

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 3월 26일 (26.03.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호  
**WO 2020/059941 A1**

(51) 국제특허분류:

*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01G 11/46* (2013.01)  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01G 11/50* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)

49315 부산시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교, Busan (KR).

(72) 발명자: 김점수 (**KIM, Jeom Soo**); 18379 경기도 화성시 영통로50번길 14, 206동 1303호, Gyeonggi-do (KR). 이창우 (**LEE, Chang Woo**); 50634 경상남도 양산시 양주로 94, 107동 2004호, Gyeongsangnam-do (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012382

(22) 국제출원일: 2018년 10월 19일 (19.10.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0113503 2018년 9월 21일 (21.09.2018) KR

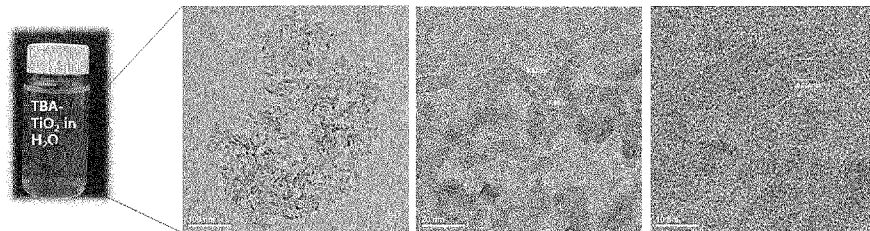
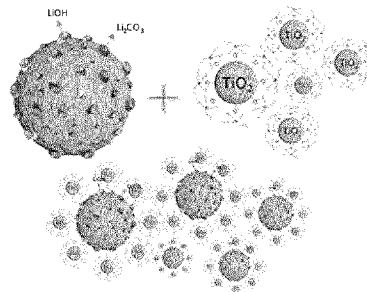
(71) 출원인: 동아대학교 산학협력단 (**DONG-A UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION FOR INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION**) [KR/KR];

(74) 대리인: 김태선 (**KIM, Tae Sun**); 06779 서울시 서초구 강남대로 16길 3 8층, 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: COMPOSITION FOR CATHODE ACTIVE MATERIAL SURFACE TREATMENT, METHOD FOR PREPARING SAME, AND CATHODE ACTIVE MATERIAL SURFACE-TREATED WITH SAME

(54) 발명의 명칭: 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조방법 및 이에 의하여 표면 처리된 양극활물질



(57) Abstract: The present invention relates to a composition for cathode active material surface treatment, a method for preparing same, and a cathode active material surface-treated with same and, more specifically, to a composition for cathode active material surface treatment, a method for preparing same, and a cathode active material surface-treated with same, wherein the composition comprises titanium dioxide coated with an ion activator. Therefore, the surface treatment with the composition for surface treatment of the present invention can perform a process of coating titanium on a surface while reducing residual lithium.

(57) 요약서: 본 발명은 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조방법 및 이에 의하여 표면 처리된 양극활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이온 활성제로 코팅된 이산화티탄을 포함하여 본 발명에 의한 표면처리용 조성물로 표면 처리시 잔류 리튬을 저감시키면서도 표면에 티탄을 코팅하는 공정을 동시에 수행할 수 있는 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조 방법 및 이에 의하여 표면처리된 양극활물질에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/059941 A1

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

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역  
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,  
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유  
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조방법 및 이에 의하여 표면 처리된 양극활물질

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조방법 및 이에 의하여 표면 처리된 양극활물질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이온 활성제로 코팅된 이산화티탄을 포함하여 표면 처리시 잔류 리튬을 저감시키면서도 표면에 일정 두께 이하의 티탄을 코팅하는 공정을 동시에 수행할 수 있는 양극활물질 표면처리용 조성물, 이의 제조 방법 및 이에 의하여 표면처리된 양극활물질에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 현재, 고에너지 밀도의 이차전지로서, 전해질염을 비수용매(非水溶媒)에 용해시킨 비수 전해액을 사용하고, 리튬 이온을 양극과 음극 사이에서 이동시켜 충·방전이 이루어지도록 한 리튬 이온 이차전지가 많이 이용되고 있다. 리튬 이차 전지는 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등의 자동차용 대형 전원이나 분산형 전력 저장용 전원 등의 대형 이차 전지용으로서 사용 가능하기 때문에 그에 따른 수요가 증대되고 있다.
- [4] 이차전지는 양극, 음극 및 전해액 등으로 구성되어 있는데, 그 중 양극의 비율이 가장 높고 중요하다. 양극재료는 양극활물질로서 일반적으로 충방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역 리튬이온의 중간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 한다. 또한, 전기전도도가 높아야 하며, 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 그리고 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질이어야 한다.
- [5] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서는 리튬이온의 삽입, 탈리가 가능한 층상화합물인 니켈산리튬( $\text{LiNiO}_2$ ), 코발트산리튬( $\text{LiCoO}_2$ ), 망간산리튬( $\text{LiMnO}_2$ ) 등이 있다. 이중 니켈산리튬( $\text{LiNiO}_2$ )은 전기용량이 높으나 충, 방전시 수명특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 코발트산리튬( $\text{LiCoO}_2$ )은 용량이 클 뿐만 아니라 수명특성과 율특성(rate capability)이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트 가격이 높고 인체에 유해하며 고온에서 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다.
- [6] 최근 Ni 함량이 65% 이상인 니켈-리치(Ni-rich) 양극소재가 전지의 에너지 향상을 위해 연구 개발되어 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, Li과 전이금속 간의 양이온 혼합(cation mixing) 문제로 인해 전기화학적 성능이 우수한 소재 합성이 매우 어려우며, 그에 따라 출력(rate) 특성에 큰 문제점이 있다.

- [7] 니켈-리치(Ni-rich) 양극활물질은 전구체에 수산화리튬을 혼합하여 열처리하여 제조되게 되는데, 상기의 양이온 혼합을 억제하기 위해 양론대비 많은 수산화리튬을 사용해야 한다. 이로 인해 열처리 과정 후 양극활물질 제조 반응에 참여하지 못한 리튬이 남게 되며 LiOH와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상태로 존재하게 된다. 이러한 잔류리튬화합물인 LiOH 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 전지 내에서 전해액 등과 반응하여 가스 발생 및 스웰링(swelling) 현상을 유발함으로써, 전지의 신뢰성 및 안전성이 심각하게 저하되는 문제를 야기시킨다. 또한, 잔류리튬화합물은 전극 제조과정 중 슬러리 혼합 공정에서 겔화를 야기시켜 슬러리 품질을 저하시키기도 한다.
- [8] 특히, Ni 함량이 65% 이상인 니켈 리치 시스템(Ni rich system)은 코발트산리튬( $\text{LiCoO}_2$ ) 제조 대비 저온에서 반응시켜야 하므로 양극활물질 표면에 LiOH와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 형태로 존재하는 잔류 리튬량이 높다는 문제점이 있다. 종래 이러한 잔류 리튬을 제거하기 위해 양극활물질 제조 후 수세 공정을 실시하였다. 그러나, 이러한 수세 공정은 수명 특성을 열화시키는 문제점이 있었다.

[9]

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 종래 양극활물질, 특히 Ni 함량이 65% 이상인 니켈 리치 양극활물질의 문제점을 해결하기 위하여 양극활물질의 수세 공정을 통하여 잔류 리튬을 저감시키면서도 수명 특성이 개선될 수 있는 새로운 양극활물질 표면처리용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11]

#### 과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물을 제공한다.
- [13] 도 1에 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물 및 이에 의하여 잔류 리튬이 저감되는 과정을 개략적으로 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물은 조성물 내에서 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄이 고르게 분산된 상태를 유지할 수 있다. 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물은 용매로서 증류수를 포함하여, 이러한 증류수는 양극활물질 표면의 잔류리튬을 제거하는 역할을 하고, 양친매성 화합물로 표면처리되어 균일하게 분산된 이산화티탄은 잔존 리튬화합물이 제거된 양극소재 표면을 효과적으로 둘러싸는 반응할 수 있게 된다.
- [14] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는

양극활물질 표면처리용 조성물은 100 중량부당 상기 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 0.1 내지 1.0 중량부의 비율로 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [15] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물에 있어서, 상기 양친매성 화합물은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 4차 아민, 및 암모늄염으로 이루어진 그룹에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물에 있어서, 상기 양친매성 화합물은 구체적으로는 TBAOH(Tetrabutylammonium hydroxide)- ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>NOH 인 것이 바람직하다.
- [16] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물에 있어서, 상기 이산화티탄의 입경은 1 내지 50 nm 인 것을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물 용매로서 증류수를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 이와 같이 증류수를 포함하여 양극활물질 표면을 기존 방식과 같이 수세 처리하는 효과를 나타낸다.
- [18] 본 발명은 또한,
- [19] 알코올기를 포함하는 용매에 분산된 티탄 전구체 용액을 준비하는 제 1 단계;
- [20] 양친매성 화합물 용액을 준비하는 제 2 단계;
- [21] 상기 알코올에 분산된 티탄 전구체 용액을 상기 양친매성 화합물 용액에 혼합하는 제 3 단계;
- [22] 상기 혼합 용액을 교반하면서 제 1 열처리하여 콜로이드 분산 용액을 제조하는 제 4 단계; 및
- [23] 상기 콜로이드 분산 용액을 130 내지 170 °C의 온도에서 2시간 내지 3시간 동안 열처리 하는 제 5 단계; 를 포함하는 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [24] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 티탄 전구체는 티타늄이소프로폭사이드  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 인 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 양친매성 화합물은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 4차 아민, 및 암모늄염으로 이루어진 그룹에서 선택되는 양친매성 화합물인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물에 있어서, 상기 양친매성 화합물은 구체적으로는 TBAOH(Tetrabutylammonium hydroxide)- ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>NOH 인 것이 바람직하다.

- [26] 본 발명에 의한 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 제 3 단계에서는 전체 조성물 100 중량부당 상기 이산화티탄의 비율이 0.1 내지 1 중량부의 비율로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [27] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질을 제공한다.
- [28] 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질은 특별히 제한되지 않고 자유롭게 사용될 수 있으며, 바람직하게는 상기 양극활물질은 아래 화학식 1 내지 9로 표시되는 것이 바람직하다.
- [29] [화학식 1]  $\text{Lix Mn}_{1-y} \text{M}'_y \text{A}_2$
- [30] [화학식 2]  $\text{Lix Mn}_{1-y} \text{M}'_y \text{O}_{2-z} \text{Az}$
- [31] [화학식 3]  $\text{Lix Mn}_2 \text{O}_{4-z} \text{Az}$
- [32] [화학식 4]  $\text{Lix Mn}_2 \text{M}'_y \text{A}_4$
- [33] [화학식 5]  $\text{Lix B}_{1-y} \text{M}''_y \text{A}_2$
- [34] [화학식 6]  $\text{Lix BO}_{2-z} \text{Az}$
- [35] [화학식 7]  $\text{Lix Ni}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-z} \text{Az}$
- [36] [화학식 8]  $\text{Lix Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}''_z \text{A}_\alpha$
- [37] [화학식 9]  $\text{Lix Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}'_z \text{A}_\alpha$
- [38] (상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < \alpha \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.) 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소임)
- [39] 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질은  $\text{NaMnO}_2$  또는  $\text{Na}_x[\text{M}_{11-y-z}\text{M}_2\text{yM}_3\text{z}]\text{O}_{2+a}$ (여기서, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>는 전이 금속,  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq a < 0.1$ )로 표시되는 것이 가능하다.
- [40] 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질은 표면에 10 nm 이하의 이산화티탄층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물은 티탄이 양친매성 화합물로 처리되어 조성물 내에서 고르게 분산된 상태이므로 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면처리된 양극활물질의 표면에는 종래 방법과는 다르게 표면처리층의 두께가 얇은 10 nm 이하의 이산화티탄층이 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [41] 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질은 XPS 분석시 450 내지 460 eV 범위에서 피크가 검출되는 것을 특징으로 한다.
- [42] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된

양극활물질을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.

- [43] 본 발명에 의한 전기 화학 소자는 상기 전기화학 소자는 리튬이차전지, 나트륨 전지, 황전지, 리튬이온커패시터를 포함한다.

[44]

### 발명의 효과

- [45] 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물은 양친매성 화합물로 코팅된 이산화티탄을 포함하여 조성물 자체의 저장 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면처리된 양극활물질은 조성물 내에 용매로서 포함된 증류수에 의한 수세에 의하여 잔류 리튬을 저감시키고, 티탄산화물에 의한 표면 개질에 의하여 상온 및 고온에서도 수명 특성이 개선되는 효과를 나타낸다.

[46]

### 도면의 간단한 설명

- [47] 도 1은 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물에 의한 양극활물질 표면 처리 과정을 나타낸다.
- [48] 도 2는 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물을 나타낸다.
- [49] 도 3은 본 발명에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물의 저장 안정성을 측정한 결과를 나타낸다.
- [50] 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 양극활물질의 SEM 및 EDS를 측정한 결과를 나타낸다.
- [51] 도 5는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 잔류 리튬을 측정한 결과를 나타낸다.
- [52] 도 6은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 XRD 측정 결과를 나타낸다.
- [53] 도 7은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 TEM 측정 결과를 나타낸다.
- [54] 도 8은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 EDS 측정 결과를 나타낸다.
- [55] 도 9는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 XPS 측정 결과를 나타낸다.
- [56] 도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질을 포함하여 제조된 전지에 대해 용량 특성, 충방전 특성 및 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸다.
- [57] 도 12는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 양극활물질의 SEM 측정한 결과를 나타낸다.
- [58] 도 13은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 잔류 리튬을 측정한 결과를 나타낸다.

[59] 도 14는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질을 포함하여 제조된 전지에 대해 용량 특성, 충방전 특성 및 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

[60]

### 발명의 실시를 위한 형태

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

[62]

#### [63] <실시예> 양극활물질 표면처리용 조성물 제조

[64] 티탄 전구체로서 티타늄 이소프로폭사이드를 용매로서 이소프로필알코올에 혼합하여 이산화티탄의 농도는 각각 0.1, 0.3, 0.5 중량%가 되도록 티타늄 이소프로폭사이드-이소프로필알코올 혼합 용액을 제조하였다.

테트라부틸암모늄 하이드록사이드 0.212 g 을 75 mL 증류수에 희석하여 용액을 제조하였다.

[65] 상기 티타늄 이소프로폭사이드 - 이소프로필알코올 혼합 용액을 양친매성 용매로서 상기 테트라부틸암모늄 하이드록사이드에 교반하면서 천천히 첨가하고, 완전히 혼합되어 콜로이드 분산되도록 가열하면서 교반하였다. 가열하는 동안 흰색 탁한 용액은 푸른색 투명한 용액으로 변하다가, 수시간 뒤에는 노란색 투명 용액으로 변하였다.

[66] 재응집되는 것을 방지하기 위해 40 ml의 증류수를 추가하였다. 만들어진 이산화티탄 투명 용액을 오토클레이브에서 150°C에서 2.5 시간동안 열처리하였다.

[67]

#### [68] <실험예> 양극활물질 표면처리용 조성물 저장 안정성 실험

[69] 상기 실시예에 의하여 제조된 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물을 상온에서 방치시키면서 현탁도를 실험한 결과를 도 3에 나타내었다.

[70] 도 3에서 보는 바와 같이 본 발명의 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물은 이산화티탄이 양친매성 화합물로 표면처리되어 용액 내에서 고르게 분산된 상태를 유지하기 때문에 상온에서 저장시간이 12시간 이상 되어도 현탁도가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[71]

#### [72] <실시예> 양극활물질 표면 처리

[73] 양극활물질로 엘앤에프에서 구입한 입경 10  $\mu\text{m}$  크기의  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811, L&F materials) 50g을 상기 실시예에서 제조된 표면 처리용 조성물에 첨가하고 10분간 교반하였다. 이후 필터로 분리한 후 8시간 동안 120°C에서

건조하고, 5시간동안 500°C에서 열처리하였다.

[74] 비교예로서 표면처리하지 않은 양극활물질 및 종래 일반적으로 적용되는 방법인 증류수로 수세한 양극활물질을 제조하였다.

[75] 비교예로서 티탄 전구체로서 티타늄 이소프로폭사이드를 용매로서 이소프로필알코올에 혼합하여, 별도로 양친매성 화합물로 표면처리되지 않은 이산화티탄을 포함하는 조성물로 코팅된 양극활물질을 제조하였다.

[76]

[77] **<실험예> SEM 및 EDS 측정**

[78] 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 이산화티탄을 포함하는 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 SEM 측정 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[79] 도 4에서 본 발명의 표면처리 조성물로 표면처리된 양극활물질의 경우 표면이 개질되며 Ti가 양극활물질 표면에 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[80] 표면 처리되지 않은 비교예의 양극활물질의 경우 도 4b에서 보는 바와 같이 표면에 잔류 리튬이 다량 남아있으나, 증류수로 세정하는 비교예의 양극활물질의 경우 도 4c에서 보는 바와 같이 잔류리튬화합물이 제거되는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 본 발명의 조성물로 표면처리되는 경우 도 4d 내지 도 4f에서 보는 바와 같이 잔류리튬화합물은 제거되고 조성물 내의 이산화티탄 입자가 양극활물질 표면에 고르게 코팅되는 것을 확인할 수 있다.

[81]

[82] **<실험예> 잔류 리튬 측정**

[83] 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질 및 비교예의 양극활물질에 대하여 잔류 리튬을 측정하고 그 결과를 아래 표 1 및 도 5에 나타내었다.

[84] [표1]

| Sample   | LiOH | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Total |
|----------|------|---------------------------------|-------|
| B-NCM811 | 3760 | 4400                            | 8160  |
| W-NCM811 | 1410 | 3450                            | 4860  |
| T-0.1wt% | 2540 | 1870                            | 4410  |
| T-0.3wt% | 3180 | 1660                            | 4840  |
| T-0.5wt% | 3840 | 2060                            | 5900  |

[85]

[86] 도 5에서 표면처리하지 않은 비교예의 양극활물질의 경우 잔류리튬이 8160ppm 인데 비해, 증류수로 세정한 비교예의 양극활물질의 경우 잔류리튬이 4860ppm 으로 감소하였다.

[87] 본 발명의 실시예에서 제조된 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질의 경우

조성물 내의 이산화티탄의 함량에 반비례하여 잔류리튬이 저감되는 효과를 나타내었다.

[88]

[89] **<실험예> XRD 측정**

[90] 상기 실시예 및 표면처리하지 않은 비교예의 양극활물질에 대해 XRD 를 측정하고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[91] 도 6에서 실시예 및 비교예의 양극활물질은 모두 층상 구조를 나타내고, 표면처리용 조성물 내의 티탄의 농도가 증가하더라도 구조적인 차이점이 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[92] 또한, 세정을 하지 않은 비교예의 경우  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  에 의해  $20.6^\circ$  및  $22.3^\circ$  에서 피크가 나타나는데 비해 본 발명의 실시예의 경우 피크가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[93]

[94] **<실험예> TEM 측정**

[95] 상기 실시예 및 표면처리하지 않은 비교예의 양극활물질에 대해 TEM 을 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[96] 도 7에서 표면처리를 실시하지 않은 양극활물질의 표면이 본 발명에 의해 표면처리를 한 실시예의 양극활물질 보다 매끄러운 것을 알 수 있다. 본 발명에 의해 표면처리된 양극활물질의 경우 표면에 이산화티탄 코팅층이 균일하게 형성되고 코팅층의 두께는 10 nm 이하인 것으로 측정되었다.

[97]

[98] **<실험예> EDS 측정**

[99] 상기 실시예 및 표면처리하지 않은 비교예의 양극활물질에 대해 EDS 를 측정하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[100] 도 8에서 보는 바와 같이 표면에서의 Ti 이온의 농도가 1.24 원자%인 것을 확인할 수 있다.

[101]

[102] **<실험예> XPS 측정**

[103] 상기 실시예 및 표면처리하지 않은 비교예의 양극활물질에 대해 XPS 를 측정하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[104] 도 9에서 표면처리되지 않은 양극활물질의 경우  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  에 의하여 바인딩 에너지 53.7 eV 및 55.4eV 에서 피크가 나타나는데 비해, 본 발명에 의한 표면처리된 양극활물질의 경우 해당 위치에서 피크가 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[105] 또한, 본 발명의 경우 454.2 eV 에서 피크가 검출되는데 비해, 비교예에 의하여 표면처리되지 않은 양극활물질의 경우 피크가 검출되지 않았다. 본 발명에 의하여 표면처리된 양극활물질의 경우 주로 티탄산화물의 형태로 존재하며, 이때 티탄의 산화수는 4가인 상태로 존재하는 것을 알 수 있다.

[106]

[107] <제조예> 전지 제조

[108] 상기 제조된 양극 활물질의 평균입자 크기 입경이  $25\mu\text{m}$ 가 되도록 분급하고, 상기 양극 활물질 90 중량%, 도전제로 아세틸렌 블랙 5 중량%, 바인더로 PVdF 5 중량%를 NMP에 용해시켜, 슬러리를 제조하였다.

[109] 이 슬러리를 두께  $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 포일(foil)에 도포하여 건조 후 프레스로 압착시킨 뒤, 진공에서  $120^\circ\text{C}$ 로 16시간 건조해 직경 16mm의 원판으로 전극을 제조하였다. 상대극으로는 직경 16mm로 편칭(punching)한 리튬 금속박을 사용하고, 분리막으로는 PP 필름을 사용하였다.

[110] 전해액으로는 1M의  $\text{LiPF}_6$ 의 EC/DMC 1:1 v/v의 혼합 용액을 사용하였다. 분리막을 전해액에 함침시켜 이 분리막을 작용극과 상대극 사이에 끼운 후 스테인레스스틸(SUS) 케이스(모델명 CR2032)를 사용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[111]

[112] <실험예> 전지 특성 평가

[113] 상기 제조예에서 제조된 전지에 대해 용량 특성(도 10, 도 11a), 충방전 특성(도 11b), 수명 특성(도 11c) 및 율특성(도 11d)을 측정한 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11에서 본 발명의 일 실시예에 의하여 이산화티탄 입자를 포함하는 표면 처리용 조성물로 처리된 양극활물질을 포함하는 전지의 경우 상온 및 고온에서 수명 특성이 개선되었으며, 초기 방전용량도 증가됨을 확인할 수 있다.

[114] 도 11b에서 50 사이클 이후의 수명의 경우 본 발명에 의하여 표면 처리된 양극활물질은 89.2%로 측정되어 비교예의 표면처리되지 않은 양극활물질의 83.0%보다 크게 개선되는 것을 알 수 있다.

[115] 본 발명의 실시예에 의한 경우 Ti 함량이 높아질수록 초기 50 사이클 이후의 수명 특성이 열화되는데 이는 Ti 함량이 높아질수록 표면 코팅층의 두께가 증가하여 리튬 이온이 이동하는데 저항이 증가함에 따른 것이라고 판단된다.

[116]  $45^\circ\text{C}$ 의 고온에서의 수명 특성을 측정한 도 11c에서 비교예의 표면처리되지 않은 양극활물질의 경우 용량유지율이 72.8%인데 비해, 본 발명의 실시예에 의하여 Ti가 0.1중량%로 포함된 조성물로 표면 코팅되는 경우 용량유지율이 80.4%로 크게 개선되는 것을 확인할 수 있다.

[117]

[118] <실험예> SEM 및 EDS 측정

[119] 상기 실시예에 의하여 제조된 이산화티탄을 포함하는 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질 및 비교예로서 기존의 Ti 코팅법에 의하여 코팅된 양극활물질에 대하여 SEM 측정 결과를 도 12에 나타내었다.

[120] 도 12에서 본 발명의 표면처리 조성물의 경우 Ti가 양친매성 용매에 의해 분산된 상태이나, 비교예의 경우 Ti가 응집되어 있으며, 이에 따라 코팅된 양극활물질의 경우 본 발명의 표면처리 조성물로 코팅된 양극활물질의 Ti

코팅층의 경우 Ti 입자가 골고루 분산된 상태로 표면에 코팅되므로 Ti 코팅층의 두께가 비교예의 양극활물질의 Ti 코팅층보다 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[121]

[122] <실험예> 잔류 리튬 측정

[123] 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질 및 종래 일반적인 Ti 코팅법에 의하여 코팅된 비교예의 양극활물질에 대하여 잔류 리튬을 측정하고 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[124] 본 발명에 의한 양친매성 용매로 처리된 티타늄으로 처리된 경우 종래 일반적인 방법으로 처리된 경우 감소되는 21.7% 보다 잔류 리튬이 2배 이상 많이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[125]

[126] <실험예> 전지 특성 평가

[127] 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 표면처리용 조성물로 처리된 양극활물질 및 종래 일반적인 Ti 코팅법에 의하여 코팅된 비교예의 양극활물질을 포함하는 전지극 각각 제조하고, 제조된 전지에 대해 용량 특성, 충방전 특성, 수명 특성 및 율특성을 측정한 결과를 도 14에 나타내었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 포함하는 양극활물질 표면처리용 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 조성물은 100 중량부당 상기 양친매성 화합물로 표면처리된 이산화티탄을 0.1 내지 1.0 중량부의 비율로 포함하는 것인 양극활물질 표면처리용 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 양친매성 화합물은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 4차 아민, 및 암모늄염으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인 양극활물질 표면처리용 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
상기 이산화티탄의 입경은 1 내지 10 nm 인 것인 양극활물질 표면처리용 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 조성물은 용매로서 증류수를 더 포함하는 것인 양극활물질 표면처리용 조성물.
- [청구항 6] 알코올에 분산된 티탄 전구체 용액을 준비하는 제 1 단계;  
양친매성 화합물 용액을 준비하는 제 2 단계;  
상기 알코올에 분산된 티탄 전구체 용액을 상기 양친매성 화합물 용액에 혼합하는 제 3 단계;  
상기 혼합 용액을 교반하면서 제 1 열처리하여 콜로이드 분산 용액을 제조하는 제 4 단계; 및  
상기 콜로이드 분산 용액을 130 내지 170 °C의 온도에서 2시간 내지 3시간 동안 열처리 하는 제 5 단계; 를 포함하는  
제 1 항에 의한 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,  
상기 티탄 전구체는 티탄이소프로폭사이드인 것인 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,  
상기 이온 계면 활성제는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 4차 아민, 및 암모늄염으로 이루어진 그룹에서 선택되는 양친매성 화합물인 것인 양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,  
상기 제 3 단계에서는 상기 알코올에 분산된 티탄 전구체 용액 100 중량부당 상기 양친매성 화합물 용액을 0.1 내지 1.0 중량부의 비율로 혼합하는 것인

양극활물질 표면처리용 조성물의 제조 방법.

[청구항 10] 제 1 항의 양극활물질 표면처리용 조성물로 표면 처리된 양극활물질.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서,  
상기 양극활물질은 아래 화학식 1 내지 9로 표시되는 것인  
양극활물질:

[화학식 1]  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}'_y \text{A}_2$

[화학식 2]  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}'_y \text{O}_{2-z} \text{A}_z$

[화학식 3]  $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_{4-z} \text{A}_z$

[화학식 4]  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{M}'_y \text{A}_4$

[화학식 5]  $\text{Li}_x \text{B}_{1-y} \text{M}''_y \text{A}_2$

[화학식 6]  $\text{Li}_x \text{BO}_{2-z} \text{A}_z$

[화학식 7]  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-z} \text{A}_z$

[화학식 8]  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{M}''_z \text{A}_\alpha$

[화학식 9]  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{M}'_z \text{A}_\alpha$

(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < \alpha \leq 2$ 이고,

M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소이고,

M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되고,

B는 Ni 또는 Co이고,

A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 하나 이상의 원소임).

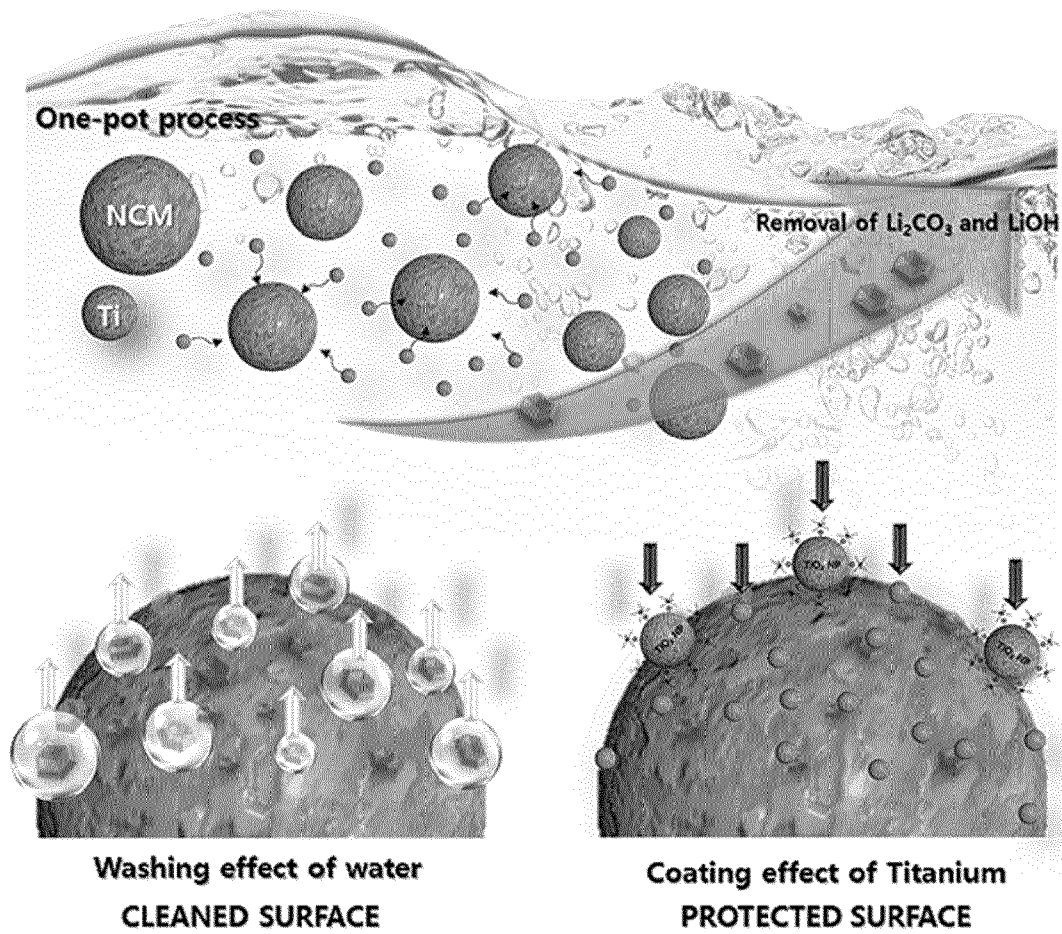
[청구항 12] 제 10 항에 있어서,  
상기 양극활물질은 표면에 10 nm 이하의 산화티탄층을 포함하는 것인  
양극활물질.

[청구항 13] 제 10 항에 있어서,  
상기 양극활물질은 XPS 분석시 450 내지 460 eV 범위에서 피크가  
검출되는 것인  
양극활물질.

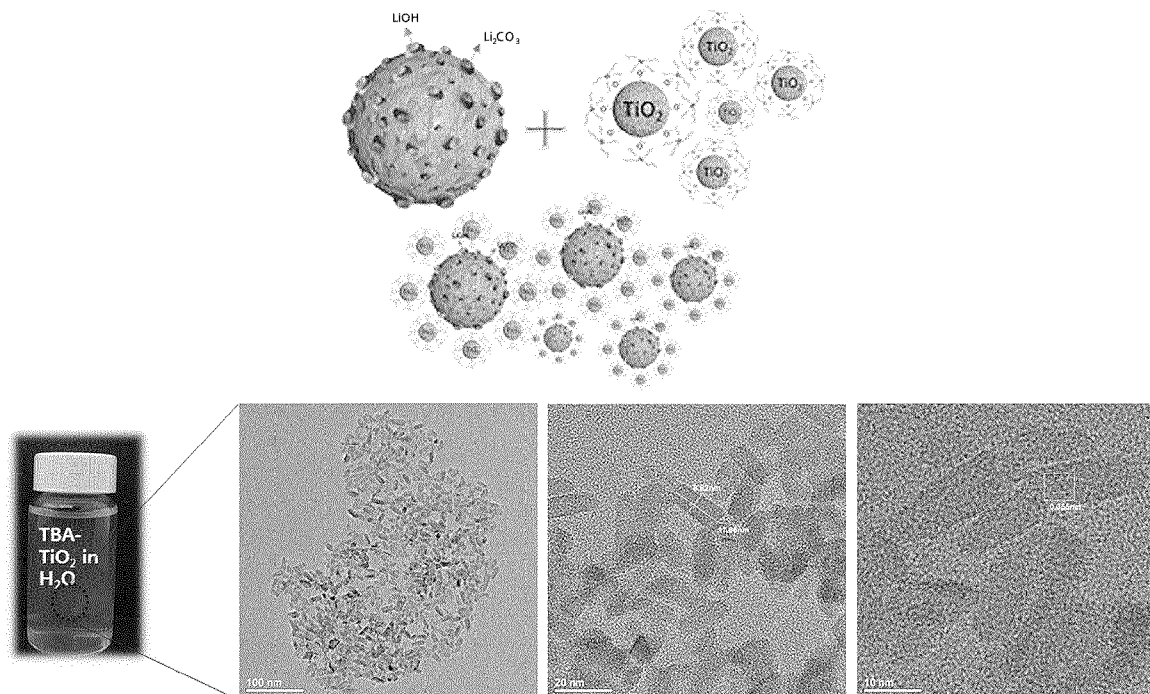
[청구항 14] 제 10 항의 양극활물질을 포함하는 전기화학 소자.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서,  
상기 전기화학 소자는 리튬이차전지, 나트륨 전지, 황전지,  
리튬이온커패시터를 포함하는 것인 전기화학 소자.

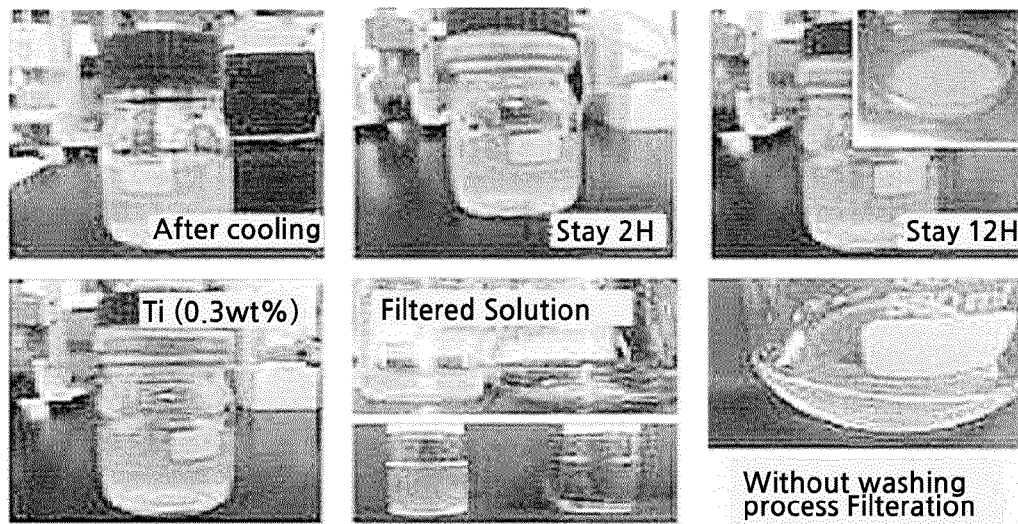
[도1]



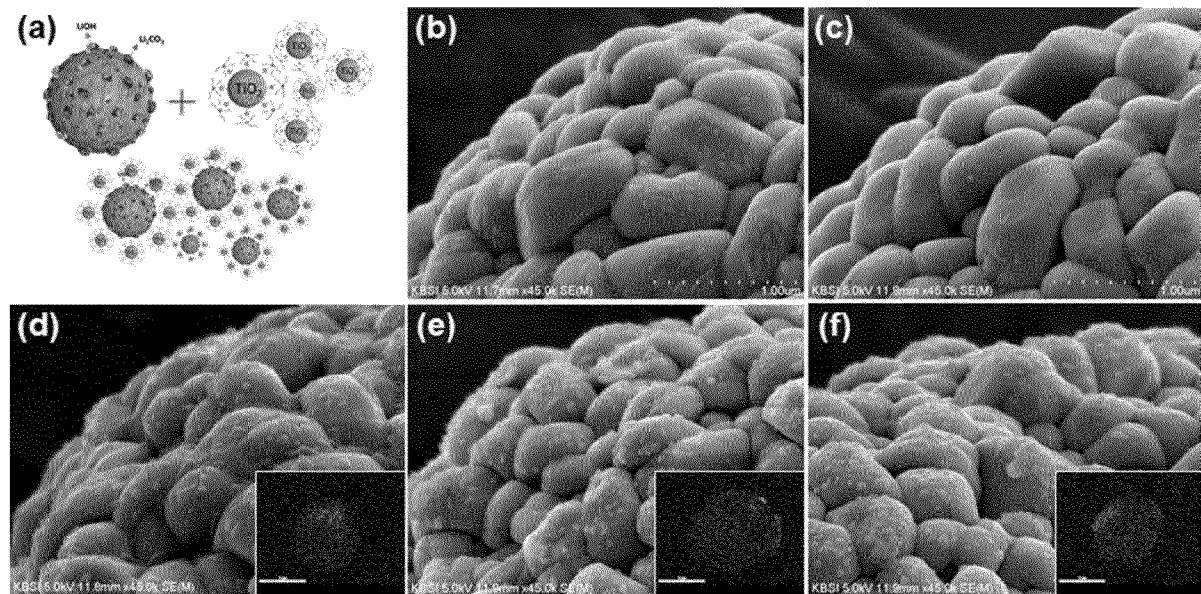
[도2]



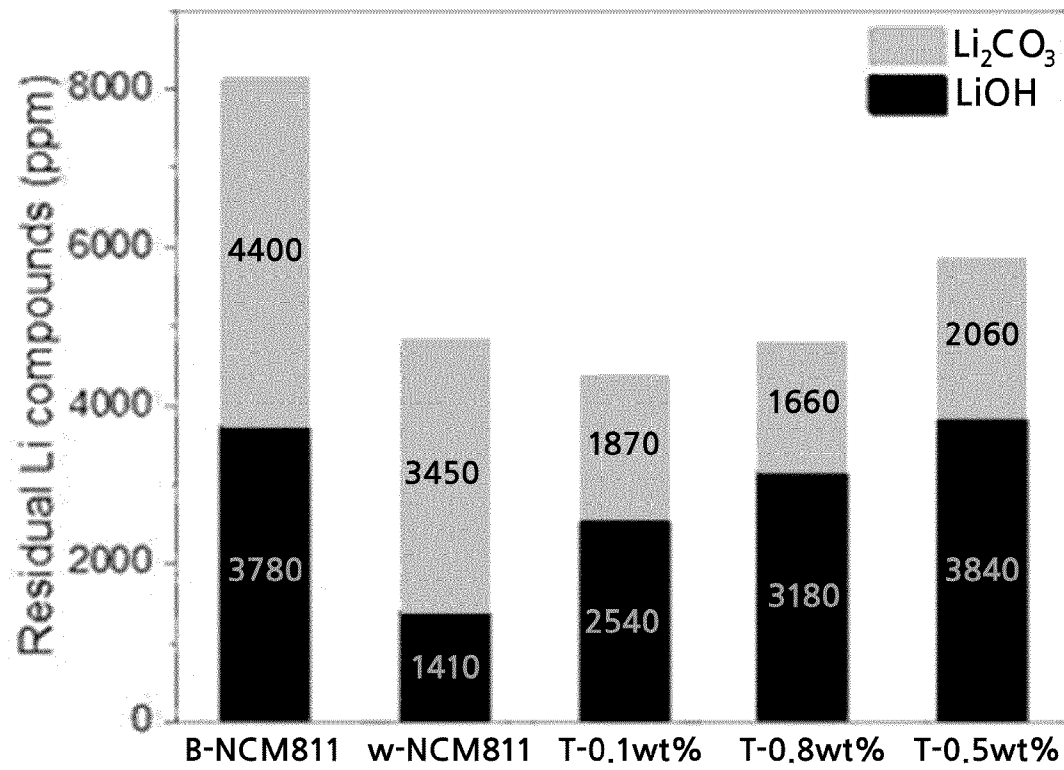
[도3]



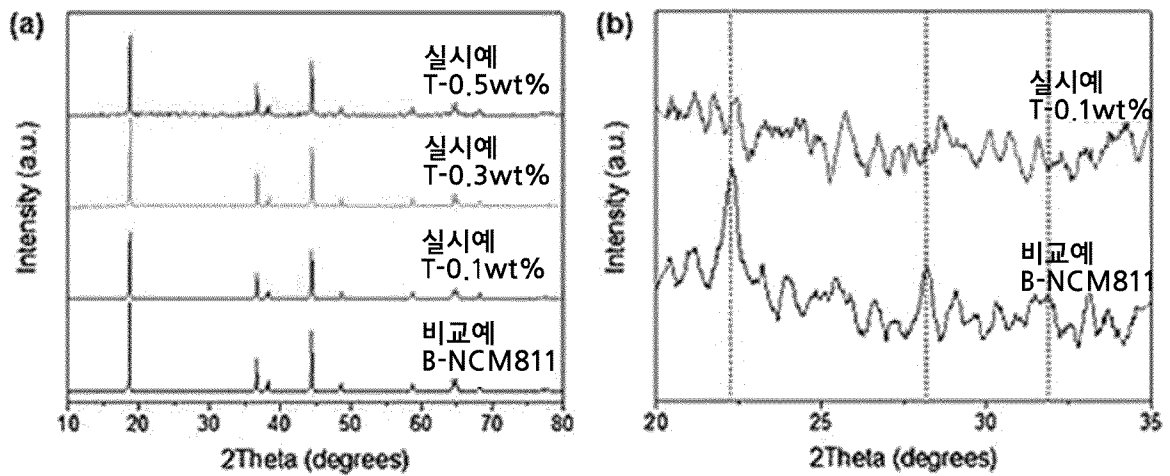
[도4]



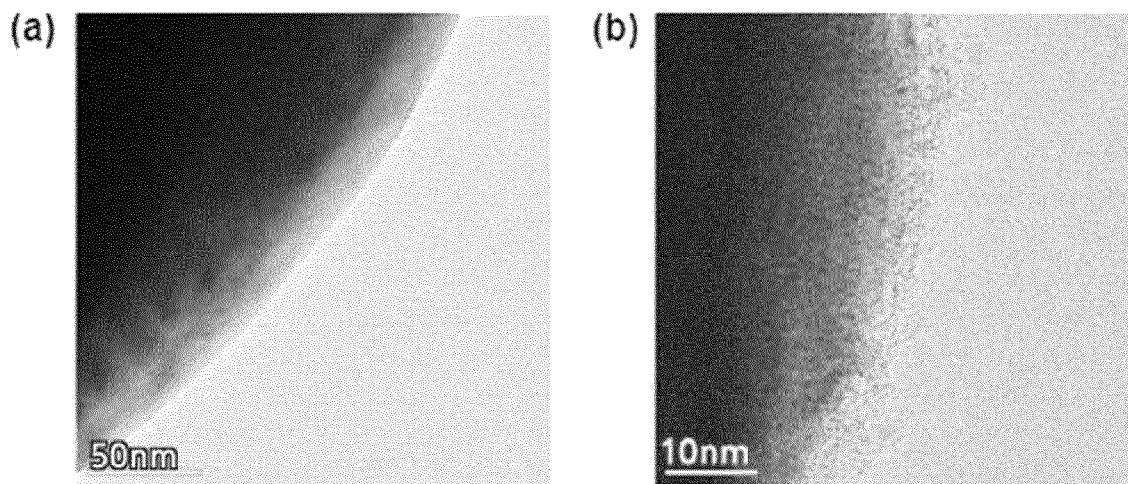
[도5]



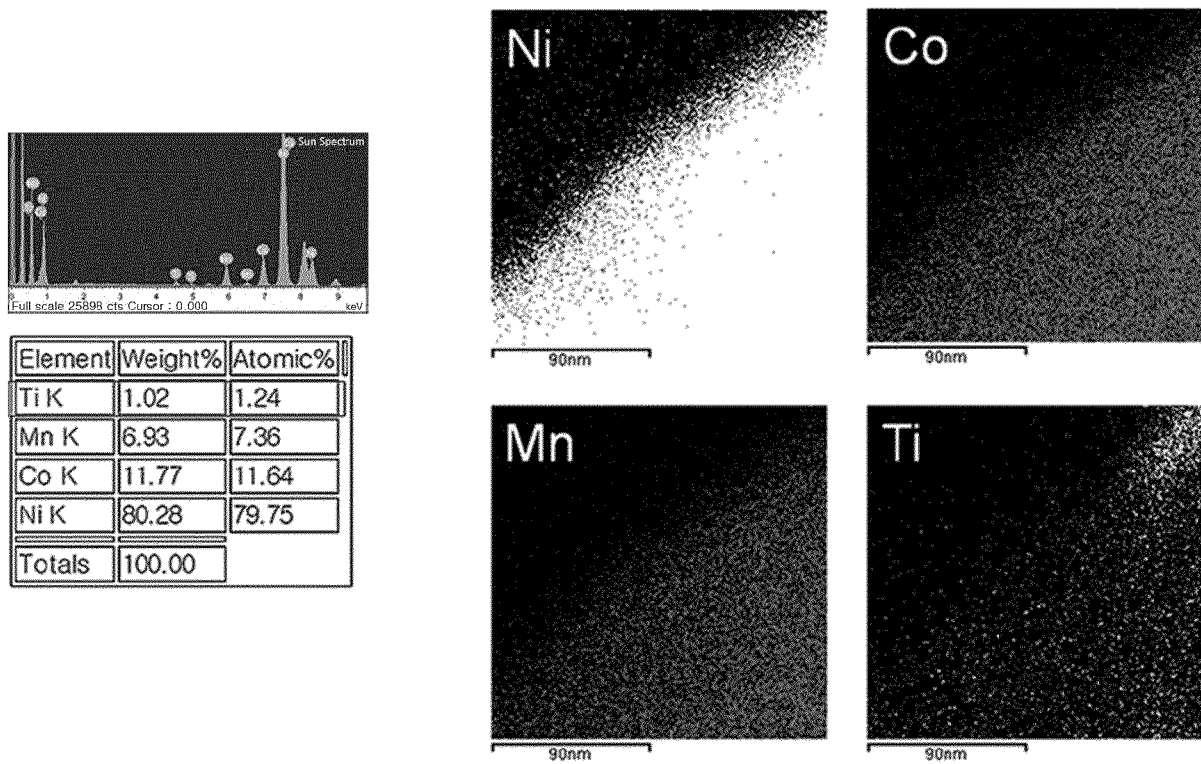
[도6]



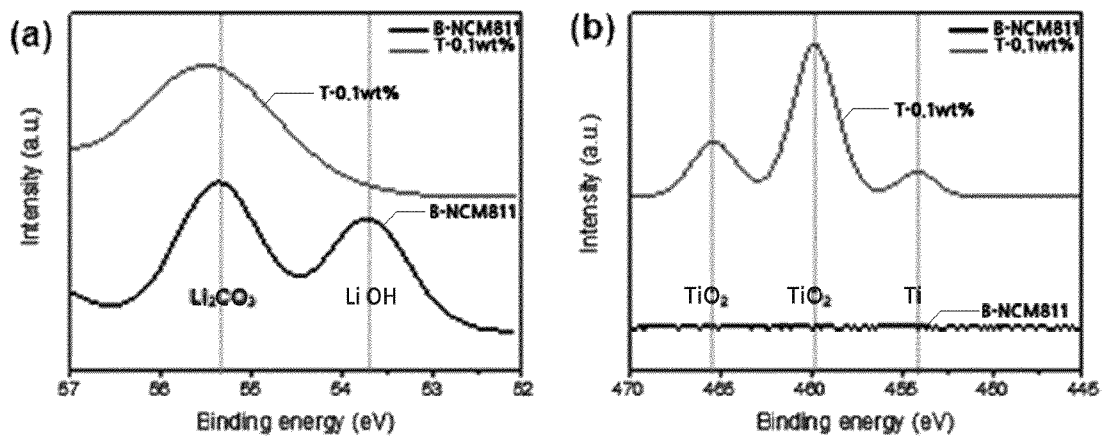
[도7]



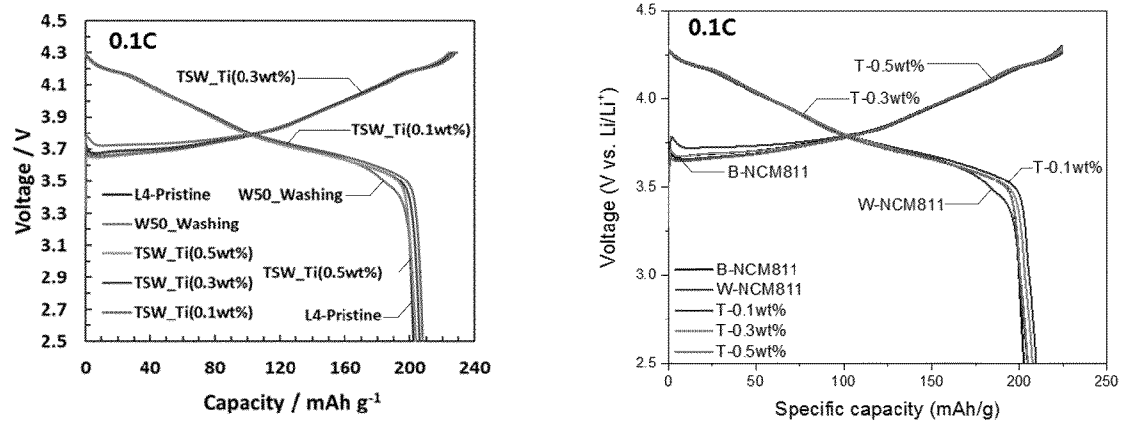
[도8]



[도9]

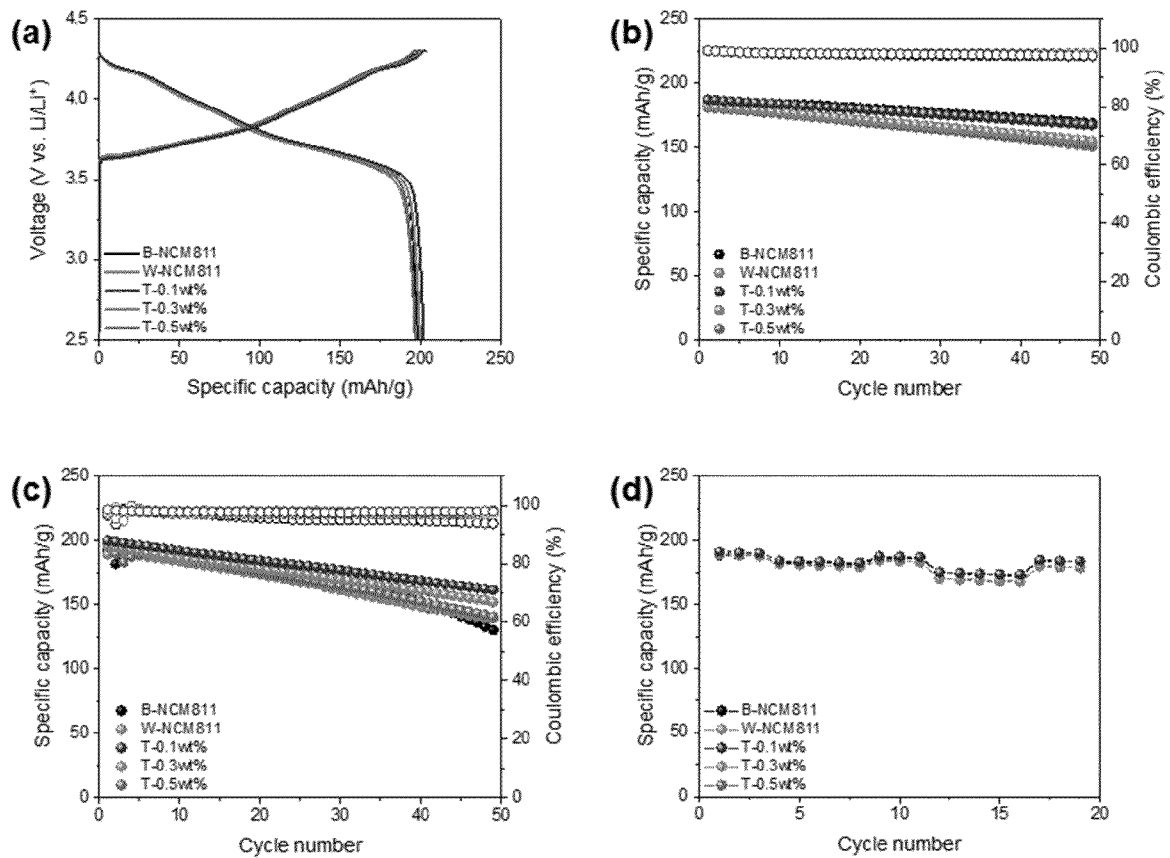


[도10]

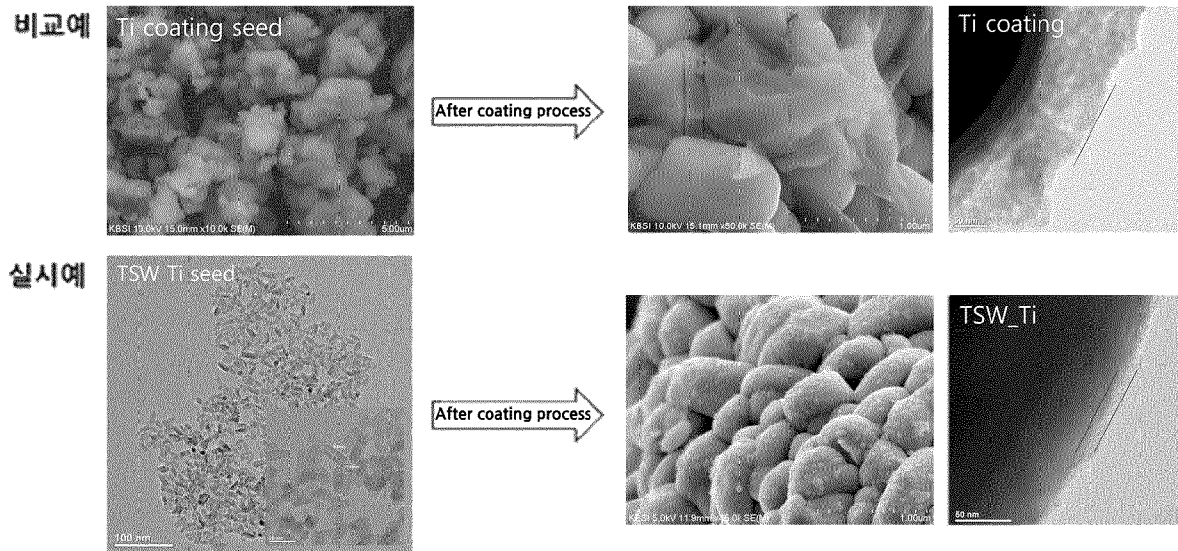


| 구분          |            | 비교예<br>B-NCM811 | 비교예<br>W-NCM811 | 실시예<br>T - 0.1wt% | 실시예<br>T - 0.3wt% | 실시예<br>T - 0.5wt% |
|-------------|------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0.1C<br>1st | Charge     | 224.6           | 228.5           | 229.3             | 226.4             | 224.6             |
|             | Discharge  | 202.3           | 203.8           | 207.9             | 206.0             | 203.3             |
|             | Efficiency | 90.1            | 89.2            | 90.7              | 91.0              | 90.5              |
| 0.2C<br>1st | Charge     | 204.4           | 205.2           | 208.8             | 207.2             | 203.9             |
|             | Discharge  | 197.9           | 197.0           | 202.1             | 200.1             | 196.9             |
|             | Efficiency | 96.8            | 96.0            | 96.8              | 96.6              | 96.5              |
| 0.2C<br>2nd | Charge     | 199.5           | 198.2           | 203.0             | 201.1             | 197.8             |
|             | Discharge  | 197.9           | 196.9           | 201.7             | 199.5             | 196.6             |
|             | Efficiency | 99.2            | 99.4            | 99.4              | 99.2              | 99.4              |

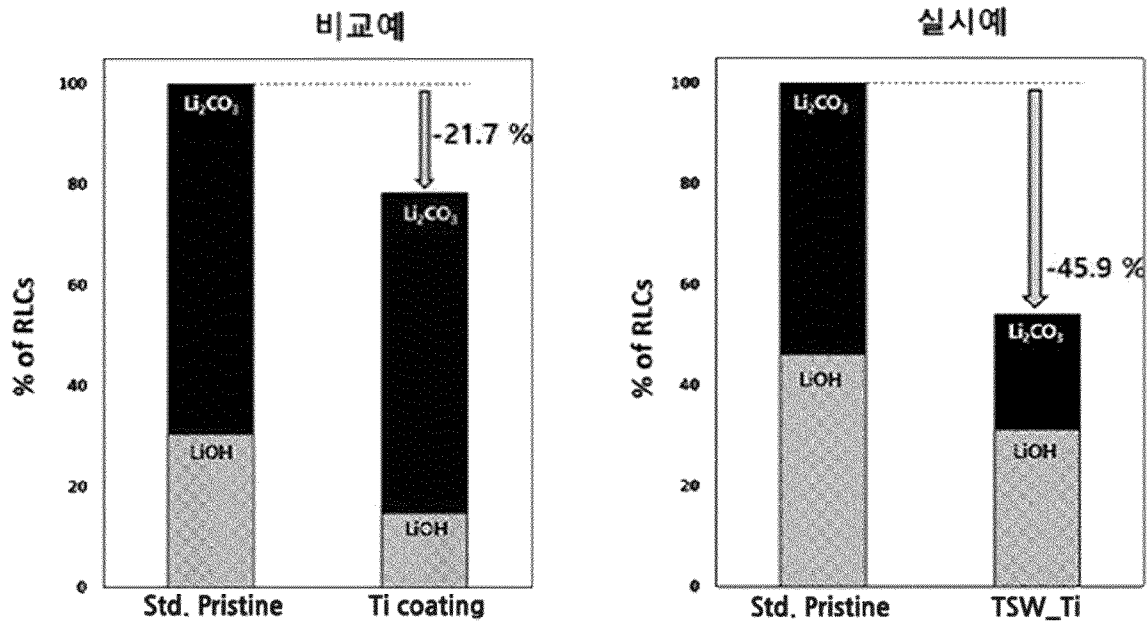
[도11]



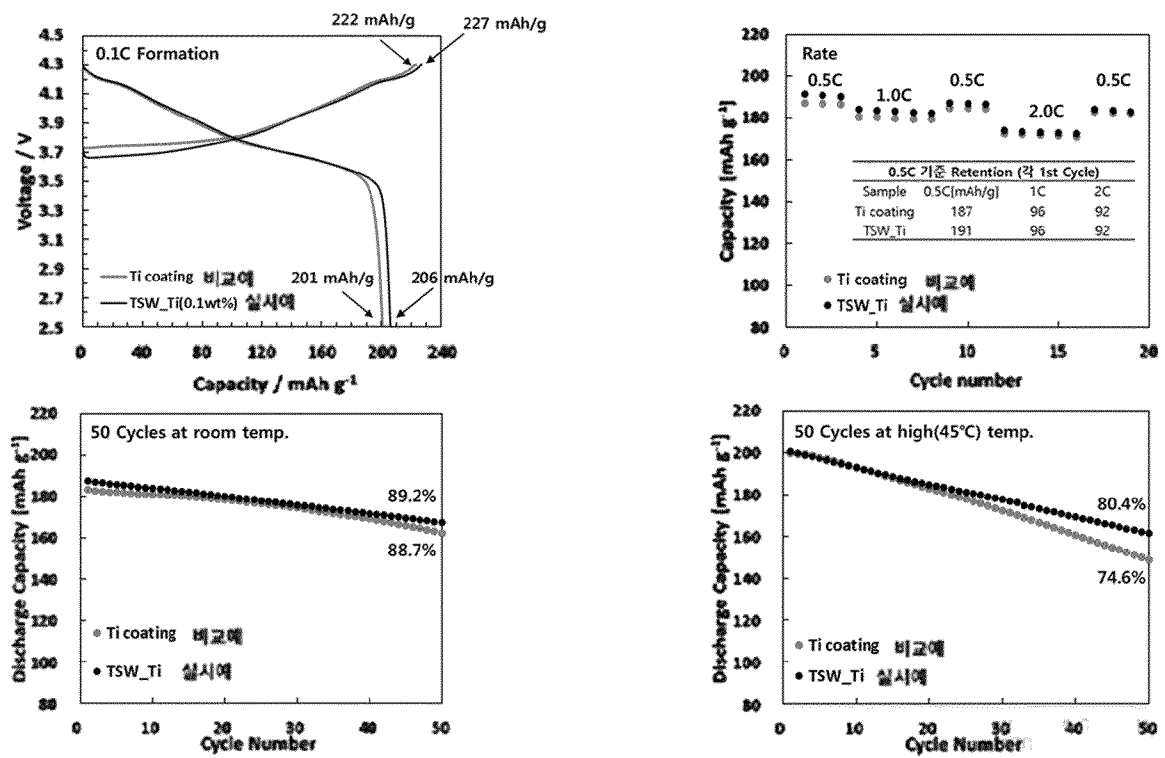
[도12]



[도13]



[도14]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/012382

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, C01G 23/047(2006.01)i, H01G 11/46(2013.01)i, H01G 11/50(2013.01)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; B01J 19/12; C01G 23/053; H01L 31/04; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 10/054; C01G 23/047; H01G 11/46; H01G 11/50

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: anode active material, surface treatment, titanium dioxide, amphipathic compound, amine, ammonium chloride, heat treatment

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2017-0090196 A (LG CHEM, LTD.) 07 August 2017<br>See claims 1, 2, 6-8; and paragraphs [0017], [0051].                                                | 1-15                  |
| Y         | KR 10-2011-0092599 A (RESEARCH COOPERATION FOUNDATION OF YEUNGNAM UNIVERSITY) 18 August 2011<br>See claims 1-5; paragraph [0023]; and example 1.           | 1-15                  |
| Y         | KR 10-1893959 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 September 2018<br>See claims 1-3, 7, 8, 10, 11; paragraphs [0025], [0038], [0040]; the examples; and figure 2. | 1-5, 10-15            |
| A         | KR 10-2013-0044967 A (PHOTONWATT CO., LTD.) 03 May 2013<br>See claims 1-3, 7, 8; and paragraphs [0015], [0016].                                            | 1-15                  |
| A         | KR 10-2015-0144613 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 28 December 2015<br>See claims 1, 7, 8, 10-13; paragraphs [0060], [0065], [0066]; and example 1.              | 1-15                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 JUNE 2019 (17.06.2019)

Date of mailing of the international search report

17 JUNE 2019 (17.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, 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/KR2018/012382**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                                                                                                                     | Publication<br>date                                                                                                                      |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2017-0090196 A                      | 07/08/2017          | CN 107017385 A<br>US 10230106 B2<br>US 2017-0222223 A1                                                                                                                                      | 04/08/2017<br>12/03/2019<br>03/08/2017                                                                                                   |
| KR 10-2011-0092599 A                      | 18/08/2011          | KR 10-1114708 B1                                                                                                                                                                            | 29/02/2012                                                                                                                               |
| KR 10-1893959 B1                          | 03/09/2018          | CN 104025341 A<br>CN 104025341 B<br>EP 2800171 A1<br>EP 2800171 B1<br>JP 2015-509265 A<br>JP 6128695 B2<br>KR 10-2013-0078413 A<br>US 2014-0057181 A1<br>US 9231273 B2<br>WO 2013-100651 A1 | 03/09/2014<br>10/05/2017<br>05/11/2014<br>07/03/2018<br>26/03/2015<br>17/05/2017<br>10/07/2013<br>27/02/2014<br>05/01/2016<br>04/07/2013 |
| KR 10-2013-0044967 A                      | 03/05/2013          | KR 10-1326659 B1                                                                                                                                                                            | 07/11/2013                                                                                                                               |
| KR 10-2015-0144613 A                      | 28/12/2015          | US 2015-0364756 A1<br>US 9722241 B2                                                                                                                                                         | 17/12/2015<br>01/08/2017                                                                                                                 |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, C01G 23/047(2006.01)i, H01G 11/46(2013.01)i, H01G 11/50(2013.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; B01J 19/12; C01G 23/053; H01L 31/04; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 10/054; C01G 23/047; H01G 11/46; H01G 11/50

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: 양극활물질, 표면처리, 이산화티탄, 양친매성 화합물, 아민, 암모늄염, 열처리

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                      | 관련 청구항     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Y     | KR 10-2017-0090196 A (주식회사 엘지화학) 2017.08.07<br>청구항 1, 2, 6-8; 및 단락 [0017], [0051] 참조.                           | 1-15       |
| Y     | KR 10-2011-0092599 A (영남대학교 산학협력단) 2011.08.18<br>청구항 1-5; 단락 [0023]; 및 실시예 1 참조.                                | 1-15       |
| Y     | KR 10-1893959 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2018.09.03<br>청구항 1-3, 7, 8, 10, 11; 단락 [0025], [0038], [0040]; 실시예; 및 도면 2 참조. | 1-5, 10-15 |
| A     | KR 10-2013-0044967 A (주식회사 포톤와트) 2013.05.03<br>청구항 1-3, 7, 8; 및 단락 [0015], [0016] 참조.                           | 1-15       |
| A     | KR 10-2015-0144613 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.12.28<br>청구항 1, 7, 8, 10-13; 단락 [0060], [0065], [0066]; 및 실시예 1 참조.    | 1-15       |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

“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

2019년 06월 17일 (17.06.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 06월 17일 (17.06.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



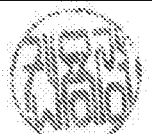
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                      | 공개일                                                                                                                                      |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2017-0090196 A  | 2017/08/07 | CN 107017385 A<br>US 10230106 B2<br>US 2017-0222223 A1                                                                                                                                      | 2017/08/04<br>2019/03/12<br>2017/08/03                                                                                                   |
| KR 10-2011-0092599 A  | 2011/08/18 | KR 10-1114708 B1                                                                                                                                                                            | 2012/02/29                                                                                                                               |
| KR 10-1893959 B1      | 2018/09/03 | CN 104025341 A<br>CN 104025341 B<br>EP 2800171 A1<br>EP 2800171 B1<br>JP 2015-509265 A<br>JP 6128695 B2<br>KR 10-2013-0078413 A<br>US 2014-0057181 A1<br>US 9231273 B2<br>WO 2013-100651 A1 | 2014/09/03<br>2017/05/10<br>2014/11/05<br>2018/03/07<br>2015/03/26<br>2017/05/17<br>2013/07/10<br>2014/02/27<br>2016/01/05<br>2013/07/04 |
| KR 10-2013-0044967 A  | 2013/05/03 | KR 10-1326659 B1                                                                                                                                                                            | 2013/11/07                                                                                                                               |
| KR 10-2015-0144613 A  | 2015/12/28 | US 2015-0364756 A1<br>US 9722241 B2                                                                                                                                                         | 2015/12/17<br>2017/08/01                                                                                                                 |