

(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2016-503561

(P2016-503561A)

(43) 公表日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C 5 H 0 5 0
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06	
HO 1 G 11/46 (2013.01)	HO 1 G 11/46	
HO 1 G 11/86 (2013.01)	HO 1 G 11/86	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-540623 (P2015-540623)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月1日 (2014.9.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年4月30日 (2015.4.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/008160
 (87) 国際公開番号 W02015/034229
 (87) 国際公開日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0106325
 (32) 優先日 平成25年9月4日 (2013.9.4)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

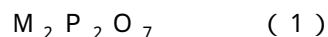
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
 イーデロ・1 2 8
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 サン・ウォク・ウ
 大韓民国・305-738・テジョン・ユ
 ソン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー
 ・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属-ピロリン酸化物負極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタ

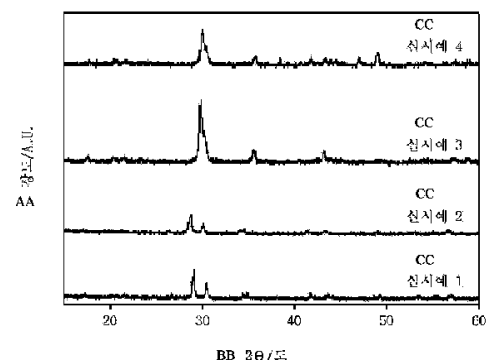
(57) 【要約】

下記化学式(1)の遷移金属-ピロリン酸化物を含む負極活物質に関する：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

本発明の負極活物質は、持続的に価格が上昇しているリチウムを用いず、遷移金属とリン酸のみを含みつつも、安定的で転換反応性が良いため、容量特性を向上させることができる。



AA ... Strength/A.U.
 BB ... 2θ/degree
 CC ... Example

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 (1) の遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

【請求項 2】

前記化学式 (1) で、Mは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

10

【請求項 3】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、 $Mn_2P_2O_7$ 、 $Ni_2P_2O_7$ 及び $Fe_2P_2O_7$ からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、結晶質または半結晶質であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記半結晶質は、X線回折で回折角 $2\theta = 20$ 度から 40 度の範囲で観測される最も強度の強い回折ピークの半値幅が 0.01 から 0.6 度であることを特徴とする請求項 4 に記載の負極活物質。

20

【請求項 6】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、最初の充放電後に非晶質に変換されることを特徴とする請求項 4 に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、 10 nm から $1\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物上に炭素コーティング層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

30

【請求項 9】

前記炭素コーティング層の厚さは、 5 nm から 100 nm であることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、炭素を含む複合体の形態であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 11】

(i) 遷移金属含有化合物及びリン酸塩を含む前駆体を得る段階；及び

(i i) 前記段階 (i) で得られた前駆体を熱処理する段階

を含む下記化学式 (1) の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

40

【請求項 12】

前記熱処理は、 300 から 1300 の温度で行われることを特徴とする請求項 11 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 13】

前記熱処理は、 500 から 900 の温度で行われることを特徴とする請求項 12 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 14】

50

前記遷移金属 - ピロリン酸化物を炭素前駆体と混合した後、熱処理して遷移金属 - ピロリン酸化物を炭素でコーティングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項 11 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 15】

前記炭素前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、スクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む溶液であることを特徴とする請求項 14 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 16】

前記炭素前駆体は、遷移金属 - ピロリン酸化物の総量を基準に 30 重量% から 80 重量% で用いることを特徴とする請求項 14 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 17】

前記炭素前駆体は、遷移金属 - ピロリン酸化物の総量を基準に 50 重量% から 80 重量% で用いることを特徴とする請求項 16 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 18】

前記熱処理は、160 から 300 の温度範囲で行われることを特徴とする請求項 14 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 19】

前記遷移金属含有化合物は、マンガン含有化合物、コバルト含有化合物、鉄含有化合物及びニッケル含有化合物からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 20】

前記マンガン含有化合物は、 MnO_2 、 $MnCO_3$ 、 Mn_3O_4 及び Mn_2O_3 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 21】

前記コバルト含有化合物は、 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CoCl_2$ 、 CoO 、 Co_2O_3 及び Co_3O_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 22】

前記ニッケル含有化合物は、 $Ni(OH)_2$ 、 NiO 及び NiX_2 ($X = F$ 、 Cl 、 Br または I) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 23】

前記鉄含有化合物は、 $FeSO_4$ 、 Fe_3O_4 、 $FeCO_3$ 及び FeO からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 24】

前記リン酸塩は、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、 Li_3PO_4 及び $FePO_4 \cdot nH_2O$ からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法。

【請求項 25】

請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極。

【請求項 26】

前記負極は、充放電時の電圧曲線が直線状の傾きを有することを特徴とする請求項 25 に記載の負極。

【請求項 27】

10

20

30

40

50

請求項 25 に記載の負極を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタ。

【請求項 28】

前記リチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、放電時の全領域での電圧対比容量の変化率が 0.3 Ah/V 未満であることを特徴とする請求項 27 に記載のリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタ。

【請求項 29】

請求項 27 に記載のリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタを単位電池として含む電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、遷移金属 - ピロリン酸化物負極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

既存の二次電池の負極活物質としては、炭素系材料が広く利用されてきた。しかし、二次電池の市場が成長して、多様な用途の電源の要求により新しい素材に対する開発が広く進められてきた。

【0003】

既存のハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle) では、高いエネルギーより高い出力を求めるため非晶質炭素を主に用いていたが、プラグイン電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) やバッテリー電気自動車 (Battery Electric Vehicle) に対する要求が増加している現時点において、高出力特性とともに高いエネルギー密度を有する材料に対する要求が急激に増加している。

20

【0004】

このような視点から、遷移金属からなる酸化物 MO_x ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ または Mn など) は、非常に大きな容量を有する負極活物質として注目されている。

【0005】

特に、リチウム遷移金属リン酸化物として、マンガン (Mn) を基盤とするリチウムマンガンリン酸化物 (LiMnPO_4) の開発が活発に進められてきた。 Mn の場合、原料の価格も低いながらも大気中での合成が可能なので、原料費と工程費を全て満たすことができる組成であるといえる。

30

【0006】

LiMnPO_4 (342 mAh/g) の理論容量は、黒鉛系材料 (372 mAh/g) と比較しても遜色のない容量を有していながらも、黒鉛系に比べて高い密度を有しているので、体積当たりのエネルギー密度は一層高い値を有することになる。

【0007】

しかし、 LiMnPO_4 は、初期効率が低い問題点を有していると同時に、 Mn の場合、活性が低いため、リチウムと容易に反応できないとの欠点がある。 LiMnPO_4 で電極を製造して充放電する場合、一般的な使用環境では十分に容量を発現することができず、非常に低い低電流で充放電を進める場合にだけ反応が進められる問題がある。

40

【0008】

特に、 LiMnPO_4 は、リチウムとの反応電圧が高いため、電池の電圧が低いとの問題点を有しており、充放電中の体積変化により長期的な寿命における制約及びリチウムとの反応が遅いため、製造された電池の出力が低いとの問題点がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする第 1 技術的課題は、前記リチウムマンガンリン酸化物の問題

50

点を解決するためのものであって、持続的に価格が上昇しているリチウムを用いず、遷移金属とリン酸のみを含みつつも、安定的で転換反応性が良いため、優れた容量特性を発現することができる遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質を提供することにある。

【0010】

本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法を提供することにある。

本発明が解決しようとする第3技術的課題は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極を提供することにある。

本発明が解決しようとする第4技術的課題は、前記負極を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するため、本発明は、下記化学式(1)の遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質を提供する：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

【0012】

また、本発明は、(i)遷移金属含有化合物及びリン酸塩を含む前駆体を得る段階；及び(ii)前記段階(i)で得られた前駆体を熱処理する段階を含む前記化学式(1)の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法を提供する。

また、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極を提供する。

さらに、本発明は、前記負極を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタを提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一実施形態に係る遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質は、リチウムを用いず、遷移金属とリン酸のみを含みつつも、安定的で転換反応性に優れるので、容量特性を向上させることができる。

【0014】

また、本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物上に炭素コーティング層をさらに含むことにより、電極の抵抗と、電極の充放電時に電解液の溶液と電解質塩の分解反応によって生成されるSEI(Solid Electrolyte Interface)の形成とを減少させる効果があるだけでなく、伝導性に優れた炭素コーティング層が存在することにより、電気伝導度をさらに向上させることができる。

【0015】

また、前記負極活物質を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、一般的なリチウム遷移金属酸化物系負極活物質を用いた場合に比べ、放電電圧が0Vから3Vまで直線状の傾きを有しているため平均電圧が低いので、電池の電圧を高めることができる。のみならず、充放電時に電圧曲線が一定の傾きを有する直線状を示し、充電深度(State of Charge、SOC)の予測が可能なので、電気自動車または電力貯蔵用電池への応用に大きな利点を有する。

【0016】

本明細書の次の図等は、本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述した発明の内容とともに、本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明はそのような図に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施例1から4のX線回折分析の結果を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例1から4を電子顕微鏡で撮影したSEM写真の結果である。

10

20

30

40

50

【図 3】本発明の実施例 6 から 9 の充放電実験でのサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図 4】実施例 6 から 9 の充放電実験で比容量に対する電圧曲線を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳細に説明する。

本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常的且つ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は、自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に立脚して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されるべきである。

10

【0019】

本発明の一実施形態に係る負極活物質は、下記化学式(1)の遷移金属 - ピロリン酸化物を含む：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

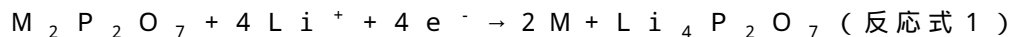
【0020】

本発明の一実施形態に係る負極活物質は、持続的に価格が上昇しているリチウムを用いず、遷移金属とリン酸のみを含みつつも、安定的で転換反応性に優れるので、容量特性を向上させることができる。

20

【0021】

本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を負極活物質として用いる場合、下記反応式1のような転換反応を基盤として反応が行われ得る：



前記式で、Mは、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合元素である。

【0022】

一般に、遷移金属リン酸化物(metal phosphate)の場合は MP_2O_7 の構造を有し、この構造は自ら不安定で結晶水を受け入れて水和物を形成するため、電極材料としての活用の問題がある。

30

【0023】

しかし、本発明の前記化学式(1)及び反応式1の遷移金属 - ピロリン酸化物は、構造が安定的で転換反応性に優れるので、負極活物質として用いる場合、高容量を実現することができる。

【0024】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式(1)及び反応式1において、遷移金属を表すMは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pd及びAgからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の元素が好ましく、前記化学式(1)及び反応式1において、遷移金属を表すMは、Mn、Ni、Co及びFeからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の元素がさらに好ましい。

40

【0025】

前記化学式(1)及び反応式1で、MがMn、Ni、Co及びFeの場合、他の金属の場合(例えば、Tiの場合)に比べて費用の面で好ましいので、費用及び大量生産の側面でMn、Ni、Co及びFeの場合が特に好ましい。この中でもCoの場合は、原料の価格が高いとの問題点を有しているので、Mn、Ni及びFeからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の元素が最も好ましい。

【0026】

したがって、好ましい遷移金属 - ピロリン酸化物としては、 $Mn_2P_2O_7$ 、 $Ni_2P_2O_7$ 及び $Fe_2P_2O_7$ の中から選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

50

【0027】

本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物は結晶質または半結晶質であってよい。

しかし、前記結晶質及び半結晶質の遷移金属 - ピロリン酸化物を負極及び二次電池に適用する場合、最初の充放電後のリチウムの吸蔵時に非晶質に変換され得る。

【0028】

つまり、二次電池の最初の充放電が行われるとき、結晶質または半結晶質の遷移金属 - ピロリン酸化物は、結晶性が全部消えて非晶質構造に変換され、以後、充放電を進めるときに非晶質構造内でリチウムが貯蔵または放出される形態となり得る。

【0029】

前記結晶質または半結晶質は、X線回折 (X-ray diffraction) で回折角 $2\theta = 20$ 度から 40 度の範囲で観測される最も強度の強い回折ピーク、例えば、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の場合、約 28 から 32 度付近、具体的に、 $2\theta = 28.9$ 度で (021) ピーク (peak)、及び $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の場合、 $2\theta = 29.8$ 度で (212) 、 (022) ピークの半値幅 (Full Width at Half-Maximum; FWHM) が 0.01 から 0.6 度、好ましくは 0.01 から 0.5 度、より好ましくは 0.01 から 0.45 度であってよい。

【0030】

前記X線回折の測定は、印加電圧を 40 kV 、印加電流を 40 mA とし、測定した 2θ の範囲は 10° から 60° であり、 0.05° 間隔でスキャンして測定した。このとき、スリット (slit) は可変型ダイバージェンススリット (variable divergence slit) 6 mm を用い、PMMホルダーによるバックグラウンドノイズ (background noise) をなくすため、大きさの大きいPMMホルダー (直径 = 20 mm) を用いた。本発明において、前記半値幅 (FWHM) は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物のX線回折から得られた前記ピーク強度の $1/2$ 位置でのピーク幅を数値化したものである。

【0031】

前記半値幅 (FWHM) の単位は、 2θ の単位である度 ($^\circ$) で表すことができ、結晶性の高い負極活物質であるほど半値幅の数値が小さい。

【0032】

また、本発明において、最初の充放電後に変換される非晶質とは、前記X線回折分析条件で測定したとき、特定のピークでピークが表れないか、ブロード (broad) に表れ、前記結晶質または半結晶質の半値幅の範囲を超える値を有するものと定義することができる。

【0033】

本発明の一実施形態に係る前記遷移金属 - ピロリン酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、 10 nm から $1\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の一実施形態に係る遷移金属 - ピロリン酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、レーザー回折法 (laser diffraction method) を用いて測定することができる。前記レーザー回折法は、一般にサブミクロン (submicron) 領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性及び高分解性の結果を得ることができる。遷移金属 - ピロリン酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、粒径分布の 50% 基準での粒径で定義することができる。

【0034】

本発明の一実施形態に係る遷移金属 - ピロリン酸化物の平均粒径 (D_{50}) の測定方法は、例えば、遷移金属 - ピロリン酸化物を溶液に分散させた後、市販されるレーザー回折粒度測定装置 (例えば、Microtrac MT 3000) に導入して、約 28 kHz の超音波を出力 60 W で照射した後、測定装置における粒径分布の 50% 基準での平均粒径 (D_{50}) を算出することができる。

【0035】

本発明の一実施形態に係る前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、平均粒径 (D_{50}) が 10 nm 未満の場合、比表面積の増加により二次電池の初期効率が減少して電池の性能が低下することがあり得、平均粒径 (D_{50}) が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超過する場合、充填密度が低いため容量保有率が低いことがあり得る。

【0036】

また、本発明の一実施形態に係る負極活物質は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物上に炭素コーティング層をさらに含むことができる。

本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物上に炭素コーティング層を形成することにより、電極の抵抗と、電極の充放電時に電解液の溶液と電解質塩の分解反応によって生成される SEI の形成とを減少させる効果がある。のみならず、機械的物性がさらに強化され、圧延時にも粒子が割れることなく粒子の形態を安定的に維持することができるのはもちろん、遷移金属 - ピロリン酸化物の外壁に伝導性に優れた炭素コーティング層が存在することにより、電気伝導度をさらに向上させることができる。

【0037】

前記炭素コーティング層の厚さは 5 nm から 100 nm 、好ましくは 5 nm から 50 nm であってよい。前記炭素コーティング層の厚さが 5 nm 未満の場合、前記炭素コーティング層による電気伝導度の上昇効果が微々であり、負極活物質への適用時に電解液との反応性が高いため、初期効率が低下する問題があり得る。前記炭素コーティング層の厚さが 100 nm を超過する場合、非晶質炭素層の厚さが過度に増加してリチウムイオンの移動性に障害となるので、抵抗が増加することがあり得、表面が硬くなり電極工程において困難があり得る。

【0038】

また、本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物は、炭素を含む複合体 (composite) 形態であり得る。

【0039】

本発明は、(i) 遷移金属含有化合物及びリン酸塩を含む前駆体を得る段階；及び (ii) 前記段階 (i) で得られた前駆体を熱処理する段階を含む前記化学式 (1) の遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法を提供する。

【0040】

具体的に検討してみると、本発明の一実施形態に係る遷移金属 - ピロリン酸化物の製造方法は、遷移金属含有化合物及びリン酸塩を含む前駆体を得る段階を含むことができる (段階 (i))。

【0041】

前記遷移金属含有化合物及びリン酸塩は、化学当量に合うように混合して前駆体を得ることができる。このとき、前記化合物等を最大限によく混合するため、好ましくは、プラネタリーミルなどの通常のミリング法を用いて均一に混合された前駆体を得ることができる。

【0042】

本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を製造するため、通常用いられる遷移金属含有化合物を用いることが好ましいが、費用及び工程の側面で、好ましくは、マンガ含有化合物、コバルト含有化合物、ニッケル含有化合物及び鉄含有化合物の中から選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0043】

本発明の一実施形態によれば、前記マンガ含有化合物は、 MnO_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 及び Mn_2O_3 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0044】

本発明の一実施形態によれば、前記ニッケル含有化合物は、 Ni(OH)_2 、 NiO 及び NiX_2 ($\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br または I) からなる群より選択されるいずれか一つまた

10

20

30

40

50

はこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0045】

前記コバルト含有化合物は、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 CoO 、 Co_2O_3 及び Co_3O_4 からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であることが好ましい。

【0046】

また、前記鉄含有化合物は、 FeSO_4 、 Fe_3O_4 、 FeCO_3 及び FeO からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0047】

また、前記リン酸塩は、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 、 P_4O_{10} 、 Li_3PO_4 及び $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

10

【0048】

また、本発明の製造方法は、前記段階(i)で得られた前駆体を熱処理する段階を含むことができる(段階(ii))。

前記段階(i)で得られた前駆体を約300 から1300、より好ましくは500 から900、最も好ましくは600 から800 で熱処理を行って、結晶質または半結晶質の遷移金属-ピロリン酸化物を得ることができる。

【0049】

前記熱処理は不活性雰囲気で行うことが好ましく、不活性雰囲気は、例えば、 Ar 、 N_2 または $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ガスなどを焼成炉に流すことによって行われ得る。

20

【0050】

本発明の一実施形態によれば、前記熱処理後に得られる結晶質または半結晶質の遷移金属-ピロリン酸化物を炭素前駆体と混合した後、熱処理して結晶質または半結晶質の遷移金属-ピロリン酸化物を炭素でコーティングする段階をさらに含むことができる。

【0051】

本発明の一実施形態に係る炭素前駆体には糖溶液が好ましく、前記糖溶液は、水熱合成を利用して、加水分解反応(hydrolysis)により反応が進められ得る糖溶液であればいずれも用いることができる。

【0052】

本発明の一実施形態に係る好ましい具体例として、前記糖溶液は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、スクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む溶液であってよく、好ましくはスクロースがよい。

30

【0053】

前記糖溶液は、0.05 M から 0.5 M の濃度に製造され得る。糖溶液の濃度は、炭素コーティング層の厚さを制御する変数であるため、前記遷移金属-ピロリン酸化物の添加量を考慮して調整することができる。

【0054】

前記糖溶液が準備されると、前記遷移金属-ピロリン酸化物と混合する段階を行うことができる。前記遷移金属-ピロリン酸化物と糖溶液の混合は、一般的な混合方法、例えば、遷移金属-ピロリン酸化物を糖溶液中に分散させて攪拌させることによって行われ得る。均一な分散を介して遷移金属-ピロリン酸化物の表面に糖溶液が十分に浸されることによって(wetting)均一な炭素コーティング反応が可能である。

40

【0055】

本発明の一実施形態によれば、前記糖溶液は、遷移金属-ピロリン酸化物の総量を基準に、好ましくは30重量%から80重量%、さらに好ましくは50重量%から80重量%で用いられ得る。

【0056】

前記遷移金属-ピロリン酸化物が糖溶液中に均一に分散されると、前記金属酸化物粉末

50

が含まれた糖溶液を、例えば、マイクロウェーブによって熱処理する段階を行うことになる。

【0057】

前記熱処理は、160 から300、好ましくは200 から270 の温度範囲で行うことが好ましい。160 未満の温度では、炭素前駆体の生成が円滑でないため炭素コーティング層を形成し難く、300 を超過する場合、温度が高すぎて目的とする化合物の結晶構造が変わり得るので好ましくない。

【0058】

また、本発明は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質を含む負極を提供する。

10

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を含む負極活物質を負極に適用する場合、最初の充放電が行われるとき、結晶質または半結晶質の遷移金属 - ピロリン酸化物は、結晶性が全部消えて非晶質構造に変換され、以後、充放電を進めるときに非晶質構造内でリチウムが貯蔵または放出される形態となり得る。また、このように非晶質化されるため、電圧曲線の傾きのある直線として表われるようになるものである。

【0060】

このように、本発明の一実施形態に係る負極は、充放電を進めるときに電圧曲線が直線状の傾きを有するので、充電深度の予測が可能のため、電気自動車または電力貯蔵用電池への応用に大きな利点を有する。

20

【0061】

本発明の一実施形態に係る前記負極活物質は、前記遷移金属 - ピロリン酸化物を、従来に通常用いられる負極活物質と混合して負極に用いられ得る。

【0062】

前記通常用いられる負極活物質は、炭素系物質、遷移金属酸化物、Si系及びSn系からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の活物質をさらに含むことができ、これらの種類に制限されるものではない。

【0063】

また、本発明は、前記負極を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタを提供する。

30

【0064】

本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、正極、負極、前記正極と負極との間に介在されたセパレータ、及び電解質を含む。

【0065】

本発明の一実施形態に係る負極は、前記負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し、圧縮して製造され得る。

【0066】

前記バインダーとしては、ポリビニリデンフルオリド - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HFP)、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、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、ポリアクリル酸、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、ポリアクリル酸 (polyacrylic acid) 及びこれらの水素がLi、NaまたはCaなどで置換された高分子、または多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が用いられ得る。前記溶媒としては、N - メチルピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。

40

50

【0067】

前記導電剤は、当該電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、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、ファーンズブラック、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；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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用いられ得る。

【0068】

10

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【0069】

前述した負極の製造と同様に、正極活物質、導電剤、バインダー及び溶媒を混合してスラリーを製造した後、これを金属集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた正極活物質フィルムを金属集電体にラミネーションして正極を製造することができる。

【0070】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_v]\text{O}_2$ (前記式で、Mは、Al、Ga及びInからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の元素であり； $0.3 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < v < 0.1$ 、 $x + y + z + v = 1$ である)、 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_b)_c\text{O}_2\text{A}_c$ (前記式で、 $0 < a < 0.2$ 、 $0.6 < b < 1$ 、 $0 < b' < 0.2$ 、 $0 < c < 0.2$ であり；Mは、Mnと、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn及びTiからなる群より選択される1種以上を含み；M'は、Al、Mg及びBからなる群より選択される1種以上であり、Aは、P、F、S及びNからなる群より選択される1種以上である。)などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、yは0~0.33である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガニ酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である)で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である)、または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、M=Fe、Co、Ni、CuまたはZnである)で表されるリチウムマンガニ複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

20

30

【0071】

前記正極活物質において、本発明の負極活物質とともに用いることにより、電池の性能をさらに向上させる相乗効果を出すことができる正極活物質としては、好ましくは高電圧正極がよく、具体的に、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、yは0から0.33である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガニ酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である)で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である)または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、M=Fe、Co、Ni、CuまたはZnである)で表されるリチウムマンガニ複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 などを挙げるができる。

40

50

【0072】

前記分離膜は、従来に分離膜として用いられていた通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して用いることができ、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布、ポリマー分離膜基材の少なくとも一面以上にセラミックをコーティングして用いることができるが、これに制限されるものではない。

【0073】

本発明の一実施形態で用いられる電解液において、電解質として含まれ得るリチウム塩は、二次電池用電解液に通常用いられるものであれば制限なく用いることができ、例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択される1種を用いることができる。

【0074】

本発明の一実施形態で用いられる電解液において、電解液に含まれる有機溶媒としては、通常用いられるものであれば制限なく用いることができ、代表的に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(fluoro-ethylene carbonate)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレンサルファイト、テトラヒドロフラン、メチルホルマート(methyl formate)、メチルアセテート(methyl acetate)、エチルアセテート(ethyl acetate)、イソプロピルアセテート(isopropyl acetate)、イソアミルアセテート(isoamyl acetate)、メチルプロピオネート(methyl propionate)、エチルプロピオネート(ethyl propionate)、プロピルプロピオネート(propyl propionate)、ブチルプロピオネート(butyl propionate)、メチルブチレート(methyl butyrate)及びエチルブチレート(ethyl butyrate)からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を用いることができる。

【0075】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって誘電率が高いため、電解質内のリチウム塩をよく解離させるので好ましく用いられよく、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適当な割合で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解液を製造することができるので、さらに好ましく用いられよい。

【0076】

選択的に、本発明に基づき貯蔵される電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0077】

本発明の一実施形態に係る遷移金属-ピロリン酸化物を含む負極活物質を用いるリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、充放電時の電圧曲線が緩やかな直線状の傾きを有しているので、放電時に全領域で電圧対比容量の変化率が0.3Ah/V未満でのみ存在し、容量差分(differential capacity、 dQ/dV)の値

が 0.3 Ah/V 未満の値を有することができる。

【0078】

さらに、本発明は、前記リチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタを単位電池として含む電気化学セルを提供する。

【0079】

本発明の一実施形態によれば、前記負極活物質を含むリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、一般的なりチウム遷移金属酸化物系負極活物質を用いた場合に比べ、平均放電電圧が非常に低く、充放電時の電圧差も小さいので、その活用可能性が高いだけでなく、充放電時の電圧曲線が一定の傾きを有する直線形態を示して、充電深度の予測が可能なので、残存容量の予測などの側面で有利であるため、電気自動車または電力貯蔵用電池への応用に大きな利点を有する。

10

【0080】

本発明に係るリチウム二次電池またはハイブリッドキャパシタは、小型デバイスの電源として用いられる電池化学セルに用いられ得るだけでなく、多数の電池化学セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられ得る。前記中大型デバイスの好ましい例としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電力貯蔵用システムなどが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0081】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は、幾多の他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が以下で詳述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

20

【実施例】

【0082】

< 負極活物質の製造 >

実施例 1 : $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の製造

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の合成は、化学当量に合うように前駆体を混合して熱処理する一般的な固相反応法に従い進められた。

MnO_2 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を 2 : 1 当量で定量した後、これを最大限によく混合するためプラネタリーミルを用いた。アルミナボールと、分散媒としてエタノールとを添加した後、1 時間の間 350 rpm の速度でミリングを進め、原料等を均一に混合させた前駆体を得た。

30

前記前駆体を 700 の空气中で 12 時間の間熱処理して $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を得た。

【0083】

実施例 2 : 炭素層がコーティングされた $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の製造

前記実施例 1 で製造された $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ をスクロース溶液に分散させた後、マイクロウェーブ加熱して $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 上に炭素コーティング層を形成させた。

具体的に検討してみると、先ず、スクロース溶液を $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ の総重量を基準に約 60 重量%で準備し、準備されたスクロース溶液に前記 $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ を分散させて 30 分以上攪拌した。その後、200 でマイクロウェーブ熱処理による加水分解を進めた。前記熱処理は、不活性雰囲気であるアルゴン下で行われた。前記加水分解を介して炭素層がコーティングされた $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を水とエタノールで数回洗浄した後、乾燥して炭素層がコーティングされた $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を得た。

40

【0084】

実施例 3 : $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の製造

MnO_2 の代わりに NiO を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を得た。

【0085】

実施例 4 : 炭素層がコーティングされた $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の製造

50

実施例 1 で得られた $Mn_2P_2O_7$ の代わりに実施例 3 で得られた $Ni_2P_2O_7$ を用いたことを除いては、前記実施例 2 と同様の方法で炭素層がコーティングされた $Ni_2P_2O_7$ を得た。

【0086】

実施例 5 : 炭素層がコーティングされた $Fe_2P_2O_7$ の製造

MnO_2 の代わりに Fe_2O_3 を用いたことを除いては、前記実施例 2 と同様の方法で $Fe_2P_2O_7$ を得た。

【0087】

< 二次電池の製造 >

実施例 6 : コイン型半電池の製造

前記実施例 1 で製造された $Mn_2P_2O_7$ を負極活物質として用い、導電剤である炭素、及びバインダーであるポリビニリデンフルオリド (PVdF) を 80 : 10 : 10 の重量比で混合し、これらを溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドンに混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを銅集電体の一面に 30 μm の厚さにコーティングして圧延した後、120 の真空オーブンで 12 時間以上乾燥させて負極を製造した。

このように製造された負極を用いて電気化学セルを製造した。対電極にはリチウム金属箔を用いた。電解質として 1 . 3 モル濃度の $LiPF_6$ / エチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) (体積比 3 : 7) を用いてアルゴン雰囲気グローブボックスでコイン型半電池を製造した。

【0088】

実施例 7 から 10 : コイン型半電池の製造

前記実施例 1 で製造された $Mn_2P_2O_7$ を用いる代わりに、実施例 2 から 5 で製造された遷移金属 - ピロリン酸化物を用いたことを除いては、前記実施例 6 と同様の方法でコイン型半電池を製造した。

【0089】

実験例 1 : X 線回折分析

本発明に基づいて製造された実施例 1 から 4 の負極活物質の結晶性を確認するため、X 線回折分析 (Bruker AXS D4 - Endeavor XRD) を行い、その結果を図 1 に示した。

【0090】

具体的に検討してみると、印加電圧を 40 kV、印加電流を 40 mA とし、測定した 2θ の範囲は 10° から 60° であり、 0.05° 間隔でスキャンして測定した。このとき、スリットは可変型ダイバージェンススリット 6 mm を用い、PMM A ホルダーによるバックグラウンドノイズをなくすため、大きさの大きい PMM A ホルダー (直径 = 20 mm) を用いた。

【0091】

図 1 から分かるように、本発明の実施例 1 から 4 は全て同一の構造の結晶性または半結晶性を有することを確認することができる。

すなわち、実施例 1 から 4 において、X 線回折で回折角 $2\theta = 20$ 度から 40 度の範囲で観測される最も強度の強い回折ピークは、約 28 から 32 度付近でのピークの半値幅は 0.01 から 0.6 度であった。

但し、実施例 1 から 4 は同一の構造であるが、遷移金属の大きさが異なるため、若干のピークの移動が発生することを確認することができた。

【0092】

実験例 2 : 電子顕微鏡 (SEM) 写真の測定

前記実施例 1 から 4 の負極活物質の電子顕微鏡 (SEM) 写真を測定し、測定結果を図 2 に示した。

図 2 を検討してみると、実施例 1 から 4 で製造された遷移金属 - ピロリン酸化物が固相法で合成され、全般的にマイクロサイズの不定形粒子が生成された。

【0093】

10

20

30

40

50

実験例 3：電気化学実験

前記実施例 6 から 10 で得られたコイン型半電池を利用して、定電流で充放電実験を行い、サイクル数に応じた重量当たり容量の結果グラフを図 3 に示した。充放電時には $0 \sim 2.5 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) 領域を用い、電流の大きさは 25 mA/g を用いた。

図 3 を検討してみると、実施例 6 から 10 のコイン型半電池は、初期容量の僅かな減少を示すが、サイクル数の増加に伴い長期的に安定化される挙動を有することを確認することができる。

特に、実施例 7 及び 9 で製造された炭素層がコーティングされた $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の場合、炭素層がコーティングされていない実施例 6 及び 8 に比べて、サイクル数に応じた重量当たりの容量が 2 倍以上向上することを確認することができる。

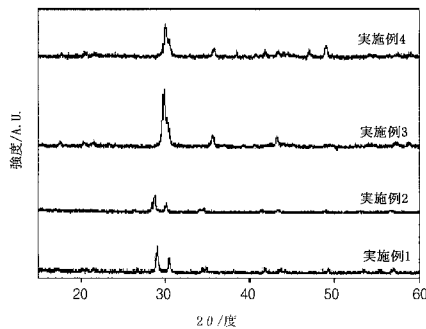
10

【0094】

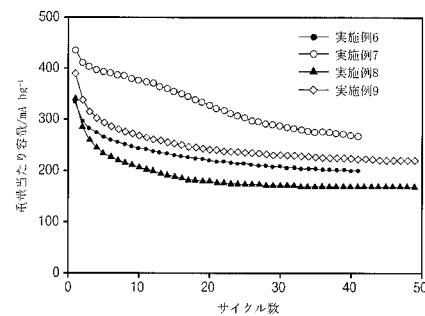
また、図 4 は、実施例 6 から 9 の充放電実験で比容量に対する電圧曲線を示したグラフである。

図 4 から分かるように、実施例 6 から 9 の場合、平均放電電圧も遷移金属化合物の中では非常に低い水準である 0 から 2.5 V (vs. Li/Li^+) で低い値を有する利点を有し、かつ、傾きを有するほぼ一直線の形態を示すので、残存容量の予測に非常に有利であることが分かる。

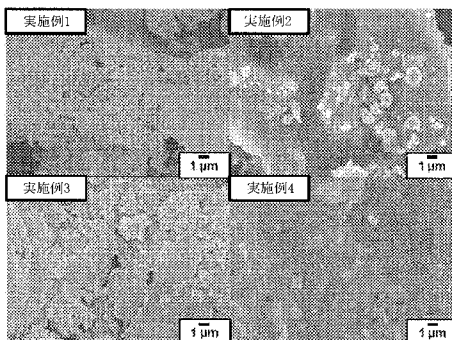
【図 1】



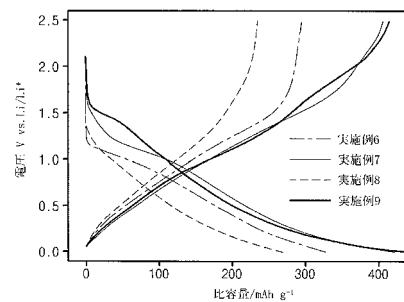
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 11/22(2013.01)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 4/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/136; H01G 11/22 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: active material, transition metal, pyrophosphoric acid, secondary battery, cathode, capacitor, electrochemical cell		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0057412 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 31 May 2013	1-7,10-28
Y	See claim 1; paragraphs [0062], [0077], [0086]-[0089], [0096], [0136], [0142], [0149].	8,9,29
X	KR 10-2013-0057471 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 31 May 2013	1-7,10-29
Y	See paragraph [0034].	8,9
X	KR 10-1233829 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 07 February 2013	1-28
Y	See claim 17.	29
A	KR 10-2010-0078440 A (LG CHEM, LTD.) 08 July 2010	1-29
	See claims 1-7.	
A	KR 10-0814826 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 March 2008	1-29
	See claims 1-23.	
☐ 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 17 DECEMBER 2014 (17.12.2014)		Date of mailing of the international search report 17 DECEMBER 2014 (17.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-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/KR2014/008160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0057412 A	31/05/2013	EP 2546194 A1 WO 2011-111628 A1	16/01/2013 15/09/2011
KR 10-2013-0057471 A	31/05/2013	US 2013-0316233 A1 WO 2012-105637 A1	28/11/2013 09/08/2012
KR 10-1233829 B1	14/02/2013	EP 2224532 A1 EP 2224532 B1 JP 2010-192430 A KR 10-2010-0094330 A US 2010-0209782 A1	01/09/2010 16/05/2012 02/09/2010 26/08/2010 19/08/2010
KR 10-2010-0078440 A	08/07/2010	NONE	
KR 10-0814826 B1	20/03/2008	US 2008-0118847 A1 US 8808918 B2	22/05/2008 19/08/2014

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/008160
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 11/22(2013.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/36; H01M 10/0566; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/136; H01G 11/22 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: 활물질, 전이금속, 피로인산, 이차전지, 음극, 캐패시터, 전기화학 셀		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0057412 A (아사히 가라스 가부시카가이샤) 2013년 05월 31일 청구항 1: 단락 [0062], [0077], [0086]-[0089], [0096], [0136], [0142], [0149] 참조.	1-7, 10-28
Y		8, 9, 29
X	KR 10-2013-0057471 A (후루카와 덴키 교고 가부시카가이샤) 2013년 05월 31일 단락 [0034] 참조.	1-7, 10-29
Y		8, 9
X	KR 10-1233829 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2013년 02월 07일 청구항 17 참조.	1-28
Y		29
A	KR 10-2010-0078440 A (주식회사 엘지화학) 2010년 07월 08일 청구항 1-7 참조.	1-29
A	KR 10-0814826 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2008년 03월 20일 청구항 1-23 참조.	1-29
☐ 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 신구성 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 17일 (17.12.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 12월 17일 (17.12.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/008160

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0057412 A	2013/05/31	EP 2546194 A1 WO 2011-111628 A1	2013/01/16 2011/09/15
KR 10-2013-0057471 A	2013/05/31	US 2013-0316233 A1 WO 2012-105637 A1	2013/11/28 2012/08/09
KR 10-1233829 B1	2013/02/14	EP 2224532 A1 EP 2224532 B1 JP 2010-192430 A KR 10-2010-0094330 A US 2010-0209782 A1	2010/09/01 2012/05/16 2010/09/02 2010/08/26 2010/08/19
KR 10-2010-0078440 A	2010/07/08	없음	
KR 10-0814826 B1	2008/03/20	US 2008-0118847 A1 US 8808918 B2	2008/05/22 2014/08/19

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 25/42 (2006.01) C 0 1 B 25/42

(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, 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

(72) 発明者 ジ・ヘオン・リュ
 大韓民国・4 2 9 - 7 4 3・キョンギ - ド・シフン - シ・ジュンシムサンッガ - ロ・1 2 5・ケリ
 ヨン・1・チャ・アパート・1 1 2 - 9 0 4

(72) 発明者 ウン・キュン・キム
 大韓民国・3 0 5 - 7 3 8・テジョン・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 ジェ・ヨン・キム
 大韓民国・3 0 5 - 7 3 8・テジョン・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 サン・チョ・アン
 大韓民国・4 3 0 - 7 0 3・キョンギ - ド・アニャン - シ・マナン - グ・パクダル - ロ・4 9 8
 ボン - ギル・3 8・ウソン・アパート・1 0 5 - 2 1 0

(72) 発明者 ミン・ヨン・ホン
 大韓民国・4 0 6 - 7 6 9・インチョン・ヨンス - グ・ピョトコット - ロ・1 7 2・デドン・アパ
 ート・1 0 5 - 4 0 2

F ターム(参考) 5E078 AA01 AB06 BA26 BA27 BA62 BA73 BB30 ZA02
 5H050 AA02 AA08 AA12 AA19 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA19
 CB01 CB02 CB07 CB11 CB29 DA09 EA08 EA21 EA23 FA18
 FA19 FA20 GA02 GA10 GA21 GA22 HA01 HA02 HA04 HA05
 HA13 HA14 HA16 HA18 HA19