

(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2017-533569

(P2017-533569A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/58 (2010.01)	H01M 4/58	5H050
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	B
H01M 4/1397 (2010.01)	H01M 4/36	E
H01M 4/1391 (2010.01)	H01M 4/1397	
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/1391	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-531430 (P2017-531430)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月18日 (2015. 6. 18)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月28日 (2017. 2. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/006172
 (87) 国際公開番号 W02016/035985
 (87) 国際公開日 平成28年3月10日 (2016. 3. 10)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0115611
 (32) 優先日 平成26年9月1日 (2014. 9. 1)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

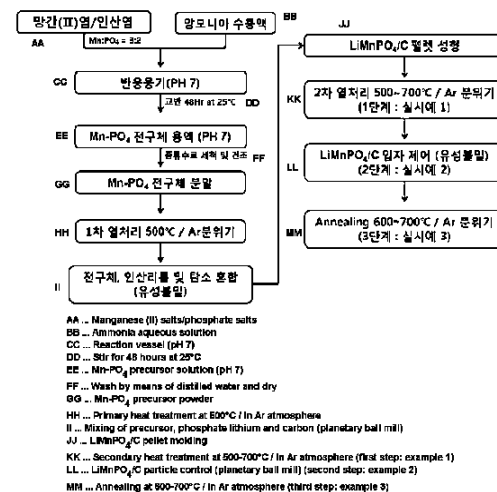
(71) 出願人 513269240
 コリア イン스티テュート 오브 イン
 ダ스트リアル テクノロジー
 大韓民国 330-822 チュンチョン
 ナムード チョナン-シ ソブク-ク イ
 プジャン-ミョン ヤンデギローギル 8
 9
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 キム, ホ ソン
 大韓民国 506-740 クァンジュ、
 クァンサン-グ、チャンドク-ロ 95ボ
 ン-ギル、15、103-604

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極素材の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、二次電池用正極素材の製造方法に関する。
 本発明の構成としては、共沈法を用いてリン酸-マンガン水和物前駆体を製造する水和物前駆体製造段階と、前記リン酸-マンガン前駆体粉末にリン酸リチウム及び炭素を混合して合成粉末を製造する合成粉末製造段階と、前記合成粉末を粉砕及びアニールしてリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末を製造する酸化物素材粉末製造段階と、前記リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末に Li_2MnO_3 系正極素材を混合して複合体粉末を製造する複合体粉末製造段階と、前記複合体粉末に導電剤及びバインダーを混合してスラリーを製造するスラリー製造段階とを含んでなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共沈法を用いてリン酸－マンガン水和物前駆体を製造する水和物前駆体製造段階と、
前記リン酸－マンガン前駆体粉末にリン酸リチウム及び炭素を混合して合成粉末を製造する合成粉末製造段階と、

前記合成粉末を粉砕及びアニールしてリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末を製造する酸化物素材粉末製造段階と、

前記リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末に Li_2MnO_3 系正極素材を混合して複合体粉末を製造する複合体粉末製造段階と、

前記複合体粉末に導電剤及びバインダーを混合してスラリーを製造するスラリー製造段階とを含んでなることを特徴とする、二次電池用正極素材の製造方法。

10

【請求項 2】

前記水和物前駆体製造段階は、

硫酸マンガン水和物とリン酸を準備し、前記硫酸マンガン水和物 1 モルに対して前記リン酸 0.33～1 モルのモル濃度比で蒸留水に溶解させて 1 モル濃度の金属溶液を形成する段階と、

反応器の pH 制御のためにアンモニア水と蒸留水とを混合して 1 モル濃度の水溶液を形成する段階と、

pH が 5～11 となるように調整し、反応器の攪拌速度及び反応器の温度を一定に維持した状態で金属溶液と水溶液とを攪拌させて共沈反応を行う段階と、

20

共沈反応が完了したら、10～60 時間熟成させた後、得られた沈殿物に対して水洗及び濾過を繰り返し行って不純物を除去する段階と、

不純物除去のための洗浄が完了すると、沈殿物を濾過した後、乾燥させてマンガン－リン酸水和物前駆体を得る段階とを含んでなることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用正極素材の製造方法。

【請求項 3】

前記合成粉末製造段階は、

前記リン酸－マンガン水和物前駆体を 300℃～700℃で 1～24 時間熱処理する 1 次熱処理段階と、

1 次熱処理された前駆体 1 モルに対してリン酸リチウムを 0.9～1.3 モルのモル比で混合し、リン酸リチウムが混合された前駆体混合物 100 重量部に対してカーボン 18～33 重量部を混合した後、30 分～6 時間一定の攪拌速度で攪拌させる段階と、

30

攪拌された前駆体を圧縮成形してペレットを製作する段階と、

前記ペレットを 500℃～700℃で 1～24 時間熱処理する 2 次熱処理段階とを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用正極素材の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化物素材粉末製造段階は、

前記 2 次熱処理工程を経て製造された合成粉末を遊星ボールミル装置を用いて一定の攪拌速度でミル粉砕する段階と、

ミル粉砕された粉末の結晶化度を向上させるために、600℃～700℃の温度で 30 分～2 時間アニールを行う段階とを含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の二次電池用正極素材の製造方法。

40

【請求項 5】

前記複合体粉末製造段階で、前記リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末 100 重量部に対して Li_2MnO_3 系正極素材 82～122 重量部が混合されることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用正極素材の製造方法。

【請求項 6】

前記スラリー製造段階で、前記複合体粉末、導電剤及びバインダーは前記複合体粉末 100 重量部に対して導電剤 5～22 重量部とバインダー 5～22 重量部が混合されることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用正極素材の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用正極素材の製造方法に関し、特に、可逆特性に優れ且つ高容量を有する正極活物質を提供することができる、二次電池用正極素材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電子、通信及びコンピュータ産業の急速な発展によりカムコーダ、携帯電話、ノートパソコンなどが目覚ましい発展を重ねるにつれて、これらの機器を駆動することが可能な動力源としてリチウム二次電池の需要が日増しに増加している。

このような、リチウム二次電池の正極活物質としては、一般に、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2 ; LCO) が主に使用されたが、現在は、低価格かつ高安全性のスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4 ; LMO)、リチウム複合金属酸化物 ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$; NMC) 及びオリビン型リン酸鉄リチウム酸化物 (LiFePO_4) などの素材が開発されて商用化されている。

これらの正極活物質の中で、リチウムコバルト酸化物 (LCO) は、エネルギー密度は高いが、遷移金属原料の問題点と安定性の問題により携帯電話、ノートパソコンなどの小型家電用電源として主に使用されており、より優れた安定性を必要とする電気自動車などの大型リチウム二次電池には適さないという問題がある。

【0003】

一方、スピネル型リチウムマンガン酸化物 (LMO) は、エネルギー密度が約 $120 \sim 140 \text{ mAh/g}$ のレベルと高く、物質の構造的安定性のために、過充電及び高電圧条件下で正極活物質自体の熱安定性に非常に優れることが知られているが、電池の温度が約 60°C に上昇すると、マンガンが溶出する構造的な問題点を持っている。

また、リチウム複合金属酸化物 (NMC) は、エネルギー密度が $140 \sim 180 \text{ mAh/g}$ のレベルと高いが、遷移金属であるコバルトとニッケル成分の問題点により安全性の問題が未だ残っている。したがって、このような従来の素材は、基本的に容量が期待値より少なく、安全性の面で未だ十分ではなく、且つコストが非常に高いので、中大型電池の商用化のためにより安全で低価格型の高エネルギー密度素材の探索が求められている。

現在、中大型リチウム電池は、優れた安全性、長い寿命、高エネルギー密度及び低価格が求められている状況であって、鉄を含むオリビン型正極活物質が注目を集めている。代表的なオリビン型正極活物質であるリチウムリン酸鉄化合物 (LiFePO_4) は、電気容量が $150 \sim 160 \text{ mAh/g}$ 程度と優れた正極活物質であるが、放電電圧が $3.2 \text{ V} \sim 3.4 \text{ V}$ であって他の酸化物系正極活物質に比べて低いため、高いエネルギー密度を要求する中大型リチウム二次電池用正極活物質としては十分ではない。

【0004】

これに対し、同じオリビン型化合物であるリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) は、酸化物系材料と類似した $3.8 \text{ V} \sim 4.0 \text{ V}$ の高い放電電圧を持つため、最近、その特性を改善するための研究開発が盛んに行われている。

日本国特許出願公報第 2007-119304 号には、 Mn(OH)_2 の沈殿及び還元反応を経て加圧条件下に低温でリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) を製造する方法が開示されている。しかし、得られたリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) 正極活物質の電気容量が約 40 mAh/g 程度と非常に低くて電気化学的特性が足りないため、工業的に利用することは不可能であるという問題がある。

また、日本国特許出願公報第 2007-48612 号には、原料混合物を製造した後、スプレードライ法で回収した原料混合物を焼成してリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) を製造する方法が開示されている。得られたリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) 正極活物質の電気容量は 0.25 C の電流密度で 92 mAh/g が得られ、 15% 炭素で複合化したリチウムリン酸マンガン化合物 (LiMnPO_4) の電気容量は 0.12 C の電流密度で 130 mAh/g が得られたが、正極に占める正極活物質

の割合が63%程度とあまりに低いため、正極活物質自体の電気化学的特性が十分に改善されたとは認め難いという問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、上述した問題点を解決するためのもので、その目的は、高結晶性であるナノ級 LiMnPO_4 素材と電気化学的に非活性な Li_2MnO_3 系正極素材とを複合させることにより、可逆特性に優れ且つ高容量を持つ正極活物質を提供することができる、二次電池用正極素材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した目的を達成するために、本発明の実施形態に係る二次電池用正極素材の製造方法は、共沈法を用いてリン酸マンガン水和物前駆体を製造する水和物前駆体製造段階と、前記リン酸マンガン前駆体粉末にリン酸リチウム及び炭素を混合して合成粉末を製造する合成粉末製造段階と、前記合成粉末を粉砕及びアニールしてリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末を製造する酸化物素材粉末製造段階と、前記リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末に Li_2MnO_3 系正極素材を混合して複合体粉末を製造する複合体粉末製造段階と、前記複合体粉末に導電剤及びバインダーを混合してスラリーを製造するスラリー製造段階とを含んでなる。

【0007】

本発明において、前記水和物前駆体製造段階は、硫酸マンガン水和物とリン酸を準備し、前記硫酸マンガン水和物1モルに対して前記リン酸0.33～1モルのモル濃度比で蒸留水に溶解させて1モル濃度の金属溶液を形成する段階と、反応器のpH制御のためにアンモニア水と蒸留水とを混合して1モル濃度の水溶液を形成する段階と、pHが5～11となるように調整し、反応器の攪拌速度及び反応器の温度を一定に維持した状態で金属溶液と水溶液とを攪拌させて共沈反応を行う段階と、共沈反応が完了したら、10～60時間熟成させた後、得られた沈殿物に対して水洗及び濾過を繰り返し行って不純物を除去する段階と、不純物除去のための洗浄が完了すると、沈殿物を濾過した後、乾燥させてマンガンリン酸水和物前駆体を得る段階とを含んでなることを特徴とする。

本発明において、前記合成粉末製造段階は、前記リン酸マンガン水和物前駆体を300℃～700℃で1～24時間熱処理する1次熱処理段階と、1次熱処理された前駆体1モルに対してリン酸リチウム0.9～1.3モルのモル比で混合し、リン酸リチウムが混合された前駆体混合物100重量部に対してカーボン18～33重量部を混合した後、30分～6時間一定の攪拌速度で攪拌させる段階と、攪拌された前駆体を圧縮成形してペレットを製作する段階と、前記ペレットを500℃～700℃で1～24時間熱処理する2次熱処理段階とを含むことを特徴とする。

【0008】

本発明において、前記酸化物素材粉末の製造段階は、前記2次熱処理工程を経て製造された合成粉末を遊星ボールミル装置を用いて一定の攪拌速度でミル粉砕する段階と、ミル粉砕された粉末の結晶化度を向上させるために、600℃～700℃の温度で30分～2時間アニールを行う段階とを含むことを特徴とする。

本発明の前記複合体粉末の製造段階で、前記リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末100重量部に対して Li_2MnO_3 系正極素材82～122重量部が混合されることを特徴とする。

本発明のスラリー製造段階で、前記複合体粉末、導電剤及びバインダーは、前記複合体粉末100重量部に対して導電剤5～22重量部とバインダー5～22重量部が混合されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

上述したように、本発明は、共沈法で高結晶性のナノ級 LiMnPO_4 素材を形成した

10

20

30

40

50

後、高結晶性のナノ級 LiMnPO_4 素材と電気化学的に非活性な Li_2MnO_3 系正極素材とを複合化させるため、可逆特性に優れ且つ高容量を持つ正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の実施形態に係る二次電池用正極素材の製造方法を示す図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態に係る前駆体とリチウムリン酸酸化物の TGA 及び DSC 熱特性の分析結果を示すグラフである。

【図3】図3は、本発明の実施形態に係る合成 LiMnPO_4 粉末の TEM 分析結果を示すグラフである。

【図4】図4は、本発明の実施例1で熱処理温度による合成 LiMnPO_4 粉末の XRD パターンを示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の前駆体混合物及び実施例1の 700°C 熱処理粉末に対する実施例2のナノ粉碎及び実施例3のアニール熱処理粉末に対する XRD パターンを示すグラフである。

【0011】

【図6】図6は、本発明の実施例1の合成 LiMnPO_4 粉末を適用した電極／コインセルの充放電特性を示すグラフである。

【図7】図7は、本発明の実施例2の合成 LiMnPO_4 粉末を適用した電極／コインセルの充放電特性を示すグラフである。

【図8】図8は、本発明の実施例3の合成 LiMnPO_4 粉末を適用した電極／コインセルの充放電特性を示すグラフである。

【図9】図9は、本発明の実施例3の合成 LiMnPO_4 粉末を適用した電極／コインセルの充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図10】図10は、本発明の実施例4の合成 LiMnPO_4 粉末を適用した電極／コインセルの電気化学特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、添付図面を参照して、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が本発明を容易に実施することができる好適な実施形態を詳細に説明する。但し、本発明の好適な実施形態の動作原理を詳細に説明するにあたり、関連する公知の機能または構成についての具体的な説明が本発明の要旨を不必要に曖昧にするおそれがあると判断される場合には、その詳細な説明を省略する。

また、図面全体にわたって、類似した機能及び作用をする部分については同一の符号を使用する。

ちなみに、明細書全体において、ある部分が他の部分に「連結」されているとしたとき、これは直接接続されている場合だけでなく、それらの間に他の構成要素を挟んで間接連結されている場合も含む。また、ある構成要素を「含む」というのは、特に反対される記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

【0013】

図1は本発明の実施形態に係る二次電池用正極素材の製造方法を示す図である。

本発明の実施形態に係る二次電池用正極素材の製造方法は、共沈法を用いてリチウムリン酸マンガン (LiMnPO_4) 素材を生成するリチウムリン酸マンガン素材合成工程と、前記リチウムリン酸マンガン素材合成工程を経て形成されたりチウムリン酸マンガン粉末を用いて正極活物質を生成する電極製造工程とから構成される。そして、前記リチウムリン酸マンガン素材合成工程は、共沈法によってリン酸－マンガン水和物 ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 前駆体を合成するリン酸－マンガン水和物前駆体合成工程、前記リン酸－マンガン水和物前駆体を熱処理する熱処理工程、熱処理済みの前駆体をボールミル及

びアニール (annealing) する合成粉末ナノ化及びアニール工程、及びアニールされたリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末と Li_2MnO_3 系正極素材 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ ($x=0.3$ 、 $M=\text{Ni}$ 、 Mn 、 Co)) とを混合して複合体粉末を形成する複合体粉末形成工程から構成される。

【0014】

ここで、前記リン酸マンガン水和物前駆体合成工程は、次のとおり行われる。原料反応物として硫酸マンガン水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) とリン酸 (H_3PO_4) を準備した後、前記硫酸マンガン水和物 1 モルに対してリン酸 0.33~1 モル、好ましくは硫酸マンガン水和物とリン酸を 3:2 のモル濃度比で蒸留水 500 ml に溶解させて 1 モル濃度の金属溶液を製造し、反応器の pH 制御のために錯化剤としての 5 N アンモニア水 200 ml と蒸留水 800 ml とを混合して 1 モル水溶液 1,000 ml を製造する。

この際、共沈反応器のベース物質はアンモニア水と蒸留水との混合物にして pH 5~pH 11、好ましくは pH 7 に調節し、反応器は 100 rpm~2,000 rpm、好ましくは 1,000 rpm の攪拌速度で攪拌されるように設定する。そして、出発物質は、3 ml/min の速度で連続的に滴定し、これと同時に錯化剤として用意したアンモニア水は、反応器の pH 変化に応じて自動的に滴定されるように設定する。その後、反応器の攪拌速度及び反応器の温度 (例えば、20℃~60℃、好ましくは常温) を一定に維持しながら金属溶液と水溶液とを攪拌させて共沈反応を行う。

【0015】

出発物質がすべて滴定されて共沈反応が完了すると、アンモニア水が自動的に滴定されて pH 7 が維持される状態で反応器の攪拌機を作動させて 10~60 時間、好ましくは 48 時間熟成させる。この際、得られた沈殿物に対して水洗及び濾過を数回繰り返し行い、沈殿物に含まれている不純物を除去し、不純物除去のための洗浄が完了すると、沈殿物を濾過した後、一般乾燥機で約 110℃ の温度で 24 時間乾燥させてマンガンーリン酸水和物 (MnPO_4) 前駆体を製造する。

上述のようにマンガンーリン酸水和物前駆体を製造した後は熱処理工程を行うが、熱処理工程は次のとおりである。

前記マンガンーリン酸水和物前駆体をアルゴン還元雰囲気 of フェーネスで 300℃~700℃、好ましくは 500℃ の温度で 1~24 時間、好ましくは 15 時間 1 次熱処理し (昇温速度は 1~10℃/min)、マンガンーリン酸水和物前駆体の有機物などの各種不純物を除去する。

【0016】

このように 1 次熱処理を完了した後は、マンガンーリン酸水和物前駆体 1 モルに対してリン酸リチウム (Li_3PO_4) 0.9~1.3 モルのモル比、好ましくは 1:1.1 のモル比で混合した後、炭素材を前記リン酸リチウムが混合された前駆体混合物に混合する。この際、炭素材は、前記リン酸リチウムが混合された前駆体混合物 100 重量部に対して 18~33 重量部、好ましくは 25 重量部で混合される。前記炭素材としては、アセチレンブラック (Acetylene black)、ケッチェンブラック (Ketjen black)、伝導性カーボンブラック (Conductivity carbon black)、及びスクロース (sucrose) のうちのいずれかが使用される。

リン酸リチウムが混合された混合物に炭素材を混合した後は、適正サイズのジルコニアボールが内蔵されている遊星ボールミル装置を用いて、100 rpm~1,000 rpm の攪拌速度 (好ましくは 500 rpm) で 30 分~6 時間 (好ましくは 3 時間) 炭素材の混合された前駆体混合物を混合した後、一軸成形モールドを用いて一定の温度 (例えば、常温) で一定の時間 (例えば、30 分) 加圧 (例えば、60 MPa の圧力) 成形してペレットを製造し、アルゴン還元雰囲気 of フェーネスで 500℃~700℃ の温度で 1~24 時間 (好ましくは 10 時間) 2 次熱処理 (昇温速度 1~10℃/min、好ましくは 5℃/min) を行ってリチウムリン酸マンガン (LiMnPO_4) 素材を合成する。

【0017】

前述のように熱処理工程を経てリチウムリン酸マンガン素材を合成した後は、熱処理済

みのリチウムリン酸マンガン前駆体をボールミル及びアニールする合成粉末ナノ化及びアニール工程が行われるが、合成粉末ナノ化及びアニール工程は、次のとおりである。

前記合成粉末ナノ化及びアニール工程では、上述した熱処理工程を経て製造されたりチウムリン酸マンガン酸化物前駆体を、適正サイズのジルコニアボールが内蔵されている遊星ボールミル装置を用いて一定の攪拌速度（例えば、400rpm）でミル粉碎し、粉碎工程により粉碎されたりチウムリン酸マンガン粉末は、結晶化度を向上させるために、アルゴン還元雰囲気の下で600℃～700℃の温度で30分～2時間、好ましくは1時間アニールを行ってリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末を合成する。

【0018】

このようにリチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末を合成した後は、リチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末の電気化学的活性特徴を改善するために合成されたりチウムリン酸マンガン酸化物素材粉末100重量部に対して Li_2MnO_3 系正極素材（ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$ （ $x=0.3$ 、 $M=\text{Ni}$ 、 Mn 、 Co ））82～122重量部、好ましくは100重量部の重量比で均一に混合して複合体粉末を形成する。

一方、上述のようにリチウムリン酸マンガン複合体粉末を製造した後は、前記リチウムリン酸マンガン複合体粉末を正極活物質として用いて導電剤と一緒に一定の重量比で混合した後、スラリー製造ミキサー機の容器へ移動させ、バインダーを前記容器内の混合物に適正の割合で滴定する。この際、合成された正極活物質、導電剤及びバインダーは、合成された正極活物質100重量部に対して導電剤5～22重量部、好ましくは12.5重量部、バインダー5～22重量部、好ましくは12.5重量部で構成される。前記バインダーとしてはポリフッ化ビニリデン（PVDF 8重量%）が使用される。

【0019】

そして、スラリー製造ミキサー機は、2,000rpmの速度で30分間攪拌して混合物をスラリーに製造するが、スラリー製造ミキサー機を5分間作動させた後、粘度確認作業を5～6回繰り返し行い、合計30分程度攪拌作業を施してスラリーの粘度を調節する。

一方、前述のように混合物を攪拌してスラリーを製造するとき、攪拌機運転の際に熱発生による攪拌機内の混合物の粘度または物性が変わらないように最適の条件を維持することが重要であるが、このような最適の条件のためにはスラリー混合物の攪拌時間、攪拌機内のボールの種類及び大きさなどの最適化が行われるべきである。本発明では、攪拌機内のスラリー混合物の物性（粘度）変化を抑制する方案として、ジルコニアボールの適用時間を少なくとも5分程度に抑制した。

前述のような方法により製造されたスラリーは、厚さ20μmのアルミ箔（Al Foil）にキャスト工程によってフィルム状に製造されるが、前記フィルム状に製造されるとき、一定の方向と力によって均一に塗布されるように製造される。前記スラリーが塗布された電極は一般乾燥機で110℃の温度で十分に乾燥する。この際、電極は、厚さが20μm～40μmとなるように調節され、圧着機（ロールプレス）を用いて最終的に15μm～30μm、好ましくは15μm～20μmとなるようにプレス作業が行われる。

一方、前記プレス作業で厚さが調節された電極は、ドライルームでコインセルのサイズに適するようにパンチングし、真空乾燥機によって80℃の温度で4時間十分に乾燥させる。

【実施例】

【0020】

実施例 1

原料反応物として $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_3PO_4 をそれぞれ0.6モルと0.4モルの濃度で蒸留水500mlに溶解させて1モル濃度の金属溶液を製造し、錯化剤として1Mのアンモニア水を準備する。反応器に500mlの蒸留水を入れ、温度は常温、濃度はpH7、攪拌速度は1000rpmに設定する。金属混合物は3ml/minの速度で滴定し、かつアンモニア水は反応器のpHが7を維持するように自動滴定する。滴定が終了

した状態で48時間熟成させ、取得した沈殿物に対して水洗及び濾過を行って不純物を除去した後、一般乾燥機で110℃の温度で一晩(overnight)乾燥を行ってリン酸－マンガン水和物前駆体を製造する。

製造された前駆体をアルゴンガス雰囲気中で5℃/minの昇温速度及び500℃の温度で15時間1次熱処理する。熱処理済みの前駆体を Li_3PO_4 と1:1.1のモル比で混合し、熱処理済みの前駆体の重量に対してアセチレンブラック(Acetylenblack)を20重量%で混合し、直径10mm:5mmのジルコニアボールが1:1の個数比で混合された遊星ボールミルを用いて500rpmの攪拌速度で3時間混合した後、アルゴンガス雰囲気中で5℃/minの昇温速度で500℃、600℃、700℃それぞれの温度で10時間2次熱処理を行って LiMnPO_4/C 粉末を製造した。

10

【0021】

前記合成正極素材物質は、2次粒子サイズ50μm以下の粉末をスラリーの製作に使用し、電極とセルの製造に適用した。正極活物質 LiMnPO_4/C 、導電剤、バインダーを80:10:10重量%の組成比で混合し、2,000rpmの速度で30分間ミキサー機によって混合してスラリーを製造する。

製作されたスラリーは、厚さ20μmのアルミ箔にキャストイング工程によってフィルム状に製造し、スラリーが塗布された電極は、直ちに110℃の温度で一般乾燥機によって十分に乾燥させる。十分に乾燥した電極は、厚さが約30μmとなるように調節し、圧着機(ロールプレス)を用いて最終的に約15μmとなるようにプレス作業を行う。プレス作業で準備された電極は、ドライルーム条件の雰囲気中でセルサイズに適するようにパンチングし、真空乾燥機によって80℃の温度で4時間十分に乾燥させる。

20

【0022】

実施例 2

実施例1において、最終的に600℃及び700℃の温度条件で熱処理された粉末に対して粒子の粉碎を効率よく行うことができる適正サイズ及び条件のジルコニアボールが内蔵されている遊星ボールミル装置を用いて、すなわちボールサイズの比率を10mm:5mm:2mm:1mm=2:1:3.3:3.3の重量比にし、合成正極素材とジルコニアボールの重量比を1:20のレベルにして一定の攪拌速度(例えば、400rpm)で30分ずつ6回ボールミル粉碎作業を行った以外は、実施例1と同様にして電極が製造される。

30

【0023】

実施例 3

実施例2の粉碎工程を行った合成正極素材に対してさらにアルゴン雰囲気中でそれぞれ600℃及び700℃の温度で1時間アニールする以外は、実施例2と同様にして電極が製造される。この際、アニーリングは表1に示すように2次熱処理温度と同じ温度で行う。

一方、上述した実施例1～実施例3によって製造された電極の電気化学特性を評価するために、コインセルおよび3極セルを製作した。この際、コインセルは、リチウム金属を負極にし、PE Separator、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DMC)との混合溶媒(体積比1:1)に1モルの LiPF_6 が溶解された溶液を電解液にして、組み立て順序によって2032規格のコイン型電池を製作し、3極セルは合成正極素材を作用電極(WE)とし、 Li 金属を対極(CE)及び参照電極(RE)とし、電解液と隔離膜はコインセルのそれと同様のものを使用した。

40

【0024】

【表 1】

	前駆体及び 1次熱処理	2次熱処理	ボールミル粉碎の有無	3次熱処理の有無
実施例 1	共沈 (pH 7)、 500℃	500℃	なし	なし
		600℃	なし	なし
		700℃	なし	なし
実施例 2	同上	600℃	あり	なし
		700℃	あり	なし
実施例 3	同上	600℃	あり	あり (600℃)
		700℃	あり	あり (700℃)

10

【0025】

実施例において、本発明の共沈法によって製造された $Mn-PO_4$ 前駆体とリチウムソース（リン酸リチウム）とを混合した状態での熱特性は、図2に示すように、約480℃付近で発熱ピークが発生し、500℃以上では重量減少がそれ以上発生せず結晶化が進むことが分かる。つまり、本発明は、上述したように、合成粉末の結晶化及びナノ粒子の特性を考慮して500℃～700℃の区間で熱処理を行うことが好ましいことが分かる。

一方、実施例1のように600℃で熱処理を行う場合、合成 $LiMnPO_4$ 粉末は、図3中の左図の如く1次粒子が凝集した状態となり、この時の粒子サイズは約60nm～100nmであり、図3中の右図の如く粒子のバルク部位とカーボンが約2nm～5nmの厚さにコーティングされた部位を確認することができる。

20

また、実施例1で共沈合成による $Mn-PO_4$ 前駆体とリチウムソース（リン酸リチウム）との混合物に対して図4の如く500℃、600℃及び700℃でそれぞれ熱処理した後、各サンプル粉末のXRDパターン分析を行うと、混合物は $Pnma$ 空間群の斜方晶系（Orthorhombic）の結晶構造であることを確認することができた。また、熱処理温度による格子定数に大きな変化がないが、結晶サイズ（Crystallite Size）と結晶化度（Crystallinity）は表2の如く差が発生することが分かる。つまり、熱処理温度が500℃から700℃に増加するほど結晶サイズ及び結晶化度は増加するが、600℃と700℃の熱処理温度では殆ど差がないことが分かる。

【0026】

30

【表 2】

実施例 1	結晶サイズ (nm)	結晶化度 (%)
500℃	30.44	89.33
600℃	64.14	94.30
700℃	62.63	94.34

【0027】

そして、700℃で熱処理した粉末（実施例1）、実施例1と同一条件の粉末に対して遊星ボールミルを行った粉末（実施例2）、及び実施例2の粉末に対して同じ温度でアニールした粉末（実施例3）のXRDパターンを分析してみると、図5に示すように、外形上のピーク変化はないように見えるが、実施例2の場合、主要ピークの幅が相対的に広い特性を確認することができ、リートベルト解析による結晶サイズ及び結晶化度を考察すると、遊星ボールミルにより粉末粒子がナノ化されながら非結晶質化（すなわち、アモルファス）されるため、表3のように700℃で熱処理した粉末（実施例1）よりも、実施例1と同じ条件の粉末に対して遊星ボールミルを行った粉末（実施例2）で結晶サイズ及び結晶化度が減少することが分かる。つまり、表3に示すように、700℃で熱処理した粉末での結晶サイズは62.63であり、結晶化度は94.34%であったが、遊星ボールミルを行った粉末（実施例2）での結晶サイズは29.93に減少し、結晶化度は83.39%に減少することが分かる。また、実施例1と同じ条件の粉末に対して遊星ボールミルを行った粉末（実施例2）を700℃でアニールする場合、表3に示すように、実施例

40

50

3の結晶サイズと結晶化度はそれぞれ47.33と93.16%のレベルであって実施例2よりも増加することが分かる。

【0028】

【表3】

サンプル	結晶サイズ (nm)	結晶化度 (%)
実施例1	62.63	94.34
実施例2	29.93	83.39
実施例3	47.33	93.16

【0029】

10

一方、実施例1の熱処理温度による粉末に対して電極／コインセルに製作した後、 $CV/CC = 4.5V$ 、 $0.05C/0.02C$ 充電、 $0.05C$ 放電の条件で充放電特性の性能評価を行うと、図6に示すように、熱処理温度 $500^{\circ}C$ のサンプルの場合には $58mAh/g$ 、熱処理温度 $600^{\circ}C$ のサンプルの場合には $69mAh/g$ 、熱処理温度 $700^{\circ}C$ のサンプルの場合には $100mAh/g$ をそれぞれ示し、電圧特性は約 $3.9V$ のレベルを維持することが分かる。このような結果から、本発明により製造された正極素材粉末は、結晶粒子サイズよりも結晶化度が安定的に高く維持される $700^{\circ}C$ で最も優れた容量特性が現れることが分かる。

そして、実施例2によって得られた粉末を用いて電極／コインセルに製作した後、 $CV/CC = 4.5V$ 、 $0.05C/0.02C$ 充電、 $0.05C$ 放電の条件で充放電特性の性能評価を行うと、図7に示すように、 $600^{\circ}C$ の粉末と $700^{\circ}C$ の粉末の両方とも実施例1よりも容量が増加することが分かる。言い換えれば、実施例1で $600^{\circ}C$ の粉末の容量は $69mAh/g$ であるが、実施例2で $600^{\circ}C$ の粉末の容量は $81mAh/g$ であり、実施例1で $700^{\circ}C$ の粉末の容量は $100mAh/g$ であるが、実施例2で $700^{\circ}C$ の粉末の容量は $120mAh/g$ である。このように容量が増加する理由は、図5に示すように、ボールミル粉碎によって結晶サイズが小さくなる特性によって性能は向上するものの、結晶化度が減少して容量増加が限界を示すためである。

20

【0030】

また、実施例2の $600^{\circ}C$ 及び $700^{\circ}C$ の粉末に対して遊星ボールミル粉碎作業を行った後、それぞれ $600^{\circ}C$ 及び $700^{\circ}C$ の温度でアニールした実施例3の粉末を用いて電極／コインセルに製作し、 $CV/CC = 4.5V$ 、 $0.05C/0.02C$ 充電、 $0.05C$ 放電の条件で充放電特性の性能評価を行うと、図8に示すように、 $600^{\circ}C$ 及び $700^{\circ}C$ それぞれの粉末でそれぞれ $130mAh/g$ 及び $145mAh/g$ の容量が得られ、放電電位の場合、 $600^{\circ}C$ では $3.9V$ 、 $700^{\circ}C$ では $3.8V$ の平坦電位が得られることが分かる。特に、 $700^{\circ}C$ の粉末の場合は、放電容量にも優れるものの、放電平坦電圧区間が非常に長く安定的に維持されることが分かる。

30

一方、実施例3で $700^{\circ}C$ アニール処理した粉末を用いて電極とコインセルを製作し、 $CV/CC = 4.5V$ 、 $0.05C/0.02C$ 充電、 $0.1C$ 放電の条件でサイクル特性評価を行うと、図9に示すように、 $0.1C$ 放電容量では約 $127mAh/g$ の容量が得られ、放電電流密度を $0.05C$ から $0.1C$ に増加させる場合には $0.05C$ の放電電流密度に比べて約90%の容量が得られることが分かる。また、このような条件で25サイクルを維持する場合、サイクルに応じて充電電圧は低くなり、放電電圧は増加し、25サイクルが維持される時点で、放電電圧は約 $4.0V$ が維持され、放電容量は減少せず安定的に維持されることが分かる。

40

【0031】

実施例4

実施例3のそれぞれ $600^{\circ}C$ 及び $700^{\circ}C$ の温度条件でアニールされた合成正極活物質と Li_2MnO_3 系酸化物を50:50の重量比(重量%)で複合化した粉末を適用し、電極製造の際に電極の厚さが約 $20\mu m$ となるようにした以外は、実施例3と同様の条件で製造される。

50

上述した実施例 4 で製造された電極の電気化学特性を評価するために、コインセル及び 3 極セルを製作した。この際、コインセルは、リチウム金属を負極にし、P E S e p a r a t o r、エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D M C) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) に 1 モルの L i P F₆ が溶解された溶液を電解液にして、組み立て順序によって 2 0 3 2 規格のコイン型電池を製作し、3 極セルは、合成正極素材を作用電極 (W E) とし、L i 金属を対極 (C E) 及び参照電極 (R E) とし、電解液と隔離膜はコインセルのそれと同様のものを使用した。

【0032】

このように 6 0 0 °C 及び 7 0 0 °C でアニールされた合成粉末と L i₂ M n O₃ 系正極素材を 1 : 1 の重量比で複合化した複合正極素材を用いて電極とコインセルを製作した後、C V / C C = 4 . 6 V、0 . 0 5 C / 0 . 0 2 C 充電、0 . 0 5 C 放電の条件で充放電性能評価を行うと、図 1 0 に示すように、6 0 0 °C 及び 7 0 0 °C それぞれの粉末でそれぞれ 1 7 5 m A h / g 及び 2 0 5 m A h / g の高容量が得られることが分かる。しかし、図 1 0 に示すように、放電電圧特性は純粋リン酸塩系 L i M n P O₄ 素材の特性とは非常に異なる特性 (すなわち、平均約 3 . 6 V) を示すが、全体的なエネルギー密度の場合、実施例 2 での 7 0 0 °C の粉末に比べて約 3 0 % 程度優れる特性を得ることができる。言い換えれば、実施例 2 で 7 0 0 °C の粉末のエネルギー密度は 5 5 1 W h / g (1 4 5 m A h / g × 3 . 8 V) であるが、実施例 4 で 7 0 0 °C の粉末のエネルギー密度は 7 1 8 W h / g (2 0 5 m A h / g × 3 . 5 V) であって約 3 0 % 程度優れる特性を得ることができる。

【0033】

このように本発明の実施形態に係る二次電池正極素材の製造方法は、共沈法で高結晶性のナノ級 L i M n P O₄ 素材を形成した後、高結晶性のナノ級 L i M n P O₄ 素材と電気化学的に非活性な L i₂ M n O₃ 系正極素材とを複合させるために、エネルギー密度が最小 5 5 1 W h / g 以上、最大 7 1 8 W h / g の優れた正極活物質を提供することができる。

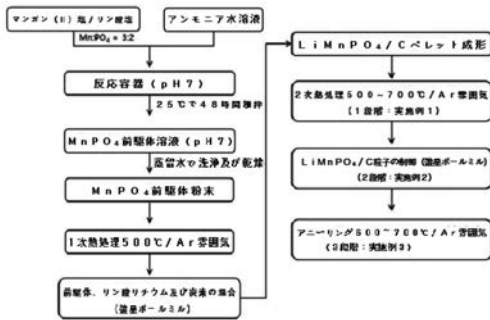
以上で説明したように、本発明の詳細な説明では本発明の好適な実施形態について説明したが、これは本発明の最も好適な実施形態を例示的に説明したもので、本発明を限定するものではない。また、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者であれば誰でも、本発明の技術思想の範疇から外れない範囲内で種々な変形及び模倣が可能であるのはもちろんである。したがって、本発明の権利範囲は説明された実施形態に限定されて定められてはならず、後述する請求の範囲だけでなく、これと均等なものによって定められるべきである。

【産業上の利用可能性】

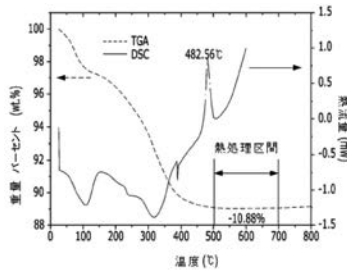
【0034】

上述したように、本発明は、共沈法で高結晶性のナノ級 L i M n P O₄ 素材を形成した後、高結晶性のナノ級 L i M n P O₄ 素材と電気化学的に非活性な L i₂ M n O₃ 系正極素材とを複合化させるため、可逆特性に優れ且つ高容量を持つ正極活物質を提供することができる。

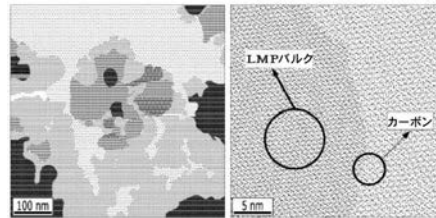
【図 1】



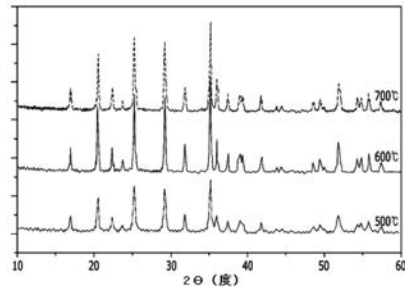
【図 2】



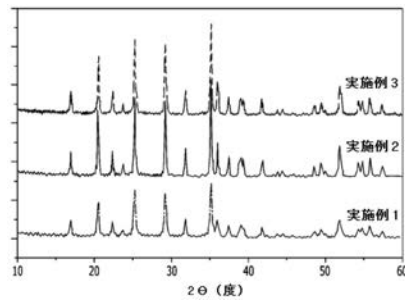
【図 3】



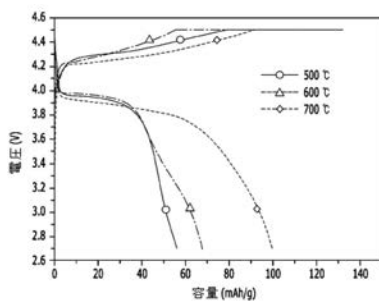
【図 4】



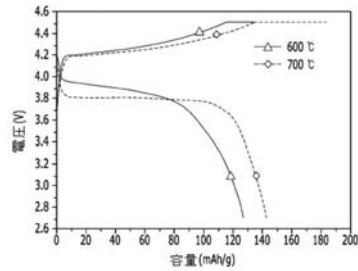
【図 5】



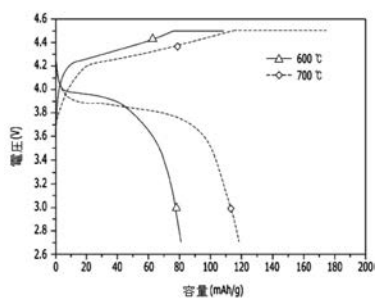
【図 6】



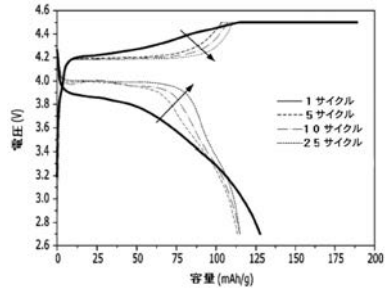
【図 8】



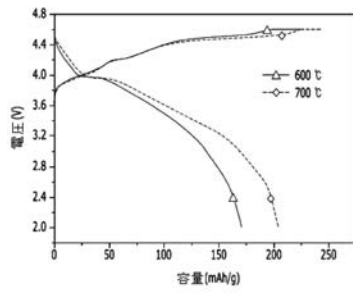
【図 7】



【図 9】



【図 10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/1391(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 4/58; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/1397; H01M 4/1391 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 manganese phosphate oxide, LiMnO ₃ -based anode material, precursor, hydrate, coprecipitation, slurry, powder, anode, 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 10-2013-0107597 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 02 October 2013 See claims 1, 3; paragraphs [0025], [0027], [0030], [0045], [0053].	1-6
Y	KR 10-2010-0117895 A (DAEJUNG EM CO., LTD.) 04 November 2010 See claims 1-2; paragraphs [0052]-[0055].	1-6
A	KR 10-2011-0063375 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 10 June 2011 See claims 1-2; paragraphs [0180]-[0156].	1-6
A	KR 10-2013-0043949 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 02 May 2013 See claim 1; paragraphs [0018]-[0022]; figures 1-4.	1-6
A	KR 10-2014-0064339 A (LG CHEM. LTD.) 28 May 2014 See claims 1-2, 4, 22, 23-24.	1-6
☐ 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 18 SEPTEMBER 2015 (18.09.2015)		Date of mailing of the international search report 18 SEPTEMBER 2015 (18.09.2015)
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/KR2015/006172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0107597 A	02/10/2013	CN 103337617 A EP 2642577 A1 JP 2013-197091 A US 2013-0252107 A1	02/10/2013 25/09/2013 30/09/2013 26/09/2013
KR 10-2010-0117895 A	04/11/2010	WO 2010-126185 A1	04/11/2010
KR 10-2011-0063375 A	10/06/2011	KR 10-1366023 B1 KR 10-1375214 B1 KR 10-2011-0063390 A WO 2011-068389 A2 WO 2011-068389 A3	24/02/2014 17/03/2014 10/06/2011 09/06/2011 10/11/2011
KR 10-2013-0043949 A	02/05/2013	JP 2014-534574 A KR 10-1415397 B1 US 2014-0306664 A1 WO 2013-058604 A2 WO 2013-058604 A3	18/12/2014 04/07/2014 16/10/2014 25/04/2013 08/08/2013
KR 10-2014-0064339 A	28/05/2014	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/006172
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류들 기재) H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/1397; H01M 4/1391 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: 리튬인산망간 산화물, LiMnO3계 양극소재, 전구체, 수화물, 공침법, 슬러리, 분말, 양극, 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0107597 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.10.02 청구항 1, 3; 단락 [0025], [0027], [0030], [0045], [0053] 참조.	1-6
Y	KR 10-2010-0117895 A (대정이엠(주)) 2010.11.04 청구항 1-2; 단락 [0052]-[0055] 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0063375 A (주식회사 아모그린텍) 2011.06.10 청구항 1-2; 단락 [0180]-[0156] 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0043949 A (한국생산기술연구원) 2013.05.02 청구항 1; 단락 [0018]-[0022]; 도면 1-4 참조.	1-6
A	KR 10-2014-0064339 A (주식회사 엘지화학) 2014.05.28 청구항 1-2, 4, 22, 23-24 참조.	1-6
☐ 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 우선일일 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 복제 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 2015년 09월 18일 (18.09.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 09월 18일 (18.09.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/006172

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0107597 A	2013/10/02	CN 103337617 A EP 2642577 A1 JP 2013-197091 A US 2013-0252107 A1	2013/10/02 2013/09/25 2013/09/30 2013/09/26
KR 10-2010-0117895 A	2010/11/04	WO 2010-126185 A1	2010/11/04
KR 10-2011-0063375 A	2011/06/10	KR 10-1366023 B1 KR 10-1375214 B1 KR 10-2011-0063390 A WO 2011-068389 A2 WO 2011-068389 A3	2014/02/24 2014/03/17 2011/06/10 2011/06/09 2011/11/10
KR 10-2013-0043949 A	2013/05/02	JP 2014-534574 A KR 10-1415397 B1 US 2014-0306664 A1 WO 2013-058604 A2 WO 2013-058604 A3	2014/12/18 2014/07/04 2014/10/16 2013/04/25 2013/08/08
KR 10-2014-0064339 A	2014/05/28	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 1 B 25/45 (2006.01) H 0 1 M 4/505
 C 0 1 B 25/45 Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 カン, ビョン ス
 大韓民国 5 1 7-8 0 4 チョルラナムード、タミャングン、タミャンウプ、ジチム 4-ギル、1 7

(72)発明者 ヤン, ソン ウ
 大韓民国 5 0 0-0 7 0 クァンジュ、ブクグ、バリョンロー、5 8、ユチャンハイリビングマンション 2-チャ、1 0 1-6 1 0

(72)発明者 キム, ミン ヨン
 大韓民国 5 0 0-8 5 5 クァンジュ、ブクグ、ビエンナレーロ、2 3-4

(72)発明者 チョン, チェ ファン
 大韓民国 5 0 6-2 5 1 クァンジュ、クァンサング、プンギョンロー 1 7 0 ボシーギル、3 9-1 0、ソンドクマウルデバンノーブルランド 3-チャ アパート、3 0 3-1 2 0 1

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 CA01 CA09 CA30 CB12 DA10 DA11 FA17
 GA02 GA03 GA05 GA08 GA10 GA12 GA27 HA01 HA02 HA10
 HA14 HA20