

(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2010-501454

(P2010-501454A)

(43) 公表日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45 Z	5 H O 5 O
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58 1 O 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-525490 (P2009-525490)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン グデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成19年8月20日 (2007. 8. 20)		
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月23日 (2009. 2. 23)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/003962		
(87) 国際公開番号	W02008/023908		
(87) 国際公開日	平成20年2月28日 (2008. 2. 28)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2006-0078702	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成18年8月21日 (2006. 8. 21)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム金属リン酸化物の製造方法

(57) 【要約】

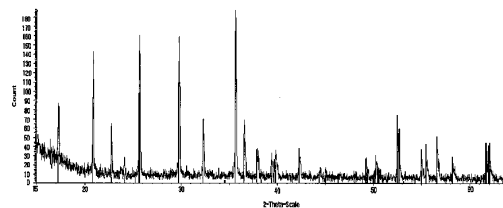
本発明は、金属(M)及び前記金属を含有した金属酸化物の混合物を出発原料として、下記の化学式1で表されるリチウム金属リン酸化物を製造する方法、前述した方法により製造されたリチウム遷移金属リン酸化物、これを電極活物質として含む電極及び前記電極を備える二次電池を提供する。

〔化1〕



(Mは、3族～12族の遷移金属、Mg、Al、Ga及びBから選ばれ、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$)

本発明は、低価の金属前駆体である金属酸化物と還元状態の金属とを混合した物質を固相反応の出発原料とすることで、低い製造単価でナノ結晶形態のリチウム金属リン酸化物を製造できると共に、これを二次電池の電極活物質として用いた場合、よりも優れた容量特性及び寿命特性を有する二次電池を製造できる。

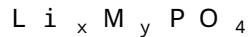


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表されるリチウム金属リン酸化物を製造する方法であって、
金属(M)と、及び前記金属を含有した金属酸化物の混合物を使用することを特徴とする
、製造方法。

〔化 1〕



(上記式中、

M は、3 族 ~ 12 族の遷移金属、Mg、Al、Ga 及び B から選ばれ、

$0.05 \leq x \leq 1.2$ 、

$0.8 \leq y \leq 1.2$ である)

10

【請求項 2】

a) 前記金属、前記金属を含有した金属酸化物、リチウム塩及びリン酸塩を混合する段階と、及び、

b) 以前段階の混合物に熱処理して焼成する段階を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 b) 段階の以前に炭素物質を添加して混合する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記リチウム塩が、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)及び窒酸リチウム(LiNO_3)からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

20

【請求項 5】

前記リン酸塩が、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、 Li_3PO_4 及び $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素物質が、カーボンブラック、スクロース、ピッチ、セルロースアセテート、有機酸、レジン、レゾルシン - ホルムアルデヒドからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項 3 に記載の製造方法。

30

【請求項 7】

前記熱処理温度が、 $450 \sim 850$ 範囲であることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記熱処理が、不活性雰囲気で行われることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記金属酸化物における金属の酸化数が +3 価であったり、+3 価及び +2 価が混合されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

40

【請求項 10】

前記金属 M が、Fe 又は Mn であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

金属及び金属酸化物を機械的にミーリングして、2 価の酸化数のみを有する金属酸化物を生成し、これを出発原料としてリチウム金属リン酸化物を製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

金属(M)及び前記金属を含有した金属酸化物の混合物を出発原料とする、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする、リチウム金属リン酸化物。

50

【請求項 13】

請求項 12 に記載のリチウム金属リン酸化物を電極活物質として含むことを特徴とする、電極。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の電極を備えることを特徴とする、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム金属リン酸化物の製造方法に関し、特に、リチウム二次電池用電極活物質として用いられるリチウム金属リン酸化物を低価で製造できる方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、ノートブックコンピュータ、カムコーダなどの携帯用機器の発展に伴い、Ni - 水素(Ni - MH)二次電池やリチウム二次電池などの小型二次電池に対する需要が高くなっている。特に、リチウム及び非水溶媒電解液を用いるリチウム二次電池は、小型、軽量及び高エネルギー密度の電池を実現できるため、活発に開発されている。一般に、リチウム二次電池の正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの遷移金属酸化物が用いられ、負極材料としては、リチウム金属又は炭素が用いられ、両電極間に電解質としてリチウムイオンが含まれている有機溶媒を用いてリチウム二次電池が構成される。

20

【0003】

LiCoO_2 は、1980年にリチウム二次電池の正極活物質として有用であることが報告された以来、現在まで多くの研究が行われており、商用化されたりリチウム二次電池の正極活物質として採用されてきた。しかしながら、コバルト(Co)元素は、地球上で稀少資源の一つであるため、これを代える新規な正極活物質の開発が進行されている。特に、 LiFePO_4 は、 3.6 g/cm^2 の大きい体積密度を有し、3.4 Vの高電位を発生させ、 170 mAh/g の大きい理論容量を有する。そして、Feは、豊富な資源であるため、低価で製造可能である。 LiFePO_4 は、初期状態から電気化学的に脱離可能なLiをFe原子1つ当たり1つずつ含んでいるため、 LiCoO_2 の代わりの新規なりチウム二次電池の正極活物質として期待されている。また、 LiFePO_4 のFeの代りに遷移金属に置換された LiMPO_4 も知られているが、興味の深いことはMの種類によってLiに対する電位が多様に変化し得る点である。

30

【0004】

一般式 Li_xMPO_4 (Mは、Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Cr、V、Mo、Ti、Al、Nb、B、Gaの1種以上、 $0.05 \leq x \leq 1.2$) で表示されるリチウム金属リン酸化物(Lithium Metal Phosphate)は、オリビン型結晶構造を有し、充放電に従う結晶構造の変化が小さいため、サイクル特性に優れる。また、結晶中の酸素原子がリンとの共有結合により安定的に存在するため、電池が高温環境に露出されても酸素放出の可能性が低くて安全性に優れる。

40

【0005】

例えば、 LiFePO_4 粉末は、従来の固相反応法やゾルゲル法等により製造できる。このような従来の製造方法は、酢酸鉄やシュウ酸鉄などの高価の Fe^{2+} ソースを用いる場合が多くて、製造単価が高くて、 Fe^{3+} ソースを用いる場合には還元が十分に行われなくて Fe^{3+} の化合物が不純物として存在するという問題点がある。

【0006】

したがって、リチウム金属リン酸化物の製造において、再現性が良く、製造工程が単純であり、低価の量産性が良い新規な製造方法が要求されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

本発明者らは、低価の金属前駆体である金属酸化物と還元状態の金属とを混合した物質を固相反応の出発原料とすることで、低い製造単価でナノ結晶形態の優れた物性を有するリチウム金属リン酸化物を製造できると共に、これを二次電池の電極活物質として用いた場合、よりも優れた容量特性及び寿命特性を有する二次電池を製造できることを見出した。

【 0 0 0 8 】

本発明は、これに基づいたものである。

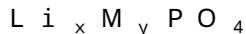
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、金属(M)及び前記金属を含有した金属酸化物の混合物を出発原料として、下記の化学式1で表されるリチウム金属リン酸化物を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

〔化1〕



(Mは、3族～12族の遷移金属、Mg、Al、Ga及びBから選ばれ、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$)

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、前述した方法により製造されたりチウム金属リン酸化物、これを電極活物質として含む電極及び前記電極を備える二次電池を提供する。

【 0 0 1 2 】

前記化学式1において、 $\text{M} = \text{Fe}$ の場合を例として本発明を詳細に説明する。但し、本発明が LiFePO_4 に限定されず、 Fe の代りに他の金属にも同様に適用される。

【 0 0 1 3 】

本発明による LiFePO_4 の製造方法は、酸化鉄である Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 を単独又は混合した物質に、還元鉄 Fe を混合した混合物を原料とすることができる。

【 0 0 1 4 】

LiFePO_4 の製造方法は、固相反応法、ゾルゲル法、水熱法、沈殿法等により製造できる。本発明では、粉末合成に用いられる方法であれば良いが、固相反応法が好ましい。

【 0 0 1 5 】

Fe_2O_3 における Fe は、3価の酸化数状態である Fe^{3+} で存在し、 Fe_3O_4 では、 Fe^{3+} 及び Fe^{2+} が共存する状態で存在する。 LiFePO_4 内における Fe は、2価の Fe^{2+} の状態が存在するため、 LiFePO_4 を得るために、出発原料として2価の鉄を有する化合物を用いることができる。3価の鉄を有する化合物を用いる場合、これを還元させて2価にする工程が必要である。また、鉄は2価より3価の状態が安定なので、2価の鉄を有する化合物を出発原料としても、酸化されないように工程を制御する必要がある。

【 0 0 1 6 】

酸化鉄を出発原料とする場合、2価の鉄を有する FeO を用いることもできるが、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 に比べて原料の単価が高いため、本発明では低価の Fe_2O_3 及び/又は Fe_3O_4 を出発原料とすることで、経済的に LiFePO_4 を製造できる。

【 0 0 1 7 】

本発明では、 Fe_2O_3 及び/又は Fe_3O_4 と還元鉄である Fe^0 とを混合して出発原料とすることで、 Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元され、 Fe^0 は Fe^{2+} に酸化される。最終的には Fe^{2+} のみが存在する LiFePO_4 が得られる。

【 0 0 1 8 】

Fe_2O_3 及び/又は Fe_3O_4 を還元させるためには、還元鉄である Fe^0 の代りに一般の還元剤を用いることもできるが、本発明では、特に Fe^0 を還元剤として用いることで、 Fe^0 が還元剤の役割もすると同時に、その自身が酸化されて Fe^{2+} のソースとしての役割もする。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明では、前記のように、 Fe_2O_3 のみを Fe^0 と混合して出発原料としたり、 Fe_3O_4 のみを Fe^0 と混合して出発原料とすることができるが、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 を共に還元鉄である Fe^0 と混合することもでき、その混合比率は最終物質の化学量論及び酸化数を考慮して決定される。

【0020】

Fe_2O_3 及び/又は Fe_3O_4 と Fe^0 との混合は、公知の粉末混合法を用いることができ、選択的に機械的なミーリングにより FeO を形成する方法を含む。

【0021】

本発明の方法は、

- a) 前記金属、前記金属を含有した金属酸化物、リチウム塩及びリン酸塩を混合する第1の段階；
- b) 選択的に、以前段階の混合物に炭素物質をさらに添加して混合する第2の段階；
- c) 以前段階(第1の段階又は第2の段階)の混合物を熱処理して焼成する第3の段階を含むことができる。

10

【0022】

前記a)段階において、リチウム塩は、リチウムイオン(Li^+)の供給源になり得る化合物であればよい。その非制限的な例としては、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)及び窒酸リチウム(LiNO_3)等があり、これらは単独及び2種以上混合して用いられる。

20

【0023】

また、リン酸塩は、リン酸イオン(PO_4^{3-})の供給源になり得る化合物であればよい。その非制限的な例としては、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、 Li_3PO_4 及び $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などがあり、これらは単独及び2種以上混合して用いられる。

【0024】

また、本発明において、チウムイオン及びリン酸イオンを同時に供給できる Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 などが、前記のリチウム塩及びリン酸塩を代えることができることは勿論である。

【0025】

Fe_2O_3 及び/又は Fe_3O_4 と Fe^0 との混合比に対しては、化学量論及び酸化数に応じて適切に混合され得る。 Fe^{3+} 1モル当たり Fe^0 0.5モルが必要なので、例えば、 Fe_2O_3 のみを Fe^0 と混合する場合、 Fe_2O_3 1モル当たり入っている Fe^{3+} のモル数は2モルであるから、 Fe_2O_3 1モル当たり Fe^0 は1モルが必要であり、 Fe_3O_4 のみを Fe^0 と混合する場合も、 Fe_3O_4 1モル当たり入っている Fe^{3+} のモル数は2モルであるから、 Fe^0 は1モルが必要である。 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の混合物を Fe^0 と混合する場合には、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の混合比から Fe^{3+} のモル数を計算して、 Fe^0 の混合量を計算できる。

30

【0026】

前記b)段階において、前記a)段階で製造された混合物に炭素物質をさらに混合できる。炭素物質を追加することで、以後の熱処理段階において一層強い還元雰囲気を作ることができる。未反応により残っている Fe^{3+} を全部還元させることができる。

40

【0027】

前記炭素物質は、熱処理時、還元雰囲気が作られる物質であればよい。その非制限的な例としては、カーボンブラック、スクロース(sucrose)、ピッチ、セルロースアセテート、有機酸、レジン、レゾルシン-ホルムアルデヒド(resorcinol-formaldehyde)などがある。

【0028】

前記c)段階において、以前のa)段階又はb)段階で製造された混合物は、熱処理及び焼成により LiFePO_4 が得られるが、特に不活性雰囲気で熱処理することが好まし

50

い。

【0029】

不活性雰囲気は、 N_2 又は $N_2 + H_2$ 気体などを焼成炉に流入させることにより得られ、このときの熱処理温度は 450 ~ 850 が好ましい。前記温度範囲の以下では物質の形成が難しく結晶性が劣化し、前記温度範囲の以上では形成される粗さ粒子により活物質としての性能が劣化する問題点がある。

【0030】

本発明では、 Fe_2O_3 及び / 又は Fe_3O_4 と Fe^0 とを ボールミルなどにより機械的にミーリングすることで、機械的エネルギーにより FeO が生成される酸化還元反応を誘導することも、一様態として含む。通常、固相の酸化還元反応は、熱を加えて熱エネルギーにより行われるが、本発明では、 Fe_2O_3 及び / 又は Fe_3O_4 と Fe^0 とを混合する際、熱を加えなくてもボールミルなどによる機械的ミーリング時の衝撃エネルギーなどが、 Fe^{3+} から Fe^{2+} に、 Fe^0 から Fe^{2+} に酸化還元されるようにするエネルギー源になり得る。

10

【0031】

したがって、本発明では、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 からなら群より選ばれる 1 種以上の物質と Fe とを機械的にミーリングすることで FeO を製造し、前記のように製造された FeO を出発原料として、 $LiFePO_4$ を製造する方法を含むことができる。

【0032】

前記のような方法により $LiFePO_4$ を経済的に製造でき、前述したように、これは $LiFePO_4$ に限定されず、 Fe が他の元素に置換された場合にも同様に適用される。

20

【0033】

すなわち、本発明の方法により製造される $Li_xM_yPO_4$ (M は、3 族 ~ 12 族の遷移金属、 Mg 、 Al 、 Ga 及び B から選ばれ、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.2$) は、規則的なオリビン構造の化合物であって、4 面体負イオン構造単位 $(PO_4)^{n-}$ 及び金属 M により占有された酸素 8 面体を有するポリ負イオン化合物として知られた一般の群に属する。また、本発明の $Li_xM_yPO_4$ において、 P が As 、 S 、 Si 、 Mo 、 W 、 Al 又は B などに置換されたことも、本発明の範囲に属する。

【0034】

< 電極及び二次電池の製造 >

30

本発明に記載された物質を電極活物質として含む電極は、公知の方法により製造できる。例えば、前記電極は、本発明により前述した物質を活物質として用いる以外にも、電気伝導性を与えるための導電剤と、材料及び集電体を接着させる結合剤とがさらに用いられる。

【0035】

前記のような方法により製造された電極活物質に対し、導電剤を 1 ~ 30 wt %、結合剤を 1 ~ 10 wt % で混合して、分散溶媒に添加及び攪はんしてペーストを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布し、圧縮し、乾燥して、ラミネート形状の電極を製造する。

40

【0036】

導電剤は、一般にカーボンブラックを用いる。現在、導電剤として市販されている商品としては、アセチレンブラック系列 (Chevron Chemical Company 又は Gulf Oil Company 製等)、ケッチェンブラック EC 系列 (ArmaK Company 製)、バルカン XC - 72 (Cabot Company 製) 及びスーパー P (MMM 社製) 等がある。

【0037】

結合剤の代表例としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 又はその共重合体、セルロース等があり、分散剤の代表例としては、イソプロピルアルコール、N - メチルピロリドン (NMP)、アセトン等がある。

【0038】

前記金属材料の集電体は、伝導性が高い金属であって、前記材料のペーストが容易に接

50

着できる金属であり、電池の電圧範囲で反応性がないものであればよい。代表例としては、アルミニウム又はステンレス鋼などのメッシュ(mesh)、ホイル(foil)等がある。

【0039】

また、本発明は、本発明の電極を含む二次電池を提供する。本発明の二次電池は、特別に限定されず、公知の方法により製造できる。例えば、正極及び負極間に分離膜を入れ、非水電解液を投入して製造できる。また、前記電極、分離膜、非水電解液及び他の添加剤は、必要に応じて公知のものが用いられる。

【0040】

また、本発明の電池製造時、分離膜としては多孔性分離膜が用いられる。例えば、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系多孔性分離膜が用いられるが、これら

10

【0041】

本発明で用いられる二次電池の非水電解液は、環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートを含むことができる。環状カーボネートの例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)等がある。鎖状カーボネートの例としては、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)等がある。また、本発明の二次電池の非水電解液は、前記カーボネート化合物と共にリチウム塩を含む。リチウム塩の具体例としては、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等がある。

20

【発明の効果】

【0042】

本発明は、低価の金属前駆体である金属酸化物と還元状態の金属とを混合した物質を固相反応の出発原料とすることで、低い製造単価でナノ結晶形態のリチウム金属リン酸化物を製造できると共に、これを二次電池の電極活物質として用いた場合、よりも優れた容量特性及び寿命特性を有する二次電池を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

以下、本発明の実施例により一層具体的に説明する。本発明は、下記の実施例により限定されるものではない。

30

【実施例1】

【0044】

Fe_3O_4 1モル及びFe粉末1モルを、窒素雰囲気でボールミル又は遊星ミル(planetary milling)により混合した。前記混合物に Li_2CO_3 2モル及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4モルを、ケッチェンブラックと共に均一に混合した後、電気炉で750℃、8時間焼成して、 LiFePO_4 及び炭素の複合体を得た。焼成は、還元雰囲気($\text{N}_2 + \text{H}_2$ 2vol%)で実施した。このとき、複合体における炭素の含量は9wt%であった。

【0045】

前記方法により合成された物質を、下記の方法により二次電池に適用して、性能を試験した。炭素及び LiFePO_4 の複合体88重量部に、導電剤としてアセチレンブラック6重量部と、結合剤としてPVDF 6重量部とを混合し、NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)に添加して正極スラリーを製造した後、これをアルミニウム(Al)集電体上に塗布し、乾燥して正極を製造した。

40

【0046】

電解質としては1Mの LiPF_6 / エチレンカーボネート(EC) : エチルメチルカーボネート(EMC) (v : v = 1 : 2) を用い、負極としてはリチウムホイルを用いて、前記方法により製造した正極と共にコイン形半電池を製造した。

【実施例2】

【0047】

Fe_3O_4 の代りに Mn_3O_4 を、Fe粉末の代りにMn粉末を用いた以外は、実施

50

例 1 と同様な方法により、 LiMnPO_4 及び炭素の複合体を製造した。

【0048】

前記方法により製造された LiMnPO_4 及び炭素の複合体を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を製作して評価した。

【比較例 1】

【0049】

Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 1 : 1 : 2 のモル比で混合し、ケッチェンブラックと共に実施例 1 と同様な方法により焼成して、炭素及び LiFePO_4 の複合体を得た。このとき、複合体における炭素の含量は 9 wt % であった。

【0050】

前記方法により製造された LiFePO_4 及び炭素の複合体を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様な方法によりコイン形半電池を製造した。

【比較例 2】

【0051】

Fe_2O_3 の代りに Mn_2O_3 を用いた以外は、比較例 1 と同様な方法により、 LiMnPO_4 及び炭素の複合体を製造した。

【0052】

前記方法により製造された LiMnPO_4 及び炭素の複合体を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を製作して評価した。

【0053】

< 試験 >

実施例 1 の方法により製造された LiFePO_4 及び炭素の複合体に対して X 線回折分析を行った結果、結晶性に優れる LiFePO_4 が得られることを確認した(図 1 参照)。また、SEM 分析及び粒度分析により粒子の形態及び粒度分布を確認した(図 2 及び図 3 参照)。SEM 写真から分かるように、サブミクロンサイズの一次粒子が集まって二次粒子を形成し、 $3\mu\text{m}$ 程度の D_{50} 値を示す。このような粒子の形状及びサイズは、粒子内でのリチウム拡散速度が低い LiFePO_4 において、性能向上のための重要な役割をする。

【0054】

ナノ粒子の場合、比表面積が非常に大きいため、 Li イオンの拡散面積が多くなり、粒子が小さくなるほどバルク(bulk)の中心までの Li イオンの拡散距離が短くなるので、相対的に Li の挿入 / 脱離速度が増大して、電池の性能を向上させる。

【0055】

コイン形半電池に対する性能評価の結果、実施例 1 で製造された電池は、 0.1C で 160mAh/g 以上の可逆容量を示し、これは比較例 1 で製造された電池より優れた性能を有することが分かる(図 4 ~ 図 7 参照)。実施例 1 で製造された電池に対して 30 回充放電してサイクル性能を評価した結果、容量の減少が殆ど発生しなかった(図 8 参照)。

【0056】

一方、図 9 によれば、実施例 2 の方法により製造された LiMnPO_4 及び炭素の複合体も、優れた結晶性を有することを確認できた。

【0057】

図 10 によれば、実施例 2 の方法により製造された電池は、 97mAh/g の可逆容量を示し、比較例 2 で製造された電池より優れた性能を有することが分かる。

【0058】

なお、本発明の詳細な説明では具体的な実施例について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形・実施が可能である。よって、本発明の範囲は、前述の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0059】

10

20

30

40

50

【図 1】実施例 1 により製造された LiFePO_4 及び炭素の複合体の X 線回折パターンである。

【図 2】実施例 1 により製造された LiFePO_4 及び炭素の複合体の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である ($\times 20,000$)。

【図 3】実施例 1 により製造された LiFePO_4 及び炭素の複合体の粒度分布を示す図である。

【図 4】実施例 1 により製造されたコイン形半電池の初期充放電プロファイルを示すグラフである。

【図 5】比較例 1 により製造されたコイン形半電池の初期充放電プロファイルを示すグラフである。

10

【図 6】実施例 1 により製造されたコイン形半電池のレートキャパビリティ (Rate capability) を示すグラフである。

【図 7】比較例 1 により製造されたコイン形半電池のレートキャパビリティを示すグラフである。

【図 8】実施例 1 により製造されたコイン形半電池のサイクル特性を示すグラフである (1C 充電 / 1C 放電)。

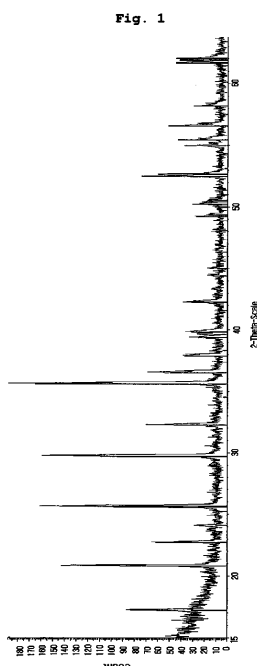
【図 9】実施例 2 により製造された LiMnPO_4 及び炭素の複合体の X 線回折パターンである。

【図 10】実施例 2 により製造されたコイン形半電池の初期充放電プロファイルを示すグラフである。

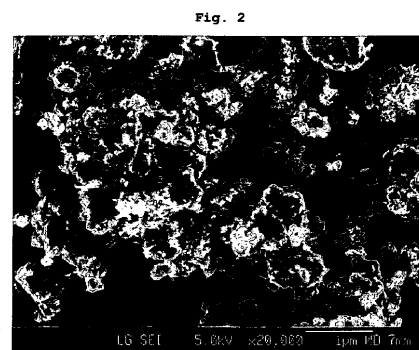
20

【図 11】比較例 2 により製造されたコイン形半電池の初期充放電プロファイルを示すグラフである。

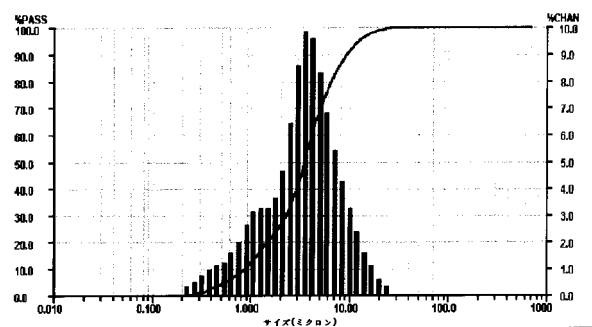
【図 1】



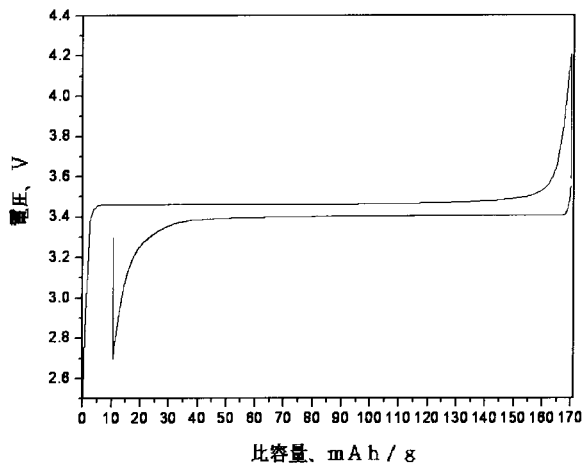
【図 2】



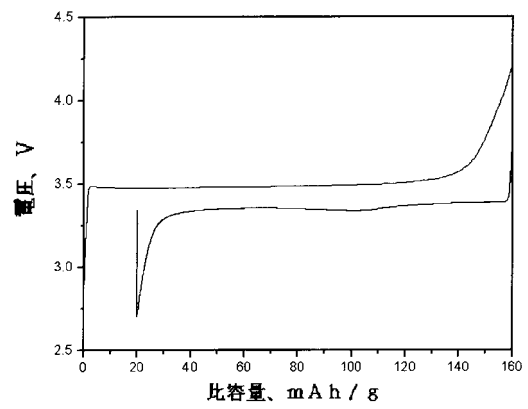
【図 3】



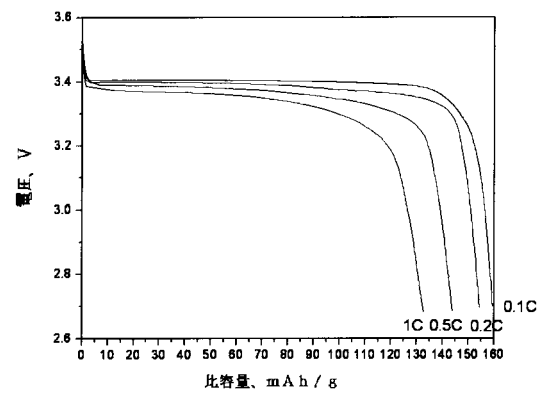
【図 4】



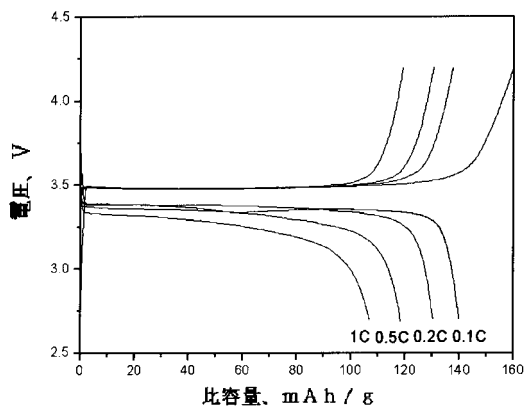
【図 5】



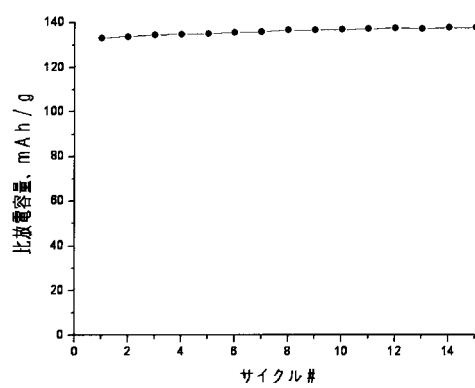
【図 6】



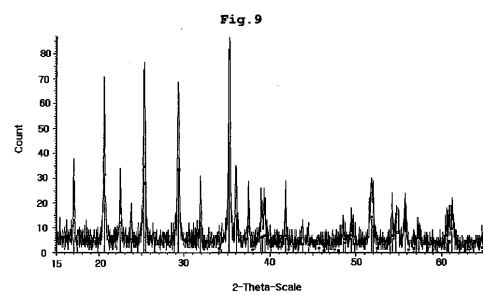
【図 7】



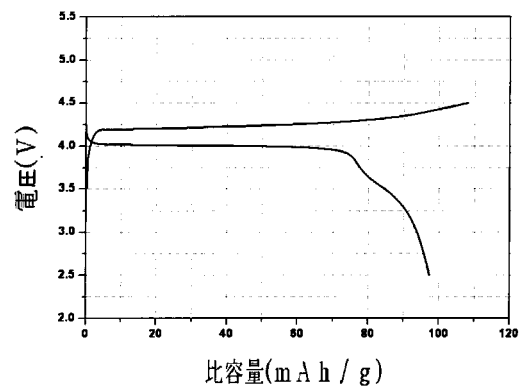
【図 8】



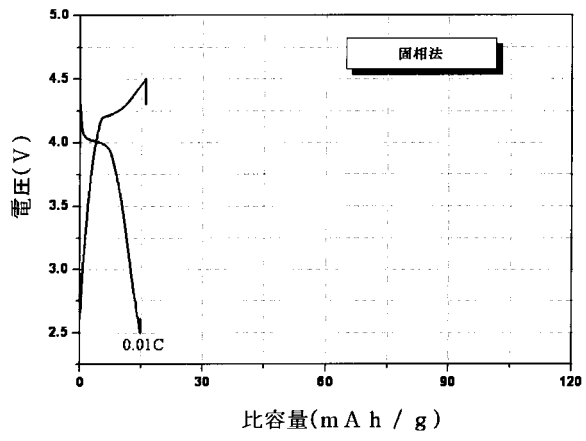
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2007/003962
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 25/30(2006.01)i</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) IPC 8 C01B		
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 since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal) "lithium secondary battery, lithium metal phosphate, positive electrode active material"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0054709 A (KOREA ELECTRO TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 23 MAY 2006	12-14
----	see the abstract; examples; claim 1,2	1-11
A		
P,X	JP 2006-344478 A (NEC CORP.) 21 DECEMBER 2006 see the abstract; paragraphs 8-27; claim 4	12-14
A	US 6730281 B2 (VALENCE TECHNOLOGY, INC.) 04 MAY 2004 see the abstract; examples 9-14, 17,18; claim 1,8,11	1-14
A	KR 10-2002-0016477 A (PARK, JAE HONG et al.) 04 MARCH 2002 see the abstract; claim 1	12-14
A	KR 10-1998-0078121 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 NOVEMBER 1998 see the abstract; claim 8	12-14

☐ 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 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 26 NOVEMBER 2007 (26.11.2007)		Date of mailing of the international search report 26 NOVEMBER 2007 (26.11.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHUNG, Jin Sung Telephone No. 82-42-481-8393 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/003962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2006-0054709 A	23.05.2006	None	
JP 2006-344478 A	21.12.2006	None	
US 06730281 B2	04.05.2004	AU2003249611A1 AU2003249611AA CA2483918AA CA2483918C CA2483918A1 CA2483918C CA2558637AA CA2558637A1 CN1652999A EP01506135A1 EP1506135A1 JP17525990 JP2005525990T2 KR1020050000552 US2003215715A1 US2003215715AA US2004185344A1 US2004185344AA US6730281B8 US7276218B8 W003099715A1 W02003099715A1	12.12.2003 12.12.2003 04.12.2003 09.01.2007 04.12.2003 04.12.2003 04.12.2003 04.12.2003 04.12.2003 10.08.2005 16.02.2005 16.02.2005 02.09.2005 02.09.2005 05.01.2005 20.11.2003 20.11.2003 23.09.2004 23.09.2004 04.05.2004 02.10.2007 04.12.2003 04.12.2003
KR 10-2002-0016477 A	04.03.2002	None	
KR 10-1998-0078121 A	16.11.1998	JP10247497A2 JP10247497 JP3007066B2 KR100211179B1 US06071489 US6071489A	14.09.1998 14.09.1998 07.02.2000 15.07.1999 06.06.2000 06.06.2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バク、ヤン - サン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジョンミン - ドン、エキスポ、アパートメント、410 - 504

(72)発明者 リー、ジェ - ウォン

大韓民国テジョン、テドク - グ、ボプ、2 - ドン、ボラム、アパートメント、102 - 703

(72)発明者 リー、ヨン - テ

大韓民国ジョラブク - ド、ジョンジュ - シ、ワンサン - グ、キョンウォンドン、1 - ガ、126 - 32

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA19 CA01 GA02 GA05 GA10 GA27 HA02 HA14