

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-509331

(P2016-509331A)

(43) 公表日 平成28年3月24日 (2016.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/0562 (2010.01)	H01M 10/0562	4G047
H01B 13/00 (2006.01)	H01B 13/00 501Z	5E078
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	5G301
H01M 10/058 (2010.01)	H01M 10/058	5H024
H01M 6/18 (2006.01)	H01M 6/18 A	5H029
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-546409 (P2015-546409)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月24日 (2014.10.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年6月5日 (2015.6.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/010069
 (87) 国際公開番号 W02015/060686
 (87) 国際公開日 平成27年4月30日 (2015.4.30)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0127388
 (32) 優先日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

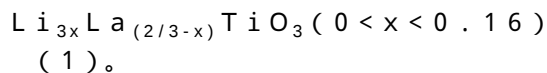
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
 イーデロ・128
 (71) 出願人 515154621
 ユニバーシティ・インダストリー コーポ
 レーション グループ オブ キュン ヘ
 ユニバーシティ
 大韓民国 446-701 ギエオンジ
 ード, ヨンジン-シ, ジヘウン-グ, デオ
 ギエオン-ダエロ, 1732, グローバ
 ル キャンパス
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二

最終頁に続く

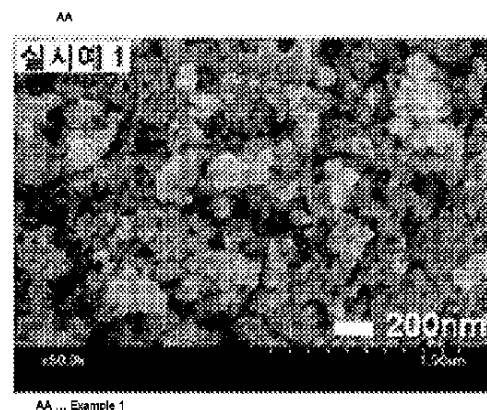
(54) 【発明の名称】 固体電解質粒子、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

水系または有機溶媒下でチタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合して前駆体溶液を製造する段階；及び前記前駆体溶液を熱処理する段階を含む下記化学式(1)の固体電解質粒子の製造方法、これにより製造された固体電解質、及びこれを含むリチウム二次電池を提供する。



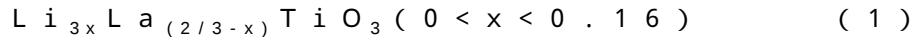
本発明の一実施形態による固体電解質の製造方法によれば、低温で短時間の間熱処理して容易に製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式(1)で表される固体電解質粒子を製造する方法であって、



水系溶媒又は有機溶媒の下、チタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合し、前駆体溶液を製造する段階と、及び

前記前駆体溶液を熱処理する段階とを含んでなる、固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記チタン前駆体が、平均粒径が 0.5 nm から 10 nm であるチタン酸化物粒子を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記チタン酸化物粒子の平均粒径が、0.5 nm から 5 nm であることを特徴とする、請求項 2 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記チタン前駆体が、チタン酸化物粉末 (powder) またはチタン酸化物コロイド溶液であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記熱処理が、700 から 1000 の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記熱処理は、1 分から 60 分間行われることを特徴とする請求項 5 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

20

【請求項 7】

前記熱処理が、1 分から 10 分間行われることを特徴とする、請求項 5 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記混合が、ロールミル (roll-mill)、ボールミル (ball-mill) またはジェットミル (jet-mill) を利用して行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記混合が、1 時間から 8 時間の間行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

30

【請求項 10】

前記ランタン前駆体が、ランタンを含むアルコキシド、塩化物、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及びシュウ酸塩からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 11】

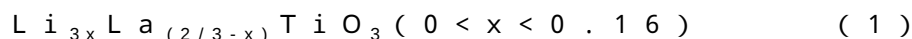
前記リチウム前駆体が、塩化リチウム (LiCl)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、水酸化リチウム (LiOH)、リン酸リチウム (Li_3PO_4) 及び硝酸リチウム (LiNO_3) からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

40

【請求項 12】

固体電解質粒子であって、

前記固体電解質粒子が、下記化学式(1)で表されるものであり、



前記固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) が 20 nm から 100 nm であることを特徴とする、固体電解質粒子。

【請求項 13】

前記固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、20 nm から 50 nm であることを特徴と

50

する、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 14】

平均粒径が $20\text{ nm} < D_{50} < 40\text{ nm}$ の範囲である固体電解質粒子の重量比が、前記固体電解質粒子の総重量に対して、 $40\text{ 重量}\%$ から $80\text{ 重量}\%$ であることを特徴とする、請求項 13 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 15】

前記化学式 (1) で表される固体電解質粒子が、X 線回折分析 (XRD) により取得されたデータグラフで単一相を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 16】

前記固体電解質粒子が、前記固体電解質粒子の総重量に対して、 $2\text{ 重量}\%$ 以下の不純物を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 17】

前記不純物が、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ または Li_2TiO_3 であり、
 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及び Li_2TiO_3 の含有量がそれぞれ、前記固体電解質粒子の総重量に対して、 $1\text{ 重量}\%$ 以下であることを特徴とする、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 18】

前記固体電解質粒子のイオン伝導度が、室温で $9.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm} \sim 4.0 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であることを特徴とする、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 19】

リチウム二次電池であって、
 正極活物質層を含有する正極と、負極活物質層を含有する負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在された固体電解質層とを備えてなり、
 前記固体電解質層が、請求項 12 に記載の固体電解質粒子を含んでなることを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 20】

前記固体電解質層の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 19 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】

前記固体電解質層に含有される固体電解質粒子の比表面積が、 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項 19 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質粒子、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池に関し、さらに具体的には、平均粒径が小さく均一な $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$) の化学式を有する固体電解質粒子及びこの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートパソコン、カムコーダなどの携帯用機器だけでなく、電気自動車に至るまで充放電が可能な二次電池の適用分野が日々に広がっており、これに伴い二次電池の開発が活発に行われている。また、二次電池の開発時に、容量密度及び非エネルギーを向上させるための電池の設計に対する研究開発も進められている。

一般に、電池の安全性は、液体電解質 < ゲルポリマー電解質 < 固体電解質の順に向上されるが、これに反して電池の性能は減少するものと知られている。

【0003】

従来、電気化学反応を利用した電池、電気二重層キャパシタなどの電気化学素子用電解質としては、液体状態の電解質、特に非水系有機溶媒に塩を溶解したイオン伝導性有機液体電解質が主に用いられてきた。しかし、このように液体状態の電解質を用いると、電極

10

20

30

40

50

物質が劣化され、有機溶媒が揮発される可能性が大きいだけでなく、周りの温度及び電池自体の温度の上昇による燃焼などのような安全性に問題がある。

【 0 0 0 4 】

特に、リチウム二次電池に用いられる電解質は液体状態であって、高温環境で可燃性の危険があるので、電気自動車への適用に少なくない負担の要因となり得る。液体状態のリチウム電解質を固体状態の電解質で代替する場合、このような問題を解決することができるので、従来に多様な固体電解質が研究開発されてきた。

【 0 0 0 5 】

そのうち、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$ (LLTO) の化学式を有するペロブスカイト(perovskite)結晶構造の酸化物は、優れたリチウムイオン伝導度だけでなく、高い化学的安定性と耐久性を有している物質である。

10

【 0 0 0 6 】

従来には、LLTOを合成するためにリチウム前駆体、ランタン前駆体及びチタン前駆体の粉末を混ぜて1200 以上の高温で長時間の間熱処理した後、粉碎工程を介してLLTO固体電解質を製造した。しかし、この場合、高温及び長時間の熱処理工程により、費用の面で経済的でないだけでなく、数百nmから数μmの粒径を有するLLTO固体電解質が製造されるため、電解質粒子と電極粒子の接触面積が制限的であるだけでなく、電解質層の厚さを低減させるのに限界を有する問題がある。

【 0 0 0 7 】

また、数μmの粒径を有するLLTO固体電解質の粒径を小さくするため粉碎して用いる方法が進められていたが、この場合、粉碎により粒径を小さくすることはできるものの、均一な粒径分布の具現には限界がある。

20

【 発 明 の 概 要 】

【 0 0 0 8 】

本発明の解決しようとする第1技術的課題は、100nm以下の平均粒径(D_{50})を有する固体電解質粒子を、低温で短時間の間、容易に製造することができる固体電解質粒子の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

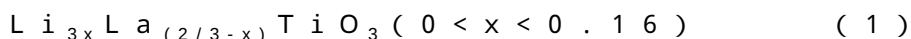
本発明の解決しようとする第2技術的課題は、小さい平均粒径及び均一な粒径分布を有することにより、リチウム二次電池への適用時、比表面積の増加で活物質との接触面積を広げることができるので、電極電解質の界面でリチウムイオンの移動を円滑にすることができる固体電解質粒子を提供することにある。

30

本発明の解決しようとする第3技術的課題は、前記固体電解質粒子を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

前記のような目的を達成するため、本発明は、水系または有機溶媒下でチタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合して前駆体溶液を製造する段階；及び前記前駆体溶液を熱処理する段階を含む下記化学式(1)の固体電解質粒子の製造方法を提供する。



また、本発明は、平均粒径(D_{50})が20nmから100nmであることを特徴とする前記化学式(1)の固体電解質粒子を提供する。

40

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明は、正極活物質層を含有する正極、負極活物質層を含有する負極、及び前記正極と負極との間に介在された固体電解質層を含むリチウム二次電池であって、前記固体電解質層は、前記化学式(1)の固体電解質粒子を含むことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 1 2 】

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の一実施形態による製造方法によれば、10nm以下のチタン酸化物粒子を含むチタン前駆体を用いることにより、低温で短時間の間、固体電解質粒子を容易に製造する

50

ことができる。

【0013】

また、本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子は、100nm以下の平均粒径及び均一な粒径分布を有することにより、リチウム二次電池への適用時、工程上、活物質との接触面積を広げることが容易であり、これはリチウムイオンの伝達経路を拡大して充放電に有利な条件となり得るので、リチウム二次電池の性能特性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

本明細書の次の図等は、本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述の発明の内容と共に本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明はそのような図に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図1】実施例1で製造された固体電解質粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図2】比較例1で製造された固体電解質粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図3】実施例1及び比較例1で製造された固体電解質粒子のX線回折分析(XRD)の結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

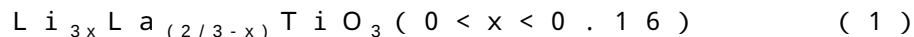
以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

【0016】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的や辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するため、用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即し、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0017】

本発明の一実施形態による下記化学式(1)(LLTO)の固体電解質粒子の製造方法は、水系または有機溶媒下でチタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合して前駆体溶液を製造する段階；及び前記前駆体溶液を熱処理する段階を含むことができる。



【0018】

前記チタン前駆体は、平均粒径(D_{50})が0.5nmから10nm、好ましくは0.5nmから5nm、さらに好ましくは0.5nmから3nmであるチタン酸化物粒子を含むことができる。

【0019】

本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子の製造方法によれば、前記平均粒径を有するチタン酸化物粒子を含むチタン前駆体を用いることにより、低温で短時間の間、固体電解質粒子を容易に製造することができる。それだけでなく、前記平均粒径を有するチタン酸化物粒子を含むチタン前駆体を用いることにより、平均粒径が100nm以下で、均一な粒径分布を有する前記化学式(1)の固体電解質粒子を得ることができる。

【0020】

具体的に検討してみれば、本発明の一実施形態による前記化学式(1)の固体電解質粒子の製造方法は、水系または有機溶媒下でチタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合して前駆体溶液を製造する段階を含むことができる(段階(i))。

【0021】

本発明の一実施形態により使用可能な前記チタン前駆体は、平均粒径(D_{50})が0.5nmから10nmを有するチタン酸化物粒子を含むチタン酸化物粉末(powder)を用いるか、またはチタン酸化物コロイド溶液の形態で用いることができる。

【0022】

前記チタン酸化物コロイド溶液の製造は、当分野に通常用いられる方法により製造されるか市販されているものを利用することができ、本発明がこれに限られるものではない。

10

20

30

40

50

【0023】

前記チタン酸化物コロイド溶液を用いる場合、例えば、アルコールにチタンアルコキシドと安定化剤を順に添加して溶かして反応させた後、蒸留水及び塩基性溶液を添加し、この混合溶液を中和反応させることで得ることができる。

本発明の一実施形態によれば、前記チタン前駆体は、前駆体溶液の総重量を基準に30重量%から50重量%の量で用いることができる。

【0024】

また、本発明の一実施形態により使用可能な前記ランタン前駆体は、ランタンを含むアルコキシド、塩化物、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及びシュウ酸塩からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。さらに具体的には、ランタンナイトレートヘキサハイドレート($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ランタンカーボネート($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)及び酸化ランタン(La_2O_3)からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

10

前記ランタン前駆体は、前駆体混合物の総重量を基準に40重量%から80重量%の量で用いることができる。

【0025】

また、本発明の一実施形態によって使用可能な前記リチウム前駆体は、塩化リチウム(LiCl)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、水酸化リチウム(LiOH)、リン酸リチウム(Li_3PO_4)及び硝酸リチウム(LiNO_3)からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

20

前記リチウム前駆体は、前駆体混合物の総重量を基準に5重量%から10重量%を用いることができる。

【0026】

一方、前記有機溶媒は、アセトンまたはメチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールまたはブタノールなどのアルコール類；酢酸エチルなどのエステル類；またはジクロロメタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

【0027】

前記水系または有機溶媒下で、チタン前駆体、ランタン前駆体及びリチウム前駆体の混合は、均一な混合及び均一な粒径分布を有する固体電解質粒子を製造するため、機械的ミールングを利用することができる。前記機械的ミールングは、例えば、ロールミル(roll-mill)、ボールミル(ball-mill)またはジェットミル(jet-mill)などを利用することができる。前記混合は、1時間から8時間の間、好ましくは1時間から6時間の間行うことができる。

30

また、本発明の一実施形態による前記化学式(1)の固体電解質粒子の製造方法は、前記前駆体溶液を熱処理する段階を含むことができる(段階(ii))。

【0028】

前記熱処理は、例えば、電気炉を利用して700 から1000 の温度範囲で、約1分から60分間、具体的には1分から30分、さらに具体的には1分から10分間維持した方がよい。

40

前記熱処理温度及び維持時間に従い、本発明の固体電解質粒子の平均粒径が制御され得る。

【0029】

前記熱処理温度が700 未満の場合、前記化学式(1)の固体電解質粒子の製造自体が難しくなることがあり、1000 を超過する場合、固体電解質粒子の粒径が大きくなることがあり、これによりイオン伝導度及び二次電池の性能特性が低下され得る。

【0030】

また、本発明の一実施形態によれば、前記電気炉で前記温度範囲までの昇温速度は、例えば、30 から100 /minであってよく、700 から1000 で約1分から

50

30分間維持した後、速やかな速度で冷却（quenching）させることが好ましい。

【0031】

従来は、前記化学式（1）の固体電解質粒子を製造するため、1200以上の高温で長時間の間熱処理を行い、数百nmから数十μmの平均粒径を有する固体電解質粒子を得ていた。このような大きい平均粒径を有する固体電解質粒子が数十nmの平均粒径を有するようにするため、固体電解質粒子を粉砕して用いていた。しかし、前記粉砕工程により平均粒径は減少することができるものの、平均粒径100nm未満の均一な粒径分布を具現するには限界がある。

【0032】

しかし、本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子の製造方法によれば、10nm以下の平均粒径を有するチタン酸化物粒子を含むチタン前駆体を用い、低温熱処理を行うことにより、平均粒径（ D_{50} ）が20nmから100nmで、均一な粒径分布を有する固体電解質粒子を得ることができる。

10

【0033】

つまり、本発明の一実施形態による固体電解質粒子は、平均粒径（ D_{50} ）が20nmから100nm、好ましくは20nmから50nmであるペロブスカイト(perovskite)結晶構造を有する前記化学式(1)を有することができる。

【0034】

前記平均粒径が20nm未満の場合、前記平均粒径未満の固体電解質粒子を製造する工程自体に困難さがあり得、100nmを超過する場合、比表面積の増加による電極 - 電解質の接触面積の増加が不十分なので、界面でリチウムイオン等の移動が容易でないことがあり得る。

20

【0035】

本発明において、平均粒径（ D_{50} ）は、例えば、レーザ回折法(laser diffraction method)または走査電子顕微鏡（SEM）写真を利用して測定することができる。前記レーザ回折法は、一般に、サブミクロン(submicron)領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性及び高分解性の結果を得ることができる。固体電解質粒子の平均粒径（ D_{50} ）は、粒径分布の50%基準での粒径で定義することができる。

【0036】

本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子は、粒径分布が非常に均一であり、例えば、前記20nm D_{50} 40nmである固体電解質粒子の固体電解質粒子の総重量に対する割合は40から60重量%であり得る。

30

【0037】

本発明の一実施形態による前記化学式（1）の固体電解質粒子は、用いられる前駆体の種類と大きさ、及び反応時間と温度により平均粒径を制御することができる。

【0038】

本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子は、単一相を有することができる。つまり、本発明の一実施形態による固体電解質粒子は、X線回折分析（XRD）により取得されたデータグラフで、例えば、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ または Li_2TiO_3 の二次相(second phase)が殆ど存在せず、LLTOの単一相を得ることができる。

40

【0039】

具体的に、本発明の一実施形態による固体電解質粒子は、XRDにより取得されたデータグラフで、図3に示す通り、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ または Li_2TiO_3 の主要ピークがXRD上で殆ど観測されないことがあり得る。

本発明の一実施形態による固体電解質粒子は、固体電解質粒子の総重量に対し2重量%以下の不純物（二次相）を含むことができる。

【0040】

前記 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と Li_2TiO_3 の不純物混合の含有量は、固体電解質粒子の全体重量%に対し約2重量%以下であってよく、具体的に $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と Li_2TiO_3 の含量はそれぞれ約1重量%以下、さらに具体的には $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は1重量%以下であり、L

50

Li_2TiO_3 は約1重量%以下、約0.5重量%以下または約0重量%であってよい。

【0041】

本発明の一実施形態による固体電解質粒子は、二次相である $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と Li_2TiO_3 がそれぞれ1重量%以下で存在するため、LLTOの純度が非常に高く、イオン伝導度が著しく向上され得る。

【0042】

本発明の一実施形態による前記固体電解質粒子は、イオン伝導度(ionic conductivity)(S/cm)が、室温で測定したとき、 $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ から $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、具体的には $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ から $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、さらに具体的には $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ から $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であってよい。

10

【0043】

また、本発明は、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極、及び前記正極と負極との間に介在された固体電解質層を含むリチウム二次電池であって、前記固体電解質層は、前記化学式(1)の固体電解質粒子を含むリチウム二次電池を提供することができる。

本発明の一実施形態によれば、前記固体電解質層をなす固体電解質粒子の比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ から $400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0044】

本発明の一実施形態によれば、前記固体電解質粒子の比表面積はBET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc、Belsorp-II mini)を用いて窒素ガス吸着流通法によりBET6点法で測定することができる。

20

【0045】

前記リチウム二次電池は、イオン伝導度が向上した固体電解質粒子を用いるので、二次電池に固体電解質として適用する場合、容量の増加及び寿命特性の向上などの優れた充放電特性を有することができる。特に、平均粒径が小さく粒径分布が均一なので、リチウム二次電池の工程上、活物質との接触面積を広げるに容易であり、これはイオンの伝達経路を拡大して充放電に有利な条件となり得る。

30

【0046】

前記固体電解質層の形成は、当分野に通常用いられる方法で形成され得る。例えば、前記固体電解質粒子をバインダー及び有機溶媒と混合した後、例えば、基板上にコーティングまたはスクリーン印刷などを利用して厚膜形態に製造した後、基板を除去して固体電解質層を製造することができる。

前記固体電解質層の厚さは $10 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ であってよい。

【0047】

本発明の一実施形態によれば、前記固体電解質層は平均粒径が小さい固体電解質粒子を含むため、既存の固体電解質層に比べて厚さが30%から50%減少した固体電解質層を具現することができる。

40

【0048】

本発明のリチウム二次電池の電極は、当分野に公知の通常の方法で製造することができる。例えば、電極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電剤、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布(コーティング)し圧縮してから、乾燥して電極を製造することができる。

電極活物質は、正極活物質または負極活物質を用いることができる。

【0049】

正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 Li

50

$\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 及び LiFePO_4 からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち 2 種以上の混合物を用いることができ、これらに限られるものではない。また、このような酸化物(oxide)以外に硫化物(sulfide)、セレン化物(selenide)及びハロゲン化物(halide)なども用いられ得る。

【0050】

負極活物質としては、通常、リチウムイオンが吸蔵及び放出可能な炭素材、リチウム金属、ケイ素または錫などを用いることができる。好ましくは炭素材を用いることができ、炭素材としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられ得る。低結晶性炭素としては軟化炭素(soft carbon)及び硬化炭素(hard carbon)が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛(Kish graphite)、熱分解炭素(pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維(mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体(meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ(Mesophase pitches)、及び石油と石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)などの高温焼成炭素が代表的である。

【0051】

前記正極及び/または負極は、バインダーと溶媒、必要に応じて通常用いられ得る導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布して圧縮し、負極を製造することができる。

本発明のリチウム二次電池の外形には特別な制限がないが、缶を用いた円筒状、角形またはパウチ(pouch)型またはコイン(coin)型などとなり得る。

【0052】

本発明による二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられ得るだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられ得る。前記中大型デバイスの好ましい例としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これらだけに限られるものではない。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は幾多の他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明するが、本発明がこれらの実施例及び実験例により制限されるものではない。

【0054】

< $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子の製造 >

実施例 1

エタノール 200 ml の中に平均粒径が約 3 nm である TiO_2 を固形分濃度 50 mg / ml 水準で含む TiO_2 水系コロイド溶液 87.14 ml、 La_2O_3 4.977 g 及び Li_2CO_3 0.665 g を添加した後、これを最大限よく混合するため、ボールミル(ball mill)を利用して 6 時間の間混合し、前駆体溶液を製造した。前記前駆体溶液を 100 °C で乾燥させて液体を全て除去した後、アルミナるつぽに盛ってこれを電気炉に入れ、昇温速度 50 °C / min で 850 °C まで昇温した後、850 °C に温度が維持された状態で 10 分間(反応時間)維持した。その後、50 °C / min で常温まで速やかに冷却させて $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を得た。

【0055】

実施例 2

実施例 1 で反応時間が 30 分であることを除いては、実施例 1 と同一の方法を行って $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を得た。

【0056】

10

20

30

40

50

実施例 3

実施例 1 で Li_2CO_3 の代わりに LiOH を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の方法を行って $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を得た。

【0057】

比較例 1

平均粒径が 15nm である TiO_2 を含む TiO_2 水系コロイド溶液を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の方法を行って $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を得た。

【0058】

比較例 2

平均粒径が 100nm である TiO_2 を含む TiO_2 水系コロイド溶液を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の方法を行って $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を得た。

10

【0059】

前記実施例 1、比較例 1 と 2 で製造された固体電解質粒子の平均粒径及び粒径分布は、下記表 1 の通りである。

【表 1】

	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 平均粒径 (D_{50})	$20\text{nm} \leq D_{50} \leq 40\text{nm}$ での含量 (重量%)
実施例1	30nm	60
比較例1	150nm	10
比較例2	$2\mu\text{m}$	3

20

【0060】

< 固体電解質層の製造 >

実施例 3

前記実施例 1 で得た $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子、エチルセルロースをブチルカルビトールに溶かしたバインダー溶液、テルピネオールと混合した後、これを ITO が蒸着されている硝子基板上にスクリーンプリンティングしてから、 220°C で十分乾燥した後、 450°C でバインダーを熱的除去して固体電解質層を得た。

30

【0061】

実施例 4 及び 5

前記実施例 2 と 3 から得た $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を用いたことを除いては、実施例 3 と同一の方法で固体電解質層を得た。

【0062】

比較例 3 及び 4

前記比較例 1 と 2 から得た $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子を用いたことを除いては、実施例 3 と同一の方法で固体電解質層を得た。

40

【0063】

実験例 1：電子顕微鏡 (SEM) 写真の測定

前記実施例 1、及び比較例 1 と 2 から得た $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子の電子顕微鏡 (SEM) 写真を測定し、測定の結果をそれぞれ図 1 から図 3 に示した。

【0064】

図 1 を検討してみれば、実施例 1 で製造された $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子の平均粒径は 100nm 以下であり、粒子の大きさが非常に均一であることを確認することができる。

【0065】

50

これに反し、図 2 を検討してみれば、比較例 1 で製造された $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子の平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ を超過し、各粒子間の平均粒径の偏差が実施例 1 に比べて大きいとこのことを肉眼で確認することができる。

【0066】

したがって、前記図 1 及び図 2 から分かるように、平均粒径 $3\ \text{nm}$ である TiO_2 粒子を含むチタン前駆体を用いることにより、 1000 以下の低温でも固体電解質粒子の合成が可能であり、前記方法によって得られた $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子もまた均一な平均粒径を有するので、均一な固体電解質層が具現できることを予測することができる。

【0067】

また、前記固体電解質粒子の反応条件に伴う平均粒径の変化を下記表 2 に示した。

【表 2】

例	前駆体	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応時間 (min)	平均粒径 (nm)
実施例1	3nm TiO_2 、 La_2O_3 、 Li_2CO_3	850	10	30
実施例2	3nm TiO_2 、 La_2O_3 、 Li_2CO_3	850	30	50
実施例3	3nm TiO_2 、 La_2O_3 、 LiOH	850	10	40
比較例1	15nm TiO_2 、 La_2O_3 、 Li_2CO_3	850	10	150
比較例2	100nm TiO_2 、 La_2O_3 、 Li_2CO_3	850	10	2000

【0068】

前記表 2 に示す通り、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 固体電解質粒子の平均粒径は、前駆体の種類及び反応時間に従い変わることが分かる。

具体的に、本発明の実施例 1 から 3 のように約 $3\ \text{nm}$ の TiO_2 を用いた固体電解質粒子の場合、平均粒径が $50\ \text{nm}$ 以下であった。

【0069】

これに反し、比較例 1 のように約 $15\ \text{nm}$ の TiO_2 を用いた固体電解質粒子の場合、平均粒径が $150\ \text{nm}$ であり、約 $100\ \text{nm}$ の TiO_2 を用いた比較例 2 の固体電解質粒子の場合、平均粒径が $2000\ \text{nm}$ であった。

【0070】

それだけでなく、実施例 1 と 3 を検討してみれば、同一の反応条件でリチウム前駆体の種類、すなわち、 Li_2CO_3 及び LiOH の使用に従い固体電解質粒子の平均粒径に差を見せた。つまり、リチウム前駆体として Li_2CO_3 を用いた実施例 1 の場合、 LiOH を用いた実施例 3 に比べて平均粒径が約 30% 程度の差を見せた。

【0071】

また、実施例 1 と 2 を検討してみれば、反応時間に従い固体電解質粒子の平均粒径に差を見せた。つまり、 850 で維持する反応時間を 10 分行った実施例 1 の場合、反応時間を 30 分行った実施例 2 に比べて平均粒径が約 60% 程度の差を見せた。

【0072】

したがって、本発明によれば、前記表 2 に示す通り、固体電解質粒子の平均粒径は、チタン前駆体の大きさ、リチウム前駆体の種類、反応時間などによって平均粒径の制御が可能であることが分かる。

【0073】

実験例 2 : XRD の測定

本発明により製造された実施例 1、及び比較例 1 で製造された固体電解質に対し、X 線回折分析 (XRD) を行って結晶性を確認した。その結果を図 3 に示した。

【0074】

- ターゲット : Cu ($\text{K}\alpha$ - 線) 黒鉛単色化装置
- スリット (slit) : 発散スリット = 0.5 度、受信スリット = $9.55\ \text{mm}$ 、散乱スリ

10

20

30

40

50

ット = 5 . 8 9 度

- 測定区域及びステップ角度 / 測定時間 :

- 10 . 0 度 < 2 θ < 90 度、0 . 5 秒、0 . 0 2 4 度、ここで 2 θ は回折角度を表す。

【0075】

図3に示した通り、実施例1の固体電解質粒子は $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の結晶相のみ表れる反面、比較例1の固体電解質粒子は、 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ だけでなく $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の二次相が共に存在することが分かる。つまり、平均粒径が約 2 nm から 3 nm である TiO_2 粒子からなる前駆体を用いることにより、1000 以下の低温で $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ の単一相を合成することができる。

10

【0076】

実験例3：二次相の割合及びイオン伝導度

本発明により製造された実施例1から3、及び比較例1と2の固体電解質粒子のXRD分析を通じた二次相の含量分析及びイオン伝導度の測定結果を下記表3に示した。

【0077】

本実験例3でのイオン伝導度の測定は、次のように測定した。

前記実施例1から3、及び比較例1と2の固体電解質粒子の粉末をステンレスモールドに入れて圧着し、ペレット (pellet) 形態に作った後、電気炉を利用して約 1250 で12時間の間熱処理し焼結体を製造した。製造された焼結体の直径は16mmであり、前記固体電解質の上部及び下部にハードマスクを用いて金 (Au) を100W、アルゴン (Ar) 雰囲気中で100nmの厚さに蒸着することによりセルを完成した。インピーダンス分析器 (Zahner、IM6) を利用し、二つの遮断電極を挟んで交流を加えて得られた応答から25でのイオン伝導度を測定した。

20

【0078】

【表3】

例	LLTO	不純物(二次相)		イオン伝導度 (S/cm)
		$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Li_2TiO_3	
実施例1	98.5重量%	1重量%	0.5重量%	3.2×10^{-3}
実施例2	99重量%	1重量%	0重量%	2.3×10^{-3}
実施例3	98重量%	1重量%	1重量%	2.9×10^{-3}
比較例1	87重量%	12重量%	1重量%	1.2×10^{-4}
比較例2	82重量%	17重量%	1重量%	4.3×10^{-4}

30

【0079】

前記表3で分かるところのように、本発明の実施例により平均粒径が10nm以下のチタン前駆体を用いて製造された実施例1から3で製造されたLLTOは、固体電解質粒子の総重量%に対して98重量%以上であり、不純物(二次相)である $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及び Li_2TiO_3 の含量は、それぞれ1重量%以下であることが分かる。

40

【0080】

これに反し、平均粒径が大きいチタン前駆体を用いて製造された比較例1と2の場合、不純物(二次相)である $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及び Li_2TiO_3 の含量が、実施例1から3に比べて10倍以上増加したことが分かる。また、比較例1と2のように不純物(二次相)が多く生成されてLLTOの純度が低くなる場合、固体電解質のイオン伝導度が減少することが分かる。

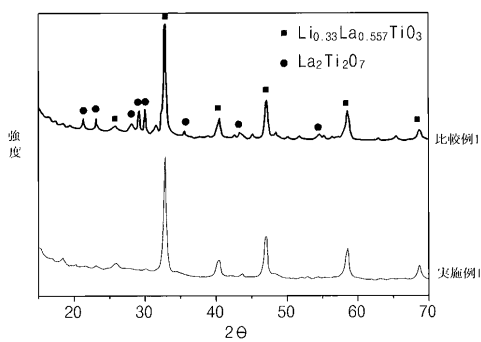
【0081】

具体的に、実施例1から3のように98重量%以上のLLTOを含む固体電解質粒子の

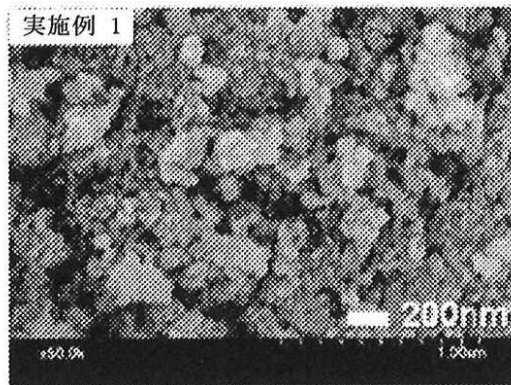
50

場合、イオン伝導度が 2.3×10^{-3} 以上である反面、比較例 1 と 2 のように不純物（二次相）が多く生成されて L L T O の純度が低い場合、イオン伝導度が 1.2×10^{-4} 以上であった。

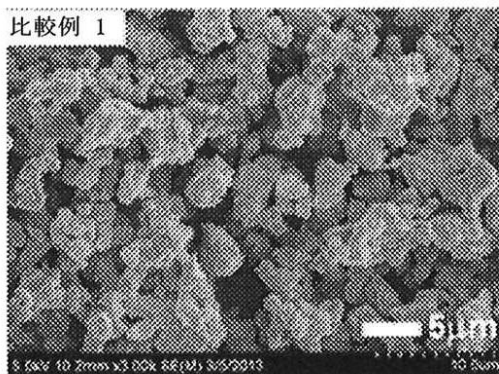
【 図 3 】



【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成27年6月5日(2015.6.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

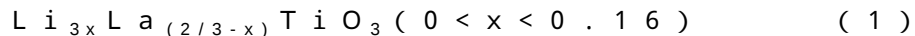
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式(1)で表される固体電解質粒子を製造する方法であって、



水系溶媒又は有機溶媒の下、チタン前駆体、ランタン前駆体、リチウム前駆体を混合し、前駆体溶液を製造する段階と、及び

前記前駆体溶液を熱処理する段階とを含んでなる、固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記チタン前駆体が、平均粒径が0.5nmから10nmであるチタン酸化物粒子を含むことを特徴とする、請求項1に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記チタン酸化物粒子の平均粒径が、0.5nmから5nmであることを特徴とする、請求項2に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記チタン前駆体が、チタン酸化物粉末(powder)またはチタン酸化物コロイド溶液であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記熱処理が、700 から 1000 の温度範囲で行われることを特徴とする、請求

項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記熱処理は、1 分から 60 分間行われることを特徴とする、請求項 5 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理が、1 分から 10 分間行われることを特徴とする、請求項 5 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記混合が、ロールミル (roll-mill)、ボールミル (ball-mill) またはジェットミル (jet-mill) を利用して行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記混合が、1 時間から 8 時間の間行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記ランタン前駆体が、ランタンを含むアルコキシド、塩化物、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及びシュウ酸塩からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の固体電解質粒子の製造方法。

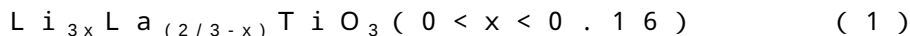
【請求項 11】

前記リチウム前駆体が、塩化リチウム (LiCl)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、水酸化リチウム (LiOH)、リン酸リチウム (Li_3PO_4) 及び硝酸リチウム (LiNO_3) からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の固体電解質粒子の製造方法。

【請求項 12】

固体電解質粒子であって、

前記固体電解質粒子が、下記化学式 (1) で表されるものであり、



前記固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) が 20 nm から 100 nm であることを特徴とする、固体電解質粒子。

【請求項 13】

前記固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) が 20 nm から 50 nm であることを特徴とする、請求項 12 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 14】

平均粒径が 20 nm D_{50} 40 nm の範囲である固体電解質粒子の重量比が、前記固体電解質粒子の総重量に対して、40 重量% から 80 重量% であることを特徴とする、請求項 13 に記載の固体電解質粒子。

【請求項 15】

前記化学式 (1) で表される固体電解質粒子が、X 線回折分析 (XRD) により取得されたデータグラフで単一相を有することを特徴とする、請求項 12 ~ 14 の何れか一項に記載の固体電解質粒子。

【請求項 16】

前記固体電解質粒子が、前記固体電解質粒子の総重量に対して、2 重量% 以下の不純物を含むことを特徴とする、請求項 12 ~ 15 の何れか一項に記載の固体電解質粒子。

【請求項 17】

前記不純物が、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ または Li_2TiO_3 であり、

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及び Li_2TiO_3 の含有量がそれぞれ、前記固体電解質粒子の総重量に対して、1 重量% 以下であることを特徴とする、請求項 12 ~ 16 の何れか一項に記載の固体電解質粒子。

【請求項 18】

前記固体電解質粒子のイオン伝導度が、室温で $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であることを特徴とする、請求項 12 ～ 17 の何れか一項に記載の固体電解質粒子。

【請求項 19】

リチウム二次電池であって、

正極活物質層を含有する正極と、負極活物質層を含有する負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在された固体電解質層とを備えてなり、

前記固体電解質層が、請求項 12 ～ 18 の何れか一項に記載の固体電解質粒子を含んでいることを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 20】

前記固体電解質層の厚さが、 $10 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 19 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】

前記固体電解質層に含有される固体電解質粒子の比表面積が、 $200 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項 19 又は 20 に記載のリチウム二次電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0562(2010.01)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 10/0562; H01B 1/06; H01G 9/032; H01M 10/40; H01B 13/00; H01M 10/052 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: water system, organic solvent, titanium precursor, Lanthanum precursor, lithium precursor, mixing, heat treatment, solid electrolyte particle, 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.
X	CN 1970455 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 30 May 2007 See abstract; page 3, lines 26-32; examples 1-6; and claim 1.	1,4,5,8-11
A		2,3,6,7,12-21
A	JP 2011-529243 A (TOYOTA MOTOR CO., LTD. et al.) 01 December 2011 See abstract; paragraphs [0005], [0013], [0014], [0023], [0028]-[0059]; and claims 1, 12.	1-21
A	JP 2008-059843 A (KYOTO UNIV.) 13 March 2008 See abstract; paragraphs [0023], [0028] - [0030], [0039], [0047], [0048]; and claims 1, 3, 4, 9.	1-21
A	US 2013-0122376 A1 (YOKOYAMA, T. et al.) 16 May 2013 See abstract; paragraphs [0002], [0028]-[0032], [0050], [0057]-[0060], [0071]-[0089], [0102]-[0115]; and claims 1-4, 7, 10-12, 14, 15.	1-21
A	US 2011-0318650 A1 (ZHANG, H. et al.) 29 December 2011 See abstract; paragraphs [0008]-[0011], [0055], [0056]; and claims 1, 5, 15, 19, 23.	1-21
☒ 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 "I" 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 27 JANUARY 2015 (27.01.2015)		Date of mailing of the international search report 28 JANUARY 2015 (28.01.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANTONIASSI, B. et al., Microstructural and electrochemical study of La _{0.5} Li _{0.5} TiO ₃ . 16 May 2011, Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, Pages 51-55. See the whole document.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 1970455 A	30/05/2007	CN 100450933 C	14/01/2009
JP 2011-529243 A	01/12/2011	CN 101325094 A	17/12/2008
		CN 101325094 B	03/04/2013
		CN 101971408 A	09/02/2011
		JP 5619000 B2	05/11/2014
		US 2011-0059369 A1	10/03/2011
		US 8748044 B2	10/06/2014
		WO 2010-009680 A1	28/01/2010
		WO 2010-009680 A9	25/03/2010
JP 2008-059843 A	13/03/2008	NONE	
US 2013-0122376 A1	16/05/2013	JP 2013-105646A	30/05/2013
US 2011-0318650 A1	29/12/2011	US 8865354 B2	21/10/2014

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/010069
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0562; H01B 1/06; H01G 9/032; H01M 10/40; H01B 13/00; H01M 10/052 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:수계, 유기 용매, 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체, 혼합, 열처리, 고체 전해질 입자, 리튬 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 1970455 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 2007.05.30 요약; 페이지 3, 라인 26-32; 실시예 1-6; 및 청구항 1 참조.	1,4,5,8-11
A		2,3,6,7,12-21
A	JP 2011-529243 A (TOYOTA MOTOR CO., LTD. 외 1) 2011.12.01 요약; 단락 [0005], [0013], [0014], [0023], [0028]-[0059]; 및 청구항 1, 12 참조.	1-21
A	JP 2008-059843 A (KYOTO UNIV.) 2008.03.13 요약; 단락 [0023], [0028] - [0030], [0039], [0047], [0048]; 및 청구항 1, 3, 4, 9 참조.	1-21
A	US 2013-0122376 A1 (YOKOYAMA, T. 외 2) 2013.05.16 요약; 단락 [0002], [0028]-[0032], [0050], [0057]-[0060], [0071]-[0089], [0102]-[0115]; 및 청구항 1-4, 7, 10-12, 14, 15 참조.	1-21
A	US 2011-0318650 A1 (ZHANG, H. 외 2) 2011.12.29 요약; 단락 [0008]-[0011], [0055], [0056]; 및 청구항 1, 5, 15, 19, 23 참조.	1-21
☒ 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 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 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 2015년 01월 27일 (27.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제 조사 보고서

국제출원번호

PCT/KR2014/010069

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	ANTONIASSI, B. et al., Microstructural and electrochemical study of La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃. 16 May 2011, Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, Pages 51-55. See the whole document.	1-21

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지의 계속) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010069

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 1970455 A	2007/05/30	CN 100450933 C	2009/01/14
JP 2011-529243 A	2011/12/01	CN 101325094 A	2008/12/17
		CN 101325094 B	2013/04/03
		CN 101971408 A	2011/02/09
		JP 5619000 B2	2014/11/05
		US 2011-0059369 A1	2011/03/10
		US 8748044 B2	2014/06/10
		WO 2010-009680 A1	2010/01/28
		WO 2010-009680 A9	2010/03/25
JP 2008-059843 A	2008/03/13	없음	
US 2013-0122376 A1	2013/05/16	JP 2013-105646A	2013/05/30
US 2011-0318650 A1	2011/12/29	US 8865354 B2	2014/10/21

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B	1/06	A			
H 0 1 B 1/08 (2006.01)	H 0 1 B	1/08				
H 0 1 G 11/56 (2013.01)	H 0 1 G	11/56				
H 0 1 G 11/84 (2013.01)	H 0 1 G	11/84				
C 0 1 G 23/00 (2006.01)	C 0 1 G	23/00	C			

(81) 指定国 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, 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), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74) 代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(74) 代理人 100167933

弁理士 松野 知紘

(72) 発明者 リー, ス - ヘ

大韓民国 3 0 5 - 7 3 8 デジヨン ユソソ - グ, ムンジ - ロ, 1 8 8, エルジー ケム リサーチ パーク

(72) 発明者 ビュン, ウォン - パエ

大韓民国 3 0 5 - 7 3 8 デジヨン ユソソ - グ, ムンジ - ロ, 1 8 8, エルジー ケム リサーチ パーク

(72) 発明者 イム, サン - ヒュク

大韓民国 4 4 6 - 7 0 1 ギィエオンジ - ド, ヨンジン - シ, ジヘウン - グ, デオギィエオン - ダエロ, 1 7 3 2, キュン ヘ ユニバーシティ グローバル キャンパス, デパートメント オブ ケミカル エンジニアリング

(72) 発明者 パク, チェオル - ヘ

大韓民国 3 0 5 - 7 3 8 デジヨン ユソソ - グ, ムンジ - ロ, 1 8 8, エルジー ケム リサーチ パーク

F ターム(参考) 4G047 CA06 CB05 CC03 CD04

5E078 AA05 AA11 AA14 AA15 AB02 DA11 DA19 ZA02 ZA07 ZA08

5G301 CA02 CA16 CA25 CD01

5H024 AA01 AA02 AA03 AA11 AA12 BB01 BB07 CC07 FF23 FF31

HH00 HH02 HH04 HH10 HH11 HH13 HH15

5H029 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM12

CJ02 CJ08 CJ30 DJ16 DJ17 HJ00 HJ01 HJ02 HJ04 HJ05

HJ07 HJ13 HJ14 HJ20