

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102200 A1

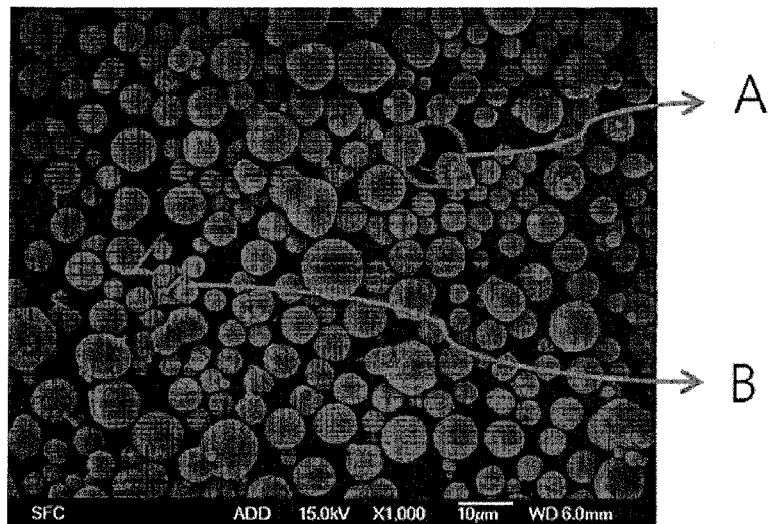
- (51) 국제특허분류: *C01B 25/30* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01D 15/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007571
- (22) 국제출원일: 2014년 8월 14일 (14.08.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0167133 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: 삼성정밀화학 주식회사 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD) [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217번길 19, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 신재승 (SHIN, Jae Seung); 445-160 경기도 화성시 동탄반석로 160 신영 지웰 에스테이트 A동 2809호, Gyeonggi-do (KR). 김종민 (KIM, Jong Min); 156-825 서울시 동작구 동작대로 11길 21 201호, Seoul (KR). 장동규 (CHANG, Dong Gyu); 301-131 대전시 중구 계룡로 904번길 127 한신보르미아파트 201동 104호, Daejeon (KR). 송현아 (SONG, Hyun A); 430-809 경기도 안양시 만안구 연현로 109 석수두산위브 109동 902호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 티엔아이 (TNI IP LAW FIRM); 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7층, 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 국내 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM TRANSITION METAL PHOSPHATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY PRODUCED USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 전이금속 인산화물, 그 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to lithium transition metal phosphate comprising Fe_2P crystals that are in the form of nanorods, a method for producing same, and a lithium secondary battery produced using same. The present invention provides lithium transition metal phosphate comprising Fe_2P crystals that are in the form of nanorods, thus enabling the high-rate characteristics and the low-temperature properties of a lithium secondary battery produced using the lithium transition metal phosphate to be improved. Furthermore, provided is a production method for lithium transition metal phosphate wherein by adjusting the exhaust conditions in a firing step such that the air current direction in all or a part of the inside of a firing kiln is controlled so as to be the opposite direction to the material-progression direction of the firing raw materials, the Fe_2P crystal nanorods are comprised so as to have reproducibility.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2015/102200 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물, 그 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물을 제공함으로써, 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지의 고율특성 및 저온특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 소성과정에서 배기조건을 조절하여 소성로 내 전부 또는 일부의 기류방향을 소성원료 물질 진행방향과 반대방향으로 제어함으로써 상기 나노 로드 형상의 Fe_2P 결정이 재현성있게 포함되도록 하는 리튬 전이금속 인산화물 제조방법을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 전이금속 인산화물, 그 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물, 그 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자, 정보통신 산업은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화 및 고성능화를 통하여 급속한 발전을 보이고 있고, 이들 전자기기의 전원으로서는 고용량, 고성능을 구현할 수 있는 리튬 이차전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 나아가 전기자동차(Electric Vehicle, EV)나 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)가 실용화되면서, 용량과 출력이 높고 안정성이 뛰어난 리튬이온 이차전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 상기 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.
- [4] 상기 LiCoO_2 은 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로, 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용함에는 한계가 있다. 그리고, 상기 LiNiO_2 은 충방전 진행 시 결정구조가 붕괴되기 때문에 전지 용량이 심각하게 저하되는 문제점과 열안정성이 낮다는 문제점이 있고, 상기 LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [5] 이에, 리튬 철 인산화물(LiFePO_4)로 대표되는 올리빈(olivine) 구조를 갖는 리튬 전이금속 인산화물이 자원면, 비용면, 안정성면에서 만족할 만한 재료로서 주목받고 있다.
- [6] 상기 LiFePO_4 는 결정구조 내의 인(P)과 산소(O)가 강한 공유결합을 이루면서 사면체 구조를 형성하고 있기 때문에, 열적, 화학적으로 상당히 안정하다는 큰 장점이 있다. 또한, LiFePO_4 와 리튬이 탈리된 FePO_4 는 근본적으로 같은 구조이기 때문에 리튬이온이 탈리되더라도 구조적으로 매우 안정하며, 구조의 안정화로 수백 사이클이 지나도 용량감소가 거의 발생하지 않는 장점을 갖는다.
- [7] 이러한 장점을 가지고 있음에도 올리빈 구조의 리튬 철 인산화물은 상용화가 용이하게 진행되지 못하고 있다. 그 이유는 낮은 전자 전도도, 낮은 이온 전도도 및 부반응에 의한 불순물 생성의 단점 때문이다.
- [8] 이들 단점 중, 낮은 전자 전도도는 탄소질 물질로 코팅하는 방법(특허문헌

- 1)으로, 낮은 이온 전도도는 입자크기를 초미립화하여 리튬 이온 확산 경로를 단축시키는 방법(특허문헌 2)으로 극복할 수 있다.
- [9] 그러나, 리튬 철 인산화물은 제조법에 따라 그 조성이 예민하게 변화하기 때문에, 원하는 조성이나 전이금속 산화수가 아닌 불순물이 함유된 생성물이 얻어지는 단점은 극복이 어렵다. 그 결과 소재 및 전지 특성이 열악해지고, 이로 인해 생산성, 신뢰성, 경제성이 낮아지게 된다.
- [10] 예컨대, 특허문헌 3은 고온(1000°C) 열처리에 의한 LiFePO_4 의 분해로 불순물인 인화철(Fe_2P)이 생성된 일례를 비교예로서 기재하고 있고, 상기 Fe_2P 는 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질로서의 기능을 가지지 않는다고 명시하고 있다.
- [11] 리튬 철 인산화물(LiFePO_4)의 경우 제조과정에서, 상기한 Fe_2P 이외에도 Fe_2O_3 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 불순물이 부가적으로 생성될 수 있다. 상기 불순물에 함유된 철의 대부분은 산화수가 +3인 상태인데, 이는 전자구조적으로 철은 산화 상태가 +2 보다 +3이려는 경향이 강하고, 하소(calcination) 과정에서 산화되기 쉽기 때문이다.
- [12] 이에, 특허문헌 4는 음이온 부족형 비화학양론 리튬 전이금속 다중산 화합물에 대해 개시하고 있고, 이 방법에 의하면 -3 전하를 가지는 인산의 비율을 제어하여, +3 산화상태 철의 생성을 억제할 수 있다고 기재하고 있다.
- [13] 그러나, 본 발명에서는 종래에 전지의 성능을 저하시키는 불순물로서 공지된 상기 Fe_2P 결정을 나노 로드 형태로 리튬 전이금속 인산화물에 포함시킬 경우, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 고율특성 및 저온특성을 개선시킬 수 있음을 밝혀 본 발명을 완성하였다.
- [14] [선행기술문헌]
- [15] [특허문헌]
- [16] 특허문헌 1) JP2003-292309 A
- [17] (특허문헌 2) JP2002-015735 A
- [18] (특허문헌 3) KR2012-0093874 A
- [19] (특허문헌 4) KR2010-0086413 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [20] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명의 다른 과제는, 소성로 내의 배기조건을 조절함으로써 재현성있게 나노로드 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [22] 본 발명의 또 다른 과제는, 상기 리튬 전이금속 인산화물을 포함하는 양극물질을 이용하여 고율특성 및 저온특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [23] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물을 제공한다.
- [24] 화학식 1
- [25] $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$
- [26] (단, $0 < X \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)
- [27] 바람직하게, 상기 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정은 두께 대비 길이의 비가 1 ~ 200배일 수 있고, 더욱 바람직하게 상기 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정은 길이가 1~10 μm 이고, 두께가 50 nm~1 μm 일 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명은 소성 원료의 이동순서에 따라 승온구간, 유지구간 및 냉각구간을 구비하고, 각각의 구간에는 1개 또는 복수개의 배기구를 포함하는 소성로에서 열처리하는 소성단계를 포함하는 상기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 복수개의 배기구들의 배기량을 조절하여 상기 소성로 내 전부 또는 일부의 기류 방향이 상기 소성 원료의 이동방향과 반대방향이 되도록 한 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명에 따르면, 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 전이금속 인산화물을 제공함으로써, 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지의 고율특성 및 저온특성을 향상시킬 수 있다.
- [30] 또한, 소성과정에서 배기조건을 조절하여 소성로 내 전부 또는 일부의 기류방향을 소성원료 진행방향과 반대방향으로 제어함으로써 상기 나노 로드 형상의 Fe_2P 결정이 재현성 있게 포함되도록 하는 리튬 전이금속 인산화물 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 일반적인 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조를 위한 소성장치의 구성을 나타내는 개략도.
- [32] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 리튬 철 인산화물을 나타내는 SEM 사진이다.
- [33] 도 3은 도 2의 A부분을 10배 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [34] 도 4은 도 2의 B부분을 10배 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [35] 도 5는 비교예 1에 제조된 리튬 철 인산화물을 나타내는 SEM 사진이다.
- [36] 도 6는 도 5를 10배 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [37] 도 7은 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 리튬 철 인산화물의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 8은 도 7의 회절각(2 θ) 47°부근을 확대하여 나타낸 그래프이다.
- [39] 도 9는 도 7의 회절각(2 θ) 40°부근을 확대하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 본 발명은 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물에 관한 것이다.
- [41] 화학식 1
- [42] $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$
- [43] (단, $0 < X \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)
- [44] 구체적으로, 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 철 인산화물(LiFePO_4)의 SEM 사진을 나타내는 도 2를 살펴보면, 나노 로드 형상의 Fe_2P 결정이 상기 리튬 철 인산화물 입자 표면에 형성된 것을 확인할 수 있고, 도 2의 부분 확대도를 나타내는 도 3 및 도 4를 살펴보면 나노 로드 형상을 더욱 명확하게 확인할 수 있다.
- [45] 바람직하게 상기 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정은 두께 대비 길이의 비가 1 ~ 200배일 수 있다. 특히, 상기 나노 로드의 길이가 1~50 μm 이고, 두께는 10nm~5 μm 일 경우, 이를 포함하여 형성된 리튬 전이금속 인산화물을 이용하여 제조된 리튬 이차전지의 고율특성 및 저온특성을 향상시킬 수 있어 더욱 바람직하다.
- [46] 또한, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 상기 리튬 철 인산화물의 XRD 패턴을 나타내는 도 8, 9을 살펴보면, 회절각(2 θ)이 40 ~ 40.5, 47 ~ 47.5°인 범위에서 회절피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 상기 회절피크는 Fe_2P 결정의 존재를 증명하는 것으로, 상기 XRD 패턴에 따르면 Fe_2P 및 리튬 철 인산화물 이외의 Fe_2O_3 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등과 같은 다른 불순물을 나타내는 회절피크는 보이지 않았다.
- [47] 상기 리튬 전이금속 인산화물은 상기 화학식 1로 표현되는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자형태인 것이 바람직하다. 상기 2차 입자의 비표면적은, 초기 효율, 고율 방전 성능이 우수한 리튬 2차 전지를 얻기 위하여 20~80 m^2/g 로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [48] 이하, 본 발명에 따른 리튬 전이금속 인산화물 제조방법에 대해 설명한다.
- [49] 본 발명은 소성 원료의 이동순서에 따라 승온구간, 유지구간 및 냉각구간을 구비하고, 각각의 구간에는 1개 또는 복수개의 배기구를 포함하는 소성로에서 열처리하는 소성단계를 포함하는 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 복수개의 배기구들의 배기량을 조절하여 상기 소성로 내 전부 또는 일부의 기류 방향이 상기 소성 원료의 이동방향과 반대방향이 되도록 한 것을 특징으로 한다.
- [50] 화학식 1
- [51] $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$
- [52] (단, $0 < X \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)
- [53] 먼저, 도 1을 이용하여 일반적인 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조를 위한 소성장치 구성의 일례에 대해 설명하면 하기와 같다.
- [54] 도 1을 참조하면, 일반적으로 소성장치는 반응용기(20)가 롤러에 의해 이동 가능하게 구비되며, 소성로(10)를 가열하기 위한 복수의 히터(미도시)와

반응가스 또는 공기를 공급하기 위한 반응가스 공급라인(30)이 구비된다. 즉, 상기 반응용기(20)의 내부에 소성원료를 장입하고, 반응가스를 공급하여 가열하면 소성반응이 일어나게 되는데, 이와 같은 소성반응 시에는 CO_2 가스 및 리튬 전이금속 인산화물의 열분해로 인한 불순물이 생성된다. 또한, 상기와 같이 생성되는 CO_2 가스나 불순물은 양극물질의 원활한 합성반응을 저해하게 되므로 배출이 요구되며, 이를 위해 상기 소성로(10)의 상측에 복수의 배기구(41)들이 구비되어 있고, 상기 배기구를 통해 배출된 CO_2 가스 등은 배기배관(40)을 통해 배출된다. 이해를 돕기 위하여 도 1에는 1개의 반응용기(10)만을 도시하였으나, 실질적으로는 복수개의 반응용기(10)들이 연속적으로 소성로(10) 내부로 투입되어 롤러에 의해 이송되면서 소성반응이 진행될 수 있고, 상기 복수개의 반응용기(10)들은 다수열 및 다수 행으로 배열될 수 있다.

- [55] 본 발명에서는 소성로에 구비된 상기 배기구들의 배기량을 조절하여 상기 소성로 내 전부 또는 일부의 기류 방향, 즉 소성 반응과정에서 발생하는 CO_2 가스나 불순물의 이동방향을 상기 소성 원료와 반대방향이 되도록 제어할 경우, 상기 불순물 중 Fe_2P 입자가 리튬 전이금속 인산화물 표면에서 나노로드 형상의 Fe_2P 결정으로 성장한다는 점을 밝혀냈다. 그리고, 상기 나노로드를 포함하는 리튬 전이금속 인산화물을 양극활물질에 포함시켜 리튬 이차전지를 제조할 경우 고율 특성 및 저온 특성을 향상시킬 수 있다는 점을 밝혀 본 발명을 완성하였다.
- [56] 구체적으로, 상기 소성로는 소성원료의 이동순서에 따라 소정의 온도 영역까지 도달시키는 승온구간, 승온된 온도가 유지되는 유지구간 및 온도가 점차 낮아지는 냉각구간으로 구분될 수 있다.
- [57] 본 발명은 상기 소성로 내 전부 또는 일부의 기류 방향을 소성 원료의 진행방향과 반대방향으로 할 수 있다면, 소성로 내 복수개의 배기구의 각각의 배기량은 자유롭게 제어할 수 있다.
- [58] 바람직하게는, 상기 승온구간 및 유지구간의 배기조건을 제어할 경우 나노로드 형상의 Fe_2P 결정이 잘 형성된다.
- [59] 구체적으로, 상기 승온구간의 시작 지점을 I지점, 상기 유지구간의 마지막 지점(유지구간과 냉각구간이 만나는 지점)을 II지점이라 하였을 때(도 1 참조), 상기 배기구의 배기량을 하기 (1) ~ (6) 중 어느 하나의 식을 만족하도록 조절할 수 있다. 그러나, 이는 배기조건에 몇 가지 예일 뿐 이에 한정되지 않는다.
- [60] $X > Y$ (1)
- [61] $Y > Z$ (2)
- [62] $X > Z$ (3)
- [63] $X \geq Y > Z$ (4)
- [64] $X > Y \geq Z$ (5)
- [65] $Y > X \geq Z$ (6)
- [66] (여기서, 상기 X는 상대적으로 I지점과 가까이 배치된 배기구의 배기량이고,

상기 Z는 상대적으로 상기 II지점과 가까이 배치된 배기구의 배기량이며, Y는 상기 X 및 Z 측정 배기구 사이에 위치한 배기구의 배기량이다.)

- [67] 상기한 바와 같이, 각각의 배기구의 배기량을 조절하는 방법 이외에 상기 승온구간 총 배기량을 상기 유지구간의 총 배기량보다 많게 조절하여 상기 소성로 내의 기류가 상기 유지구간에서 상기 승온구간 방향으로 진행되도록 하는 방법도 사용 가능하다.
- [68] 상기 유지구간의 열처리 온도는 600 ~ 900°C인 것이 바람직하다. 상기 열처리온도가 600°C 미만일 경우, 1차 입자 결정성이 부족하고 1차 입자간의 소결이 종료되지 않을 수 있어 비표면적이 크고, 탭밀도가 낮아지게 된다. 또한, 결정성 향상이 충분하지 못하고 물질이 충분히 안정화되지 못하여 충방전용량 전지수명, 출력 등과 같은 전지 성능이 저하될 우려가 있다. 반면, 900°C를 초과하는 경우, 과도한 소결의 결과로 상분해와 같은 단점이 초래된다.
- [69] 상기 열처리는 H_2 , N_2 및 이들의 혼합가스를 사용하는 환원분위기 하에서 진행되는 것이 바람직하며, 상기 H_2 는 5~50 L/min, 상기 N_2 는 250~295 L/min 속도로 투입될 수 있다.
- [70] 한편, 리튬 전이금속 인산화물은 $LiFe_xM_{1-x}PO_4$ (단, $0 < x \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)로 표현되는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자일 수 있으며, 그 제조방법으로서는 고상법(Solid-State Method), 공침법(Coprecipitation), 졸-겔법(Sol-Gel Method), 분무열분해법(Spray Pyrolysis Method) 등 통상적으로 공지된 방법이 사용 가능하다.
- [71] 예컨대, 분무 열분해법을 일례로 들자면, 리튬 전이금속 인산화물 2차 입자의 제조방법은 리튬공급원, 인산 공급원 및 철 공급원을 습식 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조하는 단계를 포함하며, 상기 분무 건조 단계에서 얻어진 분말이 소성원료로서 소성로에 투입되어 열처리되는 단계를 거쳐게 된다. 상기 슬러리 제조 단계에는 필요에 따라 전이금속(M) 공급원이 추가되어 다른 공급원들과 함께 습식 혼합될 수 있다.
- [72] 리튬 공급원으로는 리튬의 수산화물 혹은 리튬염이 바람직하고, 예를 들면, 리튬의 수산화물로는 수산화리튬(LiOH)을 들 수 있다. 또, 리튬염으로는 탄산리튬(Li_2CO_3), 및 염화리튬(LiCl) 등의 리튬 무기산염, 아세트산리튬($LiCH_3COO$) 및 옥살산리튬($(COOLi)_2$) 등의 리튬 유기산염 및 이들의 수화물을 들 수 있고, 이들의 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이 적합하게 이용된다.
- [73] 인산 공급원으로는 오르토인산(H_3PO_4) 및 메타인산(HPO_3) 등의 인산, 인산2수소암모늄($NH_4H_2PO_4$), 인산수소2암모늄($(NH_4)_2HPO_4$) 및 인산암모늄($(NH_4)_3PO_4$), 및 이들의 수화물의 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상이 적합하게 이용된다. 그 중에서도, 비교적 순도가 높고, 조성을 제어하기 쉽다는 점에서 오르토인산, 인산2수소암모늄 및 인산수소2암모늄이 적합하다.
- [74] 철 공급원으로는 염화철(II)($FeCl_2$), 황산철(II)($FeSO_4$), 아세트산철(II)($Fe(CH_3COO)_2$), 인산철($Fe_3(PO_4)_2$) 및 이들의 수화물의 군으로부터 선택된 1종 또는 2종

이상이 적합하게 이용된다.

- [75] 상기 전이금속(M)의 공급원로서는 상기 금속원소(M)를 포함하고 있는 염들로서 이온화가 가능한 화합물이라면 특별한 제한이 없다. 바람직하게는 수용성 화합물이다. 상기 금속 전구체의 예로는 M을 포함하고 있는 질산염, 황산염, 초산염, 탄산염, 옥살산염, 할로젠화물, 산화물, 수산화물, 알콕사이드 및 이들의 혼합물 등이 있다. 특히, 질산염, 황산염 또는 초산염이 바람직하다.
- [76] 이 밖에도, 상기 슬러리 제조단계에 비이온성 계면활성제를 추가할 수 있으며, 상기 계면활성제로는 이 분야에서 공지된 물질을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 트리톤 X-100(Triton X-100), 아세트산, 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB), isopropyltris(Naminoethyl-aminoethyl) titanate 및 3-Aminopropyltriethoxy-silane으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 사용될 수 있다. 상기 계면활성제는 원료 화합물들의 분산성을 향상시켜 균일한 입자 형성에 도움을 주는 첨가제이다.
- [77] 상기 슬러리 제조 단계에는, 원료 화합물인 상기 리튬공급원, 인산 공급원, 철 공급원 및 필요에 따라 전이금속 공급원을 양론비로 고상 혼합하고, 상기 고상 혼합물을 분산매에 분산시킨 후 매체교반형 분쇄기 등을 사용하여 습식 분쇄함으로써 슬러리를 얻는다.
- [78] 슬러리의 습식분쇄를 위해 사용되는 분산매로는 각종 유기용매, 수성용매를 사용할 수 있지만, 바람직한 것은 물이다. 슬러리 전체의 중량에 대한 원료 화합물의 총 중량 비율은 20 ~ 40 중량%인 것이 바람직하다. 상기 중량 비율이 20중량% 미만인 경우는, 슬러리 농도가 극단적으로 희박하기 때문에 분무 건조에 의해 생성된 구형 입자가 필요 이상으로 작아지거나 파손되기 쉽고, 공정속도가 늦어질 우려가 있다. 반면, 상기 중량비율이 40중량%를 초과하면 슬러리의 균일성을 유지하기 어렵고 공정라인이 막히는 등의 문제가 발생할 우려가 있다.
- [79] 그 다음으로 분무 건조하는 단계에서는, 상기 슬러리를 공지의 방법으로 분무 건조함으로써, 1차 입자가 형성되고, 나아가 상기 1차 입자가 응집하여 2차 입자 형태의 리튬 전이금속 인산화물이 제조된다.
- [80] 분무시키는 수단으로서의 임의의 공지된 분무-건조 장치가 사용될 수 있으며, 그 종류에 제한을 받지 않는다. 분무기는 일반적으로 회전원반식과 노즐식으로 대별되며, 노즐식은 압력 노즐형(pressure nozzle)과 2 유체 노즐형(two-fluid nozzle)으로 구분된다. 이외에도 회전식 분무기, 압력 노즐, 공기식 노즐, 소닉 노즐 등과 같이 당해 분야에 익히 공지된 수단 모두 이용될 수 있다.
- [81] 슬러리를 분무건조하는 단계에서는 투입 열풍온도를 250 내지 300°C, 배기 열풍온도를 100 내지 150°C로 분무건조하는 것이 입자의 모양, 크기 및 결정도를 높이기 위해 바람직하다.
- [82] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[83] 실시예 1

[84] 리튬 공급원인 Li_2CO_3 , 철 공급원인 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 인산 공급원인 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 용매인 순수에 넣고 mixer를 이용하여 30분 동안 교반한 후, beads mill (bead size=0.3mm)을 이용하여 20시간 동안 분쇄 및 혼합한다. 여기에, 비이온성 계면활성제인 triton x-100를 추가한 후 20시간 동안 밀링하여 슬러리를 제조하였다. 상기 Li_2CO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합시 $[\text{Li}] : [\text{Fe}] : [\text{P}]$ 몰비가 1 : 1 : 1이 되도록 혼합하고, 상기 triton x-100는 최종 생성물인 LiFePO_4 중량대비 7wt%가 되도록 혼합하였다. 이때 고형분의 용매 대비 중량 비율은 30%였다.

[85] 상기 슬러리를 분무건조 장비(동진기연, Spray Dryer (MD-005R))로 열풍온도를 285°C , 배기 열풍 온도를 110°C 로 분무 건조하였다. 상기 분무건조 공정을 통해 용매를 증발시키고 평균입경(D_{50})이 10 μm 인 2차 입자형태의 리튬 철 인산화물(LiFePO_4) 전구체를 수득하였다.

[86] 소성원료인 상기 전구체를 승온구간 / 유지구간 / 냉각구간을 구비한 소성로에 투입한다. 상기 소성로에서 상기 리튬 철 인산화물(LiFePO_4) 전구체를 상온에서 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온속도로 735°C 까지 가열하고(승온구간), 735°C 인 상태로 14시간 유지한 후(유지구간), $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 속도로 450°C 까지 냉각하고(냉각구간), 이후 자연 냉각하여 나노로드 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 리튬 철 인산화물을 얻었다.

[87] 상기 승온구간 및 유지구간을 총 13개의 구역(zone)으로 구분하였을때, 각 zone별 배기량을 하기의 표 1과 같이 조절하였다. 이때, 상기 소성은 $\text{H}_2(4.7\%) / \text{N}_2(95.3\%)$ 가스를 이용하는 환원 분위기하에서 진행되었으며, 각 zone별 상기 가스 투입기량은 모두 동일하게 하였고, 상기 H_2 는 14L/min속도, N_2 는 286L/min속도로 소성로 내에 투입되었다.

[88] 실시예 2, 비교예 1 및 2

[89] 배기조건을 하기의 표1과 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 리튬 철 인산화물을 제조하였다.

[90] 표 1

[Table 1]

	1zone	2zone	3zone	4zone	5zone	6zone	7zone	8zone	9zone	10zone	11zone	12zone	13zone
	e	e	e	e	e	e	e	e	e	ne	ne	ne	ne
실시예 1	75	60	37.5	37.5	37.5	30	15	7.5	0	0	0	0	0
실시예 2	6	6	18	30	30	50	50	50	30	30	18	6	6
비교예 1	6	6	12	12	12	12	30	30	30	30	30	30	60
비교예 2	60	30	30	10	6	6	6	6	6	20	30	30	60

[91] * 상기 표 1에서 각 zone별 배기량 단위는 L/min이다.

[92] 분석예

[93] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 리튬 철 인산화물에 대한 SEM 관찰 결과를 도 2 내지 도 6에 나타내고, XRD 회절 패턴을 도 7 내지 9에 나타내었다. 사용된 XRD 및 SEM의 사양 및 분석조건은 다음과 같다.

[94] SEM : JEOL사의 JSM-7400F로 촬영(분석조건 : 10kV)

[95] XRD : Rikagu사의 D/Max-2500VK/PC로 분석

[96] (분석조건 : CuK α radiation, 속도 2°min⁻¹)

[97] 평가예

[98] 실시예 및 비교예에서 합성된 양극 활물질과, 도전재인 Denka Black, 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 를 92 : 4 : 4의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 (Al) 호일 위에 균일하게 코팅하여 양극 전극 극판을 제작하였다.

[99] 음극으로는 리튬 메탈, 분리막으로는 다공성 PE 재질의 분리막, 전해질로는, 1.3M LiPF₆ EC(ethylene carbonate) : DMC(dimethyl carbonate) : EC이 5 : 3 : 2의 중량비로 혼합된 용액을 사용하여 코인 셀 타입의 리튬 이차전지를 제작하였다.

[100] 제작한 코인셀은 25°C 항온에 24시간 방치한 후, 리튬이차전지 충·방전 시험장치(Toyo, T475-HR)를 사용하고, 테스트 셀의 전압영역을 3.0 ~ 4.5로 설정, CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage) 모드에서 0.2C의 전류로 충전 후, 1C, 5C, 10C, 20C 및 30C의 전류로 방전을 진행하고 각각에서의 방전 용량을 측정하였다.

[101] 그리고, 25°C 및 -20°C의 온도조건에서 0.1 C의 전류로 충방전 후 각각의 방전용량을 측정하여 하기의 식 (1)에 따라 상온대비 저온 방전 용량비를 구하였다.

[102] 방전용량 비(%) = (-20°C 방전용량/25°C방전용량) * 100 ... (1)

[103] 상기 평가방법에 따라 측정된 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 리튬 철인산화물을 포함하는 코인셀의 상온 대비 저온 방전용량비 및 충방전 속도에 따른 방전용량을 하기의 표 2에 나타내었다.

[104] 표 2

[Table 2]

	상온 대비 저온 방전용량비(-20 °C/25°C)	1C	5C	10C	20C	30C
실시예 1	70.7 %	146.4	140.4	135.4	125.5	110.2
실시예 2	69.7 %	147.5	140.1	134.0	122.8	103.1
비교예 1	66.9 %	147.1	138.6	131.7	118.4	100.7
비교예 2	64.1 %	150.0	139.8	130.9	117.9	98.5

[105] * 상기 표 1에서 1C, 5C, 10C 및 20C로 측정된 방전용량 단위는 mAh/g이다.

[106] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 리튬 철 인산화물을 이용하여 제조된 코인셀의 경우, 비교예 1 및 2에 비하여 상온 대비 저온 방전용량비 및 고율 특성이 우수함을 알 수 있다.

[107] 실시예 1에 따라 제조된 리튬 철 인산화물의 SEM 사진을 나타내는 도 2 내지 4를 살펴보면, 나노 로드 형상의 Fe_2P 결정이 리튬 철 인산화물 표면에 형성되어 있음을 확인할 수 있었지만, 비교예 1에 따라 제조된 리튬 철 인산화물의 SEM 사진을 나타내는 도 5 내지 6를 살펴보면 나노 로드 형상의 Fe_2P 결정은 확인되지 않았다.

[108] 또한, 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 LiFePO_4 의 XRD 회절 패턴을 비교하여 나타낸 도 7 및 8을 살펴보면, 실시예 1 및 2의 경우, 회절각(2 θ) 40 ~ 40.5°, 47 ~ 47.5°인 범위에서 회절피크를 나타내는바, 상기 나노 로드 형상이 Fe_2P 결정인 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정을 포함하는 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물:
화학식 1
 $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$
 (단, $0 < X \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
 상기 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정은 두께 대비 길이의 비가 1 ~ 200배 인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 나노 로드(nano rod) 형상의 Fe_2P 결정은 길이가 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께가 $50 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 전이금속 인산화물은 X-선 회절(XRD) 측정시 회절각(2θ)이 $40 \sim 40.5^\circ$, 및 $47 \sim 47.5^\circ$ 인 범위에서 각각 회절피크를 갖는 것을 특징을 하는 리튬 전이금속 인산화물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 전이금속 인산화물은 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자형태인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
 상기 2차입자의 비표면적이 $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물.
- [청구항 7] 승온구간, 유지구간 및 냉각구간을 순차적으로 구비하고, 각각의 구간에는 1개 또는 복수개의 배기구를 포함하는 소성로에서 원료를 이동시키면서 열처리하는 소성단계를 포함하는 하기의 화학식 1로 표현되는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법으로서, 상기 복수개의 배기구들의 배기량을 조절하여 상기 소성로 내 전부 또는 일부의 기류 방향이 상기 소성 원료의 이동방향과 반대방향이 되도록 한 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법:
화학식 1
 $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$
 (단, $0 < X \leq 1$ 이고, M은 Ni, Mn, Co, V, Cr, Cu, Ti 및 Zr 중 선택된 1종 이상이다.)
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 인산화물은 X-선 회절(XRD) 측정시 회절각(2θ)이 $40 \sim 40.5^\circ$, 및 $47 \sim 47.5^\circ$ 인

범위에서 각각 회절피크를 갖는 Fe_2P 결정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물.

[청구항 9]

제 7 항에 있어서,

상기 승온구간의 시작 지점을 I지점, 상기 유지구간의 마지막 지점(유지구간과 냉각구간이 만나는 지점)을 II지점이라 하였을 때,

상기 복수개의 배기구들의 각 배기량을 하기 (1) ~ (6) 중 어느 하나의 식을 만족하도록 조절하는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법.

$X > Y \dots\dots (1)$

$Y > Z \dots\dots (2)$

$X > Z \dots\dots (3)$

$X \geq Y > Z \dots\dots (4)$

$X > Y \geq Z \dots\dots (5)$

$Y > X \geq Z \dots\dots (6)$

(여기서, 상기 X는 상대적으로 I지점과 가까이 배치된 배기구의 배기량이고, 상기 Z는 상대적으로 상기 II지점과 가까이 배치된 배기구의 배기량이며, Y는 상기 X 및 Z 측정 배기구 사이에 위치한 배기구의 배기량이다.)

[청구항 10]

제 7 항에 있어서,

상기 승온구간 총 배기량이 상기 유지구간의 총 배기량보다 많도록 조절하여 상기 소성로 내의 기류가 상기 유지구간에서 상기 승온구간 방향으로 진행되도록 한 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법.

[청구항 11]

제 7 항에 있어서,

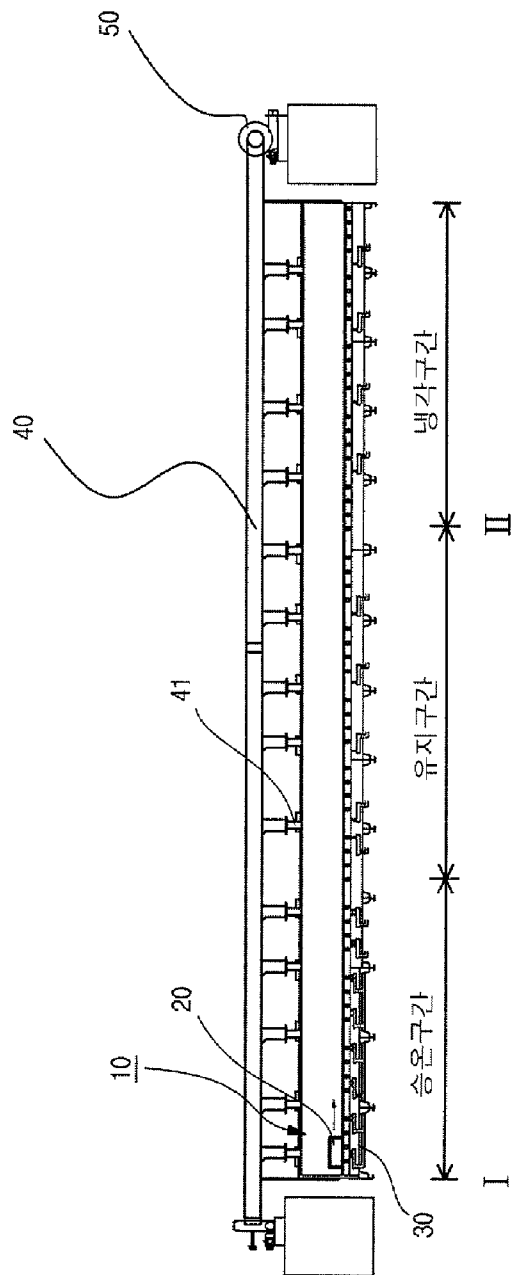
상기 유지구간의 열처리 온도는 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법.

[청구항 12]

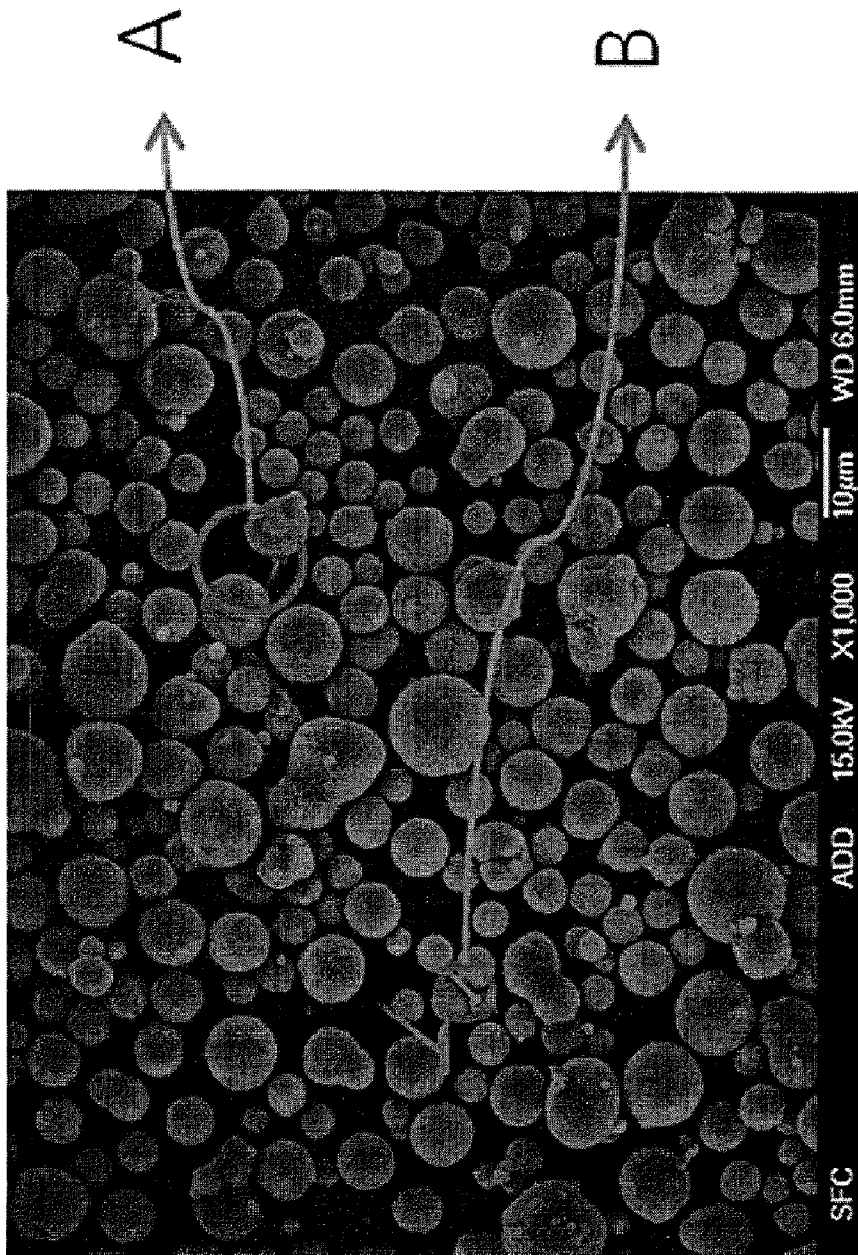
제 7 항에 있어서,

상기 열처리는 H_2 , N_2 및 이들의 혼합가스를 사용하는 환원분위기 하에서 진행되며, 상기 H_2 는 $5\sim 50 \text{ L/min}$, 상기 N_2 는 $250\sim 295 \text{ L/min}$ 속도로 투입되는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 인산화물의 제조방법.

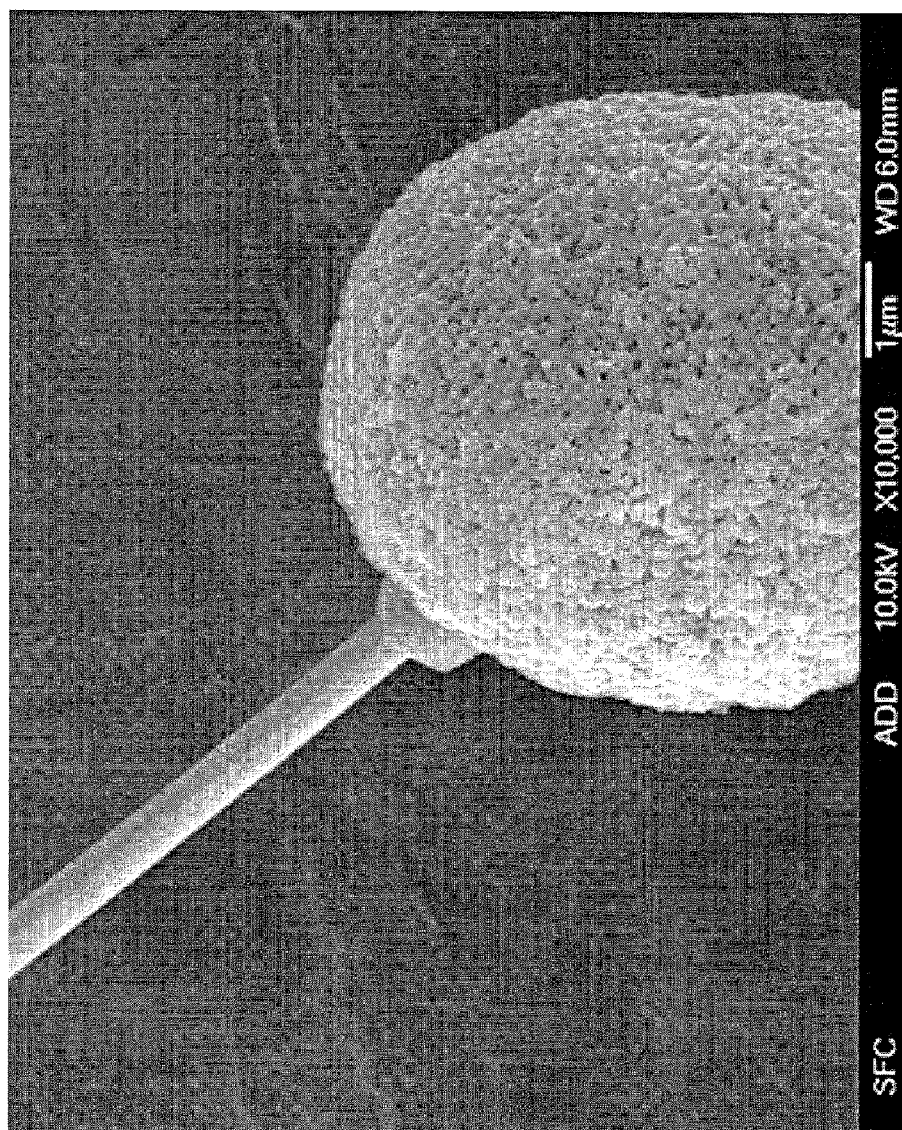
[Fig. 1]



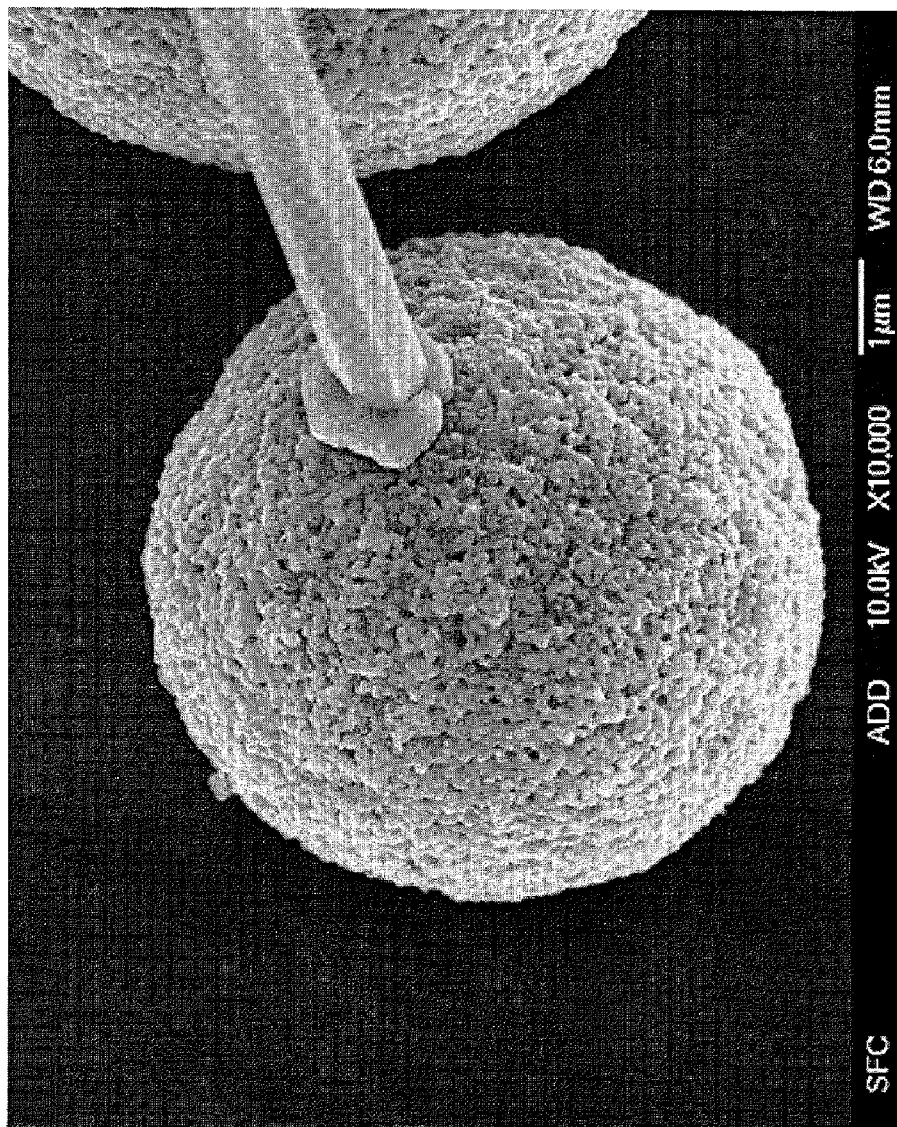
[Fig. 2]



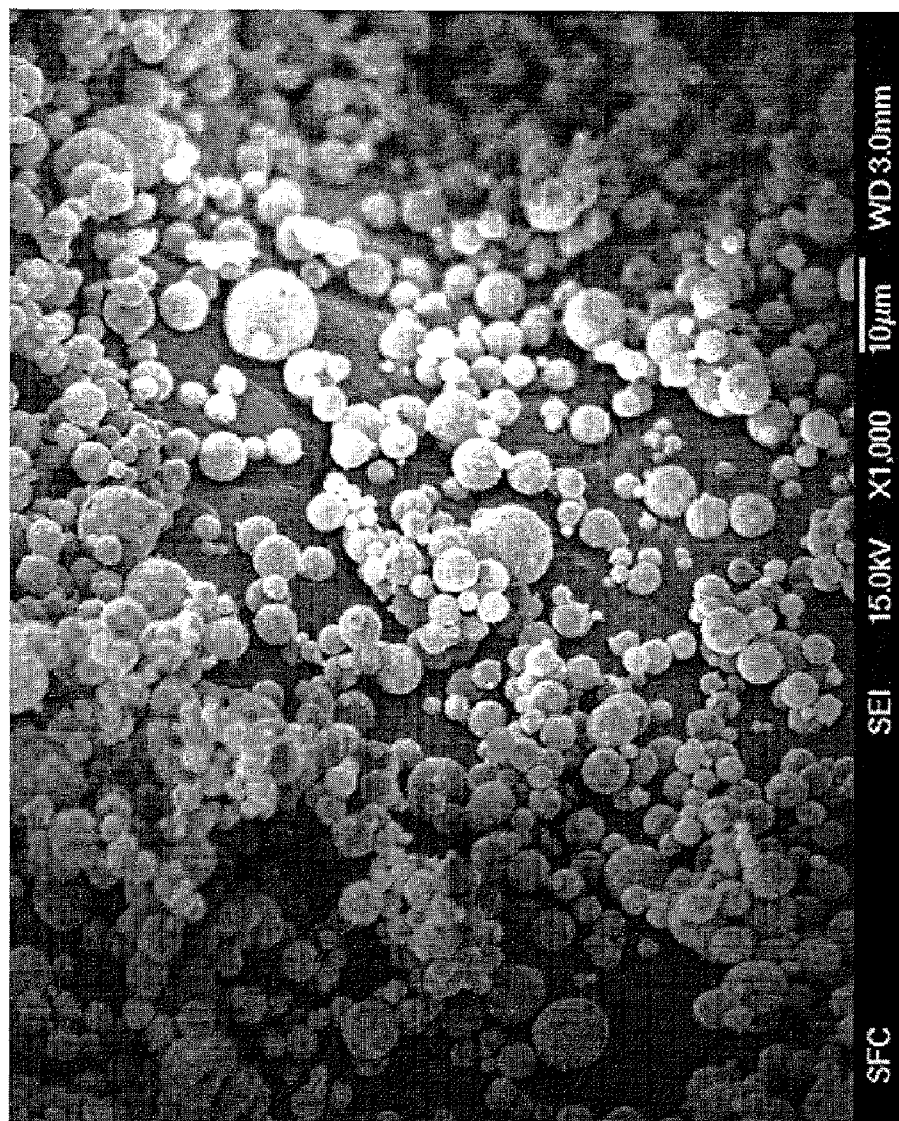
[Fig. 3]



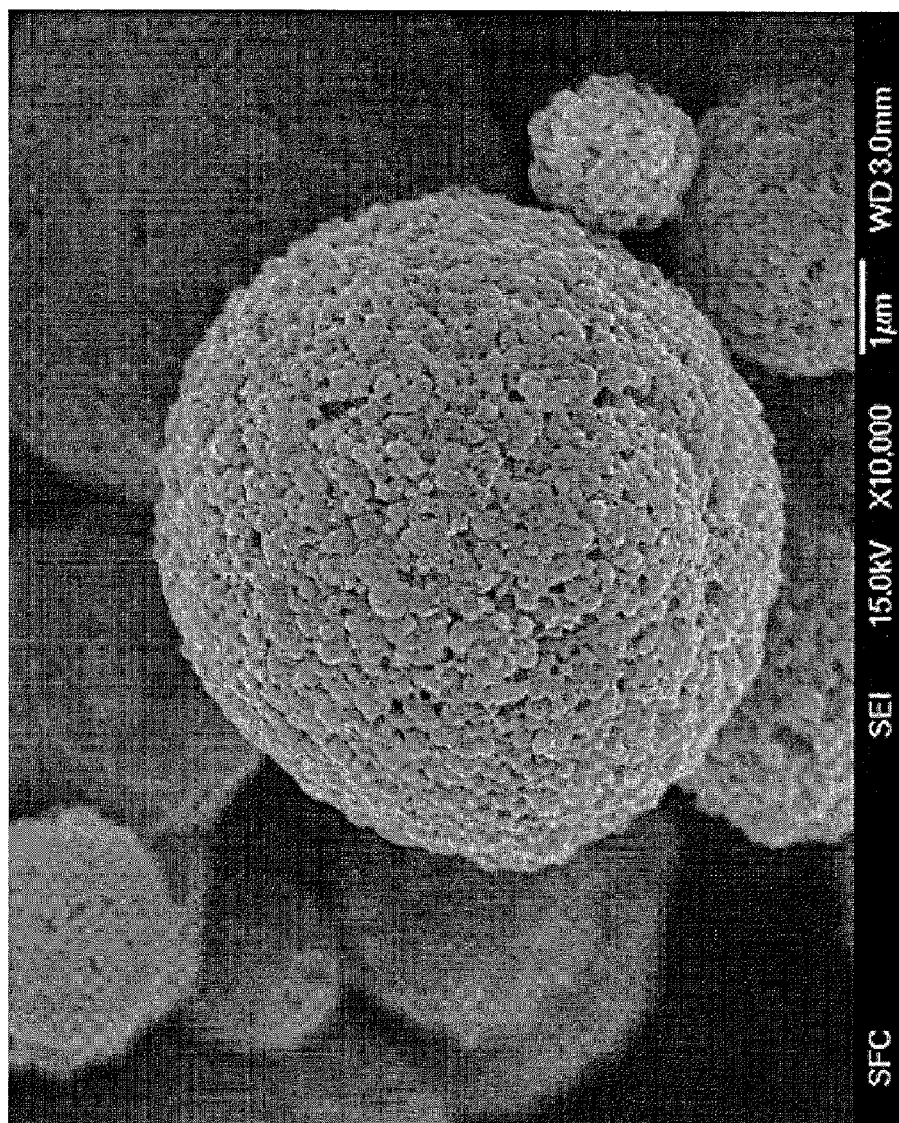
[Fig. 4]



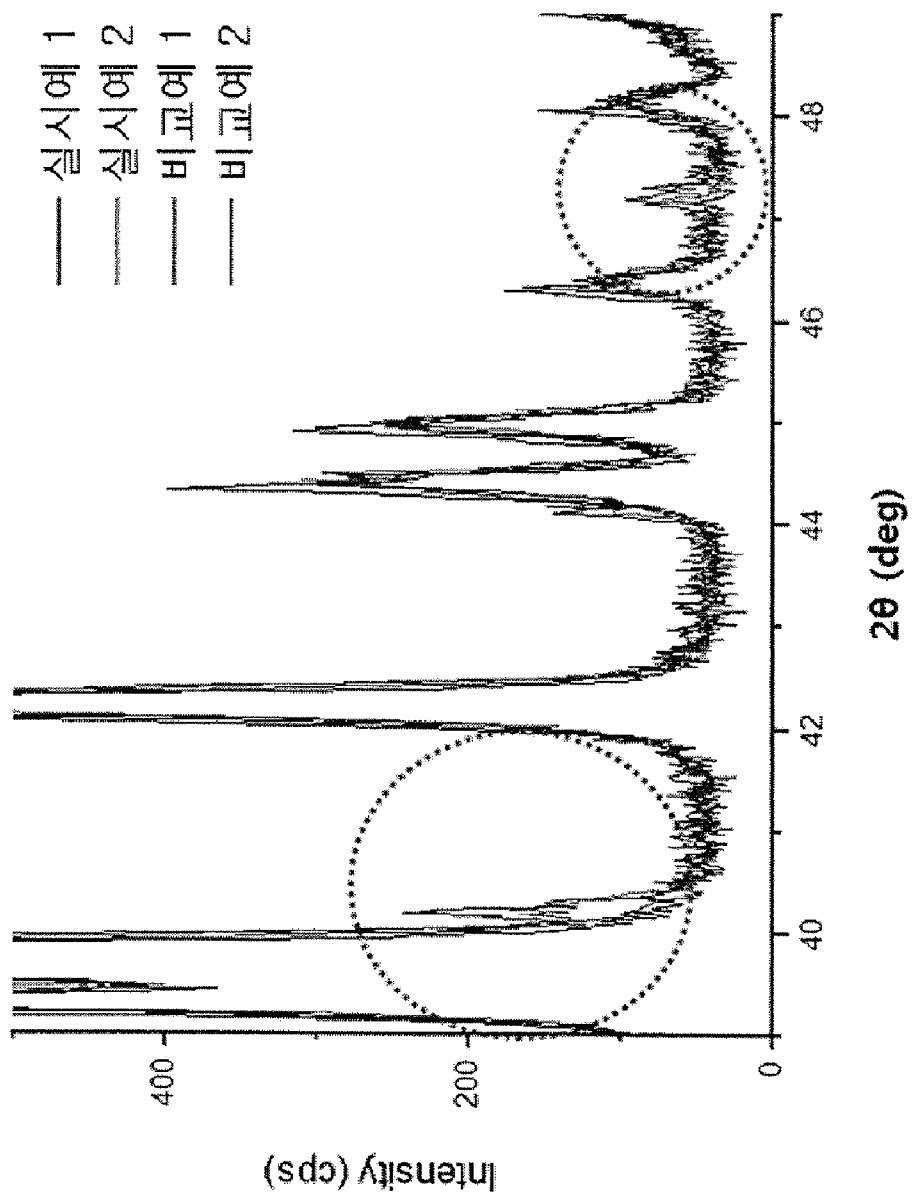
[Fig. 5]



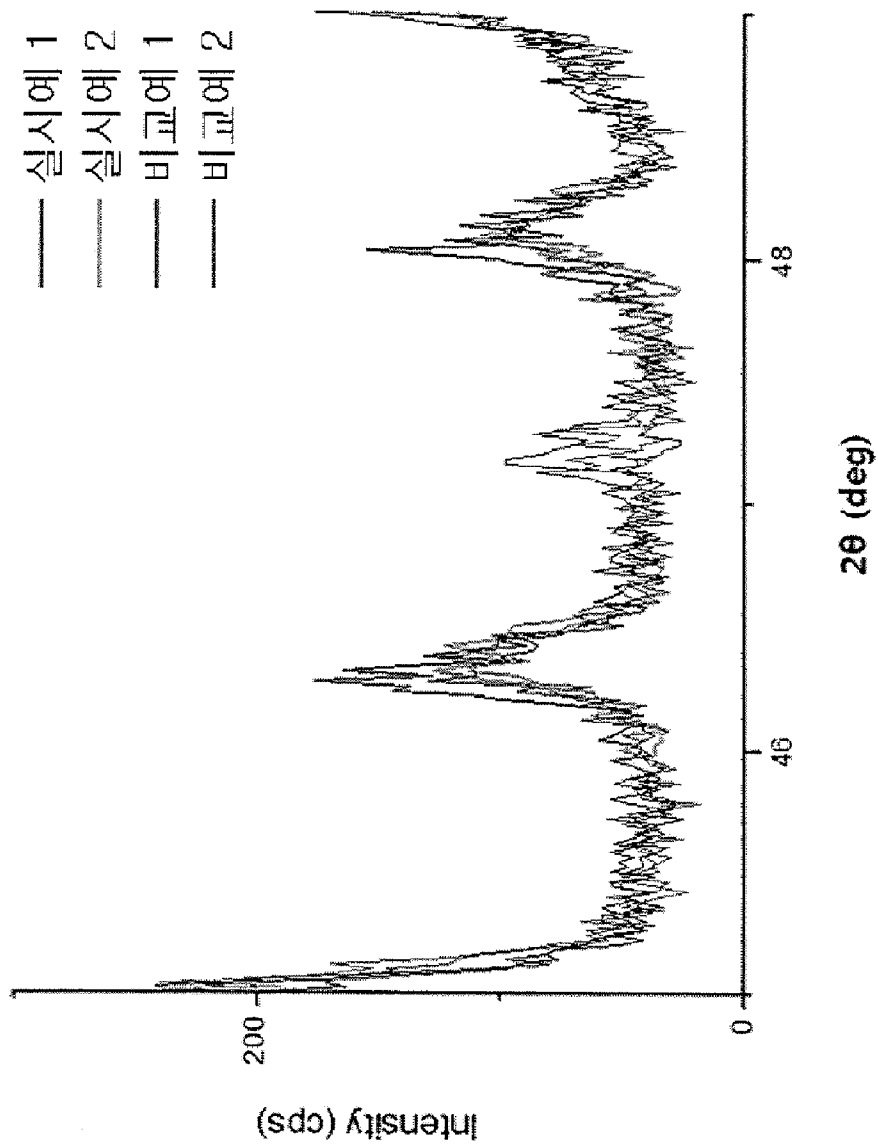
[Fig. 6]



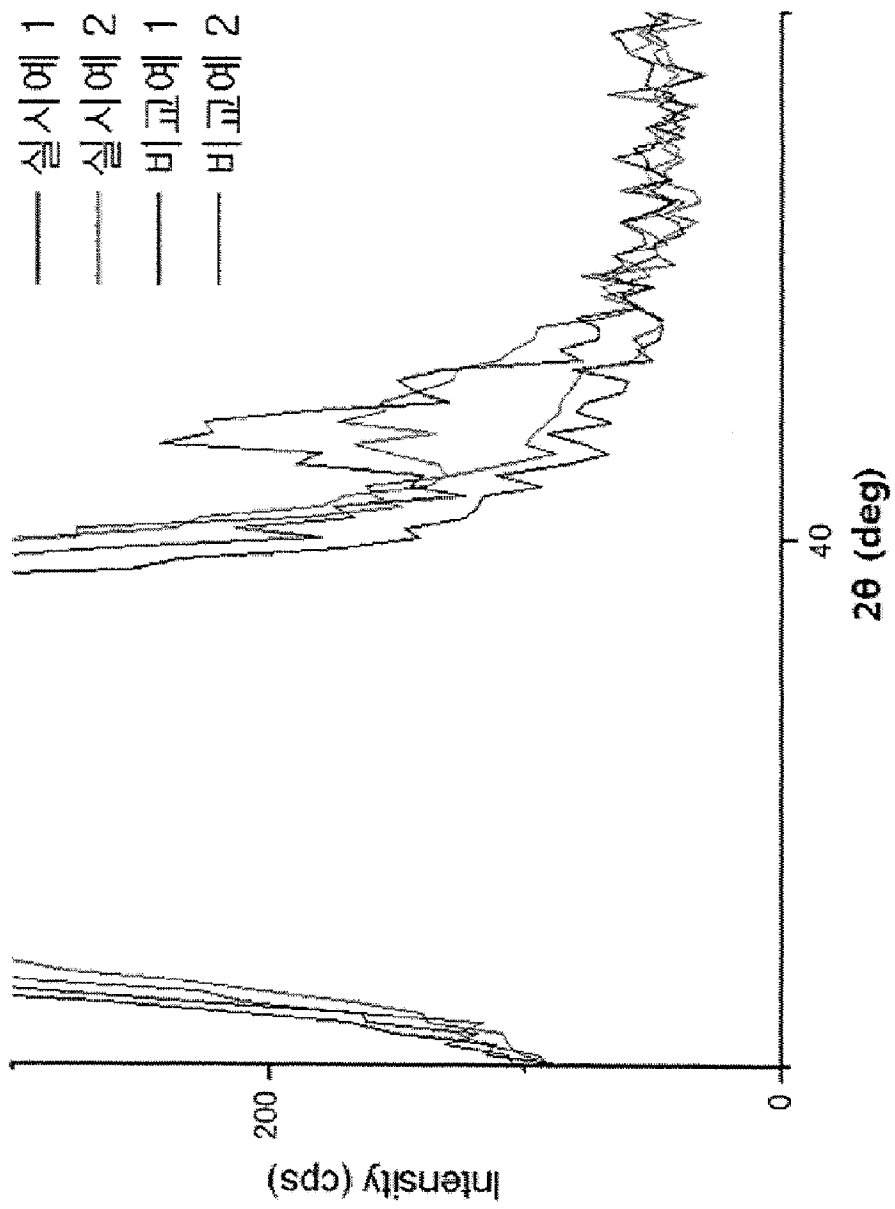
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007571**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 25/30(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)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)

C01B 25/30; H01M 4/1397; H01M 4/58; C01D 15/00; 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: lithium, transition metal, phosphate, Fe2P, nano rod, temperature rising, maintain, cooling, air displacement

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0091273 A (T/J TECHNOLOGIES, INC.) 10 September 2007 See abstract; paragraphs [0006], [0022], [0025]; and claims 1, 4, 6, 7, 13, 17, 24, 25.	1-12
A	LEE, KYUNG TAE et al., Electrochemical properties of LiFe _{0.9} Mn _{0.1} PO ₄ /Fe ₂ P cathode material by mechanical alloying, Journal of Power Sources, 2009, volume 189, pages 435-439 See abstract; and page 436, left column.	1-12
A	RHO, YOUNG-HO et al., Surface Chemistry of LiFePO ₄ Studied by Mossbauer and X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Its Effect on Electrochemical Properties, Journal of The Electrochemical Society, 09 February 2007, volume 154, number 4, pages A283-A289 See abstract; and page A283, right column.	1-12
A	KR 10-2013-0073810 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 July 2013 See abstract; paragraphs [0009]-[0014], [0030], [0037]-[0045], [0063]; and claims 1, 7, 14	1-12
A	WU, SHE-HUANG et al., Effects of Fe ₂ P and Li ₃ PO ₄ additives on the cycling performance of LiFePO ₄ /C composite cathode materials, Journal of Power Sources, 2011, volume 196, pages 6676-6681 See abstract; and page 6677, left column.	1-12



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

11 DECEMBER 2014 (11.12.2014)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2014 (12.12.2014)

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/KR2014/007571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0091273 A	10/09/2007	CA 2586237 A1	11/05/2006
		CA 2586237 C	19/08/2014
		DE 112005002725 B4	07/03/2013
		DE 112005002725 T5	27/12/2007
		JP 05572289 B2	13/08/2014
		JP 2008-518880 A	05/06/2008
		KR 10-1282079 B1	04/07/2013
		US 2006-0093919 A1	04/05/2006
		US 7282301 B2	16/10/2007
		WO 2006-050422 A2	11/05/2006
		WO 2006-050422 A3	26/10/2006
KR 10-2013-0073810 A	03/07/2013	CN 103178265 A	26/06/2013
		EP 2608295 A1	26/06/2013
		JP 2013-134990 A	08/07/2013
		US 2013-0164622 A1	27/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 25/30(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 25/30; H01M 4/1397; H01M 4/58; C01D 15/00; 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: 리튬, 전이금속, 인산화물, Fe2P, 나노로드, 승온, 유지, 냉각, 배기량		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0091273 A (티/제이 테크놀로지스, 인코포레이티드) 2007.09.10 요약; 문단 [6], [22], [25]; 및 청구항 1, 4, 6, 7, 13, 17, 24, 25 참조.	1-12
A	LEE, KYUNG TAE 외 1명, Electrochemical properties of LiFe0.9Mn0.1PO4/Fe2P cathode material by mechanical alloying, Journal of Power Sources, 2009, 볼륨 189, 페이지 435-439 요약; 및 페이지 436, 왼쪽 컬럼 참조.	1-12
A	RHO, YOUNG-HO 외 3명, Surface Chemistry of LiFePO4 Studied by Mossbauer and X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Its Effect on Electrochemical Properties, Journal of The Electrochemical Society, 2007. 2. 9, 볼륨 154, 넘버 4, 페이지 A283-A289 요약; 및 페이지 A283, 오른쪽 컬럼 참조.	1-12
A	KR 10-2013-0073810 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.07.03 요약; 문단 [0009]-[0014], [0030], [0037]-[0045], [0063]; 및 청구항 1, 7, 14 참조.	1-12
A	WU, SHE-HUANG 외 2명, Effects of Fe2P and Li3PO4 additives on the cycling performance of LiFePO4/C composite cathode materials, Journal of Power Sources, 2011, 볼륨 196, 페이지 6676-6681 요약; 및 페이지 6677, 왼쪽 컬럼 참조.	1-12
☐ 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 2014년 12월 11일 (11.12.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 12월 12일 (12.12.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이진홍 전화번호 +82-42-481-8649 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0091273 A	2007/09/10	CA 2586237 A1	2006/05/11
		CA 2586237 C	2014/08/19
		DE 112005002725 B4	2013/03/07
		DE 112005002725 T5	2007/12/27
		JP 05572289 B2	2014/08/13
		JP 2008-518880 A	2008/06/05
		KR 10-1282079 B1	2013/07/04
		US 2006-0093919 A1	2006/05/04
		US 7282301 B2	2007/10/16
		WO 2006-050422 A2	2006/05/11
		WO 2006-050422 A3	2006/10/26
KR 10-2013-0073810 A	2013/07/03	CN 103178265 A	2013/06/26
		EP 2608295 A1	2013/06/26
		JP 2013-134990 A	2013/07/08
		US 2013-0164622 A1	2013/06/27