

(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2016-509564

(P2016-509564A)

(43) 公表日 平成28年3月31日(2016.3.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 25/45 (2006.01)	CO1B 25/45 Z	5H029
HO1M 4/58 (2010.01)	HO1M 4/58	5H050
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36 C	
HO1M 10/0568 (2010.01)	HO1M 10/0568	
HO1M 10/052 (2010.01)	HO1M 10/052	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

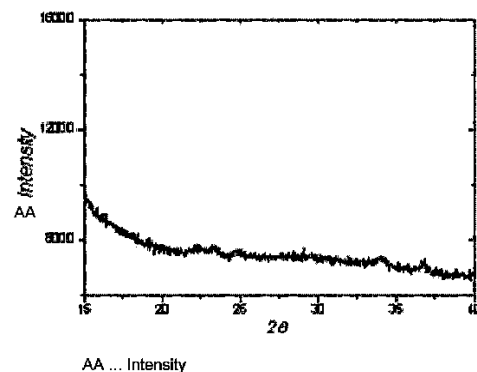
(21) 出願番号	特願2015-551626 (P2015-551626)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年1月9日 (2014.1.9)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月1日 (2015.7.1)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/000265		イーデロ・128
(87) 国際公開番号	W02014/109575	(74) 代理人	110000877
(87) 国際公開日	平成26年7月17日 (2014.7.17)		龍華国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2013-0003032	(72) 発明者	ジュン、イン クック
(32) 優先日	平成25年1月10日 (2013.1.10)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0100182		テッド内
(32) 優先日	平成25年8月23日 (2013.8.23)	(72) 発明者	チョー、セウン ペオン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(31) 優先権主張番号	10-2014-0002575		イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
(32) 優先日	平成26年1月8日 (2014.1.8)		テッド内
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、(a)反応溶媒にリチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を入れて混合溶液を製造する段階、(b)前記混合溶液を反応器内に投入して反応させ、非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード(seeds)を製造する段階、及び(c)前記製造されたリチウムリン酸鉄ナノシードを熱処理して粒子の表面に炭素が一部または全体にコーティングされたリチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階を含む炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法、及び前記方法によって製造されたリチウムリン酸鉄ナノ粉末に関し、二段階の簡単な工程で、粒子の大きさ及び粒度分布が制御されながら、粒子上に炭素コーティング層が形成されたリチウムリン酸鉄ナノ粉末を短時間に製造することができる。また、前記製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末を正極活物質として含むリチウム二次電池は、容量及び安定性の面で優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 反応溶媒にリチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を入れて混合溶液を製造する段階、

(b) 前記混合溶液を反応器内に投入して反応させ、非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード(seeds)を製造する段階、及び

(c) 前記製造されたりチウムリン酸鉄ナノシードを熱処理して粒子の表面に炭素が一部または全体にコーティングされたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階、を含む炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)で製造されたナノシード粒子は、冷却段階、洗浄段階及び乾燥段階のうち選択される一つ以上の段階を経る請求項 1 に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記混合溶液を製造する段階(a)、前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)または前記リチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階(c)で炭素コーティングのための有機化合物を添加する段階をさらに含む請求項 1 または 2 に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記反応溶媒は、1,2-ブタンジオール(1,2-butandiol)、1,3-ブタンジオール(1,3-butandiol)、1,4-ブタンジオール(1,4-butandiol)、2,3-ブタンジオール(2,3-butandiol)及びこれらの異性体からなる群より選択される1つ以上である請求項1から3のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 5】

前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)は、前記反応溶媒の沸点以下の温度で進められる請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)は、120～235℃の温度範囲内で0.1～24時間の間進められる請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)は、150～235℃の温度範囲内で0.1～5時間の間進められる請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウムリン酸鉄ナノシードを製造する段階(b)は、10bar (1 bar = 10⁵ Pa) 以下の圧力条件下で進められる請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 9】

前記リチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階(c)は、400～900℃の温度範囲内で0.5～5時間の間進められる請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 10】

前記洗浄段階は、アセトンとメタノールを順次用いて洗浄する請求項 2 に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 11】

前記乾燥段階は、20～160℃の温度範囲内で2～40時間の間進められる請求項 2 に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 12】

前記リチウム前駆体は、リチウムアセテートジハイドレート($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リチウムヒドロキシドモノハイドレート($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、リチウムヒドロキシド(LiOH)、リチウムカーボネート(Li_2CO_3)、リチウムホスフェート(Li_3PO_4)、リチウムホスフェートドデカハイドレート($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及びリチウムオキサレート($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$)からなる群より選択される1または2以上の混合物である請求項1から11のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項13】

前記鉄前駆体は、クエン酸第二鉄($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、クエン酸第二鉄水和物($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸第一鉄七水和物($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸鉄二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、鉄アセチルアセトネート($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$)、リン酸第二鉄二水和物($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及び水酸化第二鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)からなる群より選択される1または2以上の混合物である請求項1から12のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。 10

【請求項14】

前記リン前駆体は、トリ-アンモニウムホスフェートトリハイドレート($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アンモニウムホスフェート($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、アンモニウムジハイドロジェンホスフェート($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、及びリン酸(H_3PO_4)からなる群より選択される1または2以上の混合物である請求項1から13のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項15】

前記有機化合物は、グルコース、スクロース、ガラクトース、フルクトース、ラクトース、澱粉、マンノース、リボース、アルドヘキソース及びケトヘキソースからなる群より選択される1または2以上の混合物である請求項3に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。 20

【請求項16】

前記有機化合物は、(b)段階で製造されるリチウムリン酸鉄ナノシードの全体重量を基準に0.1~5wt%で添加される請求項3に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項17】

請求項1から16のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法に基づいて製造され、オリビン結晶構造を有する粒子を含み、 30

前記粒子の表面の一部または全体にコーティングされた炭素コーティング層を含む炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項18】

前記炭素コーティング層の厚さは、10nm以下である請求項17に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項19】

前記炭素コーティング層を含む個別粒子の直径は、30~300nmである請求項17または18に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項20】

請求項17から19のいずれか一項に記載の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末を含む正極活物質。 40

【請求項21】

前記正極活物質は、導電材、バインダ及び充填剤のうち選択される一つ以上をさらに含む請求項20に記載の正極活物質。

【請求項22】

正極集電体、及び

前記正極集電体上に塗布された請求項20または21に記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項23】

請求項22に記載のリチウム二次電池用正極と負極、分離膜及びリチウム塩含有の非水 50

電解液を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率の低いリチウム二次電池が常用化されて広く用いられている。

10

【0003】

従来のリチウム二次電池は、正極活物質の主成分としてリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)を用いたが、前記リチウム含有コバルト酸化物は安定性が低く高価であるため、リチウム二次電池を大量に生産し難いとの問題点があった。

【0004】

最近では、リチウム対比 $\sim 3.5\text{V}$ 電圧、 3.6g/cm^3 の高い容積密度、 170mAh/g の理論容量を有するとともに、コバルトに比べて高温安定性に優れるだけでなく、価格もまた低廉なりチウムリン酸鉄(LiFePO_4)化合物がリチウム二次電池の正極活物質として脚光を浴びている。

20

【0005】

前記リチウムリン酸鉄化合物の製造方法としては、固相法または水熱合成法及び超臨界水法などの液相法が知られており、最近ではエチレングリコールまたはジエチレングリコールなどの非水溶液を反応溶媒とするグリコサーマル(glycothermal)方法が開発されている。前記水熱合成法及び超臨界水法の場合、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造時に高温/高圧で反応が進められるため安全性に問題があり、前記グリコサーマル方法によって製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末は、粒子の大きさ及び粒度分布を制御し難いとの問題点があった。

【0006】

一方、前記リチウムリン酸鉄は、リチウムを含む他の正極活物質等に比べて電気伝導度が相対的に低いとの問題点がある。詳しくは、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)は、電気伝導度が 10^{-4}S/cm 、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)は 10^{-5}S/cm であるのに比べて、リチウムリン酸鉄は電気伝導度が 10^{-9}S/cm で10,000倍以上小さい。よって、このようなリチウムリン酸鉄材料自体の低い電気伝導度を補完するため、正極材粒子をナノメートルの大きさに小さくしなければならず、電気伝導度の増進のために正極材粒子の表面に電気伝導度の良好な伝導性層を形成させる必要性がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記のような問題点を解決するため、新規の反応溶媒を用い、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の前駆体であるナノシード粒子を短時間に製造した後、これを熱処理する二段階の簡単な工程によって、粒子の大きさ及び粒度分布が制御されながら、粒子上に炭素コーティング層が形成されたリチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造することができる方法の提供を図る。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するための一実施形態で、(a)反応溶媒にリチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を入れて混合溶液を製造する段階、(b)前記混合溶液を反応器内に投入して反応させて、非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード(seeds)を製造する段階、及び(c)前記製造されたリチウムリン酸鉄ナノシードを熱処理して粒子の表面に炭素が一部または全体

50

にコーティングされたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階を含む炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法を提供する。

【0009】

一方、本発明の一実施形態で、前記方法によって製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末及びこれを含む正極活物質を提供する。

【0010】

一方、本発明の一実施形態で、前記正極活物質を含む正極、及びこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法によれば、二段階の簡単な工程で、粒子の大きさ及び粒度分布が制御されながら、粒子上に炭素コーティング層が形成されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を短時間に製造することができる。

【0012】

前記製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末を正極活物質として含むリチウム二次電池は、容量及び安定性の面で優れる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態によって製造されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末の前駆体であるリチウムリン酸鉄ナノシードのX線回折(XRD)グラフを示した図である(実施例1)。

【図2】本発明の一実施形態によって製造されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末の前駆体であるリチウムリン酸鉄ナノシードの電子顕微鏡(SEM)写真を示した図である(実施例1)。

【図3】本発明の一実施形態によって熱処理温度を変化させながら製造した炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末のX線回折(XRD)グラフを示した図である(実施例1a、1b及び1c)。

【図4】本発明の一実施形態によって熱処理温度を変化させながら製造した炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の電子顕微鏡(SEM)写真を示した図である(実施例1a、1b及び1c)。

【図5】本発明の一実施形態によって製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末(c)のTEM写真である(実施例1c)。

【図6】本発明の一実施形態によって製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末のX線回折(XRD)グラフを示した図である(実施例2)。

【図7】本発明の一実施形態によって製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の電子顕微鏡(SEM)写真を示した図である(実施例2)。

【図8】本発明の一実施形態によって製造された炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末のTEM写真である(実施例2)。

【図9】本発明の比較例によって製造されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末の電子顕微鏡(SEM)写真を示した図である(比較例1)。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0015】

本発明では、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造において、リチウムリン酸鉄ナノシード粒子を先ず製造した後、前記ナノシード粒子を熱処理する二段階の簡単な工程によって、粒子の大きさ及び粒度分布が制御されながら、粒子上に炭素コーティング層が形成されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を短時間に製造できるようになる。

【0016】

本発明の目的を達成するための一実施形態で、(a)反応溶媒にリチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を入れて混合溶液を製造する段階、(b)前記混合溶液を反応器内に投入して反応させ、非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード(seeds)を製造する段階、及び(c)前

10

20

30

40

50

記製造されたリチウムリン酸鉄ナノシードを熱処理して粒子の表面に炭素が一部または全体にコーティングされたリチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する段階を含む炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法を提供する。

【0017】

本発明のさらに他の一実施形態で、前記(b)段階で製造されたナノシード粒子は冷却段階、洗浄段階及び乾燥段階のうち選択される一つ以上の段階を経ることができる。

【0018】

以下、本発明を段階別に詳しく説明する。

【0019】

混合溶液の製造段階(段階a)

先ず、リチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を準備し、これを反応溶媒に入れて均一な混合溶液を製造する。

【0020】

前記投入されるリチウム前駆体は、リチウムアセテートジハイドレート($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リチウムヒドロキシドモノハイドレート($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、リチウムヒドロキシド(LiOH)、リチウムカーボネート(Li_2CO_3)、リチウムホスフェート(Li_3PO_4)、リチウムホスフェートドデカハイドレート($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及びリチウムオキサレート($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$)からなる群より選択される1または2以上の混合物であり得る。

【0021】

前記投入される鉄前駆体は、クエン酸第二鉄($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、クエン酸第二鉄水和物($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸第一鉄七水和物($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸鉄二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、鉄アセチルアセトネート($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$)、リン酸第二鉄二水和物($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及び水酸化第二鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)からなる群より選択される1または2以上の混合物であり得る。

【0022】

前記投入されるリン前駆体は、トリ-アンモニウムホスフェートトリハイドレート($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アンモニウムホスフェート($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、アンモニウムジハイドロジェンホスフェート($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、及びリン酸(H_3PO_4)からなる群より選択される1または2以上の混合物であり得る。

【0023】

一方、前記混合溶液を製造する際に、リチウム、鉄及びリン前駆体の投入割合は特に制限されないが、例えば、0.1~10:1:0.1~10に該当するモル比で投入され得る。

【0024】

また、用いられる反応溶媒の量を1重量部を基準にしたとき、約0.005から10重量部の鉄前駆体が投入されてもよく、リチウム前駆体及びリン前駆体は前記鉄前駆体に対応する前記モル比で投入されてよい。

【0025】

前記混合溶液を製造する際に、リチウム、鉄及びリン前駆体等が反応溶媒内に均一に分散されるように攪拌する段階をさらに含むことができる。

【0026】

一方、本発明での反応溶媒は、非水溶液として沸点が比較的高い溶媒であるブタンジオール溶媒であり得る。

【0027】

本発明の一実施形態で、前記反応溶媒は、1,2-ブタンジオール(1,2-butandiol)、1,3-ブタンジオール(1,3-butandiol)、1,4-ブタンジオール(1,4-butandiol)、2,3-ブタンジオール(2,3-butandiol)及びこれらの異性質体からなる群より選択される1つ以上が用いられ得る。

【0028】

前記1,2-ブタンジオールの沸点は約195℃、前記1,3-ブタンジオールの沸点は約204℃、前記1,4-ブタンジオールの沸点は約235℃、前記2,3-ブタンジオールの沸点は約177℃程度である。

10

20

30

40

50

【0029】

一方、リチウムリン酸鉄ナノ粉末は、約150℃以上の温度条件で合成され得るものと確認され、前記リチウムリン酸鉄粉末の前駆体であるナノシード粒子は約120℃以上の温度条件で合成され得るものと確認された。

【0030】

すなわち、本発明ではリチウムリン酸鉄ナノ粉末の合成のために優先的にナノシード粒子を製造し、前記のような反応溶媒を用いる場合、シード粒子が約120～235℃近傍で合成され得るので、(b)段階が反応溶媒の沸点(235℃)以下の温度においても反応を進めさせ得るようになり、これによって反応溶媒が気化される程度が少なくなる。これによって、反応が進められる間に気化される溶媒による圧力上昇が、従来の水熱合成法などに比べて非常に少なくなる。これによって工程全般の安全性が向上する。

10

【0031】

また、前記用いられ得る反応溶媒は非水溶液なので、還元剤を用いなくとも鉄の酸化問題を解決することができるとの長所がある。

【0032】

リチウムリン酸鉄ナノシード粒子の製造段階(段階b)

次に、前記混合溶液を反応器内に投入して反応させる。前記段階では、非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード(seeds)粒子が製造される。

【0033】

前記反応器は、当該技術分野においてリチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造するために通常用いられる反応器を用いることができ、その種類は特に制限されない。例えば、開放型反応器または密閉型反応器であり得る。

20

【0034】

前記(b)段階は、前記用いられる反応溶媒の沸点以下の温度、例えば、120～235℃の温度範囲で進められてよく、0.1～48時間の間進められてもよい。

【0035】

一方、前記反応は、結晶化されたりリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成するのではなく、この前駆体物質であるリチウムリン酸鉄ナノシードを合成するものであるため、長い結晶化時間が求められない。よって、前記シードを製造するための(b)段階の反応時間は短時間であるのが好ましい。

30

【0036】

本発明の一実施形態で、前記反応溶媒として1,4-ブタンジオールを用いる場合、前記(b)段階は120～235℃の温度範囲で0.1～24時間の間進められてよく、さらに詳しくは150～235℃の温度範囲で0.1～5時間の間進められてよい。

【0037】

前記(b)段階を介して製造されたりリチウムリン酸鉄ナノシード粒子は非晶質である。前記ナノシード粒子は、引続く熱処理過程(段階c)を介してリチウムリン酸鉄ナノ粉末粒子に結晶化できるものであれば特に制限されない。

【0038】

一方、前記リチウムリン酸鉄ナノシード粒子は、例えば、50nm以下の粒子の大きさ(以下、粒径)を有し得る。

40

【0039】

一方、前記(b)段階で製造されたナノシード粒子は、冷却段階、洗浄段階及び乾燥段階のうち選択される一つ以上の段階を経る。

【0040】

例えば、前記製造されたナノシード粒子は先に冷却された後、アセトンとメタノールを順次用いて洗浄することができる。

【0041】

また、前記洗浄されたナノシード粒子は乾燥段階を経ることができ、前記乾燥段階で乾燥方法は特に制限されず、例えば、20～160℃の温度で2～40時間の間進められてよい。

50

【0042】

リチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造段階(段階c)

前記(b)段階を経て製造されたりチウムリン酸鉄ナノシード粒子を、非活性雰囲気下で熱処理すると、粒子の表面に炭素が一部または全体にコーティングされたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造することができる。

【0043】

前記熱処理は、400～900℃の温度範囲で加熱して進められてよく、熱処理時間は特に制限されないが、例えば、0.5～5時間以内であり得る。

【0044】

一方、前記熱処理段階は非活性雰囲気下で進められてよく、例えば、アルゴン(Ar)または窒素(N₂)雰囲気下で進められてよい。

10

【0045】

前記(c)段階で製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末は、(b)段階で製造された非晶質のナノシードが前記熱処理によって結晶化されたものであって、前記結晶化によって粉末粒子として形成される。

【0046】

また、前記結晶化と同時に前記形成された粉末粒子の表面の一部または全体に炭素コーティング層が形成される。

【0047】

詳しくは、前記炭素コーティング層の前駆体は、粒子の表面に残留している用いられた反応溶媒であり得る。詳しくは、前記用いられた反応溶媒が乾燥段階以後にも粒子の表面に一部残っていることがあり得るが、これらは400～900℃の温度範囲で加熱される熱処理過程を介して炭化されることにより、粒子の表面に炭素コーティング層として形成されるものである。

20

【0048】

一方、前記炭素コーティング層の前駆体として別途の有機化合物が用いられてもよく、前記別途の有機化合物がリチウムリン酸鉄ナノ粉末粒子の表面に炭素コーティング層を形成するために投入される段階は特に制限されない。

【0049】

本発明の一実施形態で、前記有機化合物はリチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体とともに溶媒に入れて混合溶液を製造する際に共に投入され得る。

30

【0050】

一方、さらに他の一実施形態で、前記有機化合物はリチウムリン酸鉄ナノシード粒子が形成された後に投入されてもよい。

【0051】

さらに進んで、さらに他の実施例では、前記形成されたりチウムリン酸鉄ナノシード粒子が洗浄及び乾燥段階を経た後にこれに投入されてもよく、前記(c)段階の熱処理時に投入されてもよい。

【0052】

前記有機化合物は特に制限されないが、例えば、グルコース、スクロース、ガラクトース、フルクトース、ラクトース、澱粉、マンノース、リボース、アルドヘキソース、ケトヘキソース及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1または2以上の混合物であり得る。

40

【0053】

一方、前記投入される有機化合物は、前記ナノシード粒子の全体重量を基準に0.1～5wt%に添加されるものであり得、前記範囲を超過して添加される場合、炭素コーティング層が不要に厚くなり得るとの問題点がある。

【0054】

前記段階を介して製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末粒子の表面に形成される炭素コーティング層は、厚さが10nm以下に形成されてよく、例えば、1～5nm厚さで形成されてよ

50

い。

【0055】

リチウムリン酸鉄粉末は電気伝導度が低いため、製造された微細な大きさのリチウムリン酸鉄粉末粒子の一部の表面または全面に前記のように炭素コーティング層を形成する場合、リチウムリン酸鉄粉末の不足な電気伝導度を補完する効果がある。

【0056】

前記一連の段階を介して合成されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末粒子はオリビン構造を有し、粒子の表面の一部または全体に炭素コーティング層が形成されている。

【0057】

一方、前記製造される粒子の粒径及び粒度分布は、一次的に前記(b)段階の反応温度と反応時間及びリチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体の種類を異にして制御することができ、二次的には前記(c)段階の熱処理温度と熱処理時間を介して制御することができる。一般的に、熱処理温度が高いか熱処理時間が長くなると、粒子が大きくなる。

【0058】

前記過程で製造される炭素がコーティングされたリチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒径は特に制限されないが、例えば、30~300nmであり得、粒度分布もまた特に制限されないが、例えば、粒径平均値の50%以下であり得る。

【0059】

リチウム二次電池の具現

さらに、本発明では前記オリビン結晶構造のリチウムリン酸鉄ナノ粉末を含む正極活物質を提供することができる。前記正極活物質としては、前記リチウムリン酸鉄粉末の外にも選択的に導電材、バインダ及び充填剤などをさらに含んで構成され得る。

【0060】

前記導電材は電池に化学的変化を誘発せず且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ィスカー、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。

【0061】

前記導電材は、通常正極活物質を含む混合物全体重量を基準に1から30重量%で含まれ得る。

【0062】

前記バインダは、活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合に助力する成分であれば特に制限されず、例えば、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-ジエンモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

【0063】

前記バインダは、通常正極活物質を含む混合物全体重量を基準に1から30重量%で含まれ得る。

【0064】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する成分として選択的に用いられ得、当該電池に化学的変化を誘発しない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用いられ得る。

【0065】

また、本発明の一実施形態で、前記正極活物質が集電体上に塗布されているリチウム二

10

20

30

40

50

次電池用正極を提供する。

【0066】

前記リチウム二次電池用正極は、例えば、前記正極活物質を溶媒に溶解してスラリーを作製し、これを集電体上に塗布した後、乾燥及び圧延して製造され得る。

【0067】

前記正極集電体は、電池に化学的変化を誘発せずとも導電性を有するものであれば特に制限されるのではなく、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられ得る。

【0068】

一方、前記集電体は、通常3から500 μm の厚さを有することができ、前記集電体の表面上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る。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態に用いられ得る。

【0069】

また、本発明の一実施形態で、前記正極活物質を含む正極と、負極、分離膜、及びリチウム塩含有非水電解液で構成されたりチウム二次電池を提供することができる。

【0070】

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合剤を塗布した後、乾燥して製造され、前記負極合剤には、必要に応じて、前記で説明したような導電材、バインダ、充填剤などの成分等が含まれ得る。

【0071】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発せず且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されるのではなく、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられ得る。

【0072】

一方、前記集電体は、通常3から500 μm の厚さを有することができ、正極集電体と同様に、前記集電体の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る。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態に用いられ得る。

【0073】

前記分離膜は正極と負極との間に介在され、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用いられ得る。

【0074】

分離膜の気孔直径は一般的に0.01から10 μm であり、厚さは一般的に5から300 μm であり得る。

【0075】

前記分離膜は、例えば、耐化学性及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製されたシートや不織布などが用いられ得る。

【0076】

電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0077】

前記リチウム塩含有非水系電解液は、電解液とリチウム塩からなり、前記電解液としては非水系有機溶媒または有機固体電解質などが用いられる。

【0078】

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

10

20

30

40

50

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、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、硝酸メチル、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、ピロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が用いられ得る。

【0079】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエジテーションリジン(agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合剤などが用いられ得る。

【0080】

前記リチウム塩は前記非水系電解質に溶解されやすい物質であって、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀C₁₀、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-フェニルホウ酸リチウム、イミドなどが用いられ得る。

【0081】

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、トリエチルホスファイト、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-グライム(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ることもある。場合によっては、不燃性を付与するため、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もあり、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る。

【0082】

前記したように、本発明の炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法は、非水溶液として新規の反応溶媒を用いることにより、従来の水熱合成法、超臨界水法及びグリコサーマル方法と比較するとき、相対的な低圧条件で反応を進めさせることができるようになり、これによって高温/高圧反応器を用いないため、工程の安全性と経済性を確保しながらも、均一な粒子の大きさを有する粒度分布が制御されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を容易に製造することができる。

【0083】

また、ナノシード粒子を先に製造した後、これを熱処理する簡単な二段階の工程だけでも、粒子の大きさ及び粒度分布が制御されたナノ粉末を製造するとともに、別途の熱処理段階なしで粒子上に炭素コーティング層を形成するようになるので、工程が経済的で且つ量産に有利な点がある。また、前記方法によって製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末は、不足な電気伝導度まで補完して正極活物質としての特性が改善されるので産業的に有用である。

【実施例】

【0084】

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しく説明する。しかし、本発明に係る実施例はいくつかの異なる形態に変形され得、本発明の範囲が下記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。

【0085】

実施例1(1a、1b及び1c)

リチウムヒドロキシドハイドレート(LiOH・H₂O)2.5179g、クエン酸第二鉄水和物(FeC₆H₅O₇・nH₂O)14.6964g及びリン酸(H₃PO₄)5.88gを1,4-ブタンジオール300mlに入れて十分に

10

20

30

40

50

攪拌させて混合溶液を製造した。

【0086】

十分に攪拌された前記混合溶液を500ml反応器に投入した後、190℃で2時間の間反応させた。

【0087】

前記反応後に残っている反応液を冷却して、これをアセトン及びメタノールで順次洗浄した。

【0088】

洗浄が終わった後、真空乾燥機で生成物を乾燥させた。

【0089】

前記洗浄/乾燥が終わった後に得られた反応生成物をX回折分光法及び電子顕微鏡を用いて分析した結果、前記反応生成物は非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード粒子であることが確認できた(図1及び図2参照)。

【0090】

次に、前記得られた非晶質のリチウムリン酸鉄ナノシード粒子をアルゴン(Ar)雰囲気の中(furnace)で、それぞれ500℃(a)(実施例1a)、600℃(b)(実施例1b)、700℃(c)(実施例1c)で2時間の間熱処理した。

【0091】

前記熱処理で得られた生成物をX回折分光法及び電子顕微鏡を用いて分析した結果、それぞれ直径が50nmである均一な一次粒子(図3の(a)及び図4の(a)参照)(実施例1a)、直径が100nmである均一な一次粒子(図3の(b)及び図4の(b)参照)(実施例1b)、及び直径が150nmである均一な一次粒子(図3の(c)及び図4の(c)参照)(実施例1c)からなる炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末が得られたことを確認した。

【0092】

また、前記炭素コーティングを確認するため、前記実施例1cのナノ粉末を透過型電子顕微鏡で分析した結果、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の表面上に形成された1から5nmの炭素コーティング層が確認された(図5参照)。

【0093】

実施例2

リチウムヒドロキシドハイドレート($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)2.5179g、クエン酸第二鉄水和物($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)14.6964g及びリン酸(H_3PO_4)5.88gを1,4-ブタンジオール300mlに入れて十分に攪拌させて混合溶液を製造した。

【0094】

十分に攪拌された前記混合溶液を500ml反応器に投入した後、190℃で2時間の間反応させた。

【0095】

前記反応後、前記反応液内にグルコース0.54gを添加し、同一の温度を維持しながら30分間追加反応を実施した。

【0096】

前記反応後に残っている反応液を冷却して、これをアセトン及びメタノールで順次洗浄した。

【0097】

洗浄が終わった後、真空乾燥機で生成物を乾燥させた。

【0098】

前記洗浄/乾燥が終わった後に得られた反応生成物(ナノシード粒子)をアルゴン(Ar)雰囲気の中(furnace)で、500℃で2時間の間熱処理した。

【0099】

前記熱処理で得られた生成物をX回折分光法及び電子顕微鏡を用いて分析した結果、直径が130nmである均一な一次粒子からなる炭素コーティングリチウムリン酸鉄ナノ粉末が得られたことを確認した(図6及び図7参照)。

10

20

30

40

50

【0100】

また、前記炭素コーティングを確認するため、ナノ粉末を透過型電子顕微鏡で分析した結果、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の表面上に形成された1から5nmの炭素コーティング層が確認された(図8参照)。

【0101】

比較例1

リチウムヒドロキシドハイドレート($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)0.42g、クエン酸第二鉄水和物($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)2.45g及びリン酸0.98gをエチレングリコール50mlに入れて十分に攪拌させて混合溶液を製造した。

【0102】

十分に攪拌された前記混合溶液を100mlの高温/高压水熱反応器に投入した後、210℃で18時間の間反応させた。

【0103】

前記反応後に残っている反応液を冷却して、これをアセトン及びメタノールで順次洗浄した。

【0104】

洗浄が終わった後、真空乾燥機で生成物を乾燥させた。

【0105】

前記洗浄/乾燥が終わった後に得られた反応生成物をX回折分光法及び電子顕微鏡を用いて分析した結果、前記反応生成物は直径が200nm～1000nmであるリチウムリン酸鉄粉末であって、個別粒子が大きく、均一性の低い粒度分布を有する炭素コーティングされたりリチウムリン酸鉄粉末が得られたことを確認した(図9参照)。

【0106】

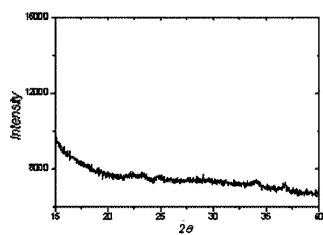
前記実施例及び比較例を介して確認できるように、本発明の方法によって製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末は粒子の大きさが小さくて均一であり、粒度分布の特性に優れる。

10

20

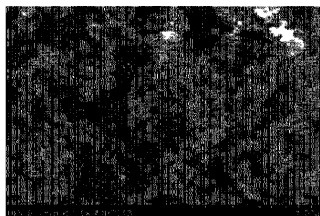
【図 1】

[Fig. 1]



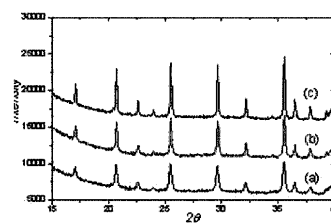
【図 2】

[Fig. 2]



【図 3】

[Fig. 3]



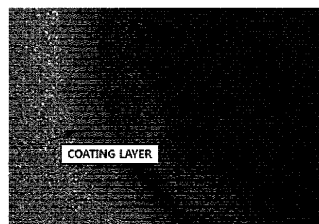
【図 4】

[Fig. 4]



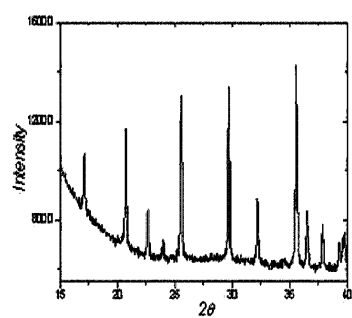
【図 5】

[Fig. 5]



【図 6】

[Fig. 6]



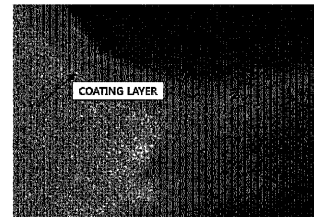
【図 7】

[Fig. 7]



【図 8】

[Fig. 8]



【図 9】

[Fig. 9]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01D 15/00(2006.01)i, C01G 49/00(2006.01)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) C01D 15/00; C01B 25/26; H01M 4/50; H01M 4/1397; C01B 25/45; C01B 25/00; H01M 4/04; H01M 4/58; C01G 49/00 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 (KIP0 internal) & Keywords: lithium secondary battery, cathode material, reaction solvent, low pressure condition, butanediol, lithium iron phosphate, lithium precursor, iron precursor, phosphorus precursor		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-532323 A (HIGH POWER LITHIUM S.A. et al.) 10 September 2009 See claims 1-7; paragraphs [0001]-[0005], [0016]-[0026], [0033], [0034] and [0039]; figures 1-4.	1-23
Y	KR 10-2007-0108664 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2007 See claims 1-5; paragraphs [52]-[55].	1-23
A	KR 10-2011-0132566 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 08 December 2011 See claims 1, 2, 4-6 and 8; paragraphs [0022]-[0032], [0034]-[0036], [0048]-[0084], [0087]-[0093], [0103] and [0140].	1-23
A	KR 10-1003136 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 21 December 2010 See claims 1-5, 7 and 12-14; paragraphs [0036]-[0044]; figures 1, 3.	1-23
A	US 5747193 A (GERAND et al.) 05 May 1998 See claims 1-5; column 3 lines 1-56.	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 22 APRIL 2014 (22.04.2014)		Date of mailing of the international search report 22 APRIL 2014 (22.04.2014)
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/KR2014/000265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-532323 A	10/09/2009	CN 101415640 A EP 2004548 A1 JP 5174803 B2 KR 10-1331457 B1 US 2009-0186275 A1 US 8313863 B2 WO 2007-113624 A1	22/04/2009 24/12/2008 03/04/2013 21/11/2013 23/07/2009 20/11/2012 11/10/2007
KR 10-2007-0108664 A	13/11/2007	KR 10-0940979 B1	05/02/2010
KR 10-2011-0132566 A	08/12/2011	CA 2755802 A1 CN 102356488 A EP 2413402 A1 JP 2010-251302 A US 2012-0003540 A1 WO 2010-109869 A1	30/09/2010 15/02/2012 01/02/2012 04/11/2010 05/01/2012 30/09/2010
KR 10-1003136 B1	21/12/2010	KR 10-2010-0019105 A	18/02/2010
US 5747193 A	05/05/1998	WO 98-02931 A1	22/01/1998

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/000265
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 15/00(2006.01)i, C01G 49/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01D 15/00; C01B 25/26; H01M 4/50; H01M 4/1397; C01B 25/45; C01B 25/00; H01M 4/04; H01M 4/58; C01G 49/00 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 이차전지, 양극 활물질, 반응용매, 저압 조건, 부탄디올, 리튬 인산철, 리튬 전구체, 철 전구체, 인 전구체		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2009-532323 A (HIGH POWER LITHIUM S.A. 외 1명) 2009.09.10 청구항 1-7; 단락 [0001]-[0005], [0016]-[0026], [0033], [0034] 및 [0039]; 도면 1-4 참조.	1-23
Y	KR 10-2007-0108664 A (주식회사 엘지화학) 2007.11.13 청구항 1-5; 단락 [52]-[55] 참조.	1-23
A	KR 10-2011-0132566 A (스미토모 오사카 세멘트 가부시카이가이샤) 2011.12.08 청구항 1, 2, 4-6 및 8; 단락 [0022]-[0032], [0034]-[0036], [0048]-[0084], [0087]-[0093], [0103] 및 [0140] 참조.	1-23
A	KR 10-1003136 B1 (전남대학교산학협력단) 2010.12.21 청구항 1-5, 7 및 12-14; 단락 [0036]-[0044]; 도면 1, 3 참조.	1-23
A	US 5747193 A (GERAND 외 2명) 1998.05.05 청구항 1-5; 컬럼 3 라인 1-56 참조.	1-23
☐ 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 04월 22일 (22.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 22일 (22.04.2014)
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/KR2014/000265

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-532323 A	2009/09/10	CN 101415640 A EP 2004548 A1 JP 5174803 B2 KR 10-1331457 B1 US 2009-0186275 A1 US 8313863 B2 WO 2007-113624 A1	2009/04/22 2008/12/24 2013/04/03 2013/11/21 2009/07/23 2012/11/20 2007/10/11
KR 10-2007-0108664 A	2007/11/13	KR 10-0940979 B1	2010/02/05
KR 10-2011-0132566 A	2011/12/08	CA 2755802 A1 CN 102356488 A EP 2413402 A1 JP 2010-251302 A US 2012-0003540 A1 WO 2010-109869 A1	2010/09/30 2012/02/15 2012/02/01 2010/11/04 2012/01/05 2010/09/30
KR 10-1003136 B1	2010/12/21	KR 10-2010-0019105 A	2010/02/18
US 5747193 A	1998/05/05	WO 98-02931 A1	1998/01/22

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)		B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)		B 8 2 Y 40/00	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, UZ

(72)発明者 オー、 ミョン ファン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 ヤン、 ウック
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ14 AK01 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ02
CJ08 CJ12 CJ22 DJ16 DJ17 EJ04 HJ01 HJ02 HJ04 HJ05
HJ14 HJ15
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 DA10 EA08 FA17 FA18 FA19
GA02 GA10 GA22 GA27 HA01 HA02 HA04 HA05 HA14 HA15
HA20