

(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2016-507458

(P2016-507458A)

(43) 公表日 平成28年3月10日 (2016.3.10)

(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 4/136 (2010.01)	HO1M 4/136	
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 17 頁)

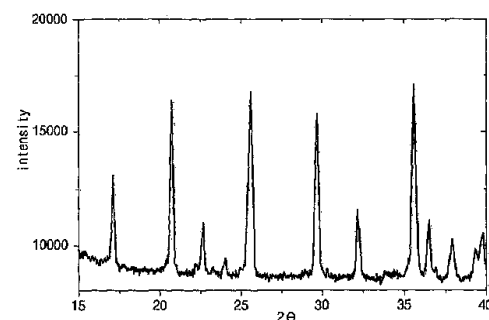
(21) 出願番号	特願2015-551624 (P2015-551624)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成26年1月9日 (2014.1.9)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月1日 (2015.7.1)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/000262	(72) 発明者	ジュン、イン クック 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開番号	W02014/109572	(72) 発明者	チョー、セウン ペオン 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開日	平成26年7月17日 (2014.7.17)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0003032		
(32) 優先日	平成25年1月10日 (2013.1.10)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0002568		
(32) 優先日	平成26年1月8日 (2014.1.8)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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、及び (b) 前記混合溶液を反応器に投入して加熱し、10から100bar (1bar=10⁵Pa) の圧力条件下でリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成する段階を含む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、従来の水熱合成法及び超臨界水法と比べると、相対的な低圧条件で反応を進めさせることができ、また従来のグリコサーマル方法と比べて粒子の大きさ及び粒度分布が効果的に制御されたリ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。



【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、及び、

(b) 前記混合溶液を反応器に投入して加熱し、10から100bar (1bar=10⁵Pa) の圧力条件下でリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成する段階を含むリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 2】

(c) 前記合成されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を熱処理し、前記ナノ粉末の個別粒子表面の一部または全体にコーティング層を形成する段階をさらに含む請求項 1 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

10

【請求項 3】

前記合成する段階 (b) で合成されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末は、洗浄段階及び乾燥段階を順次を経る請求項 1 または 2 に記載の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) 及びこれらの異性質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リチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 5】

前記合成する段階 (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リチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

20

【請求項 6】

前記合成する段階 (b) は、150～235℃の温度範囲内で進められる請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記合成する段階 (b) は、1～48時間の間進められる請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の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 7 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

30

【請求項 9】

前記鉄前駆体は、クエン酸第2鉄 ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、クエン酸第2鉄水和物 ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸第1鉄7水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、シュウ酸鉄2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2鉄2水和物 ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及び水酸化第2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 8 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

40

【請求項 10】

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 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、アンモニウムジヒドロゲンホスフェート ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 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 9 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 11】

前記熱処理は、400～900℃の温度範囲で加熱して進められる請求項 2 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 12】

50

前記洗浄段階は、アセトンとメタノールを順次に用いて洗浄する請求項 3 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 1 3】

前記乾燥段階は、20～160℃の温度で2～40時間の間乾燥する請求項 3 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法によって製造され、オリビン結晶構造を有する粒子を含むリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項 1 5】

30～300nmの粒径を有する請求項 1 4 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

10

【請求項 1 6】

粒径平均値の50%以下の粒度分布を有する請求項 1 4 または 1 5 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項 1 7】

前記リチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒子は、表面に炭素コーティング層又はガラス質リチウム化合物コーティング層をさらに含む請求項 1 4 から 1 6 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

【請求項 1 8】

コーティング層の厚さは10nm以下である請求項 1 7 に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末。

20

【請求項 1 9】

請求項 1 4 から 1 8 のいずれか一項に記載のリチウムリン酸鉄ナノ粉末を含む正極活物質。

【請求項 2 0】

導電材、バインダー及び充填剤をさらに含む請求項 1 9 に記載の正極活物質。

【請求項 2 1】

請求項 1 9 または 2 0 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 2 2】

請求項 2 1 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電解液を含むリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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したことによって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、自己放電率が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。

40

【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 ）を用いていたが、前記リチウム含有コバルト酸化物は安定性が低くて高価なので、リチウム二次電池を大量生産しにくいとの問題点があった。

【0004】

最近では、リチウム対比～3.5V電圧、3.6g/cm³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が優れているだけでなく、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注目を浴びている。

【0005】

50

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製造の際、高温／高圧で反応が進められるので、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にくいとの問題点があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

本発明は、前記のような問題点を解決するため、グリコサーマル方法を用いるが、新規の反応溶媒を用いることにより、従来の水熱合成法及び超臨界水法と比べると、相対的な低圧条件で反応を進めさせることができ、また従来グリコサーマル方法と対比して粒子の大きさ及び粒度分布が効果的に制御されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を製造する方法の提供を図る。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するための本発明の一実施形態で、(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、及び (b) 前記混合溶液を反応器に投入して加熱し、10から100bar (1bar=10⁵Pa) の圧力条件下でリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成する段階を含むリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法を提供する。

20

【0008】

一方、本発明の一実施形態において、前記方法によって製造されたり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。

【0009】

また、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】

【0010】

本発明のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法によれば、従来水熱合成法及び超臨界水法と比べて、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っているので、工程の安全性と経済性を確保することができ、従来グリコサーマル方法と比べて粒子の大きさ及び粒度分布が効果的に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。

30

【0011】

前記のように製造されたり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】

【0012】

【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X線回折 (XRD) パターンを示した図である (実施例1)。

40

【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電子顕微鏡 (SEM) 写真である (実施例1)。

【図3】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粒度分布を示したグラフである (実施例1)。

【図4】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X線回折 (XRD) パターンを示した図である (実施例2)。

【図5】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電子顕微鏡 (SEM) 写真である (実施例2)。

【図6】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粒度分布を

50

示したグラフである（実施例2）。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0014】

本発明では、液相法のうち一つのグリコサーマル方法を利用したリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法を提供し、具体的には新規の反応溶媒を用いることにより、従来の水熱合成法及び超臨界水法と比べて、相対的な低圧条件で反応を進めさせることができ、また従来のグリコサーマル方法と比べて粒子の大きさ及び粒度分布が効果的に制御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ようになる。

10

【0015】

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、及び（b）前記混合溶液を反応器に投入して加熱し、10から100barの圧力条件下でリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成する段階を含むリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法を提供する。

【0016】

本発明のさらに他の一実施形態において、（c）前記合成されたりチウムリン酸鉄ナノ粉末を熱処理し、前記ナノ粉末の個別粒子の表面の一部または全体にコーティング層を形成する段階をさらに含むことができる。

【0017】

先ず、リチウム前駆体、鉄前駆体及びリン前駆体を用意し、これを反応溶媒に入れて均一な混合溶液を製造する（段階（a））。

20

【0018】

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。

【0019】

前記投入される鉄前駆体は、クエン酸第2鉄（ $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ）、クエン酸第2鉄水和物（ $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、硫酸第1鉄7水和物（ $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、シュウ酸鉄2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2鉄2水和物（ $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）及び水酸化第2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。

30

【0020】

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（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）、アンモニウムジヒドロゲンホスフェート（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）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。

【0021】

一方、前記混合溶液製造の際、リチウム、鉄及びリン前駆体の投入割合は、特別に制限されないが、例えば0.1～10:1:0.1～10に該当するモル比で投入されることがある。

40

【0022】

また、用いられる反応溶媒の量を1重量部を基準にして、約0.005から1重量部の鉄前駆体が投入されることがあり、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のモル比で投入されることがある。

【0023】

前記混合溶液製造の際、リチウム、鉄及びリン前駆体などが、反応溶媒内に均一に分散するように攪拌する段階をさらに含むことができる。

【0024】

一方、本発明で反応溶媒は、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

50

ル溶媒であり得る。

【0025】

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。

【0026】

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

【0027】

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た。

【0028】

すなわち、リチウムリン酸鉄ナノ粉末合成の際、前記のような反応溶媒を用いると、反応溶媒の沸点以下の温度でも反応を進めさせることができ、これによって反応溶媒が気化される程度が少なくなる。これにより、反応が進められる間、気化される溶媒による圧力の上昇が、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ものである。

【0029】

また、前記のような反応溶媒は非水溶液なので、別途の還元剤を用いなくても鉄の酸化問題を解決することになる。

20

【0030】

次に、前記混合溶液を反応器内に投入して加熱し、10から100barの圧力条件下でリチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成する (段階 (b))。

【0031】

前記反応器は10から100barの圧力条件を耐えることができる耐圧容器であって、グリコサーマル方法に一般に用いられる反応器であり得る。前記反応器の材質は、例えば、低炭素鋼、クロミウム、ニッケルまたはモリブデンなどの合金鋼であり得、本発明の一実施形態において、前記反応器はオートクレーブであり得る。

30

【0032】

一方、前記 (b) 段階は、リチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成することができる最小の温度である150℃以上の温度範囲で進め、前記用いられる反応溶媒の沸点以下の温度範囲で進められ得る。

【0033】

例えば、本発明で用いられる反応溶媒が1,2-ブタンジオールであれば、前記 (b) 段階は150から195℃で進められてよく、前記反応溶媒が1,3-ブタンジオールであれば、150から204℃で進められてよい。また、前記反応溶媒が1,4-ブタンジオールであれば、前記 (b) 段階は150から235℃で進められてよく、前記反応溶媒が2,3-ブタンジオールであれば、150から177℃の温度範囲で進められてよい。

40

【0034】

すなわち、リチウムリン酸鉄ナノ粉末を合成することができる最小の温度以上から反応溶媒の沸点以下の温度で反応が進められることにより、反応溶媒の気化が鈍化され、これによって従来の水熱合成法などと比べて、溶媒の気化による反応器の圧力上昇が少なくなる。

【0035】

一方、前記 (b) 段階が進められると、反応器内の圧力条件は10から100barの範囲に該当するものであり得る。前記圧力条件は、従来の水熱合成法 (約100bar以上)、または超臨界法 (約220bar以上) と比べて、相対的に低圧に該当するもので、工程の安全性と経済性の側面でさらに良好な効果を有する。

50

【0036】

一方、前記(b)段階の進行時間は、前記のように用いられる反応溶媒及び反応温度によって異なることがある。

【0037】

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150～235℃の温度範囲で1～48時間の間進められてよく、さらに詳しくは180～235℃の温度範囲で1～24時間の間進められてよい。

【0038】

段階(b)が終結されると、リチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒子が合成され、前記(b)段階で合成されたリチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒子を回収するための洗浄段階及び乾燥段階を順次にさらに経ることができる。

10

【0039】

前記洗浄段階は、アセトンとメタノールを順次に用いて洗浄することであり得る。

【0040】

前記乾燥段階で乾燥方法は特別に制限されず、例えば20～160℃の温度で2～40時間の間進められることであり得る。

【0041】

一方、前記一連の過程を介して合成されたリチウムリン酸鉄ナノ粉末を熱処理し、前記粉末の個別粒子表面の一部または全体にコーティング層を形成することができる(段階(c))。

20

【0042】

前記(c)段階は熱処理を介して進められるものであってよく、前記熱処理方法は特別に制限されないが、例えば400～900℃の温度範囲で加熱して進められることであってよく、前記熱処理の結果で前記粒子表面の一部または全体に炭素コーティング層またはガラス質リチウム化合物からなるコーティング層が形成されることがある。

【0043】

前記コーティング層が炭素コーティング層の場合、前記コーティング層の前駆体は粒子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表面に一部残っていることがあるが、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、粒子表面に炭素コーティング層で形成されることがある。

30

【0044】

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別に制限されない。

【0045】

本発明の一実施形態において、前記有機化合物はリチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体と共に溶媒に混合され反応することにより、リチウムリン酸鉄粒子が形成されると、粒子表面に炭素コーティング層で形成されることがある。

【0046】

一方、さらに他の一実施形態において、前記有機化合物はリチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体が溶媒に混合され反応し、リチウムリン酸鉄粒子が形成された後、これに投入されて粒子表面に炭素コーティング層で形成されることでもあり得る。

40

【0047】

さらに、また他の実施例では、リチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体が溶媒に混合され反応してリチウムリン酸鉄粒子が形成され、これを洗浄及び乾燥した後、ここに投入されて混合され熱処理されることにより、粒子表面に炭素コーティング層で形成されることでもあり得る。

【0048】

前記有機化合物は特別に制限されないが、例えばグルコース、スクロース、ガラクトー

50

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合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。

【0049】

一方、前記コーティング層がガラス質リチウム化合物コーティング層の場合、特別に制限されないが、例えば、リチウムホスフェート系の非晶質のコーティング層であり得、このとき前駆体物質は過量のリチウム前駆体及びリン前駆体であり得、追加的なリチウムとリン化合物であり得る。

【0050】

前記段階で粒子表面に形成される炭素コーティング層またはガラス質リチウム化合物コーティング層は特別に制限されないが、例えば10nm以下の厚さを有することができる。

10

【0051】

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表面または全面に、前記のように炭素コーティング層またはガラス質リチウム化合物を含むコーティング層を形成することにより、リチウムリン酸鉄粉末の電気伝導度を高めることができる。

【0052】

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、オリビン構造を有する。

【0053】

20

一方、前記粒子の大きさ及び粒度分布は、リチウム前駆体、鉄前駆体、リン前駆体を異にするか、反応温度及び反応時間などの工程変数を調節することにより制御することができる。例えば、リチウム前駆体としてリチウムアセテートを用いると、製造されるリチウムリン酸鉄粒子の大きさを縮小させることができ、反応温度を上げるか反応時間を増やすほどリチウムリン酸鉄粒子の大きさが大きくなる。

【0054】

前記過程で製造されるリチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒子の大きさ（以下、粒径と言う）は特別に制限されないが、例えば30～300nmであり得、粒度分布も特別に制限されないが、例えば粒径平均値の50%以下であり得る。

【0055】

30

リチウム二次電池の具現

併せて、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。前記正極活物質には、前記リチウムリン酸鉄粉末以外にも選択的に導電剤、バインダー及び充填剤などをさらに含んで構成されることがある。

【0056】

前記導電剤は、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別に制限されず、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、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ることがある。

40

【0057】

前記導電剤は、通常正極活物質を含んだ混合物の全体重量を基準に1から30重量%で含まれることがある。

【0058】

前記バインダーは、活物質と導電剤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

50

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、多様な共重合剤などを挙げることができる。

【0059】

前記バインダーは、通常正極活物質を含む混合物の全体重量を基準に1から30重量%で含まれることがある。

【0060】

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、当該電池に化学的变化を誘発しない繊維状材料であれば特別に制限されず、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ることがある。

10

【0061】

また、本発明の一実施形態において、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次電池用正極を提供する。

【0062】

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った後、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ることがある。

【0063】

前記正極集電体は、電池に化学的变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。

20

【0064】

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ることがある。

【0065】

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リチウム二次電池を提供することができる。

【0066】

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に乾燥して製造され、前記負極合剤には、必要によって先に説明したところのような導電剤、バインダー、充填剤などの成分などが含まれ得る。

30

【0067】

前記負極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず且つ高い導電性を有するものであれば特別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ることがある。

【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、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ることがある。

40

【0069】

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ることがある。

【0070】

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。

【0071】

50

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られたシートや不織布などが用いられることがある。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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、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-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、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、ジオキソラン誘導体、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用いられ得る。

【0075】

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、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテイションリシン (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。

【0076】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解され易い物質であり、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ることがある。

【0077】

また、電解液には充放電特性、難燃性などの改善を目的として、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ることもある。場合によっては、不燃性を与えるため、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でき、高温保存特性を向上させるため二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもできる。

【0078】

前記のように、本発明のリチウムリン酸鉄ナノ粉末の製造方法は、液相法のうち一つであるグリコサーマル方法を用い、新規の反応溶媒を用いることにより、従来の水熱合成法及び超臨界水法と比べると、相対的な低圧条件で反応を進めさせることができ、また従来のグリコサーマル方法と比べて粒子の大きさ及び粒度分布が効果的に制御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ようになる。また、前記方法によれば、工程の安全性と経済性を確保することができ、前記製造されたり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秀である。

【実施例】

【0079】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は多様な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が下記で詳述する実施

10

20

30

40

50

例に限定されるものと解釈されてはいけない。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。

【0080】

実施例1

リチウムアセテートジハイドレート ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2.04g、クエン酸第二鉄水和物 ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 4.90g及びリン酸 (H_3PO_4) 1.96gを1,4-ブタンジオール50mlに入れて十分に攪拌させて混合溶液を製造した。

【0081】

十分に攪拌された前記混合溶液を100mlのオートクレーブに投入した後、200℃で18時間の間反応させた。

【0082】

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

【0083】

洗浄が終わった後、真空乾燥機で生成物を乾燥させた。

【0084】

前記洗浄/乾燥が終わった後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、前記反応生成物は純粋なオリビン結晶構造のリチウムリン酸鉄ナノ粉末であることを確認することができた(図1及び図2参照)。

【0085】

併せて、前記方法により得られたリチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒度分布を測定したグラフは図3の通りである。前記グラフから分かるように、200nm大きさの均一な粒子であることを確認することができた。

【0086】

実施例2

リチウムヒドロキシドハイドレート ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.42g、クエン酸第二鉄水和物2.45g及びリン酸0.98gを1,4-ブタンジオール50mlに入れて十分に攪拌させて混合溶液を製造した。

【0087】

十分に攪拌された前記混合溶液を100mlのオートクレーブに投入した後、180℃で18時間の間反応させた。

【0088】

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

【0089】

洗浄が終わった後、真空乾燥機で生成物を乾燥させた。

【0090】

前記洗浄/乾燥が終わった後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、前記反応生成物は純粋なオリビン結晶構造のリチウムリン酸鉄ナノ粉末であることを確認することができた(図4及び図5参照)。

【0091】

併せて、前記方法により得られたリチウムリン酸鉄ナノ粉末の粒度分布を測定したグラフは図6の通りである。前記グラフから分かるように、150nm大きさの均一な粒子であることを確認することができた。

【0092】

前記実施例1及び2を介して確認することができるよう、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、粒度分布特性に優れる。

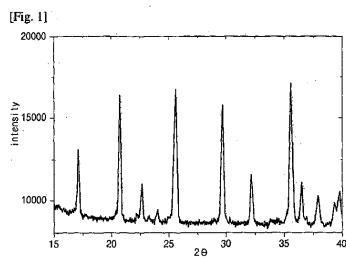
10

20

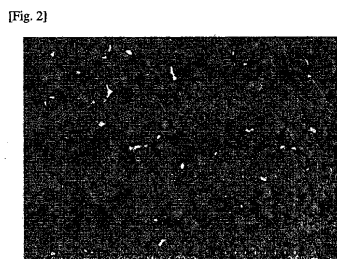
30

40

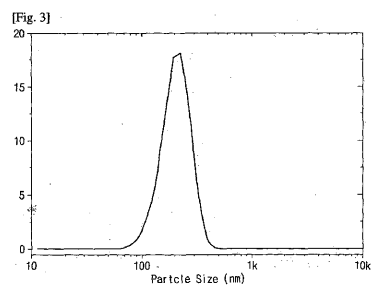
【 図 1 】



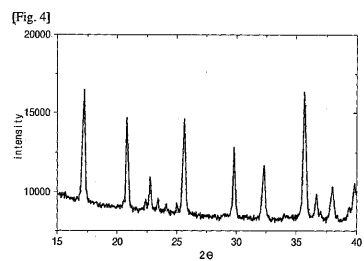
【 図 2 】



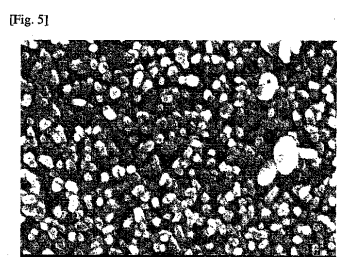
【 図 3 】



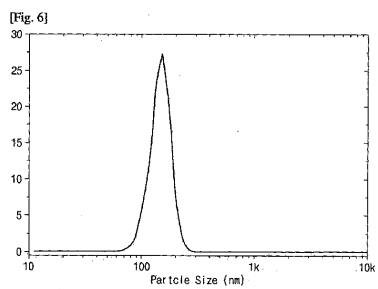
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000262

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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>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.</td> <td>1,3-10,12-16,18-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2,11,17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2007-0108664 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2007 See claims 1-5; paragraphs [52]-[55].</td> <td>2,11,17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>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].</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>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.</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5747193 A (GERAND et al.) 05 May 1998 See claims 1-5; column 3 on lines 1-56.</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	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.	1,3-10,12-16,18-22	Y		2,11,17	Y	KR 10-2007-0108664 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2007 See claims 1-5; paragraphs [52]-[55].	2,11,17	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].	1-22	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.	1-22	A	US 5747193 A (GERAND et al.) 05 May 1998 See claims 1-5; column 3 on lines 1-56.	1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	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.	1,3-10,12-16,18-22																					
Y		2,11,17																					
Y	KR 10-2007-0108664 A (LG CHEM. LTD.) 13 November 2007 See claims 1-5; paragraphs [52]-[55].	2,11,17																					
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].	1-22																					
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.	1-22																					
A	US 5747193 A (GERAND et al.) 05 May 1998 See claims 1-5; column 3 on lines 1-56.	1-22																					
☐ 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/KR2014/000262

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-532323 A	10/09/2009	EP 2004548 A1	24/12/2008
		JP 5174803 B2	03/04/2013
		KR 10-1331457 B1	21/11/2013
		US 2009-0186275 A1	23/07/2009
		US 8313863 B2	20/11/2012
		WO 2007-113624 A1	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	30/09/2010
		CN 102356488 A	15/02/2012
		EP 2413402 A1	01/02/2012
		JP 2010-251302 A	04/11/2010
		US 2012-0003540 A1	05/01/2012
		WO 2010-109869 A1	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/KR2014/000262
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 15/00(2006.01), C01G 49/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류들 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 최소문헌만에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌만에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(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
X	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.	1,3-10,12-16,18-22
Y		2,11,17
Y	KR 10-2007-0108664 A (주식회사 엘지화학) 2007.11.13 청구항 1-5; 단락 [52]-[55] 참조.	2,11,17
A	KR 10-2011-0132566 A (스미토모 오사카 세멘트 가부시키가이샤) 2011.12.08 청구항 1, 2, 4-6 및 8; 단락 [0022]-[0032], [0034]-[0036], [0048]-[0084], [0087]-[0093], [0103] 및 [0140] 참조.	1-22
A	KR 10-1003136 B1 (전남대학교산학협력단) 2010.12.21 청구항 1-5, 7 및 12-14; 단락 [0036]-[0044]; 도면 1, 3 참조.	1-22
A	US 5747193 A (GERAND 외 2명) 1998.05.05 청구항 1-5; 컬럼 3 라인 1-56 참조.	1-22
☐ 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 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 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/KR2014/000262

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-532323 A	2009/09/10	EP 2004548 A1 JP 5174803 B2 KR 10-1331457 B1 US 2009-0186275 A1 US 8313863 B2 WO 2007-113624 A1	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

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(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・ヨンドゥンポーク・ヨイーデロ・128 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 CJ28 DJ08 DJ16 DJ17 DJ18 EJ03 EJ04
HJ02 HJ04 HJ05 HJ14 HJ15
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 DA10 EA08 EA11 FA17 FA18
FA19 FA20 GA01 GA10 GA12 GA22 GA27 HA02 HA04 HA05
HA14 HA15 HA20