(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 25 일 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/194248 A9

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001677

(22) 국제출원일: 2018 년 2 월 8 일 (08.02.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0048999 2017 년 4 월 17 일 (17.04.2017) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (**INCHEON UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION**) [KR/KR]; 22012 인천시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: **임태은 (YIM, Taeeum)**; 21996 인천시 연수구 해돋이로84번길 29 304동 904호, Incheon (KR). **채범진 (CHAE, Bum Jin)**; 14919 경기도 시흥시 은행로 93-1 414동 1401호, Gyeonggi-do (KR).

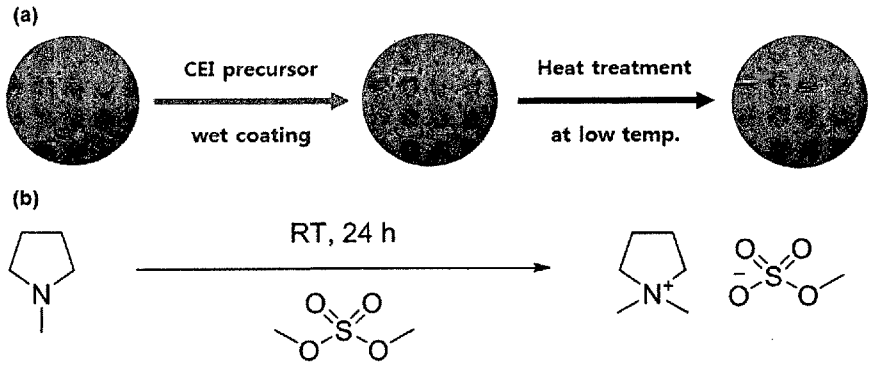
(74) 대리인: **차준용 (CHA, Joon Yong)**; 08393 서울시 구로구 디지털로32가길 16 파트너스타워2차 702-A호, Seoul (KR).

(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,

(54) **Title:** ORGANIC ADDITIVE COATING METHOD FOR IMPROVING INTERFACE STABILITY OF LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) **발명의 명칭:** 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법

[도1]



(57) **Abstract:** The present invention relates to an organic additive coating method for improving the interface stability of lithium secondary battery positive electrode material, and more particularly, to: an organic additive coating method for improving the interface stability of the lithium secondary battery positive electrode material, wherein, by wet-coating the surface of a high-capacity high-Ni-based $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (NCM) positive electrode active material with a sulfonate-based amphipathic organic precursor and then heat-treating to fix an artificial cathode electrolyte interphase (CEI) layer, electrolyte decomposition is effectively suppressed such that undesired surface side reactions are reduced and the interface stability of the positive electrode material is greatly increased, and consequently, the electrochemical performance of a battery adopting same can be enhanced; positive electrode material in which an artificial CEI layer is formed according to the method; and a high-performance lithium secondary battery including the positive electrode material.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고용량 High-Ni계 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$(NCM) 양극 활물질 표면에 설포네이트계 양친매성 유기 전구체를 습식-코팅한 후 열처리하여 인위적인 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층을 고정화시킴으로써, 전해액 분해를 효과적으로 억제하여 원치 않는 표면 부반응을 감소시키고 양극 소재의 계면 안정성을 크게 증대시키며 그 결과 이를 채용한 전지의 전기화학적 성능을 개선할 수 있는, 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법, 이에 따라 인공 CEI 층이 형성된 양극 소재, 및 이를 포함하는 고성능 리튬이차전지에 관한 것이다.

WO 2018/194248 A9

[다음 쪽 계속]

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, 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, ST, 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 제21조(3))

(88) 국제조사보고서 공개일:
2019 년 4 월 18 일 (18.04.2019)

(48) 본 정정판 공개일:
2019 년 6 월 20 일 (20.06.2019)

(15) 정정사항에 관한 정보:
2019 년 6 월 20 일 (20.06.2019) 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법

기술분야

[1] 본 발명은 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고용량 High-Ni계 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$(NCM) 양극 활물질 표면에 설포네이트계 양친매성 유기 전구체를 습식-코팅한 후 열처리하여 인위적인 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층을 고정화시킴으로써, 전해액 분해를 효과적으로 억제하여 원치 않는 표면 부반응을 감소시키고 양극 소재의 계면 안정성을 크게 증대시키며 그 결과 이를 채용한 전지의 전기화학적 성능을 개선할 수 있는, 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법, 이에 따라 인공 CEI 층이 형성된 양극 소재, 및 이를 포함하는 고성능 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 전기 자동차(EVs) 및 에너지 저장 시스템(ESSs)과 같은 대규모 장치에 대한 수요가 늘어남에 따라, 리튬이온전지(내지 리튬이차전지; LIBs)의 에너지 밀도를 증가시켜 더 긴 주행 거리 및 작동 시간을 확보할 수 있는 고-비용량 기반의 전극 소재가 큰 관심을 받고 있다.

[3] 이러한 소재 중에서, Ni 함량(60% 이상)이 높은 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물($Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$; NCM)이 특히 주목을 받고 있는바, 이러한 Ni-풍부 NCM 소재는 비용량(> 180 mAh/g)이 높아 통상의 층상 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$, ~150 mAh/g) 대비 전지의 전반적인 에너지 밀도를 높일 수 있기 때문이다.

[4] 그러나, Ni-풍부 NCM 소재는 싸이클 성능이 좋지 않다는 단점이 있는바, 이는 Ni-풍부 NCM 소재의 계면 안정성이 열악하기 때문이다. Ni 종의 높은 반응성에 기인하여 전극 및 전해질 사이의 계면에서 (용매의 전기화학적 산화에 의해) 전해질(내지 전해액)의 분해가 크게 가속화되고, 그 결과 전극 표면 상에 분해된 어덕트 지속적으로 축적되는 것이다. 이처럼 축적된 어덕트는 전극 및 전해질 간의 Li^+ 이동을 심각하게 방해하여 계면 저항을 증가시키고, 그 결과 싸이클 성능은 급격하게 감쇠된다.

[5] 또한, 전해질의 전기화학적 분해는 가스 생성물을 수반하며, 이러한 가스 생성물은 전지의 심한 스웰링 현상을 유발한다.

[6] 따라서, 리튬이차전지의 싸이클 수명 및 안전성을 보장하기 위해서는 Ni-풍부 NCM 소재의 표면 안정성을 개선하는 것이 필수적이다.

[7] Ni-풍부 NCM 전극에서의 전해질 분해를 완화하는 효과적인 방법 중 하나는 전해질에 기능성 첨가제를 사용하는 것이다.

[8] 이러한 접근법은 전해질에 용해된 기능성 첨가제의 전기화학적 반응을 통해 전극 표면에 안정한 CEI(Cathode electrolyte interphase, 양극 전해액 인터페이스; SEI라고도 함) 층을 형성함에 기초하고 있다.

[9] 전기화학적 반응에 의해 기능성 첨가제가 산화되면 전극 표면에 물리적으로 분리된 CEI 층이 형성되는데, 이러한 CEI 층은 전극 및 전해질 사이에서 Li^+는 이동할 수 있게 하되 전자의 전달은 방지하여 전해질의 분해를 효과적으로 최소화할 수 있다. 즉 기능성 첨가제의 사용은 Ni-풍부 NCM 소재의 계면 안정성을 개선하는 효율적이고도 편리한 방법이 될 수 있다.

[10] 그러나, 기능성 첨가제의 사용은 이들이 전기화학적 환원 과정에 의해 음극 표면에서 비가역적으로 분해될 우려가 있어, 전지에서의 사용이 제한되는 문제가 있다.

[11] 즉, 하이-니켈 조성의 층상 구조 리튬 니켈-코발트-망간 산화물은 전체 에너지 밀도가 높아 에너지 변환/저장 시스템용으로 적합하지만, 열악한 계면 안정성이 이를 광범위하게 적용하는데 결정적인 걸림돌로 작용하고 있으며, 이러한 계면 안정성 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되는 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 리튬이차전지용 High-Ni계 NCM 양극 소재의 계면 안정성을 향상시켜 전기화학적 성능을 크게 개선할 수 있는 새로운 방법을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

[13] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[14] S1) 하이-니켈(High-Ni)계 양극 활물질을 준비하는 단계;

[15] S2) 설포네이트계 양친매성 유기 전구체(Sulfonate-based amphiphilic organic precursor)로서 N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트(N,N-dimethylpyrrolidinium methyl sulfate)를 포함하는 코팅 용액에, 상기 하이-니켈계 양극 활물질을 투입하고 교반하여, 양극 활물질 표면에 유기 전구체를 습식-코팅(Wet-coating)하는 단계; 및

[16] S3) 유기 전구체가 습식-코팅된 양극 활물질을 분리해낸 후 열처리하는 단계;를 포함하여,

[17] 하이-니켈계 양극 활물질 표면에 설포네이트계 인공 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층을 고정화시키는 것을 특징으로 하는,

[18] 리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법을 제공한다(도 1).

[19] 본 발명은 인공 CEI 층(Artificial CEI layer)의 고정화(Immobilization)에 기반한

새로운 양극 활물질의 처리 방법으로서, 이를 통해 원치 않는 표면 반응을 효과적으로 감소시켜 양극 소재의 계면 안정성을 크게 개선할 수 있다.

[20] 설포네이트(SO_3)-기반 유기 CEI 층을 인위적으로 형성하기 위해, 본 발명에서는 전해질 분해를 효과적으로 억제할 수 있는 설포네이트계 양친매성 유기 전구체를 세심하게 설계 및 합성한 뒤, 간단한 습식-코팅을 통해 이를 Ni-풍부 양극 소재에 고정화시킨 후, 낮은 온도에서 열처리하였다.

[21] 그 결과, 설포네이트계 인공 CEI 층이 양극 표면 상에 잘 형성되었고, 설포네이트-고정화 양극에 의해 제어된 전지는 높은 평균 쿨롱 효율(99.8%) 및 싸이클 보유율(97.4%)을 비롯하여 본래 양극 소재 대비 현저하게 향상된 전기화학적 성능 및 싸이클 성능을 나타내었다.

[22] 또한, 싸이클 후 양극을 분광 분석한 결과, 설포네이트계 인공 CEI 층의 SO_3 작용기가 양극 표면에서의 전해질 분해 억제에 핵심적인 역할을 하여 전극 및 전해질 간의 계면 저항을 감소시키는 것으로 확인되었다.

[23] 본 발명에 있어서, 상기 하이-니켈계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 삼성분계 층상 구조 산화물, 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)일 수 있다.

[24] [화학식 1]

[25] $LiNi_xCo_yMn_zO_2$

[26] (상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0.05 \leq z \leq 0.2$이다).

[27] 상기 설포네이트계 양친매성 유기 전구체는,

[28] a) N-메틸피롤리딘 및 아세토나이트릴의 혼합 용액을 준비하는 단계;

[29] b) 상기 혼합 용액에 디메틸 설페이트를 첨가 및 교반하여, N-메틸화 반응(Quaternization)을 진행시키는 단계; 및

[30] c) 반응 완료 후, 용매를 증발시키고 조생성물을 정제 및 건조시키는 단계;를 거쳐 합성될 수 있다.

[31] 이처럼 합성된 SO_3-기반 유기 CEI 전구체는 양친매성 성질을 지녀 대상 기질에 균일하게 흡수될 수 있고, 그 결과 양극 소재 표면에 균일한 CEI 피복을 형성할 수 있다.

[32] 상기 설포네이트계 양친매성 유기 전구체는 양극 활물질 중량 대비 1~10 중량%, 바람직하게는 5 중량%의 양으로 양극 활물질 표면에 코팅될 수 있다.

[33] 상기 코팅 용액의 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] *상기 열처리는 대기압 하에서 550~650℃의 온도로 수행하는 것이 적절하며, 예를 들어 대기압 하에서 600℃의 온도로 3시간 동안 열처리를 수행할 수 있다.

[35] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 방법에 따라 유기 첨가제가 코팅된 것으로서, 하이-니켈계 양극 활물질의 표면에 설포네이트(예컨대, N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트) CEI 층이 인위적으로 형성되어 있는 리튬이차전지 양극 소재; 및 이를 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

[36] 일 구체예에서, 상기 설포네이트 CEI 층은 양극 활물질 중량 대비 5 중량%의

양으로 형성되어 있는 것일 수 있으며, 이처럼 개질된 양극 소재를 이용한 리튬이차전지는 50회 충/방전 후, 99.8%의 평균 쿨롱 효율 및 97.4%의 용량 유지율을 나타낼 정도로 성능이 우수하였다.

[37] 본 발명의 리튬이차전지에 있어서, 상대전극을 구성하는 음극 활물질; 전극의 제조에 사용되는 도전재, 바인더 및 집전체; 전해액; 분리막; 등의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 채택하여 사용할 수 있다.

발명의 효과

[38] 본 발명에 따르면 고용량 High-Ni계 NCM 양극 소재를 사용하는 전극에서 전해질의 분해를 효과적으로 억제하여 그 계면 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[39] 그 결과, 이를 채용한 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 개선할 수 있는바, 구체적으로 본 발명에 따른 리튬이차전지는 미-처리된 동일한 양극 소재를 사용한 경우 대비 현저하게 증가된 평균 쿨롱 효율(99.8%) 및 싸이클 보유율(97.4%)을 나타내었다.

[40] 또한, 본 발명은 간단한 습식-코팅(Wet-coating) 및 후속 열처리를 통해 쉽게 실시될 수 있다.

[41] 나아가, 본 발명은 SO_3-기반 인공 CEI 층이 고정화된 Ni-풍부 양극을 제공하는 최초의 시도로서, 보다 진보된 LIBs를 개발하는 데에도 크게 기여할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 합성 개략도로서, (a) S-NCM811 합성; (b) 설포네이트계 유기 CEI 전구체 합성;의 경우이다.

[43] 도 2는 설포네이트계 유기 CEI 전구체의 NMR 분광 분석 결과로서, (a) ^{1}H 스펙트럼; (b) ^{13}C 스펙트럼;의 경우이다.

[44] 도 3은 (a) NCM811 개질 과정에 관한 개략도; (b) 순수한 NCM811(상부) 및 S-NCM811(하부)에 대한 SEM 이미지; (c) NCM811(흑색) 및 S-NCM811(청색)에 대한 FT-IR 스펙트럼;이다.

[45] 도 4는 (a) 포텐셜 프로파일; (b) 1.0 C에서의 싸이클 성능;을 보여주는 그래프이다(* 흑색: NCM811, 적색: 1% S-NCM811, 청색: 5% S-NCM811, 오렌지색: 10% S-NCM811).

[46] 도 5는 전극의 SEM 이미지로서, (a) 순수한 NCM811; (b) S-NCM811; 의 경우이다.

[47] 도 6은 EIS 결과로서, (a) 1 싸이클; (b) 10 싸이클;의 경우이다(* 흑색: NCM811, 청색: S-NCM811, 4.3 V(vs. Li/Li^+)에서 측정).

[48] 도 7은 싸이클 후 전극에 대한 XPS 결과로서, (a) C1s; (b) F1s;의 경우이다(* 상부: NCM811, 하부: S-NCM811).

[49] 도 8은 XRD 패턴으로서, (a) NCM811; (b) S-NCM811;의 경우이다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[51]

[52] 실시예

[53] (1) 설포네이트계 CEI 전구체의 합성

[54] 1,1-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트(유기 전구체)를 다음과 같이 합성하였다.

[55] 1-메틸피롤리딘(100.0 mmol, Aldrich) 10.40 mL 및 아세토나이트릴(Aldrich) 50.00 mL로 이루어진 용액을 제조하고, 0℃까지 냉각시켰다.

[56] 이어서, 상기 용액에 디메틸 설페이트(110.0 mmol, Aldrich) 10.43 mL를 1시간 동안 천천히 첨가하고, N-메틸화 반응(4차화, Quaternization)을 위해 혼합물을 실온에서 72시간 동안 교반하였다.

[57] 반응 완료 후, 용매를 진공 하에서 증발시키고, 얻어진 조생성물을 에틸 아세테이트(Daejung) 및 디에틸 에테르(Daejung)를 이용한 수 회의 디캔테이션에 의해 정제하여 임의의 잔존하는 유기 불순물을 제거하였다.

[58] 정제된 고체 생성물을 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[59]

[60] 1,1-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트의 화학적 구조를 확인하기 위해, Deuterated acetone을 NMR 용매로 이용하여 핵자기공명 분광법(NMR)으로 분석하였다.

[61] N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트: ^{1}H NMR(400 MHz): δ 2.30(m, 4H), 3.35(s, 6H), 3.50(s, 3H), 3.75(m, 4H). ^{13}C NMR(100 MHz): δ 21.7, 51.2, 52.6, 65.4.

[62]

[63] (2) 습식-코팅 및 열처리

[64] NCM811의 습식-코팅을 위해, N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트(0.5, 2.5, 5.0 g)을 실온에서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP, Aldrich) 50 mL에 완전히 용해시켰다.

[65] 이어서, NCM811 5.0 g을 코팅 용액에 넣고, 1시간 동안 교반하였다.

[66] 침전된 고체를 여과 수집하고, 습식-코팅된 NCM811을 대기압 하에서 열처리하였다. 온도를 1℃/min의 속도로 실온에서 600℃까지 올리고, 600℃에서 3시간 동안 유지한 후, 1℃/min의 속도로 25℃까지 낮추었다.

[67]

[68] 개질된 NCM811의 표면 모폴로지를 전계방출 주사전자 현미경(FESEM, JSM-7001F, JEOL)으로 특성화하고, 화학적 조성을 ATR(Attenuated total reflectance) 모드에서 푸리에-변환 적외선 분광법(FT-IR, VERTEX 70, Bruker)으로 측정하였다.

[69]

[70] *개질된 NCM811의 구조를 단색 Cu Kα 방사(λ = 1.54056 Å)를 이용한 X-선 회절법(XRD, PANalytical)으로 분석하였다.

[71]

[72] (3) 양극 및 코인-셀 제조

[73] 양극을 다음과 같이 제조하였다.

[74] NCM811 또는 S-NCM811, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)(KF3000, Kureha), 및 카본 블랙(Super P)이 90:5:5(중량%)의 비율로 혼합된 혼합물을 NMP에 분산시키고, 3시간 동안 교반하였다.

[75] 양극 슬러리를 알루미늄 포일 위에 코팅하고, 진공 오븐에서 120℃로 밤새 건조시켰다. 양극의 로딩 밀도는 약 9.50 mg/cm^{2}였다.

[76]

[77] 싸이클 성능을 평가하기 위해, 양극(NCM811 또는 S-NCM811), Li-금속 음극, 폴리에틸렌(PE) 분리막(Celgard) 및 전해질(EC:EMC = 1:2 + 1 M $LiPF_6$, PanaxEtec)을 이용하여 2032 코인-셀을 제작하였다.

[78] 제작된 전지를 0.1 C 전류로 4.3 V(vs. Li/Li$^+$)까지 충전 및 3.0 V(vs. Li/Li$^+$)까지 방전하는 2 싸이클(포메이션 단계)을 수행한 후, 충전/방전 유닛(WBCS3000, Wonatech)에서 1.0 C 전류로 충전/방전(180 mAh/g)하는 50 싸이클을 실온에서 진행하였다.

[79]

[80] 싸이클 성능 평가 후, 전지를 Ar 분위기로 제어된 글러브박스 내에서 해체하고, 싸이클 후 양극을 디메틸 카보네이트로 세척하였다.

[81] 각 전극의 표면 모폴로지를 SEM으로 측정하고, 싸이클 후 전극 표면에 존재하는 화학적 성분을 N_2 분위기 하에서 X-선 광전자 분광법(XPS, K alpha, PHI 5000 versa Probe II)으로 분석하였다.

[82] 또한, 각 양극에 대해 전기화학 워크스테이션(Zive MP1, Wonatech)을 이용하여 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였다(* AC 신호, 진폭 10 mV, 주파수 범위 1~10 mHz).

[83]

[84] 실험예

[85] (1) NMR 분석

[86] 인공 설포네이트계 CEI 층을 형성하기 위해, 도 1과 같이 양친매성 N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트를 원-스텝 4차화 과정을 통해 합성하고(상세는 실시예 참조), 그 화학적 구조를 NMR 분광 분석에 의해 특성화하였다(도 2).

[87] 4차화에 대한 분광학적 증거는 ^{1}H-NMR 분광 분석에 의해 쉽게 확인되었다. 즉 질소 원자(N)에 부착된 메틸기(CH_3)에 대한 ^{1}H-피크가 현저하게 다운필드로 이동(1-메틸피롤리딘의 2.24 ppm → 3.35 ppm)하였는바, 이는 아민 화합물이

4차화되었음을 보여주는 주요 증거이다.

[88] 또한, 메틸 설포네이트에 대한 피크 이동(디메틸 설페이트의 3.99 ppm → 3.50 ppm)도 4차화 반응을 뒷받침해 주었다.

[89] ^{13}C-NMR 분광 분석 결과, N에 직접 연결된 ^{13}C-피크가 다운필드로 상당히 이동하였는바, 이는 ^{1}H-NMR 분광 분석 결과와 일치하는 것이다.

[90] 이를 통해, 간단한 원-스텝 과정으로 인공 설포네이트계 CEI 전구체가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[91]

[92] (2) SEM, FT-IR 및 XRD 분석

[93] CEI 전구체의 습식-코팅 및 후속의 저온 열처리에 의해, 설포네이트-고정화 NCM811 양극 소재(S-NCM811)를 제조하였다(도 3a, 상세는 실시예 참조).

[94] 개질 완료 후, 피복된 S-NCM811의 표면 모폴로지를 SEM으로 특성화하였다 (도 3b).

[95] 2차 입자의 D_{50} 값은 표면 개질 여부와 상관없이 약 5 um였으나, S-NCM811의 표면 모폴로지는 순수한 NCM811의 경우와 상이하였다.

[96] S-NCM811 표면에 새로운 코팅 층이 잘 형성된 반면, 순수한 NCM811은 깨끗한 표면 상태를 나타내었다.

[97] 이는 설포네이트 CEI 전구체가 NCM811 표면에서 새로운 CEI 층을 형성할 수 있음을 의미한다.

[98]

[99] 이러한 가정은 FT-IR 분석에 의해 잘 뒷받침되었다(도 3c).

[100] S-NCM811의 경우 -S=O-(1398 및 1165 cm^{-1}) 및 -S-O-(874 cm^{-1}) 등 설포네이트 작용기에 상응하는 흡광도 신호가 관찰된 반면, NCM811에서는 유의적인 피크가 관찰되지 않았다.

[101] 이는 설포네이트계 CEI 전구체를 사용하여 인공 설포네이트-고정화 NCM811이 성공적으로 획득되었음을 의미한다.

[102]

[103] 또한, NCM811 및 S-NCM811에 대한 XRD 패턴이 동일하게 나타났음을 주목해야 한다(도 8).

[104] 즉, 본 발명의 방법은 벌크 특성에는 영향을 주지 않으면서, NCM811의 표면 성질을 변경할 수 있는 것이다.

[105]

[106] (3) 전기화학적 성능(및 싸이클 성능) 분석

[107] 이러한 소재 특성화 결과에 기초하여, 전기화학적 성능을 평가하였다(도 4).

[108] 초기 충전 과정 중, S-NCM811을 이용한 전지는 NCM811을 이용한 전지 대비 더욱 약한 분극(Polarization) 거동을 보였다(도 4a).

[109] 이는 설포네이트 작용기 말단에 나타나는 부분적인 음 전하가 Li^+와 결합하는 것에 의해, 설포네이트계 CEI 층이 Li^+ 이동을 촉진할 수 있고, 그 결과

탈-리튬화(de-lithiation) 과정 중 동적 거동이 개선됨을 의미한다.

[110]

[111] 또한, S-NCM811은 순수한 NCM811 대비 더욱 개선된 싸이클 성능을 나타내었다(도 4b).

[112] 양극 표면의 성분 증가에 따라 S-NCM811로 제어된 전지의 초기 방전 비용량(1%: 181.1 mAh/g, 5%: 178.8 mAh/g, 10%: 171.6 mAh/g)은 NCM811을 이용한 전지의 경우(184.3 mAh/g)보다 더 낮게 나타났다.

[113] 그러나, S-NCM811 전지의 싸이클 보유율은 NCM811 전지보다 더욱 향상되었다.

[114] 5% SO_3-코팅 NCM811의 경우, 싸이클 보유율 및 평균 쿨롱 효율의 면에서 최적화된 전기화학적 성능을 보였는바, 50 싸이클 후 97.4%의 방전 비용량(174.0 mAh/g) 및 99.8%의 평균 쿨롱 효율을 유지하였다.

[115] 반면, NCM811 전지는 낮은 평균 쿨롱 효율(99.3%)과 더불어 급격하게 감소된 싸이클 성능(86.5%의 보유율)을 나타내었다.

[116] 이러한 결과는 전해질 분해를 지연시킬 수 있는 설포네이트계 인공 CEI 층에 따른 효과 차이로 여겨진다.

[117]

[118] (4) 표면 모폴로지 및 EIS 분석

[119] 싸이클 성능 평가를 완료한 후, 피복된 전극의 표면 분석을 수행하였다(도 5).

[120] 모든 표면 거동은 싸이클링 결과와 잘 매칭되었다.

[121] 싸이클 후 NCM811의 표면은 두꺼운 층으로 심하게 덮였는바, 이는 전해질의 분해 어덕트에 기인한 것이다.

[122] 실제로, 이는 NCM 양극 소재, 특히 높은 Ni 조성을 지닌 NCM 양극 소재의 통상적인 거동이다. Ni 함량 증가에 따라, 비가역적인 전해질 분해가 크게 가속화되고, 그 결과 표면 저항이 증가하며 전지가 빠르게 열화되는 것이다.

[123]

[124] *한편, 피복된 S-NCM811은 전혀 다른 표면 모폴로지를 나타내었는바, 전반적인 표면 상태가 그 초기 표면 모폴로지와 유사하게 상대적으로 깨끗한 표면 피복 상태를 유지하였다.

[125]

[126] 싸이클 후 전극에 대한 추가적인 EIS 분석 결과도 상이한 표면 모폴로지 결과와 잘 일치하였다(도 6).

[127] 초기 싸이클의 경우, SEI 층(R_{SEI}) 및 전하 전달(R_{CT})에 대한 저항 수준은 인공 코팅 층 존재 여부에 따라 다르게 나타났다(NCM811 전극: R_{SEI} 20.5 Ω 및 R_{CT} 70.5 Ω, S-NCM811 전극: R_{SEI} 7.5 Ω 및 R_{CT} 17.9 Ω).

[128] 싸이클 수 증가에 따라 현저한 저항 차이를 나타내었는바, 50 싸이클 후 S-NCM811 전극의 R_{SEI}(39.1 Ω) 및 R_{CT}(70.00 Ω)는 잘 유지된 반면, NCM811 전극은 R_{SEI}(94.7 Ω) 및 R_{CT}(100.3 Ω)가 유의적으로 증가하였다.

[129] 증가된 R_{SEI} 및 R_{CT}는 전해질 분해로부터 유발되는 전극 및 전해질 간의 계면 안정성 감소와 관련 깊다는 점에 주목해야 한다.

[130] 이는 설포네이트-고정화 인공 CEI 층이 전해질 분해를 효과적으로 지연시키고, 그 결과 높은 Ni 조성의 NCM에서도 그 표면 안정성을 향상시킬 수 있음을 강하게 시사해 주는 것이다.

[131]

[132] (5) XPS 분석

[133] 설포네이트계 CEI 층의 특별한 역할을 이해하기 위해, 피복된 전극을 XPS로 더욱 분석하였다(도 7).

[134] C1s 스펙트럼이 경우, 285.0 및 285.7 eV(-C-C-), 286.7 eV(-C-O-) 및 289.6 eV(-C=O-)에서 통상적인 화학 작용기들이 발견되었다(도 7a).

[135] 또한, 싸이클 후 S-NCM811은 287.5 및 290.8 eV에서 2개의 구별되는 피크를 나타내었는바, 이는 각각 설포네이트 작용기(-C-S-) 및 PVDF 바인더에 기인한 것이다.

[136] 싸이클 후 S-NCM811에서 PVDF 피크가 출현한 것은 설포네이트계 CEI 층의 역할을 확인시켜 주는 중요한 분광학적 증거가 된다.

[137] 싸이클 후 NCM811에서는 PVDF 피크가 나타나지 않았는바, 이는 전해질 분해에 의해 유발된 어딕트로 그 표면이 심하게 덮였기 때문이다.

[138] 즉, 설포네이트계 CEI 층이 전해질 분해를 효과적으로 억제하며, 그 결과 상대적으로 깨끗한 표면이 구현되어 더 높은 PVDF 강도가 나타난 것이다.

[139]

[140] 이러한 점은 F1s 분석에 의해서도 잘 뒷받침되었다(도 7b).

[141] 687.3 eV에서 PVDF의 국부적인 화학 구조에 대한 -C-F- 부분이 관찰되었지만, 그 강도는 싸이클 후 S-NCM811의 경우가 싸이클 후 NCM811의 경우보다 더욱 낮았다.

[142] 이는 설포네이트계 CEI 층이 NCM811 표면에서의 원치 않는 전기화학적 반응을 억제하는데 핵심적인 역할을 수행하고, NCM811의 향상된 표면 안정성에 기초하여 현저한 장-기간 싸이클 성능을 보장할 수 있음을 시사해 주는 것이다.

[143]

[144] 결과 검토

[145] 본 발명에서는 높은 Ni 조성을 지닌 NCM 소재의 계면 안정성 향상을 위해, 설포네이트계 유기 CEI 전구체를 합성하고 간단한 습식-코팅 및 열처리에 의해 이를 NCM811 양극 소재 표면에 고정화시켰다.

[146] 설포네이트계 인공 CEI 층은 NCM811의 표면에 잘 형성되었고, 설포네이트 작용기를 지녀 전해질 분해를 지연시킬 수 있음이 확인되었다.

[147] 전기화학적 성능 테스트 결과, 50 싸이클 동안 5% SO_3-코팅 NCM811은 미-처리된 NCM811(86.5%의 보유율 및 99.3%의 평균 쿨롱 효율)보다 더욱 높은

평균 쿨롱 효율(99.8%) 및 싸이클 보유율(97.4%, 174.0 mAh/g)을 나타내었다.

[148] SEM, EIS 및 XPS를 통한 체계적인 분석 결과, NCM811 표면에 형성된 설포네이트계 인공 CEI 층이 전해질 분해의 억제에 기여하고 전극 및 전해질 간의 계면 저항을 감소시켜, 현저한 싸이클 보유율에 이르게 된 것으로 확인되었다.

[149] 인공 CEI 층의 고정화에 기초한 본 발명의 접근법은 하이-니켈계 NCM 소재(심지어, Ni 조성 > 80%인 NCM 소재)의 계면 안정성을 개선하는데 매우 효과적일 것으로 예상된다.

청구범위

[청구항 1] S1) 하이-니켈(High-Ni)계 양극 활물질을 준비하는 단계;
S2) 설포네이트계 양친매성 유기 전구체(Sulfonate-based amphiphilic organic precursor)로서 N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트(N,N-dimethylpyrrolidinium methyl sulfate)를 포함하는 코팅 용액에, 상기 하이-니켈계 양극 활물질을 투입하고 교반하여, 양극 활물질 표면에 유기 전구체를 습식-코팅(Wet-coating)하는 단계; 및
S3) 유기 전구체가 습식-코팅된 양극 활물질을 분리해낸 후 열처리하는 단계;를 포함하여,
하이-니켈계 양극 활물질 표면에 설포네이트계 인공 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층을 고정화시키는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 하이-니켈계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 삼성분계 층상 구조 산화물인 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법:
[화학식 1]
$LiNi_xCo_yMn_zO_2$
(상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0.05 \leq z \leq 0.2$이다).

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 삼성분계 층상 구조 산화물은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)인 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 설포네이트계 양친매성 유기 전구체는,
a) N-메틸피롤리딘 및 아세토나이트릴의 혼합 용액을 준비하는 단계;
b) 상기 혼합 용액에 디메틸 설페이트를 첨가 및 교반하여, N-메틸화 반응(Quaternization)을 진행시키는 단계; 및
c) 반응 완료 후, 용매를 증발시키고 조생성물을 정제 및 건조시키는 단계;를 거쳐 합성되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 설포네이트계 양친매성 유기 전구체는 양극 활물질 중량 대비 1~10 중량%의 양으로 양극 활물질 표면에 코팅되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 설포네이트계 양친매성 유기 전구체는 양극 활물질 중량 대비 5

중량%의 양으로 양극 활물질 표면에 코팅되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 코팅 용액은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로 사용하는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 열처리는 대기압 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 열처리는 550~650℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 열처리는 600℃의 온도에서 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재 계면 안정성 개선을 위한 유기 첨가제 코팅 방법.

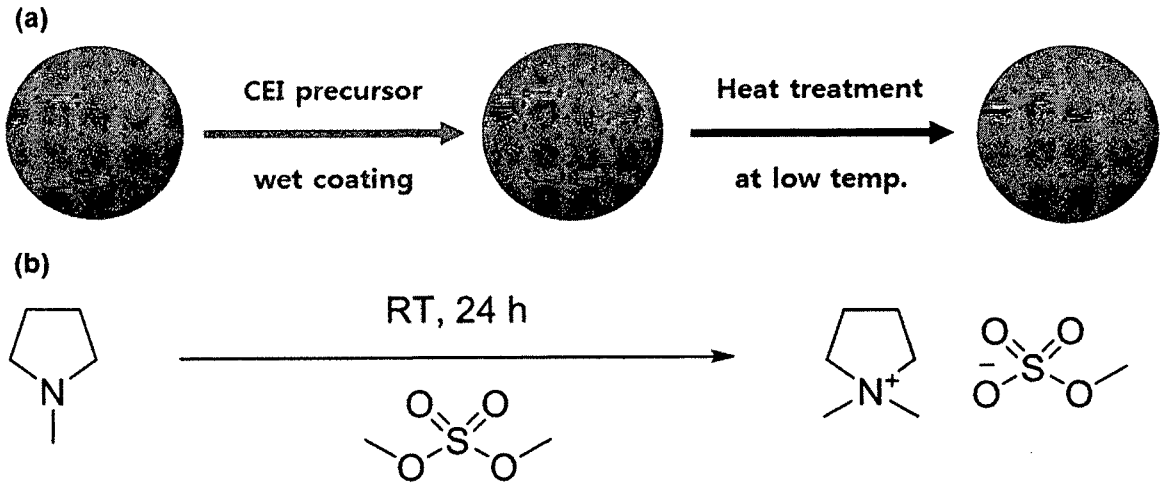
[청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법에 따라 유기 첨가제가 코팅된 것으로서,
하이-니켈(High-Ni)계 양극 활물질의 표면에 설포네이트 CEI(Cathode electrolyte interphase) 층이 인위적으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 설포네이트 CEI 층은 양극 활물질 중량 대비 5 중량%의 양으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지 양극 소재.

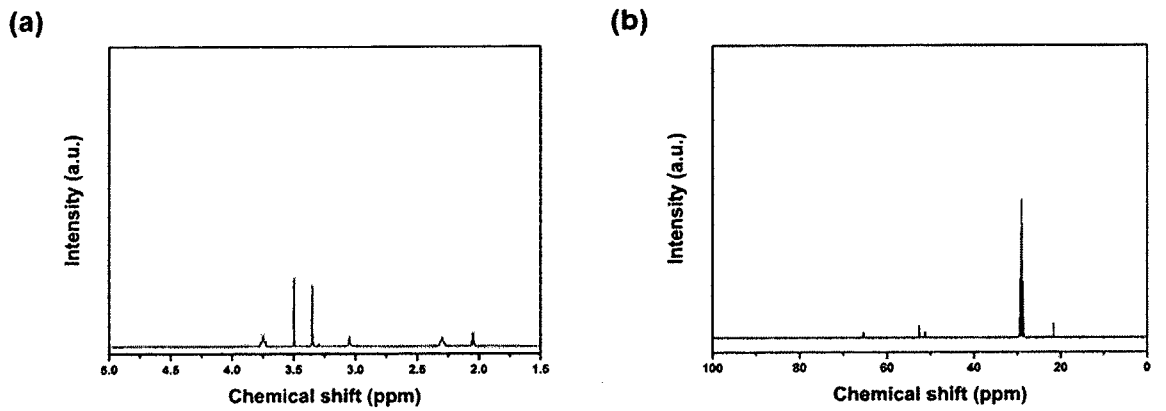
[청구항 13] 제12항에 따른 양극 소재를 포함하는,
리튬이차전지.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 50회 충/방전 후, 99.8%의 평균 쿨롱 효율 및 97.4%의 용량 유지율을 나타내는 것을 특징으로 하는,
리튬이차전지.

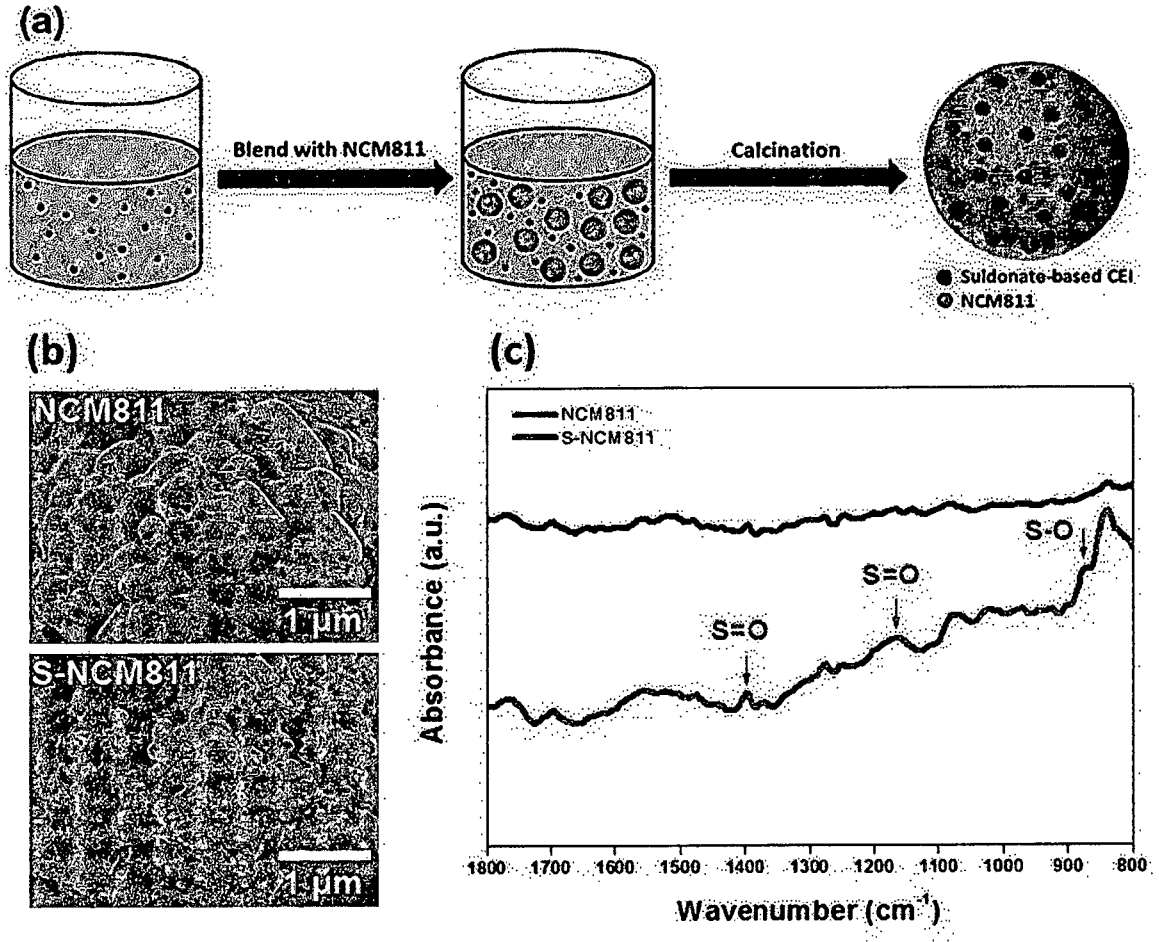
[도1]


(a)
CEI precursor
wet coating
Heat treatment
at low temp.
(b)
RT, 24 h

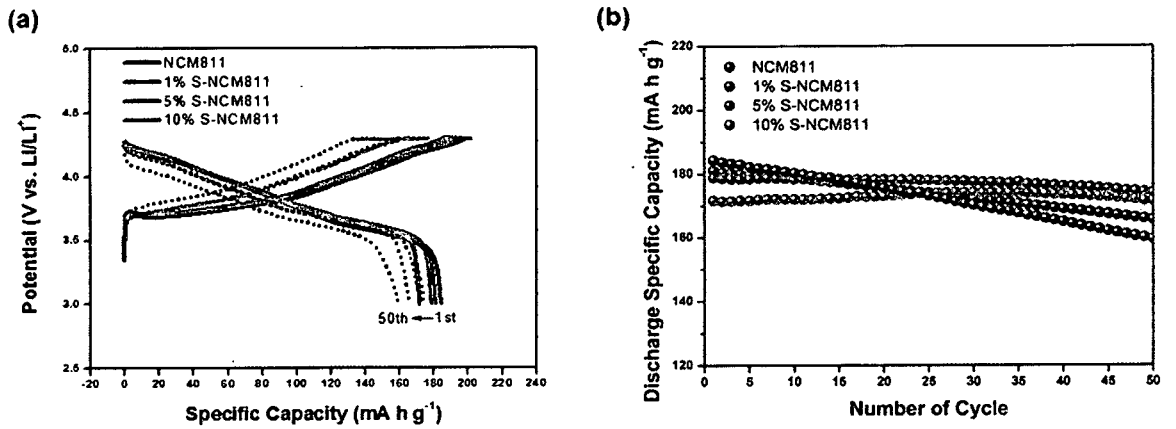
[도2]


(a)
Intensity (a.u.)
Chemical shift (ppm)
(b)
Intensity (a.u.)
Chemical shift (ppm)

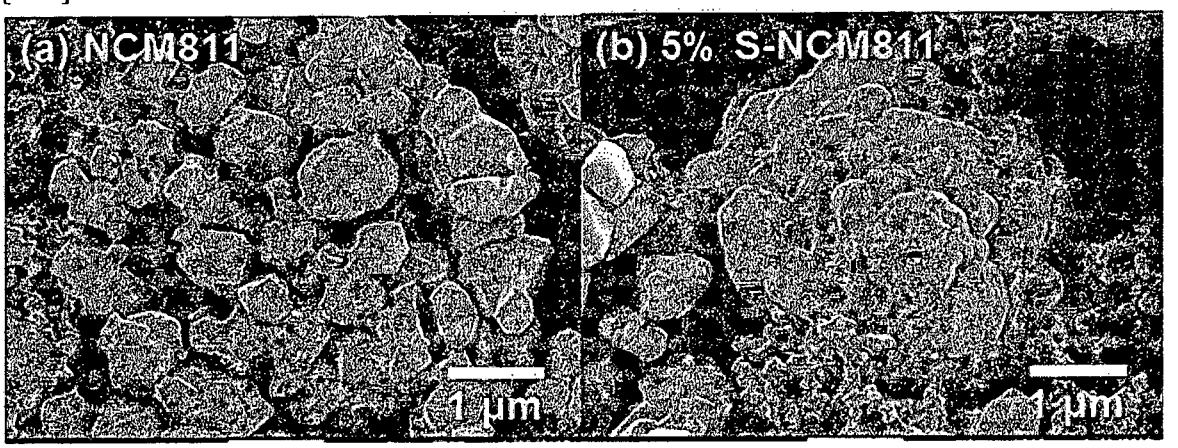
[도3]


(a)
Blend with NCM811
Calcination
Suldonate-based CEI
NCM811
(b)
NCM811
1 μm
S-NCM811
1 μm
(c)
NCM811
S-NCM811
Absorbance (a.u.)
S=O
S=O
S-O
1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800
Wavenumber (cm-1)

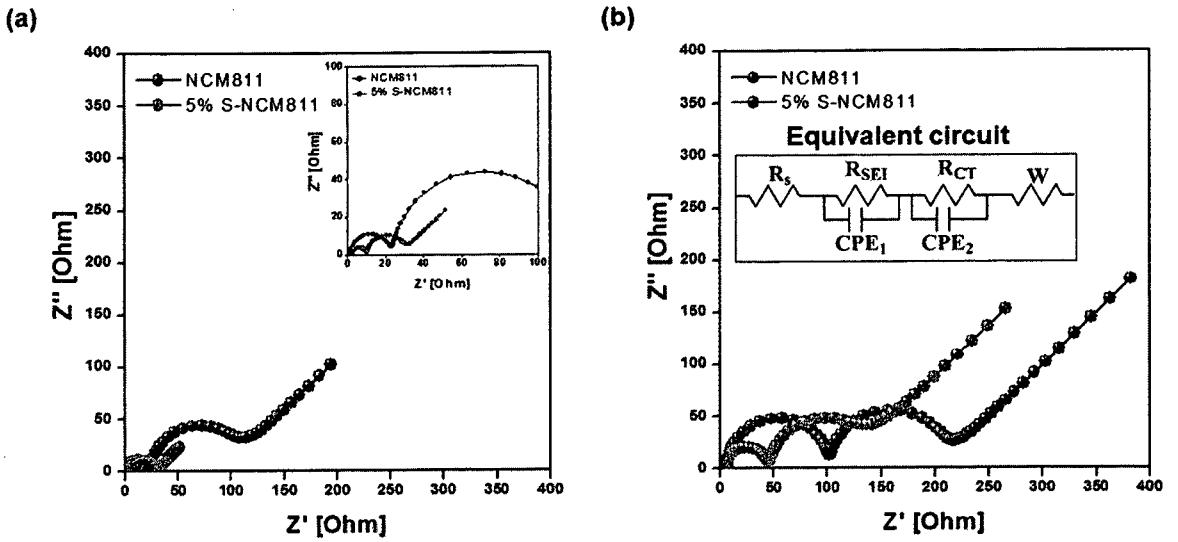
[도4]


(a)
NCM811
1% S-NCM811
5% S-NCM811
10% S-NCM811
Potential (V vs. Li/Li+)
50th → 1st
Specific Capacity (mA h g-1)
(b)
NCM811
1% S-NCM811
5% S-NCM811
10% S-NCM811
Discharge Specific Capacity (mA h g-1)
Number of Cycle

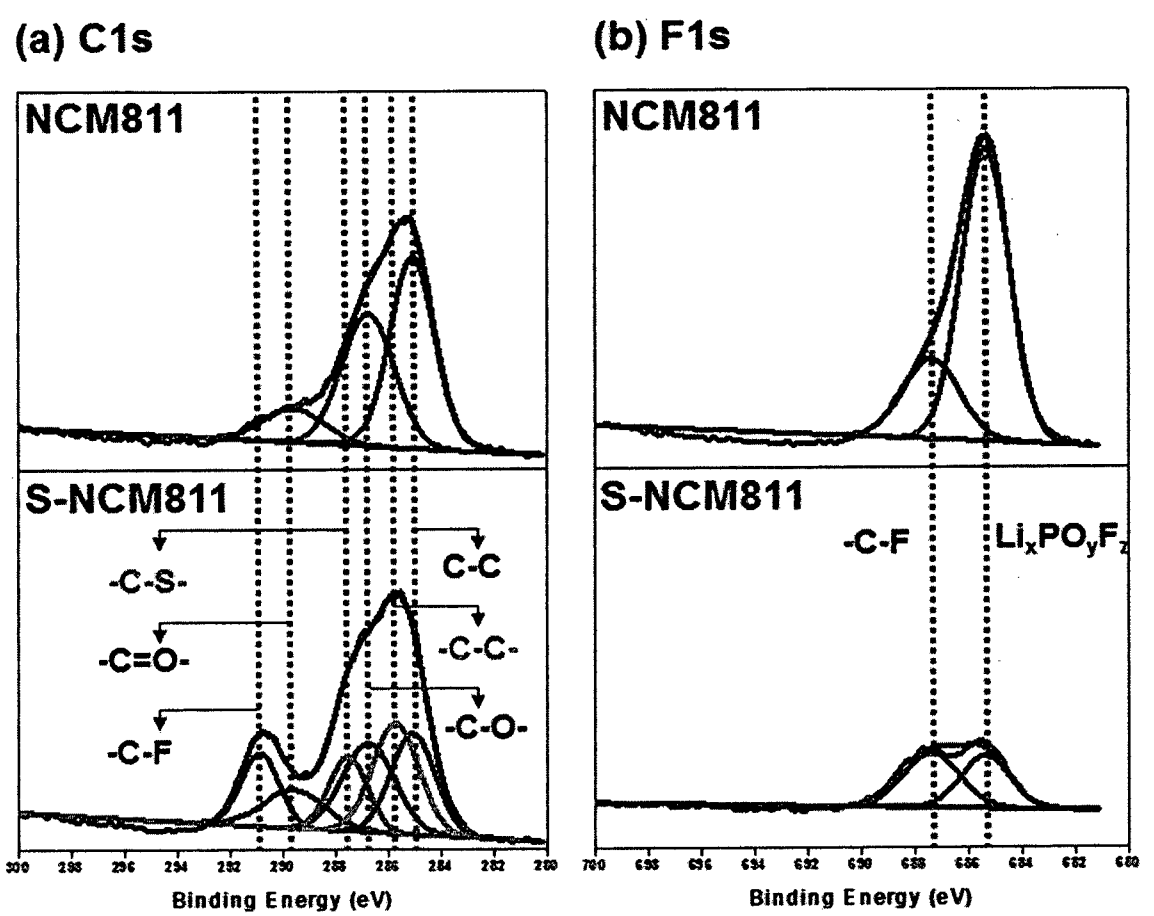
[도5]


(a) NCM811
1 μm
(b) 5% S-NCM811
1 μm

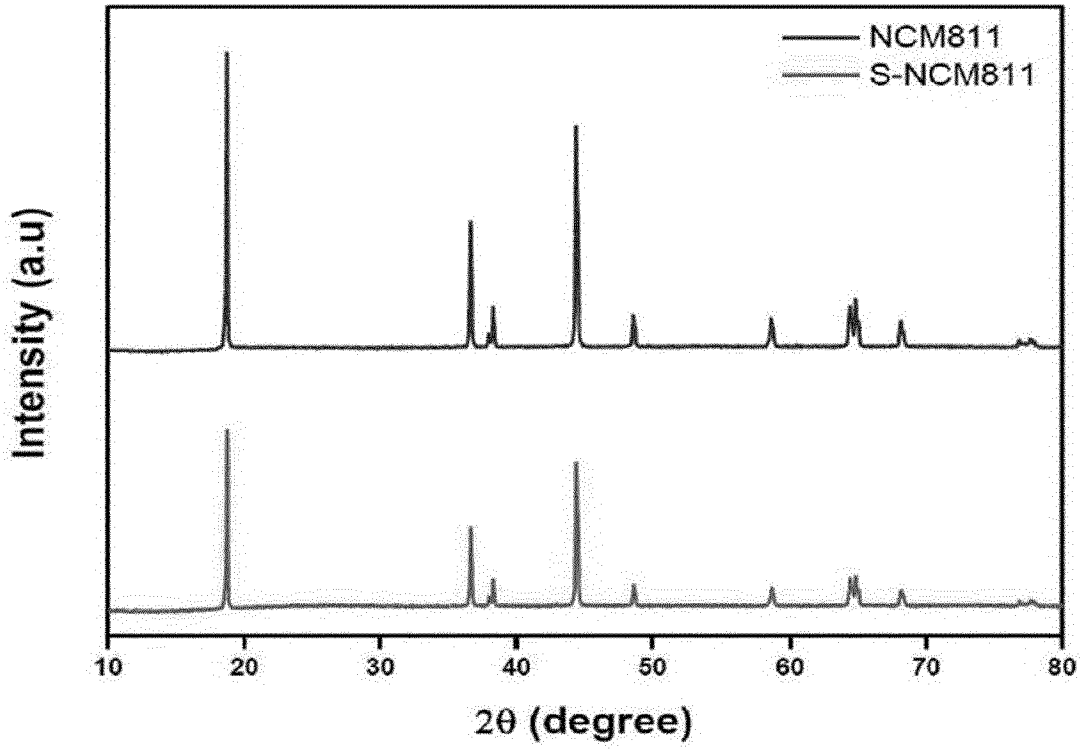
[도6]


(a)
NCM811
5% S-NCM811
Z'' [Ohm]
Z' [Ohm]
(b)
NCM811
5% S-NCM811
Equivalent circuit
R_s
R_{SEI}
R_{CT}
W
CPE_1
CPE_2
Z'' [Ohm]
Z' [Ohm]

[도7]


(a) C1s
(b) F1s
NCM811
S-NCM811
-C-S-
C-C
-C=O-
-C-C-
-C-O-
-C-F
$Li_xPO_yF_z$
Binding Energy (eV)
Binding Energy (eV)

[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001677

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

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; C07C 303/24; C07C 305/06; C07D 207/08; H01M 10/052; H01M 4/13; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 4/505

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: Ni-rich NMC, cathode active material, lithium secondary battery, interfacial stability, sulfonate-based amphiphilic organic precursor, N,N-dimethylpyrrolidinium methyl sulfate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	YIM, Taeeun et al., "Understanding the Effects of a Multi-functionalized Additive on the Cathode-electrolyte Interface Stability of Ni-rich Materials", Journal of Power Sources, 2016, vol. 302, pages 431-438 See abstract; page 432; 1. Introduction; 2. Experimantal details.	1-14
Y	KR 10-2015-0101873 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 September 2015 See claims 1, 14, 15, 19, 24; paragraphs [0072]-[0077], [0090], [0112], [0134], [014]-[0205]; the examples.	1-14
Y	KR 10-2006-0104164 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 October 2006 See claims 1, 2, 8, 9; and paragraphs [0014], [0015], [0048]-[0054].	1-14
Y	JP 2013-191547 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 September 2013 See paragraphs [0015]-[0017], [0034], [0037], [0039].	1-14
Y	KR 10-2012-0038582 A (CHEMTECH RESEARCH INCORPORATION) 24 April 2012 See paragraphs [0076]-[0078].	4
A	KR 10-2013-0078413 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 10 July 2013 See the entire document.	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 FEBRUARY 2019 (26.02.2019)	**26 FEBRUARY 2019 (26.02.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/001677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0101873 A	04/09/2015	US 2015-0243970 A1	27/08/2015
KR 10-2006-0104164 A	09/10/2006	KR 10-0660065 B1	21/12/2006
		US 2008-0193853 A1	14/08/2008
		WO 2006-104305 A1	05/10/2006
JP 2013-191547 A	26/09/2013	JP 6123323 B2	10/05/2017
KR 10-2012-0038582 A	24/04/2012	KR 10-1257486 B1	24/04/2013
KR 10-2013-0078413 A	10/07/2013	CN 104025341 A	03/09/2014
		CN 104025341 B	10/05/2017
		EP 2800171 A1	05/11/2014
		EP 2800171 B1	07/03/2018
		JP 2015-509265 A	26/03/2015
		JP 6128695 B2	17/05/2017
		US 2014-0057181 A1	27/02/2014
		US 9231273 B2	05/01/2016
		WO 2013-100651 A1	04/07/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/001677

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

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; C07C 303/24; C07C 305/06; C07D 207/08; H01M 10/052; H01M 4/13; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 4/505

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: Ni-풍부 NMC, 양극활물질, 리튬이차전지, 계면안정성, 설포네이트계 양친매성 유기전구체, N,N-디메틸피롤리디늄 메틸 설페이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	YIM, TAEEUN 등, "Understanding the effects of a multi-functionalized additive on the cathode-electrolyte interface stability of Ni-rich materials", Journal of Power Sources, 2016년, 302권, 431-438 페이지 abstract; 432 페이지; 1. Introduction; 2. Experimantal details 참조.	1-14
Y	KR 10-2015-0101873 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.09.04 청구항 1, 14, 15, 19, 24; 단락 [0072]-[0077], [0090], [0112], [0134], [014]-[0205]; 실시예들 참조.	1-14
Y	KR 10-2006-0104164 A (한국과학기술연구원) 2006.10.09 청구항 1, 2, 8, 9; 및 단락 [0014], [0015], [0048]-[0054] 참조.	1-14
Y	JP 2013-191547 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2013.09.26 단락 [0015]-[0017], [0034], [0037], [0039] 참조.	1-14
Y	KR 10-2012-0038582 A (주식회사 씨트리) 2012.04.24 단락 [0076]-[0078] 참조.	4
A	KR 10-2013-0078413 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.07.10 문헌 전체 참조.	1-14

☐ 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

"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	국제조사보고서 발송일
2019년 02월 26일 (26.02.2019)	2019년 02월 26일 (26.02.2019)

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

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/001677

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0101873 A	2015/09/04	US 2015-0243970 A1	2015/08/27
KR 10-2006-0104164 A	2006/10/09	KR 10-0660065 B1	2006/12/21
		US 2008-0193853 A1	2008/08/14
		WO 2006-104305 A1	2006/10/05
JP 2013-191547 A	2013/09/26	JP 6123323 B2	2017/05/10
KR 10-2012-0038582 A	2012/04/24	KR 10-1257486 B1	2013/04/24
KR 10-2013-0078413 A	2013/07/10	CN 104025341 A	2014/09/03
		CN 104025341 B	2017/05/10
		EP 2800171 A1	2014/11/05
		EP 2800171 B1	2018/03/07
		JP 2015-509265 A	2015/03/26
		JP 6128695 B2	2017/05/17
		US 2014-0057181 A1	2014/02/27
		US 9231273 B2	2016/01/05
		WO 2013-100651 A1	2013/07/04