッピング (element mapping) 分析結果を元素別に示したものである。 10

【図16】実施例1により製造した正極活物質に対する元素マッピング (element mapping) 分析結果を元素別に示したものである。

【図17】実施例1により製造した正極活物質に対する元素マッピング (element mapping) 分析結果を元素別に示したものである。

【図18】実施例1により製造した正極活物質に対してSTEM分析装置に分析した断面分析結果である。

【図19】図15でA領域に対するEELS分析結果を示したものである。

【図20】図15でB領域に対するEELS分析結果を示したものである。

【図21】図15でC領域に対するEELS分析結果を示したものである。 20

【発明を実施するための形態】

【0040】

第1、第2および第3などの用語は、様々な部分、成分、領域、層および/またはセクションを説明するために使用されるが、これらに限定されない。これらの用語は、ある部分、成分、領域、層またはセクションを、他の部分、成分、領域、層またはセクションと区別するためだけに使用される。したがって、以下に記載する第1部分、成分、領域、層またはセクションは、本発明の範囲を逸脱しない範囲内で第2部分、成分、領域、層またはセクションと呼ばれることがある。

【0041】

ここで使用される専門用語は、単に特定の実施形態について言及するためのものであり、本発明を限定することを意図しない。ここで使用される単数の形態は、文言がこれと明確に反対の意味を示さない限り、複数の形態も含む。明細書で使用される「含む」の意味は、特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分を具体化するためのものであり、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分の存在や付加を除外させるものではない。 30

【0042】

ある部分が他の部分の「上に」あると言及する場合、これは直ちに他の部分の上にあるか、またはその間に他の部分が介され得る。対照的に、ある部分が他の部分の「真上に」あると言及する場合、その間に他の部分が介されない。

【0043】

特段の定義をしなかったが、ここで使用される技術用語および科学用語を含む全ての用語は、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が一般的に理解する意味と同一の意味を有する。通常使用される辞書に定義された用語は、関連技術文献と現在開示された内容とで同一の意味を有すると追加解釈され、定義されない限り、理想的または非常に公式的な意味に解釈されない。 40

【0044】

一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質は、中心部および前記中心部の表面に位置する表面部を含む金属酸化物粒子であり、前記金属酸化物粒子は、単粒子で構成され、前記表面部は、XRD測定時にピークが観察されない被膜を含むことができる。

【0045】

前記金属酸化物粒子で、表面部は、金属酸化物粒子の最外郭表面から、1 nm乃至30 nmの深さに該当する領域を意味する。

【0046】

前記表面部には、アイルランド形態で形成された被膜が位置することができる。

【0047】

前記被膜は、非晶質構造の化合物を含むことができる。より具体的に、前記非晶質構造の化合物は、炭素およびリチウムを含むことができる。

【0048】

本実施例形態の金属酸化物粒子において、中心部は、層状(layered)構造を含むことができ、前記表面部は、非晶質構造および岩塩(rock salt)構造を含むことができる。つまり、表面部は、非晶質構造および岩塩構造が混在された構造を含むことができる。

10

【0049】

前記金属酸化物粒子は、単粒子で構成されるものである。本明細書で単粒子は、1次粒子を意味することもでき、平均粒径が小さい数個の1次粒子が結合して大きさが増加した形態を意味することもできる。

【0050】

本実施形態の正極活物質は、正極活物質全体を基準に、平均粒径が2 μm以下である粒子の比率が2.5%以下、より具体的に、0.1%乃至2.5%、0.1%乃至2.3%、0.2%乃至2%、または0.2%乃至1.5%範囲であり得る。

20

【0051】

また、平均粒径が10 μm以上である粒子の比率は、3%以下、より具体的に0.2%乃至3%、0.2%乃至2.8%、または0.3%乃至2.7%範囲であり得る。

【0052】

前記金属酸化物粒子のD50粒径は、5.5 μm以下、より具体的に3.5 μm乃至5.5 μm、3.5 μm乃至5.3 μm、3.7 μm乃至5 μm、または3.7 μm乃至4.8 μm範囲であり得る。

【0053】

本実施形態では、ニッケル含有量が高いNCM正極活物質の性能が低下することを防止するために1次粒子の大きさを増加させることにおいて、別途に高価な解砕装置または数回の解砕工程なしに、つまり、一般的な解砕装置を利用しても微粉および巨粉が非常に少ない、均一な粒度分布を有する正極活物質を提供することができる。

30

【0054】

したがって、平均粒径が2 μm以下である粒子、平均粒径が10 μm以上である粒子の比率が前記範囲を満たすと同時に、金属酸化物粒子のD50粒径が前記範囲を満たす場合、優れた電気化学的特性を有する正極活物質を実現することができる。

【0055】

本実施形態において、前記金属酸化物粒子の粒子強度は、291 MPa以上、より具体的に291 MPa乃至450 MPa、300 MPa乃至450 MPa、305 MPa乃至400 MPa、または315 MPa乃至400 MPa範囲であり得る。粒子強度が300 MPa以上である場合、前記正極活物質を利用して電極を製造する時に圧延率をより向上させることができる。そのために、エネルギー密度に優れたリチウム二次電池を実現することができる。

40

【0056】

また、前記金属酸化物粒子の結晶粒サイズは、2,500乃至5,000範囲、より具体的に2,600乃至4,900、2,650乃至4,800、または2,900乃至4,800範囲であり得る。結晶粒サイズが前記範囲を満たす場合、残りリチウムの含有量を低減させることができ、電池の寿命特性を向上させることができる。

【0057】

前記金属酸化物粒子の比表面積(BET)は、0.35 m²/g以下、より具体的に0

50

0.05 m²/g 乃至 0.35 m²/g、0.05 m²/g 乃至 0.30 m²/g、0.05 m²/g 乃至 0.29 m²/g、0.07 m²/g 乃至 0.28 m²/g、または 0.07 m²/g 乃至 0.20 m²/g 範囲であり得る。BET 値が前記範囲を満たす場合、これを利用して電池を実現する場合、充電および放電時にガス発生量を顕著に低下させることができるため、非常に有利な効果を有する。

【0058】

一方、前記金属酸化物粒子は、ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素を含むことができる。前記ドーピング元素は、Zr、Al、B、P、La、Ta、Ti、W、Mo、Si、Ga、Zn、Nb、Ag、Sn、Bi、Au、Y、Ge、V、Cr、および Fe からなるグループから選択された1種以上であり得る。前記ドーピング元素の含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和を1モル基準にする時、0.0005モル乃至0.04モルまたは0.001モル乃至0.03モルの範囲であり得る。この時、前記ドーピング元素は、最終得られる正極活物質に含まれるドーピング元素のドーピング量を意味する。

10

【0059】

正極活物質において、寿命および多様な電気化学的性能を確保するためにはドーピング元素の選定が重要である。本実施形態では、前記のように多様なドーピング元素を適用して正極活物質の特性を向上させることができる。

【0060】

本実施形態において、前記ドーピング元素は、Zr および Al を含むことができる。

20

【0061】

Zr は、Zr イオンが Li サイト (site) を占めるため、一種のピラー (pillar) の役割を果たすようになり、充放電過程中的リチウムイオン経路 (lithium ion path) の収縮を緩和させて層状構造の安定化をもたらすようになる。このような現象は、つまり、カチオンミキシング (cation mixing) を減少させ、リチウム拡散係数 (lithium diffusion coefficient) を増加させてサイクル寿命を増加させることができる。

【0062】

また、Al イオンは、正方晶系格子サイト (tetragonal lattice site) に移動して層状構造が相対的にリチウムイオンの移動が円滑でないスピネル構造に劣化することを抑制する。

30

【0063】

前記 Zr の含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.001モル乃至0.01モル、より具体的に、0.0016モル乃至0.0064モルの範囲、0.0017モル乃至0.0055モルまたは0.002モル乃至0.005モルの範囲であり得る。Zr ドーピング量が前記範囲を満たす場合、高温抵抗増加率を減少させると同時に優れた寿命特性を確保することができる。

【0064】

前記 Al の含有量は、前記ニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に、0.001モル乃至0.04モル、より具体的に、0.004モル乃至0.028モルの範囲、0.0045モル乃至0.027モルまたは0.0055モル乃至0.025モルの範囲であり得る。Al ドーピング量が前記範囲を満たす場合、高温寿命および熱安定性をより向上させることができる。

40

【0065】

本実施形態の前記金属酸化物粒子においてニッケルの含有量は、前記ニッケル、コバルトおよびマンガン1モルを基準に、0.8モル以上であり得る。より具体的にニッケルの含有量は、0.8乃至0.99、0.85乃至0.99、0.88乃至0.99範囲であり得る。

【0066】

本実施形態のようにリチウム金属酸化物内の金属中のニッケルの含有量が80%以上で

50

ある場合、高出力特性を有する正極活物質を実現することができる。このような組成を有する本実施形態の正極活物質は、体積当たりのエネルギー密度が高くなるため、これを適用する電池の容量を向上させることができ、電気自動車用として使用するにも非常に適する。

【0067】

他の実施形態による正極活物質の製造方法は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、マンガン原料物質および水を含む金属塩水溶液を製造する段階、共沈反応器に前記金属塩水溶液を供給して金属水酸化物を得る段階、前記金属水酸化物粒子、リチウム原料物質、ドーピング原料物質およびボロン化合物を混合した後に焼成してリチウム金属酸化物を得る段階、そして前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階を含む。

10

【0068】

ニッケル原料物質、コバルト原料物質、マンガン原料物質および水を含む金属塩水溶液を製造した後、共沈反応器に前記金属塩水溶液を供給して金属水酸化物を得る段階は、当業界に一般的に知られた正極活物質前駆体製造方法により行うことができる。

【0069】

本実施形態では、焼成してリチウム金属酸化物を得る段階で、前記金属水酸化物粒子、リチウム原料物質およびドーピング原料を混合するが、リチウム原料物質を過量投入して混合し、同時にボロン化合物を共に混合することを特徴とする。

【0070】

図1には一実施形態により単粒子で構成された正極活物質の製造方法を説明するための概略図を示した。

20

【0071】

図1に示した通り、本実施形態では、正極活物質を製造する過程でリチウム原料およびボロン化合物を過量投入することにより、過焼成が容易に起こるよう促す。

【0072】

リチウム原料物質は、前駆体と酸化物を形成する。この時、過量含有されたリチウムがボロンと反応してボロン塩の一種であるリチウムボレートが形成される。

【0073】

過焼成工程では、1次粒子間の焼結される過程にリチウムボレートが存在することによって1次粒子間の結着力を弱化させる役割を果たす。これにより、焼成後の解砕過程に大きさが増加された1次粒子、つまり、単粒子(Single Particle)間の分離が簡単に行われる。結果、高価な解砕装置を使用する或いは解砕工程を複数回経るなどすることなく、一般の解砕装置を使用しても微粉および巨粉比率が低い、つまり、均一に優れた単粒子活物質を製造することができる。

30

【0074】

このようなリチウムボレートは、水によく溶解されるため、後述する水洗工程で残留リチウムと共に自然に除去することができる。

【0075】

図2には従来単粒子で構成された正極活物質の製造方法を概略的に示した。

【0076】

図2に示した通り、従来は、大きさを増加させた1次粒子は、ケーキ(cake)強度が増加して解砕が容易ではなく、たとえ解砕されても微粉および巨粉が多量存在するようになる。

40

【0077】

しかし、前述のように、本実施形態の製造方法により正極活物質を製造する場合、解砕工程が容易であるため、微粉および巨粉が微量存在する単粒子で構成された正極活物質を製造することができる。

【0078】

具体的に、前記リチウム金属酸化物を得る段階で、前記ボロン化合物は、最終得られた正極活物質でニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和1モルを基準に

50

、0.003モル乃至0.03モル、または0.007モル乃至0.028モルの範囲で投入して混合され得る。

【0079】

同時に、前記リチウム金属酸化物を得る段階で、リチウムを除いた全体金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li/Me) は、1.01乃至1.1範囲、または1.03乃至1.08範囲であり得る。

【0080】

ボロン化合物の投入量およびLi/Meが前記範囲を満たす場合、リチウムとボロンが十分に反応してリチウムボレートの形成が可能である。

【0081】

一方、前記リチウム金属酸化物を得る段階で、前記焼成は、820乃至890、または830乃至880範囲で10時間乃至24時間行うことができる。焼成温度および時間条件が前記範囲を満たす場合、単粒子形態の粒子成長が行われる。

【0082】

次に、前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階を行う。

【0083】

前述のように、解砕は従来一般的な解砕装置を使用して行うことができる。また、前記水洗する段階は、表面に存在する残留リチウムを除去するためのものであり、例えば、蒸溜水を利用して行うことができる。

【0084】

次に、前記焼成されたリチウム金属酸化物を解砕した後に水洗する段階以降、前記水洗されたリチウム金属酸化物およびリチウム原料物質を混合して2次焼成する段階をさらに含むことができる。

【0085】

2次焼成する段階を経る場合、焼成過程で発生する表面の岩塩 (rock salt) 構造により欠乏したリチウムと水洗工程で水素イオン交換 (proton exchange) から欠乏したリチウムを補償する効果がある。

【0086】

前記2次焼成する段階は、730乃至800、または740乃至780範囲で3時間乃至10時間行うことができる。2次焼成工程が前記条件を満たす場合、初期抵抗を低めることができる。

【0087】

前記2次焼成する段階で、前記リチウム原料物質の混合量は、前記水洗されたリチウム金属酸化物100gを基準に0.3g乃至5gまたは1g乃至4g範囲であり得る。リチウム原料物質の混合量が前記範囲を満たす場合、表面に欠乏したリチウムを補償して最終的に正極活物質の性能を向上させることができる。

【0088】

本発明の他の実施形態では、前述した本発明の一実施形態に係る正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および前記正極および負極の間に位置する電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0089】

前記正極活物質と関連した説明は、前述した本発明の一実施形態と同一であるため省略する。

【0090】

前記正極活物質層は、バインダーおよび導電材を含むことができる。

【0091】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。

【0092】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電

10

20

30

40

50

池において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能である。

【0093】

前記負極は、集電体および前記集電体の上に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、負極活物質を含む。

【0094】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離することができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質、または遷移金属酸化物を含む。

【0095】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入/脱離することができる物質としては、炭素物質であって、リチウムイオン二次電池において一般的に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用することができ、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用することができる。

【0096】

前記リチウム金属の合金としては、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、AlおよびSnからなる群より選択される金属との合金を使用することができる。

【0097】

前記リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質としては、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Y合金(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、第14族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Siではない)、Sn、SnO₂、Sn-Y(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第13族元素、第14族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Snではない)などが挙げられる。

【0098】

前記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。前記負極活物質層はまた、バインダーを含み、選択的に導電材をさらに含むこともできる。

【0099】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。

【0100】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能である。

【0101】

前記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体(foam)、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【0102】

前記負極と正極は、活物質、導電材および結着剤を溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は、当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。前記溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0103】

前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

【0104】

10

20

30

40

50

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たす。

【0105】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。

【0106】

リチウム二次電池の種類により正極と負極との間にセパレータを設けることもできる。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン/ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層セパレータなどのような混合多層膜を使用することができることはもちろんである。

10

【0107】

リチウム二次電池は、使用するセパレータと電解質の種類によりリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池に分類することができ、形態により円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類することができ、サイズによりバルクタイプと薄膜タイプに分類することができる。これら電池の構造と製造方法は、当該分野に広く知られているため、詳細な説明は省略する。

【実施例】

20

【0108】

以下、本発明の実施例を詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、本発明はこれによって制限されず、本発明は後述する請求の範囲の範疇のみにより定義される。

【0109】

実施例1 - B 0.01モル + Zr 0.0035モル + Al 0.0085モル

【0110】

(1) 前駆体の製造

一般的な共沈法により前駆体を製造した。

具体的には、ニッケル原料物質としては $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、コバルト原料物質としては $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、マンガン原料物質としては $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を利用した。これら原料を蒸留水に溶解して金属塩水溶液を製造した。

30

共沈反応器を準備した後、共沈反応時に金属イオンの酸化を防止するために N_2 をパーキング (purging) し、反応器温度は 50°C を維持した。

前記共沈反応器にキレート剤として $\text{NH}_4(\text{OH})$ を投入し、pH調節のために NaOH を使用した。共沈工程により得られた沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄した後、 100°C オープンで24時間乾燥して正極活物質前駆体を製造した。

製造された前駆体の組成は $(\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04})(\text{OH})_2$ であり、平均粒径 (D_{50}) は約 $4\ \mu\text{m}$ であった。

【0111】

40

(2) 正極活物質の製造

前記(1)で製造した前駆体 $339\ \text{g}$ に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $161\ \text{g}$ 、 H_3BO_3 $2.3\ \text{g}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ $2.45\ \text{g}$ 、 ZrO_2 $1.59\ \text{g}$ を秤量して均一に混合した混合物を酸素が $1,000\ \text{mL}/\text{min}$ 流入されるボックス形態の焼成炉で焼成した。焼成は $830 \sim 890^\circ\text{C}$ で24時間焼成した。

この時、リチウムを除いた全体金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li/Me) は 1.05 に設計し、ボロン (B) も最終得られる正極活物質のニッケル、コバルト、マンガンおよびドーピング元素の総和 1 モルを基準に 0.01 モルになるように投入した。

前記焼成物を ACM (Air classifying mill) を使用して解砕し

50

た後、表面の残留リチウムを除去するために水洗 (w a s h i n g) 処理を実施し、12時間乾燥した。

次に、乾燥させた正極活物質100g当たり約2.3gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.053 mol) を混合した後、酸素雰囲気下で熱処理して単粒子で構成された実施例1の正極活物質を製造した。熱処理は730~800 で5時間行った。

【0112】

実施例2乃至16

正極活物質の製造時、焼成工程でボロン化合物、ドーピング原料の投入量を下記表1のように調節したことを除き、実施例1と同様な方法で正極活物質を製造した。

【0113】

比較例1

前記(1)で製造した前駆体339gに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 161g、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2.45g、 ZrO_2 1.59gを秤量して均一に混合した混合物を酸素が1,000 mL/min流入されるボックス形態の焼成炉で焼成した。焼成は830~890 で24時間焼成した。

この時、リチウムを除いた全体金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li/Me) は1.05に設計した。

前記焼成物をACM (Air classifying mill) を使用して解砕した後、表面の残留リチウムを除去するために水洗 (w a s h i n g) 処理を実施し、12時間乾燥した。

次に、乾燥させた正極活物質を酸素雰囲気下で熱処理して、表面部に岩塩構造を含む単粒子で構成された比較例1の正極活物質を製造した。熱処理は730~800 で5時間行った。

【0114】

比較例2

正極活物質の製造時、焼成工程でボロン化合物を投入しないことを除き、実施例1と同様な方法により、単粒子で構成された正極活物質を製造した。

【0115】

比較例3

実施例1の(1)と同様な方法で前駆体を製造した後、前記前駆体339gに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 161g、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2.45g、 ZrO_2 1.59gを秤量して均一に混合した混合物を酸素が1,000 mL/min流入されるボックス形態の焼成炉で焼成した。焼成は730~760 で24時間焼成した。この時、リチウムを除いた全体金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比 (Li/Me) は1.01に設計した。

前記焼成物をACM (Air classifying mill) を使用して解砕した後、表面の残留リチウムを除去するために水洗 (w a s h i n g) 処理を実施し、12時間乾燥した。

次に、乾燥させた正極活物質100g当たり約2.3gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.053 mol) を混合した後、酸素雰囲気下で熱処理して1次粒子が凝集された形態の2次粒子で構成された比較例3の正極活物質を製造した。熱処理は730~750 で5時間行った。

【0116】

10

20

30

40

50

【表 1】

[表 1]

区分	焼成工程			
	Li/Me比	B(mol)	Zr(mol)	Al(mol)
実施例1	1.05	0.01	0.0035	0.0085
実施例2	1.05	0.01	0.003	0.0085
実施例3	1.05	0.01	0.002	0.0085
参考例1	1.05	0.01	0.0015	0.0085
実施例4	1.05	0.01	0.005	0.0085
参考例2	1.05	0.01	0.0065	0.0085
実施例5	1.05	0.01	0.0035	0.015
実施例6	1.05	0.01	0.0035	0.025
参考例3	1.05	0.01	0.0035	0.03
実施例7	1.05	0.01	0.0035	0.0055
参考例4	1.05	0.01	0.0035	0.003
実施例8	1.05	0.007	0.0035	0.0085
参考例5	1.05	0.003	0.0035	0.0085
実施例9	1.05	0.015	0.0035	0.0085
実施例10	1.05	0.02	0.0035	0.0085
参考例6	1.05	0.03	0.0035	0.0085
比較例1	1.05	-	0.0035	0.0085
比較例2	1.05	-	0.0035	0.0085
比較例3	1.01	-	0.0035	0.0085

10

20

【0117】

実験例 1 - 粒子サイズ分布の測定

実施例 1 乃至 10、参考例 1 乃至 6 および比較例 1 乃至 3 により製造された正極活物質
 に対して、粒子サイズ測定装置 (Particle Size Analyzer) を利用して粒子のサイズ分布を測定した。結果は下記表 2 に示した。

30

【0118】

40

50

【表 2】

[表 2]

区分	D50 (μm)	2 μm 以下粒子の 比率(%)	10 μm 以上粒子の 比率(%)
実施例1	4.32	0.72	0.85
実施例2	4.55	0.75	0.92
実施例3	4.51	0.82	0.89
参考例1	4.56	0.88	0.88
実施例4	4.57	0.77	0.92
参考例2	4.50	0.88	0.93
実施例5	4.51	0.85	0.92
実施例6	4.55	0.77	0.99
参考例3	4.62	0.82	1.02
実施例7	4.36	0.78	0.89
参考例4	4.29	0.92	1.01
実施例8	4.78	0.85	2.55
参考例5	5.32	1.34	2.76
実施例9	4.56	0.66	0.74
実施例10	4.67	0.54	0.52
参考例6	4.66	0.52	0.41
比較例1	5.82	2.15	4.44
比較例2	5.85	2.62	4.65
比較例3	4.84	1.77	2.56

10

20

【0119】

表 2 を参照すれば、焼成時に過量のリチウム原料と共にボロン化合物を導入した実施例 1 乃至 10 の場合、製造された正極活物質の粒子サイズ分布が非常に均一であることが分かる。

30

これに対し、ボロン化合物を使用しない比較例 1 および 2 の正極活物質は、微粉および巨粉の比率が実施例に比べて非常に高いことを確認できる。

表 2 の結果を参照すれば、焼成時に投入されるボロンが正極活物質粒子の均一度に非常に大きい影響を与えることを確認できる。

【0120】

実験例 2 - SEM 分析

実施例 1 および比較例 2 により製造した正極活物質に対して SEM 分析を実施して図 3 a、図 3 b および図 4 に示した。

図 3 a は実施例 1 の正極活物質に対して $\times 10,000$ 倍で測定した SEM 分析結果であり、図 3 b は $\times 1,000$ 倍で測定した SEM 分析結果である。

40

図 4 は比較例 2 の正極活物質に対して $\times 1,000$ 倍で測定した SEM 分析結果である。

図 3 a を参照すれば、実施例 1 により製造された正極活物質は、一つの粒子、つまり、単粒子 (single particle) で構成されたことが分かる。また、図 3 b を参照すれば、単粒子形態が均一であり、微粉および巨粉なしにその大きさも非常に均一であることを確認できる。これに反し、図 4 を参照すれば、図 3 b に比べて相対的に微粉および巨粉が多く存在することが分かる。

【0121】

本実施例のように粒度の均一度に優れた、つまり、微粉および巨粉をほとんど含まない正極活物質は、後でパイモータル形態の正極活物質としても利用可能である。

50

【0122】

このようなバイモダル正極活物質を利用して電極を製造する場合、電極の圧延率を上らせてエネルギー密度を増加させることができる。

【0123】

実験例3 - 粒子特性評価

(1) 比表面積の測定

実施例および比較例で製造した正極活物質に対してBET測定装置(Micromeritics TriStar II 3020)を利用して比表面積を測定した。

【0124】

(2) 粒子強度の測定

実施例および比較例で製造した正極活物質に対して粒子強度測定装置(Fisherscope HM2000)を利用して粒子強度を測定した。

【0125】

(3) XRDの測定

実施例および比較例で製造された正極活物質に対して、CuK α 線を使用してX線回折測定をした。

XRD装置(Panalytical社のX'pert3 powder diffraction)を使用してスキャンスピード($^{\circ}/s$)0.328で(003)面および(104)面の強度(ピーク面積)と(110)面の強度を測定した。この結果から $I(003)/I(104)$ を求めて下記表3に示した。

また、(006)面、(102)面および(101)面の強度測定結果から下記式1によりR-ファクターを求めた。

[式1]

$$R\text{-ファクター} = \{ I(006) + I(102) \} / I(101)$$

正極活物質の結晶粒サイズ(crystalline size)を測定した。

【0126】

10

20

30

40

50

【表 3】

[表 3]

区分	D50 (μm)	Crystalline size(\AA)	I(003)/ I(104)	R-factor	BET (m^2/g)	Particle strength (MPa)
実施例1	4.32	3,835	1.16	0.462	0.16	320
実施例2	4.55	3,756	1.16	0.461	0.17	324
実施例3	4.51	3,777	1.15	0.456	0.17	323
参考例1	4.56	3,753	1.16	0.464	0.18	325
実施例4	4.57	3,854	1.16	0.464	0.16	320
参考例2	4.50	3,898	1.15	0.463	0.16	330
実施例5	4.51	3,840	1.16	0.456	0.17	320
実施例6	4.55	2,915	1.15	0.453	0.19	319
参考例3	4.62	2,658	1.14	0.456	0.45	317
実施例7	4.36	4,124	1.17	0.458	0.16	340
参考例4	4.29	4,335	1.18	0.461	0.15	342
実施例8	4.78	3,888	1.16	0.461	0.16	315
参考例5	5.32	3,945	1.15	0.462	0.17	300
実施例9	4.56	3,742	1.16	0.461	0.16	325
実施例10	4.67	3,436	1.17	0.464	0.15	330
参考例6	4.66	3,138	1.17	0.463	0.15	340
比較例1	5.82	2,330	1.16	0.488	0.36	290
比較例2	5.85	2,350	1.18	0.482	0.37	290
比較例3	4.84	1,100	1.18	0.492	1.12	120.4

10

20

【0127】

表3を参照すれば、実施例1乃至10の正極活物質は、平均結晶粒サイズが最小2500以上で、比較例1乃至3に比べて全体的に非常に増加したことを確認できる。これは同一の焼成温度で結晶化がより良好に行われたことを意味する。このように結晶化が良好に行われた実施例の正極活物質をリチウム二次電池に適用する場合、電池の寿命特性を向上させることができ、残留リチウムを低減させることができるため非常に有利である。

30

【0128】

また、実施例1乃至10の比表面積(BET)は、 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、2次粒子の形態で製造された比較例3に比べて顕著に減少したことを確認できる。このように、本実施例の正極活物質は、BET値が非常に低いことから、セル充放電時にガス発生量を顕著に低下させることができるため、非常に有利な効果を有する。

【0129】

次に、実施例1乃至10による正極活物質の粒子強度は、 291 MPa 以上で、比較例1乃至3に比べて増加したことが分かる。特に、2次粒子の形態で製造された比較例3に比べて2.5倍以上増加した。このように粒子強度に優れた正極活物質を利用してリチウム二次電池を実現する場合、電極の圧延率を向上させることができ、その結果、電池のエネルギー密度を増加させることができる。

40

【0130】

実験例4 - 電気化学評価

(1) コイン型半電池の製造

前記のように製造された正極活物質を利用してCR2032コインセルを製造した後、電気化学評価を進行した。

具体的には、正極活物質、導電材(Denka Black)およびポリフッ化ビニリ

50

デンバインダー（商品名：KF1120）を96.5：1.5：2の重量比で混合し、この混合物を固形分が約30重量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン（N-Methyl-2-pyrrolidone）溶媒に添加して正極活物質スラリーを製造した。

前記スラリーを、ドクターブレード（Doctor blade）を利用して正極集電体であるアルミニウム箔（Al foil、厚さ：15 μ m）上にコーティングし、乾燥させた後に圧延して正極を製造した。前記正極のローディング量は約15mg/cm²であり、圧延密度は約3.4g/cm³であった。

前記正極、リチウム金属負極（厚さ300 μ m、MTI）、電解液とポリプロピレンセパレータを使用して通常の方法で2032コイン型半電池を製造した。前記電解液は1MLiPF₆をエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒（混合比EC：DMC：EMC=3：4：3体積%）に溶解して混合溶液を製造した後、ここにビニレンカーボネート（VC）3重量%を添加して使用した。

10

【0131】

（2）充放電特性の評価

前記（1）で製造されたコイン型半電池を常温（25 $^{\circ}$ C）で10時間エイジング（aging）した後、充放電テストを進行した。

容量評価は、205mAh/gを基準容量にし、充放電条件は定電流（CC）/定電圧（CV）2.5V乃至4.25V、1/20Cカット-オフを適用した。初期容量は0.1C充電/0.1C放電後の放電容量を測定し、0.2C充電/0.2C放電を実施した後、初期効率を計算した。

20

【0132】

（3）寿命特性の測定

高温サイクル寿命特性は、高温（45 $^{\circ}$ C）で、0.3C充電/0.3C放電条件で30回を測定した。

【0133】

（4）抵抗特性の測定

常温初期抵抗（直流内部抵抗：DC-IR（Direct current internal resistance））は、電池を25 $^{\circ}$ Cで定電流-定電圧2.5V~4.25V、1/20Cカット-オフ条件で、0.2C充電および0.2放電を1回実施し、4.25V充電100%で放電電流の印加後、60秒後の電圧値を測定し、これを計算した。

30

抵抗増加率は、高温（45 $^{\circ}$ C）で初期に測定した抵抗（常温初期抵抗）と対比してサイクル寿命30回後の抵抗を初期抵抗測定方法と同様に実施して測定し、その上昇率を百分率（%）で換算した。

【0134】

（5）熱安定性の評価

示差走査熱量（DSC：Differential Scanning Calorimetry）分析は、半電池を初期0.1C充電条件で4.25Vまで充電後、半電池を分解して正極のみを別途に得て、この正極をジメチルカーボネートで5回洗浄して準備した。DSC用ルツボに洗浄された正極を電解液で含浸させた後、温度を上昇させながらDSC機器（メトラー・トレド社（Mettler toledo）のDSC1star system）を利用して、熱量変化を測定した後、得られたDSCピーク温度を示した。

40

【0135】

【表 4】

[表 4]

区分	常温抵抗 (Ω)	高温 抵抗増加率 (%)	0.1C 放電容量 (mAh/g)	2C/ 0.1C (%)	寿命 (%)	DSC ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	28.1	66.2	203.3	90.1	95.4	230
実施例2	28.3	66.8	203.4	90	95.3	230
実施例3	28.3	67.7	203.7	90.2	95.2	230
参考例1	28.1	70.4	203.9	90.1	93.2	230
実施例4	28	65.2	201.4	89.9	95.3	230
参考例2	28.5	64.1	195.3	89.8	95.3	230
実施例5	28.8	66.2	203.1	90.2	95.3	231
実施例6	29.1	65.5	202.5	90.1	95.2	232
参考例3	29.1	62.1	197.1	90.1	95.4	234
実施例7	27.7	66.3	203.3	89.8	94.7	228
参考例4	26.6	67.1	203.6	89.6	94.1	226
実施例8	28.2	66.4	204.2	89.9	95.2	229
参考例5	29.5	67.3	203.7	89.5	95.1	230
実施例9	27.5	66.2	203.1	90.1	95.0	230
実施例10	25.1	62.1	201.4	90.0	95.2	231
参考例6	23.4	56.3	195.2	89.8	95.1	230
比較例1	38.2	98.1	203.3	89.9	93.3	230
比較例2	33.1	98.1	204.4	88.3	87.3	230
比較例3	25.3	138.3	212.5	87.8	85.2	230

10

20

【0136】

表 4 は焼成時にボロン化合物およびドーピング原料の混合量を変化させながら製造した正極活物質に対して測定した電気化学的特性を評価した結果である。

30

表 4 を参照すれば、Zr が少量ドーピングされる参考例 1 の場合、高温抵抗増加率が増加し、寿命特性が低下することを確認できる。また、Zr が過量ドーピングされる参考例 2 の場合、初期容量が低下することが分かる。

Al が過量ドーピングされる参考例 3 の場合、初期容量が低下することが分かる。Al が少量ドーピングされる参考例 4 の場合、寿命特性が低下し、熱安定性が減少することを確認できる。

また、製造過程でボロン (B) が過量導入される参考例 6 の場合、初期容量が低下することを確認できる。

【0137】

一方、比較例 1 は、初期抵抗と抵抗増加率が顕著に増加することが分かる。

40

また、比較例 2 は、初期抵抗、寿命、抵抗増加率が全体的に実施例に比べて劣位にあることが分かる。また、1 次粒子が凝集された 2 次粒子、つまり、多結晶 (polycrystalline) 形態で製造された比較例 3 の正極活物質は、抵抗増加率が非常に高いことが分かる。

【0138】

実験例 5 - 正極活物質の構造分析

実施例 1 により製造した正極活物質に対して HRTEM (High resolution transmission electron microscope) 装置を利用してイメージ測定して図 5 に示した。

【0139】

50

図5を参照すれば、正極活物質の中心部はA領域、表面部はBおよびC領域に区分されることが分かる。

【0140】

図5のイメージでA、B、C領域に対してFFT (Fast Fourier transform) 変換して回折パターンに対するイメージを得ており、その結果を図6乃至図8に示した。

【0141】

図6を参照すれば、正極活物質の中心部には典型的なLiNiO₂ (85-1966) のR-3m構造の層状系layered構造 (Rhombohedral、a = b = 0.28831 nm、c = 1.41991 nm) が形成されていることが分かる。

10

【0142】

図7を参照すれば、約5~10 nm厚さのNiO (89-5881) のFm-3m構造のRock salt構造 (Cubic、a = b = c = 0.83532 nm) が形成されていることが分かる。

【0143】

図8を参照すれば、C領域では非晶質の構造が存在することが分かる。

【0144】

つまり、実施例1により製造された正極活物質の中心部は、層状 (layered) 構造を含み、表面部は、非晶質構造および岩塩 (rock salt) 構造を含むことを確認できる。

20

【0145】

次に、比較例1により製造した正極活物質に対してHRTEM (High resolution transmission electron microscope) 装置を利用してイメージ測定して図9に示した。

【0146】

図9を参照すれば、正極活物質の中心部はA領域、表面部はB領域に区分されることが分かる。

【0147】

図9のイメージでA、B領域に対してFFT (Fast Fourier transform) 変換して回折パターンに対するイメージを得ており、その結果を図10および図11に示した。

30

【0148】

図10を参照すれば、比較例1の正極活物質の中心部にはR-3m構造の層状 (layered) 構造 (Rhombohedral、a = b = 0.28831 nm、c = 1.41991 nm) が形成されていることが分かる。図11を参照すれば、比較例1の正極活物質の表面部には岩塩構造 (rock salt) (Cubic、a = b = c = 0.83532 nm) が形成されていることを確認できる。

【0149】

実験例6 - 粒子内部成分に対するEDS分析

図12には実施例1で製造した正極活物質をFIB (Focused Ion Beam、SEIKO 3050SE) でミリング処理後の断面イメージを示した。次に、正極活物質内部に存在する元素を確認するために、EDS (Energy dispersed spectroscopy、Oxford X_{max} 100TLE) 分析装置を利用して分析した後、結果を図13乃至図17に示した。

40

【0150】

図13乃至図17を参照すれば、単粒子で構成された実施例1の正極活物質内部にはNi、Co、Mnとドーピング元素で導入したZrおよびAlが均一に分布していることが分かる。しかし、ボロン (B) は、元素マッピング (mapping) 上、正極活物質内部で観察されなかった。

【0151】

50

実験例 7 - 粒子断面に対してEELSを利用したリチウム分析

実施例 1 で製造した正極活物質を FIB (F o c u s e d I o n B e a m、 S E I K O 3 0 5 0 S E) で断面を切断し、 S T E M (S c a n n i n g T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p y、 J E O L A R M 2 0 0 F) 分析装置で分析した断面を図 1 8 に示した。

【 0 1 5 2 】

次に、Li および ボロン (B) の存在有無を確認するために、図 1 8 に表示された A、B、C 領域に対して、EELS (E l e c t r o n E n e r g y L o s s S p e c t r o s c o p y、 G A T A N G I F Q u a n t u m E R 9 6 5) 装置を利用して分析した結果を図 1 9 乃至図 2 1 に示した。

10

【 0 1 5 3 】

図 1 9 は A 領域に対する分析結果であり、図 2 0 は B 領域に対する分析結果であり、図 2 1 は C 領域に対する分析結果である。

【 0 1 5 4 】

図 1 8 において A で表示された領域は、FIB 測定のためのカーボンコーティング層で、正極活物質に該当する部分でない。したがって、図 1 9 を参照すれば、Li および ボロン (B) が全て観察されず、C (c a r b o n) のみが観察されることが分かる。

【 0 1 5 5 】

また、図 2 0 を参照すれば、実施例 1 の正極活物質の表面部では、Li およびカーボン (C) は観察されたが、ボロン (B) は観察されなかった。

20

【 0 1 5 6 】

図 2 0 の結果と図 1 3 乃至図 1 7 の元素マッピング結果を参照すれば、単粒子で構成された正極活物質の表面部の一部の領域には非晶質形態のリチウムおよび炭素が位置することが分かる。

【 0 1 5 7 】

また、図 2 1 を参照すれば、リチウムおよび酸素が分析されることが分かる。つまり、単粒子中心部には層状構造を含むリチウム金属酸化物が存在することが分かる。

【 0 1 5 8 】

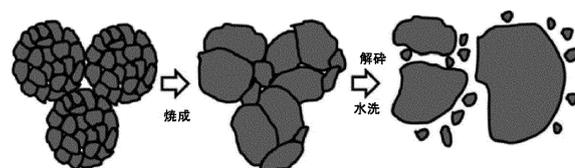
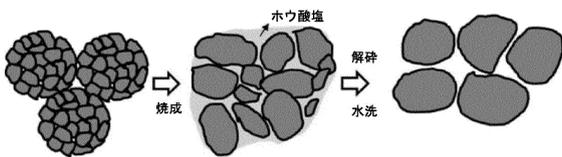
本発明は、前記実施例に限定されるのではなく、互いに異なる多様な形態に製造することができ、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的な思想や必須の特徴を変更することなく他の具体的な形態に実施可能であることを理解できはすである。したがって、以上で記述した実施例は、全ての面で例示的なものであり、限定的なものではないことを理解しなければならない。

30

【 図面 】

【 図 1 】

【 図 2 】



40

【 図 3 a 】

[図3a]



【 図 3 b 】

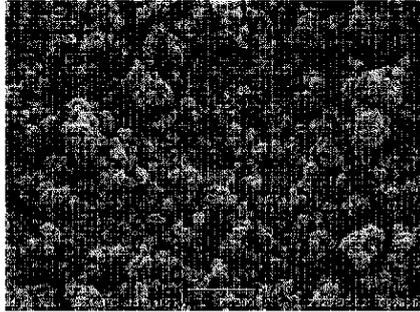
[図3b]



10

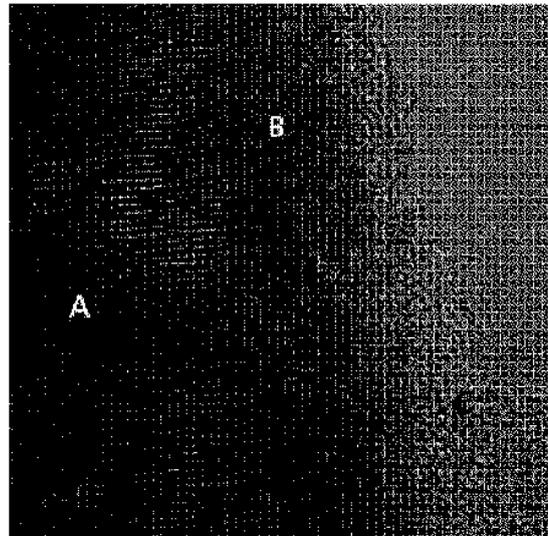
【 図 4 】

[図4]



【 図 5 】

[図5]



20

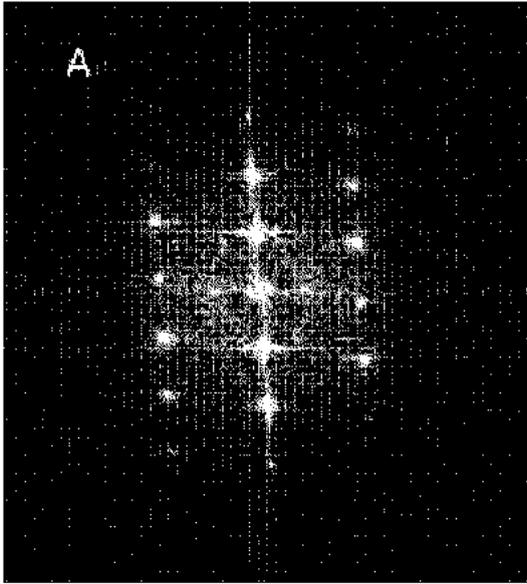
30

40

50

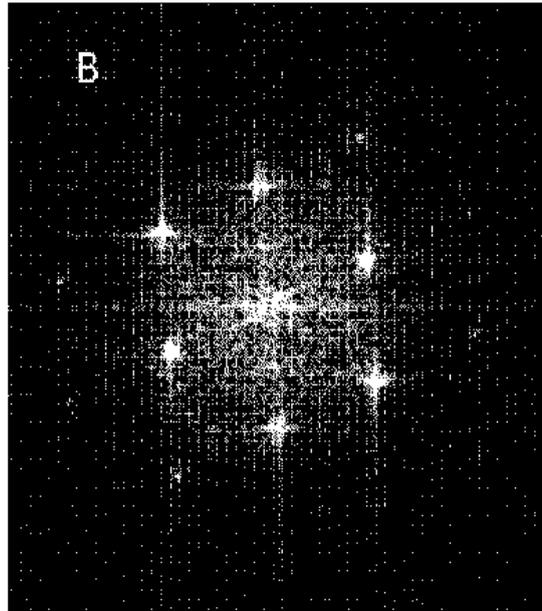
【 図 6 】

[図6]



【 図 7 】

[図7]

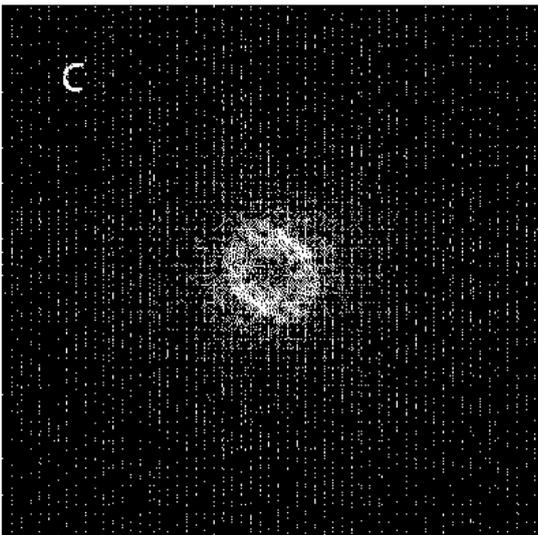


10

20

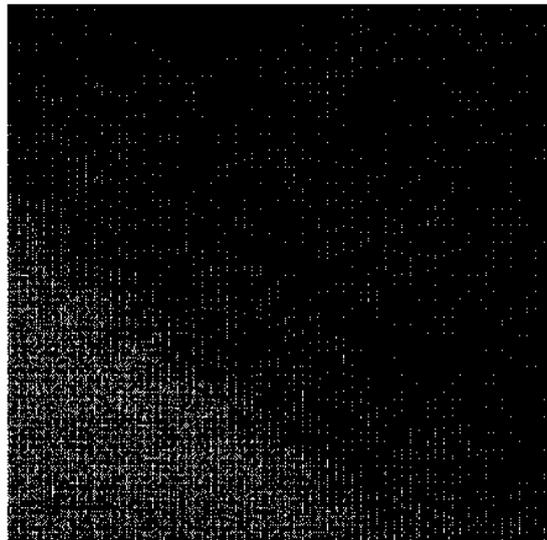
【 図 8 】

[図8]



【 図 9 】

[図9]



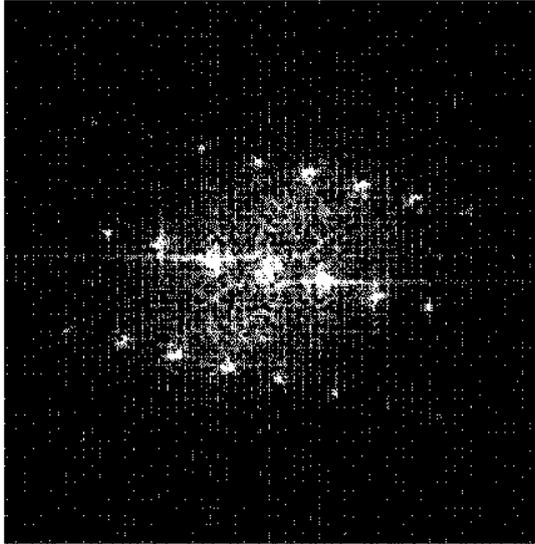
30

40

50

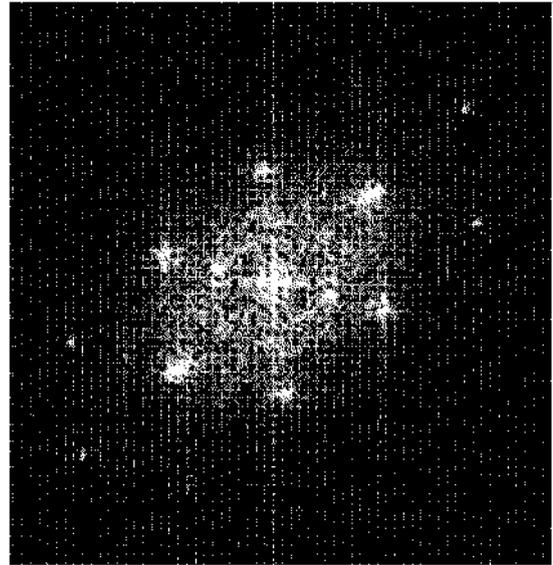
【図 10】

[図10]



【図 11】

[図11]



10

20

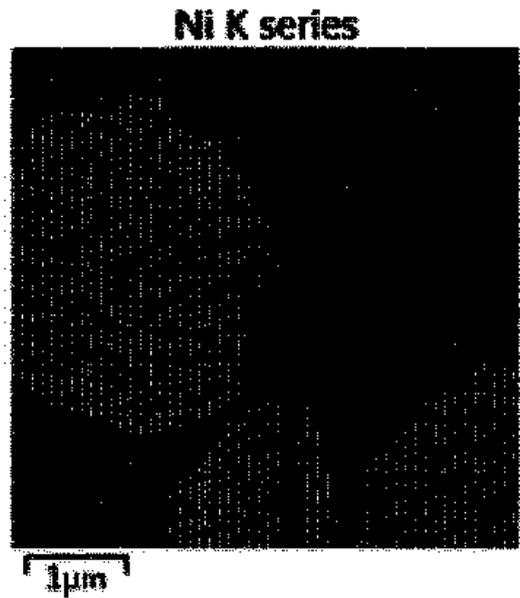
【図 12】

[図12]



【図 13】

[図13]



30

40

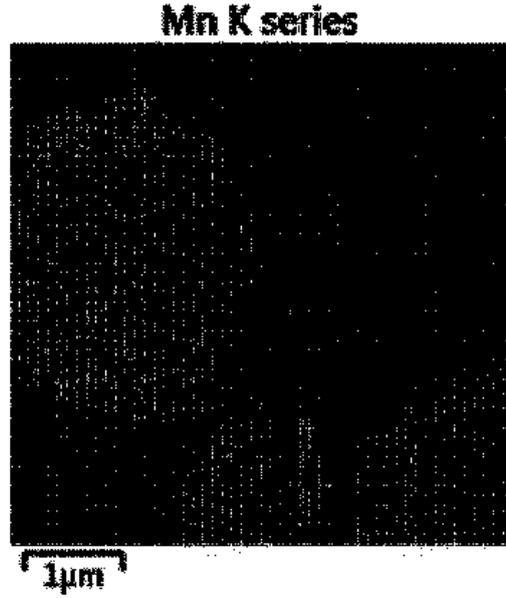
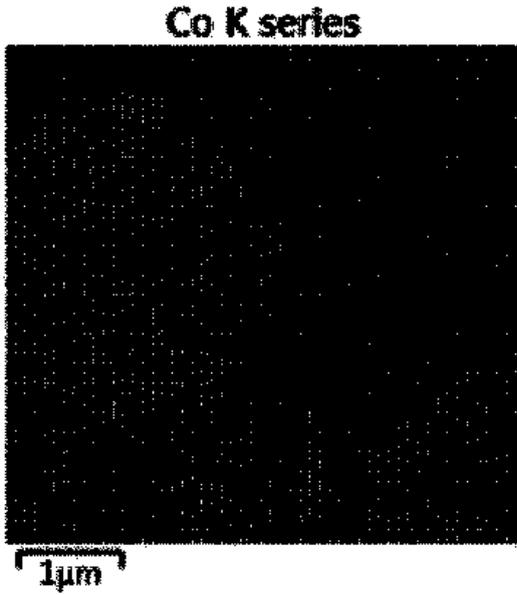
50

【 図 1 4 】

【 図 1 5 】

[図 14]

[図 15]



10

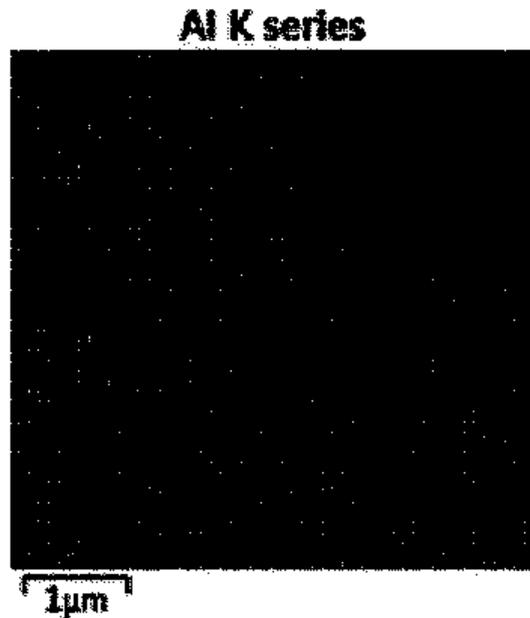
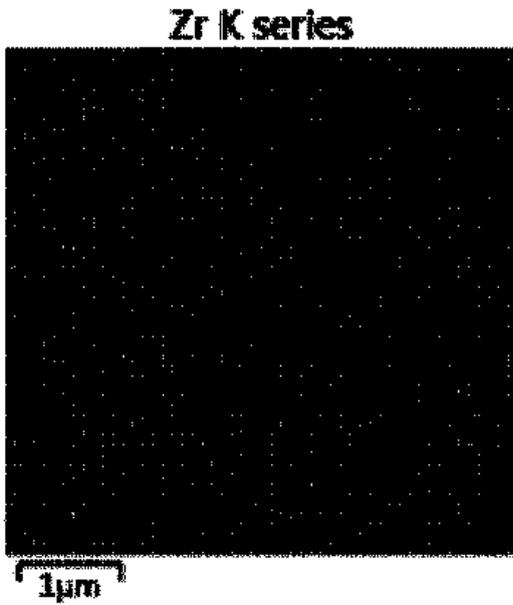
20

【 図 1 6 】

【 図 1 7 】

[図 16]

[図 17]



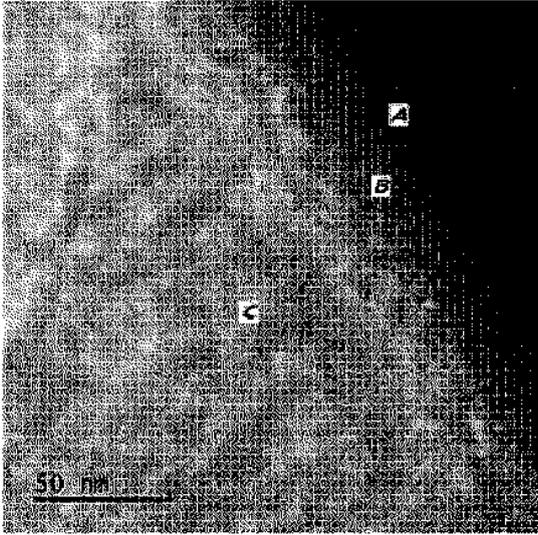
30

40

50

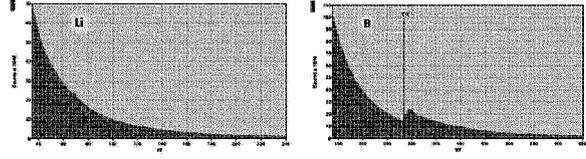
【 図 18 】

[図 18]



【 図 19 】

[図 19]

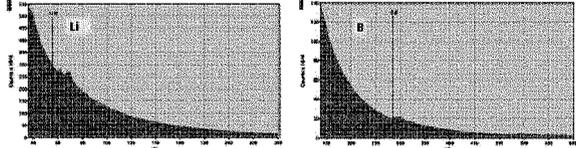


10

20

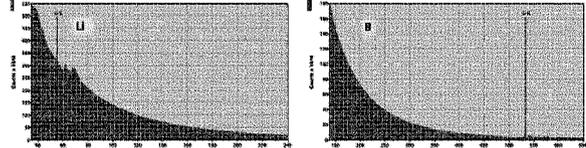
【 図 20 】

[図 20]



【 図 21 】

[図 21]



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/018831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01)		
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: 금속 산화물(metal oxide), 중심부(core portion), 표면부(surface portion), 단일자(single particle), 피막(coating), 양극 활물질(positive electrode active material), 리튬 이차 전지(lithium secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0117199 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2019 (2019-10-16) See claims 1-14; and paragraphs [0031], [0038]-[0043], [0046], [0054], [0078] and [0106].	1-26
Y	KR 10-2018-0090211 A (LG CHEM, LTD.) 10 August 2018 (2018-08-10) See claims 1-15; and paragraphs [0043] and [0045].	1-18,26
Y	KR 10-2020-0059164 A (LG CHEM, LTD.) 28 May 2020 (2020-05-28) See claims 6-9; paragraphs [0042]-[0045], [0051]-[0054], [0092]-[0096], [0154]-[0158] and [0183].	19-25
Y	KR 10-2019-0131842 A (LG CHEM, LTD.) 27 November 2019 (2019-11-27) See claim 11; and paragraphs [0087]-[0090].	23-25
A	KR 10-2012-0081808 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 July 2012 (2012-07-20) See entire document.	1-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 March 2022		Date of mailing of the international search report 18 March 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/018831

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0117199 A	16 October 2019	CN 111902978 A	06 November 2020
		EP 3761415 A1	06 January 2021
		US 2021-0020902 A1	21 January 2021
		WO 2019-194510 A1	10 October 2019
KR 10-2018-0090211 A	10 August 2018	CN 109643794 A	16 April 2019
		CN 109643794 B	23 November 2021
		EP 3486979 A1	22 May 2019
		EP 3486979 B1	14 October 2020
		KR 10-2187969 B1	07 December 2020
		PL 3486979 T3	25 January 2021
		US 11121357 B2	14 September 2021
		US 2019-0165362 A1	30 May 2019
WO 2018-143734 A1	09 August 2018		
KR 10-2020-0059164 A	28 May 2020	CN 113169329 A	23 July 2021
		EP 3869594 A1	25 August 2021
		KR 10-2327532 B1	17 November 2021
		US 2021-0408537 A1	30 December 2021
KR 10-2019-0131842 A	27 November 2019	CN 111819718 A	23 October 2020
		EP 3751646 A1	16 December 2020
		JP 2021-516424 A	01 July 2021
		US 2021-0135187 A1	06 May 2021
		WO 2019-221497 A1	21 November 2019
KR 10-2012-0081808 A	20 July 2012	CN 102593456 A	18 July 2012
		CN 102593456 B	02 March 2016
		EP 2477258 A1	18 July 2012
		EP 2477258 B1	23 June 2021
		JP 2012-146662 A	02 August 2012
		JP 6116800 B2	19 April 2017
		KR 10-1264333 B1	14 May 2013
		US 2012-0177994 A1	12 July 2012
		US 9077023 B2	07 July 2015

10

20

30

40

50

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2021/018831

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01)

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: 금속 산화물(metal oxide), 중심부(core portion), 표면부(surface portion), 단일자(single particle), 피막(coating), 양극 활물질(positive electrode active material), 리튬 이차 전지(lithium secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0117199 A (주식회사 엔지화학) 2019.10.16 청구항 1-14; 단락 [0031], [0038]-[0043], [0046], [0054], [0078], [0106]	1-26
Y	KR 10-2018-0090211 A (주식회사 엔지화학) 2018.08.10 청구항 1-15; 단락 [0043], [0045]	1-18,26
Y	KR 10-2020-0059164 A (주식회사 엔지화학) 2020.05.28 청구항 6-9; 단락 [0042]-[0045], [0051]-[0054], [0092]-[0096], [0154]-[0158], [0183]	19-25
Y	KR 10-2019-0131842 A (주식회사 엔지화학) 2019.11.27 청구항 11; 단락 [0087]-[0090]	23-25
A	KR 10-2012-0061808 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.07.20 전문	1-26

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
 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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

"I" 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 2022년03월17일(17.03.2022)	국제조사보고서 발송일 2022년03월18일(18.03.2022)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373
--	--

서적 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

50

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/018831

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0117199 A	2019/10/16	CN 111902978 A	2020/11/06
		EP 3761415 A1	2021/01/06
		US 2021-0020902 A1	2021/01/21
		WO 2019-194510 A1	2019/10/10
KR 10-2018-0090211 A	2018/08/10	CN 109643794 A	2019/04/16
		CN 109643794 B	2021/11/23
		EP 3486979 A1	2019/05/22
		EP 3486979 B1	2020/10/14
		KR 10-2187969 B1	2020/12/07
		PL 3486979 T3	2021/01/25
		US 11121357 B2	2021/09/14
		US 2019-0165362 A1	2019/05/30
		WO 2018-143734 A1	2018/08/09
KR 10-2020-0059164 A	2020/05/28	CN 113169329 A	2021/07/23
		EP 3869594 A1	2021/08/25
		KR 10-2327532 B1	2021/11/17
		US 2021-0408537 A1	2021/12/30
KR 10-2019-0131842 A	2019/11/27	CN 111819718 A	2020/10/23
		EP 3751646 A1	2020/12/16
		JP 2021-516424 A	2021/07/01
		US 2021-0135187 A1	2021/05/06
		WO 2019-221497 A1	2019/11/21
KR 10-2012-0081808 A	2012/07/20	CN 102593456 A	2012/07/18
		CN 102593456 B	2016/03/02
		EP 2477258 A1	2012/07/18
		EP 2477258 B1	2021/06/23
		JP 2012-146662 A	2012/08/02
		JP 6116800 B2	2017/04/19
		KR 10-1264333 B1	2013/05/14
		US 2012-0177994 A1	2012/07/12
		US 9077023 B2	2015/07/07

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ド ボハン - シ ナム - グ シンハン - ロ 110 (チョンニム - ドン)

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74)代理人 100111235

弁理士 原 裕子

(74)代理人 100195257

弁理士 大淵 一志

(72)発明者 ナム、 サン チョル

大韓民国 02587 ソウル トンデムン - グ チョンギェチョン ロ 471 ナンバー 101 - 1602

(72)発明者 チェ、 クォン ヤン

大韓民国 07987 ソウル ヤンチョン - グ モクドンドン - ロ 350 ナンバー 532 - 1505

(72)発明者 ソン、 ジュン フン

大韓民国 13835 キョンギ ド クワチョン シ ビョルヤン - ロ 12 ナンバー 319 - 1903

(72)発明者 イ、 サンヒョク

大韓民国 22405 インチョン チュン - グ ハヌルダルビット - ロ 95

F ターム (参考) 5H050 AA07 AA19 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB11 CB12 EA10

EA24 FA18 FA20 GA02 GA05 GA10 GA12 HA01 HA02 HA05 HA07

HA14 HA20