

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7041798号
(P7041798)

(45)発行日 令和4年3月25日(2022.3.25)

(24)登録日 令和4年3月16日(2022.3.16)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B	1/06	A

請求項の数 17 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-548334(P2019-548334)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	平成30年9月7日(2018.9.7)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2020-511740(P2020-511740		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和2年4月16日(2020.4.16)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2018/010473	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2019/066298		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	平成31年4月4日(2019.4.4)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和1年9月4日(2019.9.4)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2017-0124381	(72)発明者	ギ・ボム・ハン
(32)優先日	平成29年9月26日(2017.9.26)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
			・ケム・リサーチ・パーク
(31)優先権主張番号	10-2018-0091426	(72)発明者	ジンテ・ファン
(32)優先日	平成30年8月6日(2018.8.6)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムマンガン系酸化物を含む高電圧用正極活物質およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物を含んでいるリチウム二次電池用正極活物質であって、

前記リチウムマンガン系酸化物は、下記化学式(1)の組成を有し、



0 < x ≤ 0.2、0 < y ≤ 0.2、0 ≤ z ≤ 0.5であり、

Mは、Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Ga、In、Ru、Zn、Zr、Nb、Sn、Mo、Sr、Sb、W、TiおよびBiからなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の元素であり、

Qは、P、N、F、SおよびClからなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の元素であり、

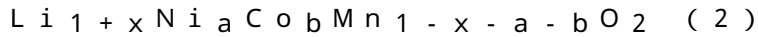
前記リチウムマンガン系酸化物の粒子表面にはチオLISICON(thio lithium super ionic conductor)、およびLISICON(lithium super ionic conductor)で構成された群より選ばれた1種以上を含むリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層が形成されていて、

前記チオLISICONは、 $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_2-xSi_yP_3-yS_{1.2}$ (0 ≤ x ≤ 1であり、0 ≤ y ≤ 1である)で表される物質であり、前記LISICONは、 $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_2-xSi_yP_3-yO_{1.2}$ (0 ≤ x ≤ 1であり、0 ≤ y ≤ 1である)で表される物質である、リチウム二次

電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記リチウムマンガン系酸化物は、下記化学式(2)の組成を有し、



$0 < x < 0.2$ 、 $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < a + b < 0.2$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層は、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である)の LISICON を含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 4】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層のイオン伝導度は、常温で $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層のイオン伝導度は、常温で $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層の含有量は、リチウムマンガン系酸化物重量に対して $0.1 \sim 10$ 重量%である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 7】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層は、導電剤をさらに含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

(a) リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末と、チオ LISICON (thio lithium super ionic conductor)、および LISICON (lithium super ionic conductor) で構成された群より選ばれた 1 種以上を含むリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質粉末とを混合する工程、および

30

(b) 前記工程 (a) で製造された混合物の熱処理を行う工程、
を含み、

前記チオ LISICON は、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{S}_{12}$ ($0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である)で表される物質であり、前記 LISICON は、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である)で表される物質である、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

40

【請求項 9】

前記リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末とリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質粉末の混合比は、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末の全重量に対して $0.1 \sim 10$ 重量%のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質粉末の比である、請求項 8 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記熱処理は、摂氏 300 度 ~ 800 度で行われる、請求項 8 または 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

50

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法であって、

(i) リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末および固体電解質前駆体を混合する工程、および

(i i) 前記工程 (i) で製造された混合物の熱処理を行う工程、を含む リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 1 2】

前記工程 (i) のリチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末の表面にはリチウム化合物が存在する、請求項 1 1 に記載の リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 1 3】

前記リチウム化合物は、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 で構成される群より選ばれる 1 種以上である、請求項 1 2 に記載の リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 1 4】

前記固体電解質前駆体は、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 Ga_2O 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 TiO_2 および GeO_2 からなる群より選ばれる 1 種以上、または Li_2S 、 Al_2S_3 、 GaS 、 Ga_2S_3 、 SiS_2 、 P_2S_5 、 TiS および GeS_2 からなる群より選ばれる 1 種以上を含む無機物質である、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 1 5】

前記熱処理は、摂氏 300 度 ~ 800 度で行われる、請求項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の リチウム二次電池用正極活物質 の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の リチウム二次電池用正極活物質 を含む正極合剤が集電体の少なくとも一面に形成されている リチウム二次電池用正極。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載の リチウム二次電池用正極 を含む リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互引用]

本出願は 2017 年 9 月 26 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0124381 号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれている。

【0002】

本発明は、リチウムマンガン系酸化物を含む高電圧用正極活物質およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発および需要の増加につれ、エネルギー源としての二次電池に対する需要が急激に増加しており、このような二次電池の中でも高いエネルギー密度と作動電位を示し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

【0004】

また、最近環境問題に対する関心が高まるにつれ、大気汚染の主な原因の一つであるガソリン車両、ディーゼル車両など化石燃料を使用する車両を代替できる電気自動車、ハイブリッド電気自動車に対する研究が多く行われている。このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としては主にニッケル水素金属二次電池が用いられているが、高いエネルギー密度と放電電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池を用いる研究が活発に進められており、一部商用化段階にある。

【0005】

10

20

30

40

50

このようなリチウム二次電池の負極活物質としては炭素材料が主に用いられており、リチウム金属、硫黄化合物などの使用も考慮されている。また、正極活物質としては、主にリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) が用いられており、その他に層状結晶構造の LiMnO_2 、スピネル結晶構造の LiMn_2O_4 等のリチウム含有マンガン酸化物と、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2) の使用も考慮されている。

【0006】

前記正極活物質のうち LiCoO_2 は、寿命特性および充放電効率に優れるため最も多く用いられているが、構造的安定性が劣り、原料として用いられるコバルトの資源的限界によって高価であるため、価格競争力の限界がある短所を有しており電気自動車などのような分野の動力源として大量に使用することには限界がある。

10

【0007】

LiNiO_2 系正極活物質は、比較的価格が安く、高い放電容量の電池特性を現わしているが、充放電サイクルに伴う体積変化に応じて結晶構造の急激な相転移が示され、空気と湿気に露出したとき安全性が急激に低下する問題がある。

【0008】

また、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン酸化物は、熱的安全性に優れ、価格が安い長所があるが、容量が小さく、サイクル特性が悪く、高温特性が劣悪である問題がある。

【0009】

そこで、Mnが高含量で含まれたリチウム遷移金属酸化物においてリチウムの含有量が遷移金属の含有量より高いため4.5V以上の高電圧下で270mAh/g以上の高容量を発揮するリチウム過剰 (excess) 組成の酸化物を使用しようとする試みがあった。

20

【0010】

しかし、このようなリチウム過剰組成の前記酸化物は、非可逆容量が大きいだけでなく、余剰リチウムを活用するための高電圧活性化時にリチウムの他に酸素まで活物質構造の外に抜け出るので、活物質構造が崩壊され、それによる電圧降下現象が発生して電池セルの退化を促進させ、高電圧駆動に伴う電解質分解による抵抗増加、ガス発生などを起こして電池セルの退化をさらに促進させる問題を有することが発見された。

【0011】

ただし、高エネルギー密度化のためには高電圧駆動が必須であるため、従来にはこのような正極活物質の表面に金属酸化物をコートし、i) 残余水分の制御、ii) 活物質表面のリチウム不純物の除去、iii) 表面安定性の強化により高電圧の安全性を向上させようとする試みがあったが、さらに高まる要求に対する持続的な動作電圧の上昇は前記技術では限界がある。

30

【0012】

したがって、従来の動作電圧よりもはるかに高い4.6V以上の電圧で使う場合にも高い表面安定性を発揮できながらも電池セル性能に優れた正極活物質技術に対する必要性が高い実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0013】

本発明は、前記のような従来技術の問題と過去から要請されてきた技術的課題を解決することを目的とする。

【0014】

本出願の発明者らは深い研究と多様な実験を繰り返した結果、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粒子の表面に特定組成の固体電解質層を形成させた正極活物質を用いる場合、高い動作電圧領域でも優れた表面安定性を発揮し、イオン電導度を高めて電池セルの全般的な性能を向上させ得ることを確認し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0015】

50

したがって、本発明の正極活物質は、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物を含んでいる正極活物質として、

前記リチウムマンガン系酸化物は、下記化学式(1)の組成を有し、

前記リチウムマンガン系酸化物の粒子表面にはチオLISICON(thio lithium super ionic conductor, チオリシコン)、LISICON(lithium super ionic conductor, リシコン)、 Li_2S SiS_2 Li_4SiO_4 、および Li_2S SiS_2 P_2S_5 LiI で構成された群より選ばれた1種以上を含むリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層が形成されていることを特徴とする。

【0016】



ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.5$;

Mは、Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Ga、In、Ru、Zn、Zr、Nb、Sn、Mo、Sr、Sb、W、TiおよびBiからなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の元素であり;

Qは、P、N、F、SおよびClからなる群より選ばれる一つまたはそれ以上の元素である。

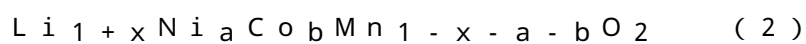
【0017】

詳細には、前記Mは、NiおよびCoを必須として含み、選択的にAl、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga、In、Ru、NbおよびSnなどより選ばれる一つ以上の元素をさらに含み得る。

【0018】

さらに詳細には、前記リチウムマンガン系酸化物は、下記化学式(2)の組成を有し得る。

【0019】



ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < a + b < 0.2$ である。

【0020】

このような、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物は、前記で説明したように、従来のリチウムコバルト系酸化物またはリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物に比べて高い高電圧で使用できる高容量の正極材である。

【0021】

ただし、このようなリチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物は、高電圧での使用による表面安定性と電解質分解による抵抗増加とガス発生などの問題を伴うため、本出願の発明者らは深い研究を繰り返した結果、液体電解質と同様の程度のイオン伝導度を有する固体電解質を前記リチウムマンガン系酸化物の表面にコートする場合、液体電解質を使用する電池システムにおいて、正極活物質と電解質の直接的な接触を抑制することによって電解質分解による問題を解決すると同時に、表面層も高いイオン伝導度を維持できるため、前記正極活物質としてリチウムマンガン系酸化物と液体電解質との間のイオン伝導が容易であるので、電池セルの性能が向上することを確認した。

【0022】

さらに、従来の表面コーティングの場合、正極活物質の製造時に発生するリチウム副産物との反応によりリチウム化合物を形成して保護層として用いることによって活物質表面のリチウム副産物の量に応じて保護層の組成および量が制限される限界があったが、これとは異なり、本願発明はリチウム副産物の除去なしに表面コーティング層に導入することもできるだけでなく、所望する場合、コーティング層形成時の反応物を調節して所望の程度にリチウム副産物を除去することも可能であるため、使用目的に応じて性能が優れた活物質を製造することができる。

【0023】

このような効果を発揮するための本願発明による固体電解質層は、リチウムイオン伝導度に優れる材料であるほど有利であり、具体的には、多様なリチウムイオン伝導性ガラス

10

20

30

40

50

セラミック固体電解質のうち下記図1を参照すると、常温(RT)で液体電解質と同様の程度のイオン伝導度(Conductivity)を有する固体電解質として、チオLISICON(thio lithium super ionic conductor)、LISICON(lithium super ionic conductor)、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、および $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ で構成された群より選ばれた1種以上であり得る。

【0024】

ここで、「ガラス セラミック」とは、非晶質固体および結晶で構成される材料として、ガラスを加熱してガラス相(glass phase)中に結晶相を析出させることによって得られる。

10

【0025】

さらに詳細には、前記固体電解質層は、 $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (ここで、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である)のLISICONを含み得、このような物質のみで構成され得る。または $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}S_{12}$ (ここで、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である)のチオLISICONを含み得、このような物質のみで構成されることもできる。

【0026】

このような組成の固体電解質層のイオン伝導度は、従来に使用されていた液体電解質と同様の程度のイオン伝導度を有し、常温で $1 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 以上であり得、さらに

20

【0027】

ここで、常温は摂氏24度~26度の温度を意味する。

【0028】

前記固体電解質層の含有量は、リチウムマンガン系酸化物重量に対して0.1~10重量%であり得、詳細には1~8重量%、さらに詳細には3~8重量%であり得る。

【0029】

前記範囲を超えて、0.1重量%より小さい場合、固体電解質層のコーティングにより發揮しようとする高電圧駆動時の表面安定性を確保することができず、10重量%を超えて過度に多い場合、かえって前記固体電解質層が抵抗として作用し得るため、抵抗増加による容量減少およびレート特性減少などが示され得るので、好ましくない。

30

【0030】

一方、前記固体電解質層は、電子伝導性をさらに向上させるための導電剤をさらに含み得、この時、導電剤としてはケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、金属粉末、金属を被覆したプラスチック粉末および金属を被覆したガラス粉末などを用いることができる。

【0031】

このような本発明による正極活物質は、例えば下記のような方法で製造することができる。

【0032】

一つの例において、

40

(a) リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末およびチオLISICON(thio lithium super ionic conductor)、LISICON(lithium super ionic conductor)、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、および $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ で構成された群より選ばれた1種以上を含むリチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末を混合する工程；および

(b) 前記工程(a)で製造された混合物を熱処理する工程；
を含んで正極活物質を製造することができる。

【0033】

すなわち、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末を製造し、前記リチウムイオン

50

伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末を混合して乾式コートし、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末をリチウムマンガン系酸化物粉末の表面に接触、付着させ、これらを熱処理してリチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末が互いに軟化または溶融した後結合することによってリチウムマンガン系酸化物粉末の表面に堅固にコーティング結合され得る。

【0034】

前記乾式コーティングは、例えば、ボールミルによって行われ得る。

【0035】

この場合、前記で説明したように、リチウムマンガン系酸化物粉末に存在し得るリチウム副産物の量に大きく制限されず、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質層が形成され得る。

10

【0036】

前記製造方法に従うとき、前記リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末およびリチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末の混合比は、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末の全重量に対して0.1～10重量%比で混合され得る。

【0037】

このような混合比の理由は前記で説明したとおりである。

【0038】

前記リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末と、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末の粒径比は10：1～500：1であり得る。

20

【0039】

前記範囲を外れ、リチウムマンガン系酸化物粉末が過度に大きい場合には、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末が前記リチウムマンガン系酸化物粉末の表面を均一に被覆できないため、好ましくない。

【0040】

前記熱処理は、摂氏300度～800度で行われ得る。

【0041】

前記範囲を外れ、過度に低い温度で行われる場合には、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質粉末が互いに完全に溶融結合されず、これにより固体電解質層がリチウムマンガン系酸化物粒子に堅固にコートされない場合もあり、800度を越えて過度に高い温度で行われる場合、リチウムマンガン系酸化物活物質自体の構造が変更され得るため、好ましくない。

30

【0042】

他一つの例において、前記正極活物質は、

(i) リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末および固体電解質前駆体を混合する工程；および

(ii) 前記工程(i)で製造された混合物を熱処理する工程；

を含んで製造することができる。

【0043】

すなわち、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末を製造し、固体電解質層を形成できる前駆体を混合して乾式コートし、これらを熱処理して前記固体電解質前駆体が反応するようにすることによって、前記前駆体の結晶化段階を経て、リチウムイオン伝導性ガラス セラミック固体電解質で構成された固体電解質層がリチウムマンガン系酸化物粉末の表面に形成され得る。

40

【0044】

前記乾式コーティングも、例えば、ボールミルによって行われ得る。

【0045】

ここで、前記リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化物粉末の表面には前記リチウムマンガン系酸化物の製造工程中に発生するリチウム化合物が存在し得、例えば、前記リチウム化合物はLiOH、Li₂CO₃、Li₃PO₄で構成される群より選ばれる1種以上で

50

あり得る。

【0046】

したがって、リチウムマンガン系酸化物表面のリチウム化合物を所望する程度で含ませたり、除去したりするために、前記固体電解質層の形成時に投入される固体電解質前駆体の種類および含有量を調節して所望する程度にリチウム化合物、すなわち、リチウム副産物を除去することが可能である。

【0047】

前記固体電解質前駆体は、前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層を形成するための物質として、例えば、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 Ga_2O 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 TiO_2 および GeO_2 からなる群より選ばれる1種以上；または Li_2S 、 Al_2S_3 、 GaS または Ga_2S_3 、 SiS_2 、 P_2S_5 、 TiS および GeS_2 からなる群より選ばれる1種以上を含む無機物質であり得る。

10

【0048】

前記固体電解質前駆体は、形成しようとするリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質層の組成を考慮して適切に選ばれ得、例えば、 Li_2O Al_2O_3 TiO_2 SiO_2 P_2O_5 組み合わせの無機物質前駆体を熱処理して結晶化することで $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ （ここで、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である）化合物を、 Li_2S Al_2S_3 TiS SiS_2 P_2S_5 組み合わせの無機物質前駆体を熱処理して結晶化することで $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}S_{12}$ （ここで、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ である）化合物を得ることができる。

20

【0049】

この時、前記 Li_2O または Li_2S のような化合物はリチウムマンガン系酸化物表面のリチウム化合物の含有量を考慮して固体電解質前駆体に含まれないか、所定量含まれ得る。

【0050】

前記前駆体を構成する化合物の混合比は、最終的に所望する固体電解質層の組成に応じて決められ得、限定されないが、例えば、12～18モル%の Li_2O または Li_2S 、5～10モル%の($Al_2O_3 + Ga_2O_3$ または Ga_2O)または($Al_2S_3 + Ga_2S_3$ または GaS)、35～45モル%の($TiO_2 + GeO_2$)または($TiS + GeS_2$)、1～10モル%の SiO_2 または SiS_2 、および30～40モル%の P_2O_5 または P_2S_5 が含まれ得る。

30

【0051】

Li_2O または Li_2S は Li^+ イオンキャリアを提供し、前記固体電解質層にリチウムイオン伝導性を付与する必須の成分である。前記固体電解質層が優れたイオン伝導性を有するようにするためには前記 Li_2O または Li_2S 成分の最低含有量が12%であることが好ましく、詳細には前記成分の最低含有量が13%、さらに詳細には14%である。また、前記 Li_2O または Li_2S 成分の最大含有量は18%であることが好ましく、詳細には17%、さらに詳細には16%である。ただし、前記で説明したように、リチウムマンガン系酸化物表面のリチウム化合物が存在する場合、これらを考慮してリチウムマンガン系酸化物表面のリチウム化合物を使用しようとする分だけ前記 Li_2O または Li_2S の含有量を減少させ得る。

40

【0052】

Al_2O_3 または Al_2S_3 は前駆体の熱安定性を向上させる一方、 Al^{3+} イオンを提供することによって、前記固体電解質層のリチウムイオン伝導性を向上させる効果を奏する。前述した効果を得るための Al_2O_3 または Al_2S_3 の最低含有量は5%であることが好ましく、詳細には5.5%、さらに詳細には6%である。しかし、 Al_2O_3 または Al_2S_3 の含有量が10%を超える場合には熱安定性がかえって低下し、固体電解質層のイオン伝導度も低下する。したがって、本発明では前記 Al_2O_3 または Al_2S_3 成分の最大含有量が10%であることが好ましく、詳細には9.5%、さらに詳細には9%である。

50

【 0 0 5 3 】

TiO₂またはTiSは前記固体電解質層のイオン伝導度を向上させるためには最低含有量が35%であることが好ましく、詳細には36%、さらに詳細には37%である。また、前記TiO₂またはTiS成分の最大含有量は45%であることが好ましく、詳細には43%、さらに詳細には42%である。

【 0 0 5 4 】

SiO₂またはSiS₂は熱安定性を向上させる一方、Si⁴⁺イオンを提供することによって、前記固体電解質層のリチウムイオン伝導性を向上させる効果を奏する。前述した効果を得るためのSiO₂またはSiS₂の最低含有量は1%であることが好ましく、詳細には2%、さらに詳細には3%である。しかし、前記SiO₂またはSiS₂の含有量が10%を超える場合には前記固体電解質層のイオン伝導度がかえって低下する。したがって、本発明では前記SiO₂またはSiS₂成分の最大含有量が10%であることが好ましく、詳細には8%、さらに詳細には7%である。

10

【 0 0 5 5 】

P₂O₅またはP₂S₅はガラス形成剤として必須の成分である。前記P₂O₅またはP₂S₅成分の含有量が30%未満である場合にはガラス化反応(vitrification)が起き難い。したがって、前記P₂O₅またはP₂S₅成分の最低含有量が30%であることが好ましく、詳細には32%、さらに詳細には33%である。前記固体電解質層のうちP₂O₅またはP₂S₅の含有量が40%を超える場合には結晶相が析出され難い。したがって、前記P₂O₅またはP₂S₅成分の最大含有量は40%であることが好ましく、詳細には39%、さらに詳細には38%である。

20

【 0 0 5 6 】

前記熱処理も摂氏300度～800度で行われ得る。

【 0 0 5 7 】

一方、固体電解質層が導電剤をさらに含む場合、前記工程(a)または工程(i)で導電剤粒子を追加で混合することによって製造することができる。

【 0 0 5 8 】

このように製造された正極活物質は、リチウム二次電池用に用いられ得、前記リチウム二次電池は、正極、負極、および分離膜を含む電極組立体にリチウム含有非水電解質を含浸させ、これを電池ケースに内蔵して製造することができる。

30

【 0 0 5 9 】

前記正極は、本発明による正極活物質を含む正極スラリーを正極集電体に塗布、乾燥、圧延することによって製造される。

【 0 0 6 0 】

前記正極スラリーには正極活物質以外にも選択的に導電材、バインダー、充填剤などが含まれ得る。

【 0 0 6 1 】

前記導電材は、通常正極活物質を含む混合物全重量を基準に1～30重量%で添加される。このような導電材は当該電池に化学的変化を誘発せず、かつ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用され得る。

40

【 0 0 6 2 】

前記バインダーは活物質と導電剤などの結合と集電体に対する結合に助力する成分であり、通常正極活物質を含む混合物全重量を基準に1～30重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポ

50

リビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

【0063】

前記充填剤は正極の膨張を抑制する成分として選択的に用いられ、当該電池に化学的变化を誘発せず、かつ繊維状材料であれば特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合剤；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0064】

前記正極集電体は、一般的に3～500μmの厚さで作られる。このような正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず、かつ導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの等が使用され得る。集電体はその表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が可能である。

【0065】

前記負極は、例えば、負極集電体上に負極活物質を含んでいる負極スラリーを塗布した後乾燥して製造され、前記負極スラリーには必要に応じて、前述したような成分が含まれ得る。

【0066】

前記負極活物質は、結晶質人造黒鉛、結晶質天然黒鉛、非晶質ハードカーボン、低結晶質ソフトカーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、スーパーP、グラフェン（graphene）、および繊維状炭素からなる群より選ばれる一つ以上の炭素系物質、Si系物質、 $Li_xFe_2O_3$ （ $0 < x < 1$ ）、 Li_xWO_2 （ $0 < x < 1$ ）、 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ （Me：Mn、Fe、Pb、Ge；Me'：Al、B、P、Si、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ； $1 < z < 8$ ）等の金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；珪素系合金；スズ系合金； SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、および Bi_2O_5 等の金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子；Li-Co-Ni系材料；チタン酸化物；リチウムチタン酸化物などを含み得るが、これらだけに限定されるものではない。

【0067】

前記負極集電体は一般的に3～500μmの厚さで作る。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず、かつ高い導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの、アルミニウムカドミニウム合金などが使用され得る。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用され得る。

【0068】

前記分離膜は正極と負極との間に介在し、高いイオン透過度と機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が使用される。分離膜の気孔直径は一般的に0.01～10μmであり、厚さは一般的に5～300μmである。このような分離膜としては、例えば、耐化学性および疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布などが使用される。電解質としてポリマーなどの固体電解質が使われる場合には固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0069】

前記リチウム塩含有非水系電解質は、液体電解液とリチウム塩からなっており、前記液体電解液としては非水系有機溶媒が使用される。

【0070】

10

20

30

40

50

前記非水系有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用され得る。

10

【0071】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であり、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4-フェニルほう酸リチウム、イミドなどが使用され得る。

【0072】

また、電解液には充放電特性、難燃性などの改善を目的に、例えば、ピリジン、トリメチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加され得る。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることができ、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもでき、FEC(Fluoroethylene carbonate)、PRS(Propene sulfone)、FEC(Fluoroethylene carbonate)等をさらに含ませることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】多様な固体電解質の温度によるイオン伝導度を示すグラフである。

【図2】実験例1によるリチウム二次電池のサイクル特性を示すグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【0074】

以下、実施例により本発明をさらに上述するが、下記実施例は本発明を例示するためであり、本発明の範疇はこれらだけに限定されない。

【0075】

<実施例1>

30gのLi_{1.15}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mn_{0.65}O₂と0.15gのLi_{1.4}Al_{0.2}Ti_{1.8}Si_{0.2}P_{2.8}O₁₂のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を1時間ZrO₂ボールミル混合し、混合物を炉で5時間摂氏650度で熱処理してLi_{1.4}Al_{0.2}Ti_{1.8}Si_{0.2}P_{2.8}O₁₂がコートされたLi_{1.15}Ni_{0.1}Co_{0.1}Mn_{0.65}O₂の正極活物質を製造した。

40

【0076】

<実施例2>

0.15gのLi_{1.4}Al_{0.2}Ti_{1.8}Si_{0.2}P_{2.8}O₁₂の代わりに0.15gのLi_{1.4}Al_{0.2}Ti_{1.8}Si_{0.2}P_{2.8}S₁₂のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0077】

50

<実施例3>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0078】

<実施例4>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ge}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{S}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0079】

<実施例5>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0080】

<実施例6>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{S}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0081】

<実施例7>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Ge}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0082】

<実施例8>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Ge}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{S}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0083】

<実施例9>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$ のリチウムイオン伝導性ガラスセラミック固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0084】

<比較例1>

固体電解質がコートされていない30gの $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ を正極活物質として準備した。

【0085】

<比較例2>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの Li_3PO_4 Li_2S SiS_2 固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

10

20

30

40

50

【0086】

<比較例3>

0.15gの $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{2.8}\text{O}_{12}$ の代わりに0.15gの $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 固体電解質を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質を製造した。

【0087】

<比較例4>

$\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 代わりに $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ を使用したことを除いては実施例1と同様に正極活物質として準備した。

10

【0088】

<実験例1>

前記実施例1～9と比較例1～3でそれぞれ製造された正極活物質を、正極活物質：導電材(Super P)：バインダー(PVdF)を96：2：2の重量比で溶剤であるNMPに添加してスラリーを作って、これをアルミホイル上に70 μm でコーティングし、摂氏130度で乾燥および圧搾して正極を製造した。

【0089】

負極活物質としては人造黒鉛を使用し、人造黒鉛導電材(Super P)：バインダー(PVdF)を95：2.5：2.5の重量比で溶剤であるNMPに添加して負極混合物スラリーを製造した後、これを銅箔上に70 μm でコーティングし、摂氏130度で乾燥および圧搾して負極を製造した。

20

【0090】

前記正極と負極、分離膜としてポリエチレン膜(Celgard、厚さ：20 μm)、およびエチレンカーボネート、ジメチレンカーボネート、ジエチルカーボネートが1：2：1で混合された溶媒に LiPF_6 が1Mで溶けている液体電解液を使用して二次電池を製造した。

【0091】

前記で製造された二次電池を用いて0.5Cで2.5V～4.6V範囲で充放電を50回実施した後、1回放電容量に対して50回の放電容量維持率(Capacity retention)を計算し、その結果を下記図2に示す。

30

【0092】

図2を参照すると、本願発明による正極活物質を用いる場合、寿命特性に優れることを確認することができる。

【0093】

<実験例2>

前記実験例1で製造された二次電池を2.5V～4.6V電圧領域でレート(rate)テストを行い、その結果を下記表1に示す。

【0094】

40

50

【表 1】

	0.1C/0.1C vs. 0.1C/0.1C	0.1C/0.2C vs. 0.1C/0.1C	0.1C/0.5C vs. 0.1C/0.1C	0.1C/1C vs. 0.1C/0.1C
実施例 1	100%	94.1%	81.7%	50.8%
実施例 2	100%	94.7%	83.1%	53.5%
実施例 3	100%	94.2%	81.1%	50.5%
実施例 4	100%	94.0%	81.4%	51.2%
実施例 5	100%	93.8%	79.8%	50.3%
実施例 6	100%	84.0%	80.8%	53.4%
実施例 7	100%	93.9%	79.5%	49.8%
実施例 8	100%	94.2%	80.1%	51.3%
実施例 9	100%	95.0%	81.0%	52.5%
比較例 1	100%	94.0%	70.3%	36.7%
比較例 2	100%	93.0%	74.9%	44.2%
比較例 3	100%	93.5%	75.6%	45.4%

10

【0095】

前記表 1 を参照すると、本願発明による正極活物質を使用する場合、レート特性に優れることを確認することができる。さらに、比較例 2 および 3 を参照すると、固体電解質層をコートして多少向上したレート特性を示すが、このような効果は微々たることに對し、本発明による組成の固体電解質層を使用する場合、他の組成の固体電解質層を使用する場合に比べてさらに向上した効果を発揮することを確認することができる。

20

【0096】

< 実験例 3 >

前記実験例 1 で製造したものと同様の方法で実施例 1 および比較例 4 の二次電池を製造し、2.5V ~ 4.6V 電圧領域で 0.1C rate の電流条件で初期サイクルを行った時の充電容量および放電容量を測定し (放電容量 / 充電容量) × 100 で計算された値を 1 サイクル時の充放電効率としてその結果を下記表 2 に示す。

30

【0097】

【表 2】

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	316.7	253.6
比較例 4	258.6	204.7

40

【0098】

前記表 2 を参照すると、マンガンの含有量が 0.5 以下である場合、マンガン過量の正極活物質が有する高電圧下での容量が非常に落ちるため、高容量特性を発揮することができず、本願発明の目的に適切しないことを確認することができる。

【0099】

本発明が属する分野で通常の知識を有する者であれば上記内容に基づいて本発明の範疇内で多様な応用および変形を行うことが可能であろう。

【0100】

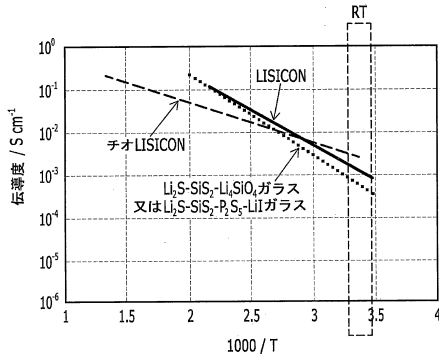
以上、説明したとおり、本発明の正極活物質は、リチウム過剰のリチウムマンガン系酸化

50

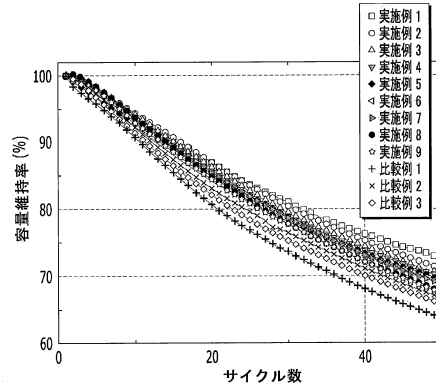
物粒子の表面に特定組成の固体電解質層を形成させることによって、4.5V以上の高い動作電圧領域でも優れた表面安定性を発揮し、イオン電導度を高めて電池セルの全般的な性能を向上させることができる。

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ワン・モ・ジュン

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ミン・キュ・ユ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チ・ホ・ジョ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソンビン・パク

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 インソン・ジュ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヒュク・ホ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヨンウク・パク

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 テ・グ・ユ

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 3 0 2 7 3 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 2 8 9 7 0 (U S , A 1)

特開 2 0 1 3 - 1 2 7 9 4 5 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 8 5 9 1 1 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 0 4 1 7 2 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 1 7 5 5 5 4 (W O , A 1)

特開 2 0 1 2 - 2 4 6 4 8 2 (J P , A)

韓国公開特許第 2 0 1 5 - 0 0 5 9 4 6 2 (K R , A)

韓国公開特許第 2 0 1 5 - 0 0 8 4 3 3 7 (K R , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 B 1 / 0 6