

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 15일 (15.05.2014)



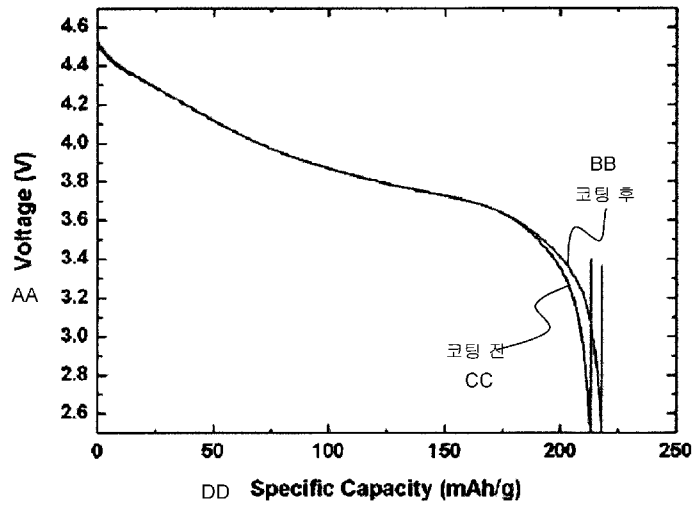
(10) 국제공개번호
WO 2014/073833 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009937
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 5일 (05.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0124869 2012년 11월 6일 (06.11.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이보람 (LEE, Bo Ram); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전혜림 (JEON, Hye Lim); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신선식 (SHIN, Sun Sik); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상욱 (LEE, Sangwook); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 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, 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지



AA ... Voltage (V)
BB ... After coating
CC ... Before coating
DD ... Specific Capacity (mAh/g)

(57) Abstract: The present invention provides a cathode active material wherein a composite coating layer comprising M is formed on the surface of the cathode active material by the reaction of a lithium transition metal oxide represented by the following chemical formula 1 and a coating precursor: Li_xMO_2 (1) In said chemical formula, M is represented by $Mn_aM'_{1-a}$, M' is at least one selected from the group consisting of Al, Mg, Ni, Co, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Ti and B, $0.95 \leq x \leq 1.5$, and $0.5 \leq a \leq 1$. A lithium secondary battery comprising the same shows improved lifetime characteristics and rate characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물이 코팅 전구체와의 반응에 의해 표면에 하기 M을 포함하는 복합체 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다: Li_xMO_2 (1) 상기 식에서, M은 $Mn_aM'_{1-a}$ 로 표시되고, M'은 Al, Mg, Ni, Co, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Ti 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, $0.95 \leq x \leq 1.5$ 이고, $0.5 \leq a \leq 1$ 이다. 이를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 안전성으로 인한 수명 특성과 수명이 향상되는 효과를 발휘한다.

WO 2014/073833 A1

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 표면처리된 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 특정 조성을 가지는 리튬 전이금속 산화물이 코팅 전구체와 반응하여 리튬 전이금속 산화물로부터 유래되는 전이금속을 포함하는 복합체 코팅층을 형성함으로써 표면처리된 것을 특징으로 하는 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [4] 종래의 소형전지에 사용되는 리튬 이온 이차전지는 양극에 층상 구조(layered structure)의 리튬 코발트 복합산화물을 사용하고 음극에 흑연계 재료를 사용하는 것이 일반적이지만, 리튬 코발트 복합산화물의 경우, 주 구성원소인 코발트가 매우 고가이고 안전성 측면에서 전기자동차용으로 적합하지 못하다는 단점이 있다. 따라서, 전기자동차용 리튬 이온 전지의 양극으로는 저가이고 안전성이 우수한 망간으로 구성된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물이 적합할 수 있다.
- [5] 하지만, 리튬 망간 복합산화물의 경우, 고온에서 보존시 전해액의 영향에 의해 망간이 전해액으로 용출되어 전지 특성을 퇴화시키므로 이를 방지하기 위한 개선책이 필요하다. 또한, 기존의 리튬 코발트 복합산화물이나 리튬 니켈 복합산화물에 비하여 단위 중량당 용량이 작은 단점을 가지고 있으므로, 전지 중량당 용량의 증가에 한계가 있고 이를 개선하는 전지의 설계가 병행되어야 전기자동차의 전원으로 실용화될 수 있다.
- [6] 이러한 양극 활물질들은 충전상태에서 표면구조의 퇴화 및 급격한 구조붕괴를 동반한 발열반응으로 전지셀의 안전성을 저하시키기도 한다. 열안정성은 전해질과 양극 활물질 사이의 계면 안정성과 관련된다. 따라서, 다수의 특허 문헌에서는 표면 안정성을 향상시키기 위한 일반적인 방법으로 코팅을 선택하고 있고, 다수의 상이한 코팅을 개시하고 있다.

- [7] 다수의 선행기술을 종합하면, 코팅의 종류로는 크게 양이온 코팅과 음이온 코팅이 있는데 양이온 코팅의 예로는 Al_2O_3 코팅이 대표적이고, 음이온 코팅의 예로는 플루오라이드, 포스페이트, 실리케이트 등이 있다. 여기서 특히 플루오라이드 코팅은 LiF의 보호 필름이 형성되기 때문에 열역학적으로 매우 안정하며, 전해질과는 반응하지 않으므로 높은 온도 및 전압에서 양호한 안정성을 획득할 수 있어 특히 바람직하다. 한편, 코팅의 종류를 무기 코팅과 유기 코팅으로도 나눌 수도 있는데 유기 코팅의 예로서 폴리머 코팅은 탄성 코팅을 획득할 수 있는 장점이 있다.
- [8] 그러나, 종래 개시되어 있는 다수의 코팅으로도 만족할만한 전지셀의 안전성을 얻을 수 없을 뿐만 아니라, LiF는 높은 LiF의 용융점 및 불량한 습윤 특성에 의해서 얇고 밀집된 LiF 필름을 획득할 수 없고, 폴리머 코팅은 전기전도성 및 리튬의 이동이 불량한 문제가 존재하는 등 리튬 이차전지의 전반적인 특성 저하의 문제를 갖고 있는 실정이다.
- [9] 따라서, 전지특성의 저하 없이 고전압에서 양극 활물질의 표면을 보호하여 안전성을 향상시키고, 전지의 제반 특성을 증가시킬 수 있는 코팅 형태에 대한 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 소정의 리튬 전이금속 산화물이 코팅 전구체와 반응하여 리튬 전이금속에서 유래한 전이금속을 포함하는 복합체 코팅층을 형성한 양극 활물질을 사용하는 경우, 양극 활물질 입자 표면의 손상을 방지하고 리튬 이온의 이동도 특성을 향상시켜 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [12] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물이 코팅 전구체와의 반응에 의해 표면에 하기 M을 포함하는 복합체 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다.
- [13] Li_xMO_2 (1)
- [14] 상기 식에서, M은 $Mn_aM'_{1-a}$ 로 표시되고, M'은 Al, Mg, Ni, Co, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Ti 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, $0.95 \leq x \leq 1.5$ 이고, $0.5 \leq a \leq 1$ 이다.
- [15] 일반적으로, 리튬 망간계 산화물은 전지의 충방전시 비가역 용량 손실이 크고, 전기 전도도 및 전자 전도도가 낮아 율 특성이 낮은 문제가 있으며, 이러한 문제는 망간의 함량이 증가할수록 심화될 수 있다.

- [16] 이에 본 발명에 따른 양극 활물질은 소정의 금속 코팅층을 포함하여 고율충방전 시 양극 활물질 입자 표면을 보호하여 안전성을 향상시키고, 리튬 이온의 이동도 특성을 향상시켜 가역적인 방전 용량과 율 특성을 향상시킬 수 있다.
- [17] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 리튬의 함량이 지나치게 많거나 적을 경우, 고전압 충방전시 방전 용량이 감소될 수 있어 바람직하지 않으며, 상세하게는, 리튬의 함량은 $1 \leq x \leq 1.5$ 일 수 있다.
- [18] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 금속 M은 $Mn_aM'_{1-b}$ 으로서, 상기 망간의 함량은 본원발명에 따른 최적의 효과를 발휘하기 위한 범위로 지나치게 적을 경우 바람직하지 않으며, 상세하게는, 망간의 함량은 $0.6 \leq a \leq 0.9$ 일 수 있다. 또한, 금속 M'는 상세하게는, Ni, Co, Cr, V, Fe, Cu, 및 B에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [19] 이러한, 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물은 제 1 코팅 전구체 및 제 2 코팅 전구체와 동시에 반응하여 리튬 전이금속 산화물에서 유래한 금속 M을 포함하는 복합체 코팅층을 형성할 수 있다.
- [20] 이러한 복합체 코팅층은, 예를 들어 Li-M-X, Li-M-m 및 Li-M-X-m로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 결합 구조를 가지고 있고, 상기 X는 제 1 코팅 전구체로부터 유래한 할로젠 원소이고, 상기 m은 제 2 코팅 전구체로부터 유래한 금속 원소일 수 있다.
- [21] 하나의 예에서, 상기 제 1 코팅 전구체는 할로젠 원소 X를 포함하는 유기 또는 무기 화합물일 수 있다. 이 경우, 상기 X는 상기 유기 또는 무기 화합물로부터 유래한 F, Cl, Br 또는 I일 수 있고, 상세하게는, F 또는 Cl일 수 있다.
- [22] 상기 유기 또는 무기 화합물은 F, Cl, Br 또는 I를 포함하고 있는 화합물이라면 제한이 없으나, 예를 들어, 유기 화합물은 PVdF, PVdF-HFP, PVF, PTFE 및 ETFE로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 무기 화합물은 할로젠 원소를 포함하는 리튬염 또는 암모늄염일 수 있다.
- [23] 더욱 상세하게는, 제 1 코팅 전구체는 F를 포함하는 PVdF일 수 있다.
- [24] 하나의 예에서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 산화물일 수 있다. 이 경우, 상기 금속 m은 상기 산화물로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [25] 상기 산화물은 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고 있는 산화물이면 제한이 없으나, 예를 들어, Al_2O_3 일 수 있다.
- [26] 다른 예에서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 카보네이트 계열 물질일 수 있다. 이 경우, 상기 금속 m은 상기 카보네이트 계열 물질로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [27] 상기 카보네이트 계열 물질은 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고 있는 카보네이트 계열 물질이면 제한이 없으나,

- 예를 들어, CaCO_3 일 수 있다.
- [28] 또 다른 예에서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 유기물일 수 있다. 이 경우, 상기 금속 m는 상기 유기물로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [29] 상기 유기물은 일반적으로 C 및 H를 포함하는 물질로, 선택적으로 O 등을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물은 그 외, Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상세하게는 Al를 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ 일 수 있다.
- [30] 상기와 같은 결합구조를 갖는 복합체 코팅층은, 하나의 구체적인 예에서, 상기 X의 함량이 양극 활물질 전체 중량 대비 0.01 내지 1.00 wt%이고, 상세하게는 0.15 내지 0.5 wt%일 수 있다. 또한, 상기 m의 함량이 양극 활물질 전체 중량 대비 0.01 내지 0.5 wt%이고, 상세하게는 0.05 내지 0.3 wt%로 형성될 수 있다.
- [31] 상기 복합체 코팅층의 X 및 m의 함량이 지나치게 많을 경우 상대적으로 리튬 전이금속 산화물의 양이 줄어 소망하는 용량을 얻을 수 없고, 지나치게 적을 경우에는 소망하는 전지셀 안전성 향상 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [32] 이러한 양극 활물질은, 예를 들어 (a) 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 과정; (b) 상기 리튬 전이금속 산화물에, 제 1 코팅 전구체 및 제 2 코팅 전구체를 동시에 코팅하는 과정; 및 (c) 단계(b)의 코팅 후 열처리하는 과정;을 포함하여 제조될 수 있다.
- [33] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물의 조성식, 제 1 코팅 전구체 및 제 2 코팅 전구체는 앞서 설명한 바와 같다.
- [34] 열처리하는 온도는 예를 들어, 250 내지 600 °C로 이루어질 수 있다.
- [35] 상기 단계(b)의 코팅은, 양극 활물질의 특성 저하를 막기 위해서 건식법을 사용할 수 있다.
- [36] 하나의 구체적인 예에서, 상기 복합체 코팅층은 고에너지 밀링(high energy milling) 또는 혼합에 의한 건식법에 의해 리튬 전이금속 산화물의 표면 일부에 스팟(spot) 형태로 형성될 수 있다.
- [37] 이러한 코팅방법에 대해서는 당업계에 이미 알려져 있으므로 본 명세서에는 설명을 생략한다.
- [38] 상기 단계(b)의 코팅은, 양극 활물질의 특성 저하를 막기 위해서 건식법을 사용할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 단계 (b)에서 제 1 코팅 전구체 : 제 2 코팅 전구체는 중량비를 기준으로 2 : 3 내지 5 : 2의 혼합비로 사용할 수 있다.
- [40] 본 발명은 또한 상기와 같은 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 합제 및 상기 양극 합제를 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.
- [41] 상기 양극 합제에는 상기 양극 활물질 이외에, 선택적으로 도전제, 바인더, 충전제 등이 포함될 수 있다.
- [42] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로

1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [43] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [44] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [45] 본 발명에 따른 양극은 상기와 같은 화합물들을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [46] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [47] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다.
- [48] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합제에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다.
- [49] 상기 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂,

Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

- [50] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [51] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부식포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [52] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [53] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [54] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [55] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [56] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, $LiCl$,

LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있고, LiPF₆가 가장 바람직하다.

[57] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-Propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[58] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[59] 또한, 본 발명은 상기 전지모듈을 중대형 디바이스의 전원으로 포함하는 전지팩을 제공하고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 및 전력 저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [60] 도 1은 실시예 1에 따른 양극 활물질의 SEM 이미지이다;
 [61] 도 2는 비교예 1 따른 양극 활물질의 SEM 이미지이다;
 [62] 도 3는 실험예 2에 따른 방전 용량을 나타내는 그래프이다; 및
 [63] 도 4는 실험예 3에 따른 방전 용량을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[64] <실시예 1>

[65] 5 내지 10 μm의 Li_{1.11}Mn_{0.53}Ni_{0.36}O₂ 분말을 준비하였다. 또한, NH₄F와 C₉H₁₂O₃Al를 질량비를 기준으로 1 : 1.18 혼합한 후, 상기 Li_{1.11}Mn_{0.53}Ni_{0.36}O₂ 분말과 혼합하였다. 이 때, Li_{1.11}Mn_{0.53}Ni_{0.36}O₂ 분말에 대한 F 양은 0.08 wt%이고, Al 양은 0.04 wt%이다. 그 후, 상기 혼합물을 400°C에서 5 시간 동안 열처리한 후, 분쇄하여 체에 걸러내었다.

[66]

[67] <비교예 1>

[68] 5 내지 10 μm의 Li_{1.11}Mn_{0.53}Ni_{0.36}O₂ 분말을 준비하였다.

[69]

[70] <실험예 1>

[71] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 SEM 이미지를 촬영하여 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

[72] 도 1에 따르면, 실시예 1에 따른 양극 활물질 표면에 생성된 Li-M-F, Li-M-Al, 및 Li-M-F-Al 코팅층을 확인할 수 있다.

[73]

[74] <실험예 2>

[75] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 활물질 : 도전재 : 바인더의 비율(wt%)이 95 : 2.5 : 2.5 가 되도록 NMP에 잘 섞어 준 후 20 μm Al foil에 도포한 후 130°C에서 건조하여 양극 전극을 얻었다. 음극 활물질로 흑연을 사용하고 EC : DMC : DEC = 1 : 2 : 1 인 용매에 1M의 LiPF₆가 들어있는 전해액을 사용하여 전지를 얻었다. 얻어진 전지는 2.5 내지 4.65 V로 0.1C 충방전 하였을 때 방전용량을 얻어 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[76] 표 1

[Table 1]

| | 실시예 1(코팅 후) | 비교예 1(코팅 전) |
|-----------|-------------|-------------|
| 0.1C 방전용량 | 219 mAh/g | 213 mAh/g |

[77] <실험예 3>

[78] 실험예 2에서 제조된 전지를 3.0 내지 4.4 V에서 0.5C로 충방전 테스트를 진행하였고, 이 때 수명 특성을 30 사이클 진행 후 초기 용량 대비 유지율로 평가하여 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

[79] 표 2

[Table 2]

| | 실시예 1(코팅 후) | 비교예 1(코팅 전) |
|----------------|---------------------|---------------------|
| 0.5C방전용량(수명특성) | 153.3 mAh/g (90.8%) | 148.3 mAh/g (90.1%) |

[80] <실험예 4>

[81] 실험예 2에서 제조된 전지를 3.0 내지 4.4 V에서 율 특성 테스트를 진행하여 0.1C의 용량 대비 각 C-rate에 따른 용량으로 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

[82] 표 3

[Table 3]

| | 실시에 1(코팅 후) | 비교예 1 (코팅 전) |
|------|---------------------|---------------------|
| 0.1C | 186.6 mAh/g (100%) | 182.6 mAh/g (100%) |
| 0.5C | 159.6 mAh/g (85.5%) | 153.9 mAh/g (84.3%) |
| 1.0C | 145.9 mAh/g (78.2%) | 138 mAh/g (75.6%) |

[83]

[84] 상기 표 1-3 및 도 2-4에 따르면 실시예 1에 따른 양극 활물질은 표면에 생성된 Li-M-F, Li-M-Al, 및 Li-M-F-Al 층으로 인하여, 이를 사용한 전지의 수명 특성 및 용량 특성이 비교예 1에 따른 양극 활물질을 사용한 전지에 비하여 우수한 것을 확인할 수 있다.

[85]

[86] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[87] 상기에서 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 소정의 리튬 전이금속 산화물이 리튬 전이금속에서 유래한 전이금속을 포함하는 복합체 코팅층을 형성하므로, 상기 코팅층이 고전압 하에서 양극 활물질 표면을 보호하여 안정성을 향상시켜 이를 포함하는 이차전지의 수명 특성이 증가할 수 있고, 또한, 리튬 이온 이동도 특성을 향상시켜 가역적인 방전 용량의 증대와 율 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[88]

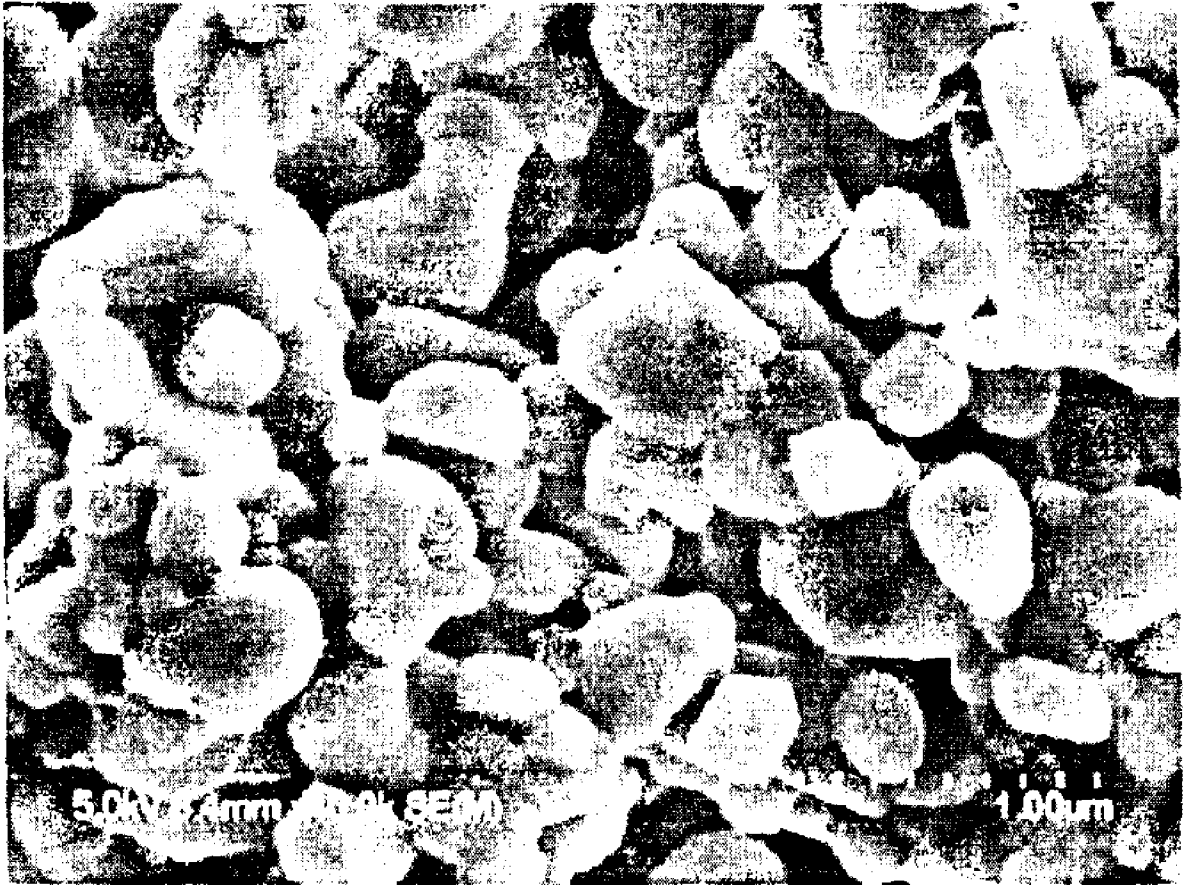
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물이 코팅 전구체와의 반응에 의해 표면에 하기 M을 포함하는 복합체 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

$$\text{Li}_x\text{MO}_2 \text{ (1)}$$
 상기 식에서,
 M은 $\text{Mn}_a\text{M}'_{1-b}$ 로 표시되고, M'은 Al, Mg, Ni, Co, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Ti 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, $0.95 \leq x \leq 1.5$ 이고, $0.5 \leq a \leq 1$ 이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층은 Li-M-X, Li-M-m 및 Li-M-X-m로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 결합 구조를 가지고 있고, 상기 X는 제 1 코팅 전구체로부터 유래한 할로겐 원소이고, 상기 m은 제 2 코팅 전구체로부터 유래한 금속 원소인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 코팅 전구체는 할로겐 원소 X를 포함하는 유기 또는 무기 화합물이고, 상기 X는 상기 유기 또는 무기 화합물로부터 유래한 F, Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 유기 화합물은 PVdF, PVdF-HFP, PVF, PTFE 및 ETFE로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고, 상기 무기 화합물은 할로겐 원소를 포함하는 리튬염 또는 암모늄염인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서, 상기 제 1 코팅 전구체는 PVdF인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 산화물이고, 상기 금속 m은 상기 산화물로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 Al_2O_3 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 카보네이트 계열 물질이고, 상기 금속 m은 상기 카보네이트 계열 물질로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 CaCO_3 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

- [청구항 10] 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 금속 m을 포함하는 유기물이고, 상기 금속 m는 상기 유기물로부터 유래한 Al, Ba, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Zn, 및 Sr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 제 2 코팅 전구체는 $C_9H_{12}O_3Al$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 12] 제 2 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층은 리튬 전이금속 산화물의 표면적을 기준으로 60 내지 100%의 코팅 면적으로 형성된 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 13] 제 2 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층에서 상기 X의 함량은 양극 활물질 전체 중량 대비 0.01 내지 1.00 wt%이고, 상기 m의 함량은 양극 활물질 전체 중량 대비 0.01 내지 0.50 wt%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 14] 제 1 항에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법으로서,
 (a) 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 과정;
 (b) 상기 리튬 전이금속 산화물에, 제 1 코팅 전구체 및 제 2 코팅 전구체를 동시에 코팅하는 과정; 및
 (c) 단계(b)의 코팅 후 열처리하는 과정;
 을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서, 상기 코팅은 고에너지 밀링(high energy milling) 또는 혼합에 의한 건식법으로 형성된 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 14 항에 있어서, 단계(b)에서 제 1 코팅 전구체 : 제 2 코팅 전구체는 중량비를 기준으로 2 : 3 내지 5 : 2의 혼합비로 사용되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 17] 제 1 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 합제.
- [청구항 18] 제 17 항에 따른 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.
- [청구항 19] 제 18 항에 따른 이차전지용 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 20] 제 19 항에 따른 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

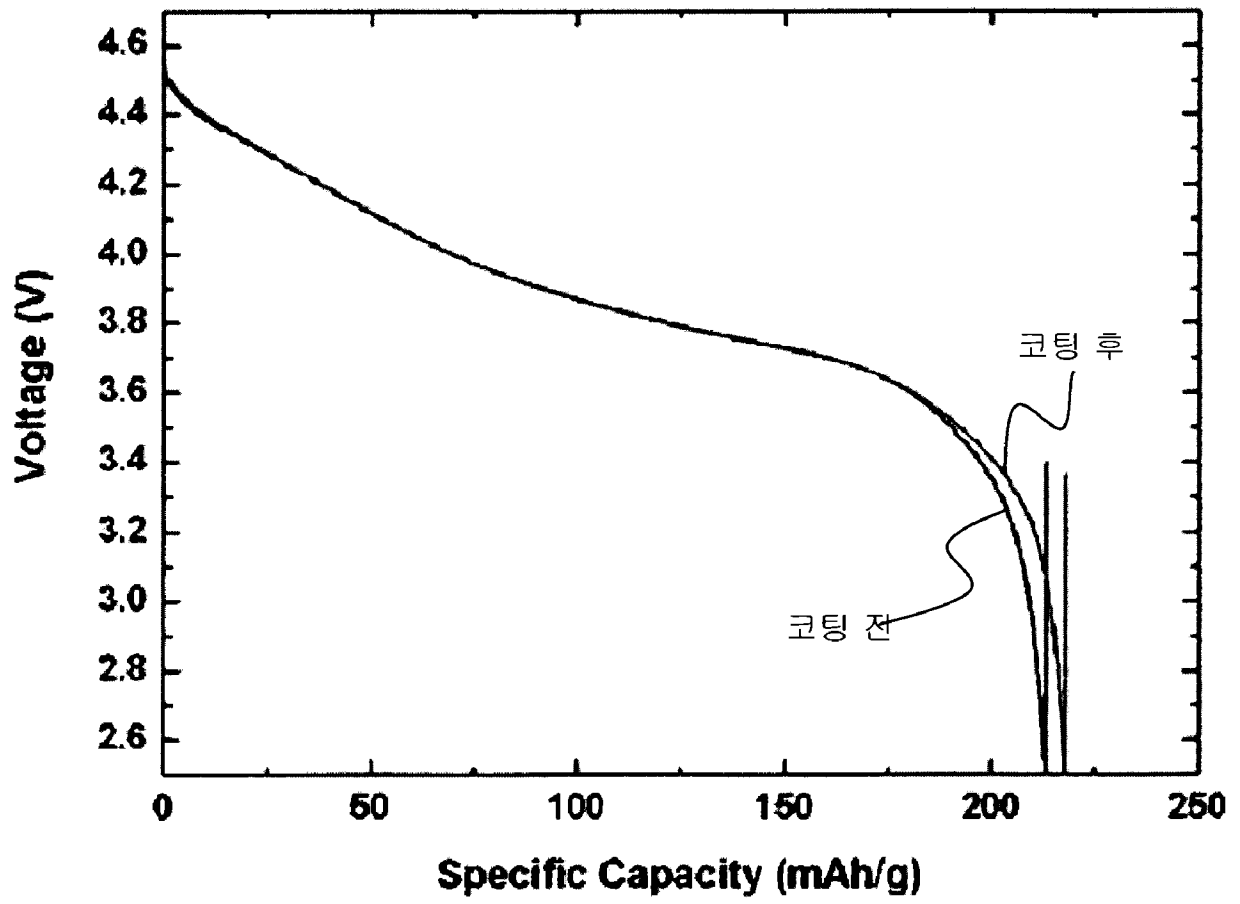
[Fig. 1]



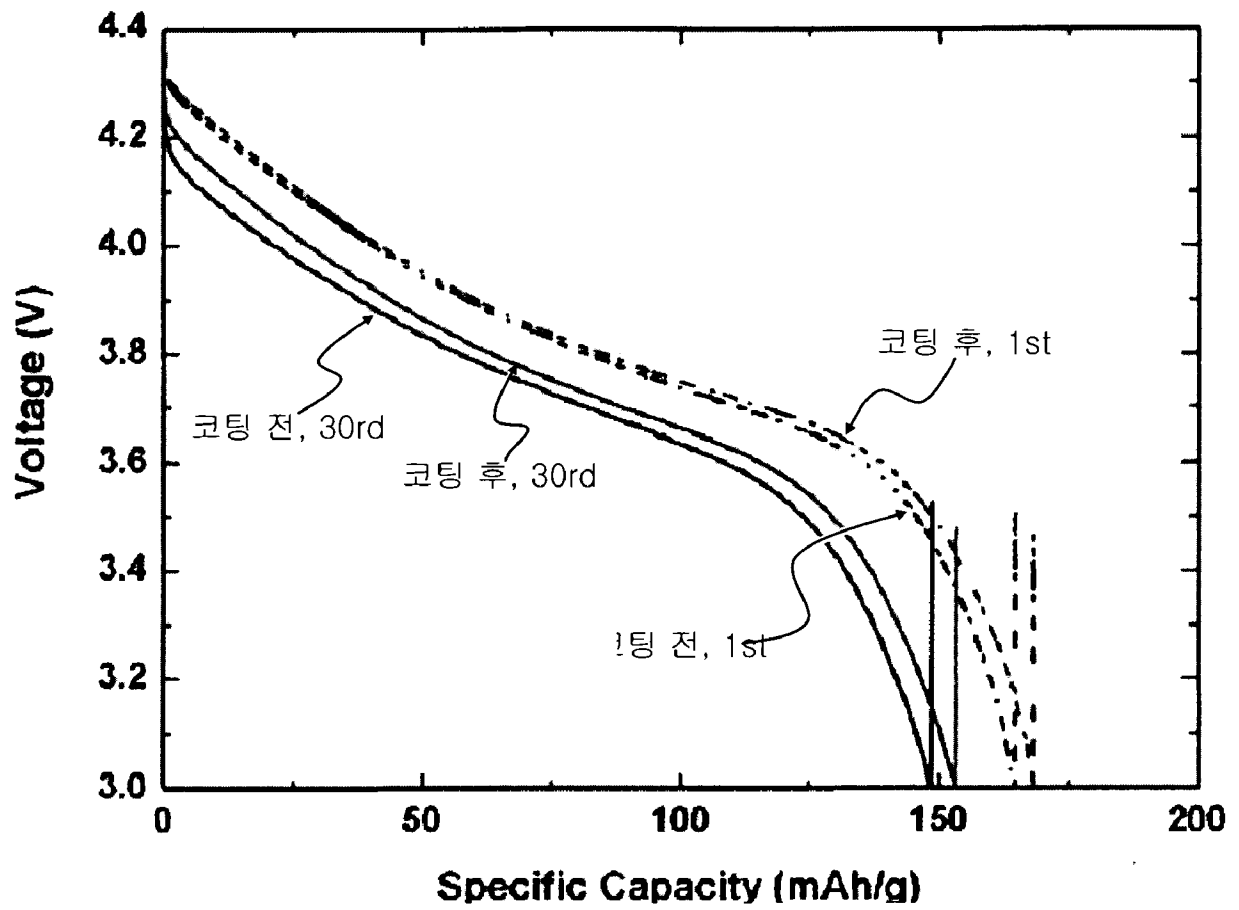
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/1391(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 4/505; H01M 4/525; H01M 4/50; H01M 4/13; H01M 4/139; C01G 53/00; H01M 4/58; H01M 10/26; H01M 4/88; H01M 4/04; H01M 4/1391; 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: lithium-transition metal oxide, coating, precursor, composite, cathode material, heat treatment, collector, 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 10-2012-0056674 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 June 2012 See pages 7, 8 and 10, claims 1, 3 - 7, 10, 18 and 19. | 1-7,12-20 |
| A | | 8-11 |
| Y | KR 10-2007-0082578 A (LG CHEM. LTD.) 21 August 2007 See pages 7, 8, 10 and 11 and claims 1, 15, 17 and 18. | 1-7,12-20 |
| A | | 8-11 |
| A | US 2003-0087155 A1 (CHO, Jae-Phil et al.) 08 May 2003 See abstract, claims [0041], [0043] - [0046] and [0051] - [0056] and figures 1, 5. | 1-20 |
| A | US 2011-0076556 A1 (KARTHIKEYAN, D. K. K. et al.) 31 March 2011 See paragraphs [0073], [0077] and claims 1 - 3. | 1-20 |
| A | WO 2012-022624 A1 (UMICORE) 23 February 2012 See abstract, page 1, lines 5 - 8, page 7, line 12 - page 8, line 4, page 9, line 33 - page 10, line 13 and claims 1, 2 and 6. | 1-20 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

05 FEBRUARY 2014 (05.02.2014)

Date of mailing of the international search report

06 FEBRUARY 2014 (06.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009937

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2012-0056674 A | 04/06/2012 | US 2012-0135305 A1 | 31/05/2012 |
| KR 10-2007-0082578 A | 21/08/2007 | CN 101385164 A | 11/03/2009 |
| | | CN 101385164 B | 18/07/2012 |
| | | JP 05117411 B2 | 16/01/2013 |
| | | JP 2009-527090 A | 23/07/2009 |
| | | TW 200810204 A | 16/02/2008 |
| | | US 2010-0167124 A1 | 01/07/2010 |
| | | US 2012-0088029 A1 | 12/04/2012 |
| | | WO 2007-094641 A1 | 23/08/2007 |
| US 2003-0087155 A1 | 08/05/2003 | CN 1269244 C | 09/08/2006 |
| | | CN 1414650 A | 30/04/2003 |
| | | JP 04316218 B2 | 19/08/2009 |
| | | JP 2003-178759 A | 27/06/2003 |
| | | KR 10-0399642 B1 | 29/09/2003 |
| | | KR 10-2003-0033716 A | 01/05/2003 |
| | | US 6916580 B2 | 12/07/2005 |
| US 2011-0076556 A1 | 31/03/2011 | CN 102484249 A | 30/05/2012 |
| | | CN 102870256 A | 09/01/2013 |
| | | EP 2471133 A2 | 04/07/2012 |
| | | EP 2471134 A2 | 04/07/2012 |
| | | JP 2013-503449 A | 31/01/2013 |
| | | JP 2013-503450 A | 31/01/2013 |
| | | KR 10-2012-0089845 A | 14/08/2012 |
| | | KR 10-2012-0099375 A | 10/09/2012 |
| | | US 2011-0052981 A1 | 03/03/2011 |
| | | US 2011-0052989 A1 | 03/03/2011 |
| | | US 8394534 B2 | 12/03/2013 |
| | | US 8475959 B2 | 02/07/2013 |
| | | US 8535832 B2 | 17/09/2013 |
| | | WO 2011-031544 A2 | 17/03/2011 |
| | | WO 2011-031544 A3 | 28/07/2011 |
| WO 2011-031546 A2 | 17/03/2011 | | |
| WO 2011-031546 A3 | 04/08/2011 | | |
| WO 2012-022624 A1 | 23/02/2012 | CN 103081189 A | 01/05/2013 |
| | | EP 2606524 A1 | 26/06/2013 |
| | | KR 10-2013-0055654 A | 28/05/2013 |
| | | TW 201212365 A | 16/03/2012 |
| | | US 2013-0175469 A1 | 11/07/2013 |

| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i | | |
|--|---|---|
| B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/50; H01M 4/13; H01M 4/139; C01G 53/00; H01M 4/58; H01M 10/26; H01M 4/88; H01M 4/04; H01M 4/1391; 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:리튬 전이금속 산화물, 코팅, 전구체, 복합체, 양극 활물질, 열처리, 집전체, 이차전지 | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| Y A | KR 10-2012-0056674 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.06.04 페이지 7, 8, 10, 청구항 1, 3 - 7, 10, 18, 19 참조. | 1-7,12-20 8-11 |
| Y A | KR 10-2007-0082578 A (주식회사 엘지화학) 2007.08.21 페이지 7, 8, 10, 11 및 청구항 1, 15, 17, 18 참조. | 1-7,12-20 8-11 |
| A | US 2003-0087155 A1 (CHO, JAE-PHIL 외 3인) 2003.05.08 요약, 단락 [0041], [0043] - [0046], [0051] - [0056] 및 청구항 1, 5 참조. | 1-20 |
| A | US 2011-0076556 A1 (KARTHIKEYAN, D. K. K. 외 3인) 2011.03.31 단락 [0073], [0077] 및 청구항 1 - 3 참조. | 1-20 |
| A | WO 2012-022624 A1 (UMICORE) 2012.02.23 요약, 페이지 1, 라인 5 - 8, 페이지 7, 라인 12 - 페이지 8, 라인 4, 페이지 9, 라인 33 - 페이지 10, 라인 13 및 청구항 1, 2, 6 참조. | 1-20 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 | | |
| 국제조사의 실제 완료일 2014년 02월 05일 (05.02.2014) | 국제조사보고서 발송일 2014년 02월 06일 (06.02.2014) | |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140 | 심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 |  |

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2012-0056674 A | 2012/06/04 | US 2012-0135305 A1 | 2012/05/31 |
| KR 10-2007-0082578 A | 2007/08/21 | CN 101385164 A | 2009/03/11 |
| | | CN 101385164 B | 2012/07/18 |
| | | JP 05117411 B2 | 2013/01/16 |
| | | JP 2009-527090 A | 2009/07/23 |
| | | TW 200810204 A | 2008/02/16 |
| | | US 2010-0167124 A1 | 2010/07/01 |
| | | US 2012-0088029 A1 | 2012/04/12 |
| | | WO 2007-094641 A1 | 2007/08/23 |
| US 2003-0087155 A1 | 2003/05/08 | CN 1269244 C | 2006/08/09 |
| | | CN 1414650 A | 2003/04/30 |
| | | JP 04316218 B2 | 2009/08/19 |
| | | JP 2003-178759 A | 2003/06/27 |
| | | KR 10-0399642 B1 | 2003/09/29 |
| | | KR 10-2003-0033716 A | 2003/05/01 |
| | | US 6916580 B2 | 2005/07/12 |
| US 2011-0076556 A1 | 2011/03/31 | CN 102484249 A | 2012/05/30 |
| | | CN 102870256 A | 2013/01/09 |
| | | EP 2471133 A2 | 2012/07/04 |
| | | EP 2471134 A2 | 2012/07/04 |
| | | JP 2013-503449 A | 2013/01/31 |
| | | JP 2013-503450 A | 2013/01/31 |
| | | KR 10-2012-0089845 A | 2012/08/14 |
| | | KR 10-2012-0099375 A | 2012/09/10 |
| | | US 2011-0052981 A1 | 2011/03/03 |
| | | US 2011-0052989 A1 | 2011/03/03 |
| | | US 8394534 B2 | 2013/03/12 |
| | | US 8475959 B2 | 2013/07/02 |
| | | US 8535832 B2 | 2013/09/17 |
| | | WO 2011-031544 A2 | 2011/03/17 |
| | | WO 2011-031544 A3 | 2011/07/28 |
| | | WO 2011-031546 A2 | 2011/03/17 |
| | | WO 2011-031546 A3 | 2011/08/04 |
| WO 2012-022624 A1 | 2012/02/23 | CN 103081189 A | 2013/05/01 |
| | | EP 2606524 A1 | 2013/06/26 |
| | | KR 10-2013-0055654 A | 2013/05/28 |
| | | TW 201212365 A | 2012/03/16 |
| | | US 2013-0175469 A1 | 2013/07/11 |