

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533571

(P2017-533571A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	4G048
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/505	5H050
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	Z
C01G 53/00 (2006.01)	C01G 53/00	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

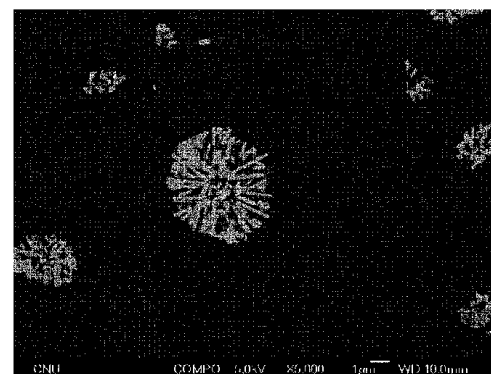
(21) 出願番号	特願2017-540533 (P2017-540533)	(71) 出願人	517134490 株式会社イーエヌエフテクノロジー ENF TECHNOLOGY CO., LTD. 大韓民国 17084 ギョンギ-ド ヨ ンギン-シ ギヒュン-グ タプシル-ロ ・35ビョン-ギル 14 14, TAPSIL-RO 35BEO N-GIL, GIHEUNG-GU, YONGIN-SI, GYEONGGI -DO 17084, REPUBLIC OF KOREA
(86) (22) 出願日	平成27年10月14日(2015.10.14)	(74) 代理人	110001818 特許業務法人R&C
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月14日(2017.6.14)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010801		
(87) 国際公開番号	W02016/060451		
(87) 国際公開日	平成28年4月21日(2016.4.21)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0138375		
(32) 優先日	平成26年10月14日(2014.10.14)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性構造を有するリチウム電池用正極活物質及び製造方法

(57) 【要約】

本発明によるリチウム電池用正極活物質は、一次粒子の凝集体で形成された二次粒子の内部領域の全体にわたって気孔が分布する多孔性構造の粒子であって、気孔が二次粒子の中心から放射状に分布していることによって大きな比表面積を有し、これにより電解液の気孔内部への流入が容易であり、リチウムイオンの移動抵抗が低下して、高出力特性を有する二次電池の製造を可能にする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子の凝集体が二次粒子を形成し、
前記二次粒子の内部領域の全体にわたって気孔が分布する多孔性構造の粒子であって、
前記気孔が前記二次粒子の中心から放射状に分布しているリチウム電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記一次粒子が前記二次粒子の中心部から表面に向かって放射状に凝集し球状の前記二次粒子を形成する請求項 1 に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記リチウム電池用正極活物質は、比表面積が $1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、前記二次粒子の平均粒径 (D_{50}) が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウム電池用正極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物からなる請求項 1 に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記遷移金属が、ニッケル、コバルト、マンガンから選択される 1 種以上の遷移金属である請求項 4 に記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項 6】

二次電池正極活物質が下記化学式 (I) で表されるリチウム－ニッケル複合酸化物を含む請求項 1 に記載のリチウム電池用正極活物質。



前記式において、

M は、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Y、Sr、V、Ca、Nb から選択される 1 種以上の金属であり、

p は、 $0.9 \leq p \leq 1.2$ であり、

x は、 $0 \leq x \leq 0.8$ であり、

y は、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、

z は、 $0 < z \leq 0.05$ である。

【請求項 7】

ニッケル、コバルト、マンガンを含む金属塩混合水溶液を製造する段階と、

前記金属塩混合水溶液、錯イオン形成剤、及び、結晶形成調節剤、を含む反応溶液を反応器に投入する段階と、

不活性雰囲気下で前記反応溶液に pH 調節剤を投入して前記反応溶液の pH を調節する段階と、

前記反応溶液を濾過して金属複合水酸化物を得る段階と、

前記金属複合水酸化物とリチウム原料とを混合して正極活物質前駆体を製造する段階と、

前記正極活物質前駆体を焼成する段階と、を含む請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記金属塩混合水溶液の濃度が $1.0 \sim 4.0 \text{ M}$ である請求項 7 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記結晶形成調節剤がアルコール系添加剤であり、炭素数 $1 \sim 10$ のアルコールである請求項 7 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記結晶形成調節剤がアルコール系添加剤であり、炭素数 $2 \sim 10$ であるとともにヒドロキシル基を 2 個以上有する多価アルコールである請求項 7 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記アルコール系添加剤が、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ブタンジオール、グリセリン、または、これらの混合物、からなる群から選択される請求項 9 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記 pH を調節する段階における pH が 10 ～ 13 である請求項 7 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記正極活物質前駆体の焼成温度が 700 ～ 950 °C である請求項 7 に記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項 14】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含むリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性構造を有するリチウム電池用正極活物質及びその製造方法に係り、より詳細には、多孔性構造を有することによって大きな比表面積及び優れた効率特性を有する多孔性リチウム電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

携帯電話、ノート型パソコンなどの IT 産業の拡大と携帯機器の大衆化とによって、リチウム二次電池を中心とした小型二次電池の使用が増加しており、それによる消費者の高い要求を充足させるために、高性能と軽量化を両立した電池の必要性が高まっている。

【0003】

また、グリーンエネルギーの一環として環境に優しい自動車への関心が高まりつつあり、電気自動車用のモータ駆動用電源のような、高出力及び高エネルギー密度が求められる中大型自動車市場を先占するための研究が持続的に進められている。

【0004】

リチウム二次電池は、正極、負極、電解質、分離膜、で構成されている。正極は、電池の容量及び性能を決定する核心素材でありながら電池全体のコストに占める比重が大きい。ため、二次電池の商用化及び性能向上のためには正極の性能を向上させることが必須である。

30

【0005】

二次電池用正極材は、原料によってリチウムコバルト系 (LCO)、リチウムニッケル系 (LNO)、リチウムマンガン系 (LMO)、リン酸鉄リチウム系 (LFP)、に分類され、LCO、LNO、LMO のそれぞれの長所を併せ持つリチウムニッケルコバルトマンガン系 (NCM) の使用比重が高まっている。

【0006】

近年、電気自動車の市場が、HEV (ハイブリッド電気自動車)、PHEV (プラグインハイブリッド電気自動車) を中心に急激に拡大しつつある。HEV、PHEV は、瞬間出力特性が重要であることから、正極活物質については高出力の特性が要求されている。従来は、出力特性の向上が、正極活物質の粒子サイズを小さくすることで電解液との接触比表面積を大きくしリチウムイオンの電解液への移動度を高める方向に進められたが、単に粒子サイズを小さくするだけでは十分な出力が得られず、また、充放電サイクルを繰り返す過程で極微粒子が劣化するために長寿命性能特性が確保されにくいという問題がある。

40

【0007】

このような問題を解決するために、正極活物質粒子内部に中空構造を形成して電解液と接触する正極活物質の表面積を広げようとする試みがなされている。

50

【0008】

特許文献1には、中心部に空間を有し、外側に複合酸化物からなる外殻部を有する中空粒子構造の正極活物質を提示しているが、前記正極活物質は、高出力充放電時に、外殻部構造が崩壊する可能性が高く、それによりサイクル特性が低下する。

【0009】

また、特許文献2には、前駆体製造時の初期核生成工程を酸化性雰囲気下で進行させることで、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子の外殻部の厚さを二次粒子径の5～45%に設定した正極活物質を提示しているが、これも、中空構造の内側のみで気孔が大きく形成されており、充放電が繰り返されるうちに、急激な体積膨張によって割れが発生する恐れがある。割れが生じて外殻部が剥げ落ちれば、内部が露出されるか、球状粒子の形態を保持するのが困難になる。

10

【0010】

このように、中空構造を用いてある程度の出力特性の向上を図り、充放電過程での体積変化による粒子割れなどによる長寿命特性劣化をある程度改善することはできるが、粒子外部の電解液と粒子内部の電解液との流通経路が十分に確保されにくいことから改善に限界があること、中空構造の表面積には限界が存在すること、外殻部を持つ中空構造の特性上、物理的圧力による粒子の破損が避けられないこと、といった課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

20

【特許文献1】韓国特許登録第10-1345509号公報

【特許文献2】韓国特許登録第10-1272411号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、高出力特性及び充放電安定性が向上した二次電池正極活物質を提供するところにある。

【0013】

本発明の他の課題は、前記リチウム電池用正極活物質の製造方法を提供するところにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記課題を解決するために、本発明は、一次粒子の凝集体で二次粒子が形成され、前記二次粒子の内部領域の全体にわたって気孔が分布する多孔性構造であって、前記気孔が前記二次粒子の中心から放射状に分布しているリチウム電池用正極活物質を提供する。

【0015】

本発明の一つの実施形態によれば、前記一次粒子が、二次粒子の中心部から表面に向かって放射状に成長し、球状の二次粒子を形成するものであり得る。

【0016】

本発明の一つの実施形態によれば、前記正極活物質は、リチウムと遷移金属との複合酸化物からなるものであり得る。

40

【0017】

本発明の一つの実施形態によれば、前記遷移金属が、ニッケル、コバルト、マンガンから選択される1種以上の遷移金属であり得る。

【0018】

本発明の一つの実施形態によれば、前記リチウム電池用正極活物質は、比表面積が $1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、二次粒子の平均粒径(D50)が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であるものであり得る。

【0019】

本発明の一つの実施形態によれば、前記リチウム電池用正極活物質は、下記化学式(I

50

）で表されるリチウム－ニッケル複合酸化物を含むリチウム電池用正極活物質であり得る。

【0020】



前記式において、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Y、Sr、V、Ca、Nbから選択される1種以上の金属であり、

pは $0.90 \leq p \leq 1.2$ であり、

xは $0 \leq x \leq 0.80$ であり、

yは $0 \leq y \leq 0.50$ であり、

zは $0 < z \leq 0.05$ である。

【0021】

本発明の一つの実施形態によれば、前記リチウム電池用正極活物質が、3Cの条件下で80%以上の高率特性を有するものであり得る。

【0022】

本発明の他の課題を解決するために、本発明によるリチウム電池用正極活物質を製造する方法において、

ニッケル、コバルト、マンガンを含む金属塩混合水溶液を製造する段階と、

前記金属塩混合水溶液、錯イオン形成剤、及び、結晶形成調節剤、を含む反応溶液を反応器に投入する段階と、

不活性雰囲気下で前記反応溶液にpH調節剤を投入して反応溶液のpHを調節する段階と、

前記反応溶液を濾過して金属複合水酸化物を得る段階と、

前記金属複合水酸化物及びリチウム原料を混合して正極活物質前駆体を製造する段階と、

、

前記正極活物質前駆体を焼成する段階と、を含むリチウム電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0023】

本発明の一つの実施形態によれば、前記ニッケル、コバルト、マンガンを含む金属塩混合水溶液の濃度は、1.5～4.0Mであり得る。

【0024】

本発明の一つの実施形態によれば、前記結晶形成調節剤はアルコール系添加剤であり、炭素数1～10のアルコールであり、望ましくは、炭素数2～10の多価アルコールであり得る。

【0025】

本発明の一つの実施形態によれば、前記アルコール系添加剤として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ブタンジオール、グリセリン、または、これらの混合物、からなる群から選択されるものであり得る。

【0026】

本発明の一つの実施形態によれば、前記前駆体製造時に複合金属水酸化物と混合するリチウム原料は、炭酸リチウムまたは水酸化リチウムであり得る。

【0027】

本発明の一つの実施形態によれば、前記正極活物質前駆体の焼成温度は700～950℃であり得る。

【0028】

また、本発明は、前記正極活物質を含むリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、粒子内部に気孔が均一に分布し、気孔が放射状に形成されたりチウム二次電池用正極活物質に関するものであって、一次粒子の結合体からなる球状に近い二次粒子の形態を成し、その内部に気孔が放射状に均一に分布しており、大きな比表面積を有し、これにより電解液の気孔内部への流入が容易であり、リチウムイオンの移動抵抗が低下して高出力特性を有する二次電池の製造を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】実施例1の製造方法で製造されたりチウム二次電池用活物質の断面を撮影したSEM像。

【図2】比較例1の製造方法で製造されたりチウム二次電池用活物質の断面を撮影したSEM像。

10

【図3】比較例2の製造方法で製造されたりチウム二次電池用活物質の断面を撮影したSEM像。

【図4】実施例1、比較例1、及び、比較例2、によるリチウム二次電池用活物質の出力特性及び寿命特性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明を実施例を参照してより詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の実施形態に限定しようとするものではなく、本発明の技術思想及び本発明の範囲に含まれる変形物、均等物または代替物をいずれも含むものと理解しなければならない。

20

【0032】

本発明によるリチウム電池用正極活物質は、一次粒子の凝集体で二次粒子が形成され、前記二次粒子の内部領域の全体にわたって気孔が分布する多孔性構造の粒子であって、前記気孔が前記二次粒子の中心から放射状に分布している正極活物質である。

【0033】

本発明による正極活物質は、一次粒子からなる多孔性の二次粒子を提供する。前記一次粒子は多様な形態を有し特に制限されるものではないが、例えば、板状、針状、無定形の粒子形態であってよい。前記二次粒子は、前記一次粒子が凝集して球状粒子を成すものであり得る。

【0034】

前記二次粒子の内部は、前記一次粒子が凝集する際に形成された気孔を含むものであり得る。前記一次粒子間に存在する気孔は、二次粒子の中心部を基準に放射状に形成されている。

30

【0035】

本発明によれば、前記放射状の多孔性構造は、板状または針状の一次粒子が二次粒子内部に前記二次粒子の中心から放射状に凝集し、前記一次粒子により形成された放射状区域を基準に気孔が形成されることによって、本発明による放射状の分布を有する多孔性構造の正極活物質が形成されうる。

【0036】

本発明の正極活物質粒子は、板状または針状の一次粒子が集まって球状の二次粒子を形成するが、二次粒子の内部に一次粒子が少なくとも部分的に中心から放射状に凝集しており、放射状に凝集した前記一次粒子の間で気孔が均一に分布する形状を有しうる。前記一次粒子が前記二次粒子の中心から放射状に凝集して分布することによって、前記気孔は前記二次粒子の中心部を基準に放射状に分布しうる。また、針状型または板状型ではない無定形の一次粒子が存在する場合にも、前記気孔が放射状に分布する形態を有しうる。

40

【0037】

前記のような放射状の多孔性構造は、二次粒子内部の全体にわたって均一に形成された気孔によって大きな比表面積を実現し、これは、電解液との反応面積を大きくすることができる構造であって、二次電池の出力特性の向上に寄与する。

【0038】

50

具体的には、一次粒子間に粒子の内部と外部とを連通する経路を形成することで、前記一次粒子間の経路を通じて電解液の浸入が可能となり、二次粒子の表面だけではなく内部でも電解液と反応する反応界面が形成される。これにより、Liイオン活物質と電解液との界面反応が円滑になり、充放電時のLiイオンの挿入及び脱離が円滑になって、リチウム電池の出力特性及び容量が向上する。

【0039】

本発明による正極活物質は、比表面積が $1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、前記粒子の平均粒径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であるリチウム電池用正極活物質であり得る。具体的には、粒子の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であれば、正極の充電密度が低下して容積当たりの電池容量が低下する。粒子の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を超過すれば、正極活性物質の比表面積が低下して電解液との界面が減少し、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

10

【0040】

前記正極活物質は、リチウムと遷移金属との複合酸化物からなるものであり、前記正極活物質は、前記リチウム遷移金属酸化物を単独で使用しても、場合によっては、2種以上の遷移金属を混合して使用しても良い。

【0041】

具体例としては、

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) などの層状化合物や1またはそれ以上の遷移金属に置換された化合物；

化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、 y は、 $0 \sim 0.33$ である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；

20

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 $\text{LiNi}_{1-y}\text{MyO}_2$ (ここで、 M はCo、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Ga、からなる群から選ばれる1種以上の金属であり、 y は $0.01 \sim 0.3$ である) で表現されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；

化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{MyO}_2$ (ここで、 M はCo、Ni、Fe、Cr、Zn、Ta、からなる群から選ばれる1種以上の金属であり、 y は $0.01 \sim 0.1$ である) または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、 M はFe、Co、Ni、Cu、Zn、からなる群から選ばれる1種以上の金属である) で表現されるリチウムマンガン複合酸化物；

30

化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンに置換された 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、これらのみに限定されるものではない。

【0042】

本発明による遷移金属は、ニッケル、コバルト、マンガンから選択される遷移金属が望ましく、前記ニッケル、コバルト、マンガンを含む3成分系正極活物質がさらに望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0043】

本発明の望ましい実施形態における正極活物質は、下記化学式 (I) で表現されるリチウム金属複合酸化物であり得る。

40

【0044】



前記式において、

M は、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Y、Sr、V、Ca、Nbから選択される1種以上の金属であり、

p は、 $0.9 \leq p \leq 1.2$ であり、

x は、 $0 \leq x \leq 0.80$ であり、

y は、 $0 \leq y \leq 0.50$ であり、

z は、 $0 < z \leq 0.05$ である。

【0045】

50

本発明の正極活物質は、リチウムのモル比（ p ）が0.9～1.2であってよい。リチウムのモル比が0.9よりも小さい場合、前記正極活物質の容量が減少する。リチウムのモル比が1.2より大きい場合、残留リチウムの含量が上昇し、ガス発生などによる電池の膨張のような問題を引き起こし得る。

【0046】

本発明の正極活物質は、電池の出力特性及び構造安定性、寿命特性などを向上させるために、添加元素を含有することが望ましい。前記添加元素は、主要元素の含量に比べて少量が添加され、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面または内部に均一に分布していることが望ましい。

【0047】

前記添加元素Mのモル比（ z ）が0.05を超えると、充放電時に酸化還元反応に貢献するリチウムが減少するため、電池容量が低下する。

【0048】

前記本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記正極活物質の前駆体製造工程を最適化することで得られ、前記前駆体工程及び焼成工程を通じて粒子の比表面積と形態を適切に制御することによって、大きな比表面積を有する多孔性のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することができる。

【0049】

前記のようなりチウム二次電池用正極活物質の製造方法で、前記前駆体及び活物質の平均粒径、粒度分布、反応面積、粒子内部構造、及び、組成、が決定される。前記条件の制御は、正極活物質を製造することができる方法であれば特に限定されるものではないが、以下に紹介される正極活物質の製造方法を使用することによって、本発明の正極活物質をより確実に製造することができる。

【0050】

以下、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0051】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、
ニッケル、コバルト、マンガンを含む金属塩混合水溶液を製造する段階と、
前記金属塩混合水溶液、錯イオン形成剤、及び、アルコール系添加剤、を含む反応溶液を反応器に投入する段階と、
不活性雰囲気下で前記反応溶液にpH調節剤を投入してpHを調節する段階と、
前記反応溶液を濾過して金属複合水酸化物を得る段階と、
前記金属複合水酸化物及びリチウム原料を混合して正極活物質前駆体を製造する段階と

、
前記正極活物質前駆体を焼成する段階と、を含むリチウム電池用正極活物質の製造方法であり得る。

【0052】

前記金属複合水酸化物粒子の組成比（ $Ni : Co : Mn$ ）は正極活物質においても保持されるので、前記金属複合水酸化物の組成比が得ようとする正極活物質と同一になるように調節することが望ましい。

【0053】

前記金属複合水酸化物は、化学式（I）で表される金属複合水酸化物の粒子における金属原子のモル比に対応する金属複合化合物を製造するために、前記金属元素のモル比を反映した量の各金属塩化合物を水に溶解させることで、前記金属塩混合水溶液を調剤することができる。

【0054】

一方、反応器に投入される反応溶液は、前記金属塩混合水溶液及び錯イオン形成剤を含む。本発明の望ましい実施例によれば、前記反応溶液は、アルコール系添加剤をさらに含むものであり得る。また、前記反応溶液は、アルカリ水溶液の供給量を調整することでpHを調節することができる。

10

20

30

40

50

【0055】

また、前記反応溶液において、粒子成長に伴って溶液のpHが変化するので、前記反応溶液のpHを所定の値に保持するために、前記反応溶液に混合水溶液及びアルカリ水溶液が供給される。

【0056】

<金属化合物>

前記金属塩化合物としては、化学式(I)で表される金属複合水酸化物の粒子における金属のモル比に対応する金属のモル比を有する金属化合物が用いられる。前記金属化合物は、化学式(I)で表されるニッケル複合水酸化物における金属のモル比に対応するモル比の金属を含有させるために、前記金属に対応する金属塩化合物から構成される。

10

【0057】

前記金属塩化合物は、金属塩混合水溶液への供給を容易にするとともに良好に混合させるために、通常、水溶性であることが望ましく、水溶液中に溶解させて反応させることができる。したがって、金属塩化合物は、水溶性を有することが望ましい。

【0058】

前記金属塩化合物としては、具体的に、無機酸塩などが挙げられる。具体的には、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら無機酸塩は、それぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。本発明の望ましい実施例によれば、前記金属塩化合物の例として、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び、硫酸マンガン、が挙げられる。

20

【0059】

<金属塩混合水溶液の濃度>

前記金属塩混合水溶液での金属塩化合物の濃度は、1.5～4Mであることが望ましい。金属複合水溶液での金属化合物の濃度が1.5M未満であると、生成される粒子の量が少なくなり、生産性が低くなる。一方、金属複合水溶液の濃度が4Mを超えると、金属塩の結晶が析出して設備の配管が詰まる恐れがある。また、2種以上の金属化合物を用いる場合、金属塩化合物の濃度が前記の範囲になるように、各金属塩化合物の混合水溶液が調整されてもよい。前記金属塩混合水溶液は、0.1～0.8L/時の流量で反応器に投入されうる。

【0060】

<結晶形成調節剤>

前駆体合成時に、結晶形成調節剤(habit modifier)としてアルコールを添加して、粒子性状を調節することができる。アルコールのヒドロキシル基が水溶液中で粒子特定面の表面ヒドロキシル基に吸着し、吸着された面における粒子成長を抑制する。これは、モルフォロジー変化として表われる。結晶形成調節剤を用いて前駆体を製造した場合に、焼成時に一次粒子が凝集して二次粒子を形成すること、及び、均一な空隙分布を有する正極材の製造が可能であることを確認した。結晶形成調節剤は、組成とモルフォロジーによってその特性が変わり、反応条件及び含有量の調節を通じて最適化されうる。

30

【0061】

前記結晶形成調節剤として、炭素数1～10のアルコール系化合物、望ましくは炭素数2～10のアルコール系添加剤、を使用することができる。前記アルコール系添加剤は、金属複合水溶液及び錯イオン形成剤とともに反応槽に投入され、ヒドロキシル基を1～10個、望ましくは2個以上、さらに望ましくは2個～5個、含むものであり得る。

40

【0062】

例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ブタンジオール、グリセリン、または、これらの混合物、からなる群から選択されるものであり、前記添加剤は、水系溶媒を使用する金属複合水溶液中に添加され、生成される金属複合水酸化物の粒子の結晶形成を調節することができる。

【0063】

50

結晶形成調節剤の添加量は、遷移金属100重量部を基準に0.01～5重量部、望ましくは0.01～3重量部、さらに望ましくは0.05～2重量部、の範囲内で調節することができる。

【0064】

<pH調節剤>

前記反応溶液のpHは、pH調節剤を用いて調整することができる。pH調節剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液などのアルカリ水溶液が挙げられるが、これらに限定するものではない。本発明によるpH調節剤は、水酸化ナトリウムを使用することが望ましい。前記反応溶液のpHは、一般的に用いられているpH測定計で測定することができる。

10

【0065】

<添加元素>

化学式(I)においてMは添加元素を示し、Ni、Co、Mnを除いたMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、W、からなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、前記添加元素を含有する化合物として水溶性の化合物を用いることが望ましい。前記添加元素を含有する化合物としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸マンガン、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウム、などが挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

【0066】

前記添加元素を複合水酸化物粒子の内部に均一に分散させるためには、前記混合水溶液に添加元素を含有する化合物を、望ましくは添加元素を含有する水溶性の化合物を、添加すれば良い。これにより、複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させることができる。

【0067】

また、複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆する場合には、添加元素を有する水溶液で複合金属水酸化物粒子をスラリー化し、結晶化反応によって添加元素を複合水酸化物粒子の表面に析出させることで、その表面を添加元素で被覆することができる。この場合、添加元素を含有する化合物を含む水溶液の代わりに、添加元素を含有する化合物のアルコキシド溶液を用いても良い。また、添加元素を含有する化合物を含んだ水溶液あるいはスラリーを金属複合水酸化物粒子に対して噴霧して乾燥させることによって、複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆することができる。

30

【0068】

<錯イオン形成剤>

本発明による金属複合水酸化物反応は、金属塩複合水溶液と錯塩を形成する錯イオン形成剤を使用することができる。前記錯イオン形成剤は、金属塩の溶解度を上昇させることができる。典型的な錯イオン形成剤としては、アンモニウムイオン供給体が挙げられる。アンモニウムイオン供給体の例として、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。

40

【0069】

アンモニアは、金属イオンの溶解度を一定に保持することができる範囲の濃度で添加される。前記金属混合水溶液の流量に対して0.01～0.2、望ましくは0.05～0.1、の比で供給されうる。また、アンモニア濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動して均一な水酸化物粒子が形成されないため、アンモニア濃度を一定の値に保持することが望ましい。

【0070】

<反応溶液のpH及び反応温度>

50

前記反応槽の反応溶液の温度は、30～80℃に保持することが望ましい。また、前記反応溶液の温度において、pH調節剤の投入によりpHを10～13に調節することが望ましい。前記pHが13.0よりも高い場合は、粒子のサイズが過度に小さくなる。pHが10未満である場合は、巨大粒子が形成されるか、あるいは、不純物が混入され、生成粒子自体の粒度分布が不均質になりうる。したがって、前記のpH範囲でpHを一定に調節することで、生成される一次粒子及び二次粒子のサイズを調節することができ、均一な粒度分布を有しうる。

【0071】

<反応工程の雰囲気>

本発明における反応槽の雰囲気は、反応槽内の酸素濃度が1体積%以下である雰囲気と定義される。酸素と不活性ガスとの混合雰囲気における酸素濃度が望ましくは0.5体積%以下、より望ましくは0.2体積%以下、になるように制御する。反応槽内の空間の酸素濃度を1体積%以下に制御して粒子成長させることによって、粒子の望ましくない酸化を抑制し、一次粒子の成長を促進することができる。反応槽内の空間をこのような雰囲気で保持するための手段としては、窒素などの不活性ガスを反応槽内の空間部に流通させること、さらに、反応液中に不活性ガスをバブリングさせることが挙げられる。

10

【0072】

雰囲気中の酸素濃度は、例えば、窒素などの不活性ガスを用いて調整することができる。雰囲気中の酸素濃度が所定の濃度になるように調節するための手段としては、例えば、前記雰囲気中に常に流通させることが挙げられる。

20

【0073】

<複合水酸化物粒子の粒径制御>

金属複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程の時間によって制御することができる。所望の粒径に成長するように反応時間を調整することで、所望の粒径を有する複合水酸化物粒子が得られる。

【0074】

また、金属複合水酸化物粒子の粒径は、pH値や、投入する原料の比率によっても制御が可能である。

【0075】

<製造反応器>

前記装置としては、共沈反応を用いた二次電池正極活物質の製造反応に使われる反応器を使用することができ、例えば、連続式反応器(CSTR、Continuous Stirring Tank Reactor)、または、回分式反応器(Batch Type Tank Reactor)、を使用することができる。連続式反応器は生産性の面で利点がある。回分式反応器は、反応器安定化時間がない点、及び、型交換が不要であるという点、で利点がある。

30

【0076】

本発明による金属複合水酸化物の生成反応は、反応器内の物質を10～1000rpmの回転数で攪拌しながら反応させ、反応槽内に滞留する反応時間は3～24時間、望ましくは5～12時間、とする。

40

【0077】

<熱処理工程>

前記反応槽で回収した金属複合水酸化物スラリーをオーバーフロー溶液から濾過及び蒸留水で洗浄した後、粒子を加熱して熱処理する工程で、金属複合水酸化物粒子中に残留している水分を除去する工程を経ることができる。

【0078】

前記熱処理工程で、複合水酸化物粒子は、残留水分が除去される程度の温度まで加熱されれば良い。その熱処理温度は、特に限定されるものではないが、100～400℃であってよく、望ましくは105～200℃であってよい。熱処理温度が105℃未満では、残留水分を除去するために長い時間を必要とする。

50

【0079】

また、金属複合水酸化物粒子の熱処理時間は、熱処理温度によって異なるため一律的に決定することはできないが、1時間未満では複合水酸化物粒子中の残留水分の除去が十分になされない場合があるため1時間以上であることが望ましく、5～24時間であることがより望ましい。複合水酸化物粒子の熱処理に用いられる設備は特に限定されず、複合水酸化物粒子を空気気流中で加熱することができるものであれば良く、例えば、送風乾燥機、ガス発生のない電気炉、などが挙げられる。

【0080】

金属複合水酸化物粒子の熱処理を行う雰囲気は特に制限されず、簡易的に行うことができる大気であることが望ましい。

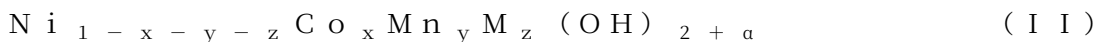
10

【0081】

<金属複合水酸化物粒子>

本発明による金属複合水酸化物は、下記化学式（I I）で表されるものであり得る。

【0082】



前記式において、

Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo、W、Y、Sr、V、Ca、Nbから選択される1種以上の金属であり、

xは、 $0 \leq x \leq 0.8$ であり、

yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、

zは、 $0 \leq z \leq 0.05$ であり、

α は、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ である。

20

【0083】

本発明の複合水酸化物粒子は、複数の一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子である。

【0084】

本発明の複合水酸化物粒子は、前述した本発明の正極活物質の原料として特に適したものである。したがって、本発明の正極活物質に使用することを前提として、本発明の金属複合水酸化物粒子について後述する。

【0085】

<平均粒径>

本発明の金属複合水酸化物粒子の平均粒径は、約2～21 μm である。前記のような平均粒径を有する金属複合水酸化物で製造された正極活物質は、約2～20 μm の平均粒径を有する。本発明の金属複合水酸化物粒子の平均粒径が2 μm 未満である場合、正極活物質の平均粒径が小さくなり、正極の充電密度が低下して容積当たりの電池容量が低下する。また、本発明の複合水酸化物粒子の平均粒径が21 μm を超える場合、得られる正極活物質の比表面積が低下し正極活物質と電解液との接触面積が減少するため、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

30

【0086】

<混合工程>

混合工程は、前記熱処理工程以後の乾燥された金属複合水酸化物と、リチウム化合物と、を混合することによって、リチウム複合金属混合物を得て正極活物質の前駆体を製造する工程である。

40

【0087】

リチウム混合物中のリチウムのモル比（Li）とリチウム以外の金属のモル比（Me）の比率Li/Meは、正極活物質でのLi/Meと同一になるように混合される。すなわち、リチウム（Li）と、ニッケル、コバルト、マンガン及びその他の添加元素の原子数の和（Me）との比Li/Meが0.90/1～1.2/1となるように、望ましくは1/1～1.15/1となるように、混合する。

【0088】

50

前記リチウム混合物を形成するために使われるリチウム化合物は、入手が容易であるという点から、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、またはこれらの混合物であることが望ましい。本発明による多孔性の二次粒子を形成するためには、炭酸リチウムまたは水酸化リチウムであることがより望ましい。

【0089】

また、リチウム化合物と熱処理された金属複合化合物の混合が十分ではない場合には、粒子間でリチウムの分布が不均一になり、各粒子の Li/Me がばらつく。すなわち、目標とする活物質の組成が得られないだけでなく、十分な電池特性が得られない恐れがある。

【0090】

また、前記混合工程には、一般的な混合機を使用することができる。例えば、シェーカーミキサー、レーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダー、などが挙げられる。金属複合水酸化物粒子が破壊されず、かつ、リチウム化合物が十分に混合される程度に混合することができる。

【0091】

<焼成工程>

前記焼成工程は、前記混合工程により製造されたリチウム－金属混合物を焼成して、リチウム－金属酸化物を形成する工程である。前記焼成工程でリチウム－金属混合物を焼成すれば、熱処理粒子中にリチウム化合物中のリチウムが粒子内部に拡散し、リチウム－金属複合酸化物が形成されうる。

【0092】

前記焼成工程でリチウム混合物の焼成温度は $700 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $800 \sim 950^{\circ}\text{C}$ であり、 $2 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温することができる。

【0093】

焼成温度が 700°C 未満であると、熱処理粒子中へのリチウムの拡散が十分に行われず、余剰のリチウム及び未反応の粒子が残るか、あるいは、結晶構造が十分に揃わず、十分な電池特性が得られなくなる。また、焼成温度が 950°C を超えると、熱処理粒子の間で激しく焼結が発生するとともに、異常粒子が生じる恐れがある。したがって、焼成後の粒子が粗大になって粒子形態（後述する球状二次粒子の形態）を保持することができなくなる恐れがあり、すなわち、正極活物質を形成した際に比表面積が低下して正極の抵抗が上昇し、電池の容量が低下する。

【0094】

前記リチウム混合物の焼成時間、すなわち、焼成温度での保持時間は、望ましくは3時間以上であり、より望ましくは6～24時間である。3時間未満では、リチウムニッケル複合酸化物の生成が十分になされない場合がある。

【0095】

焼成炉は特に限定されず、大気、酸素、場合によっては、窒素雰囲気中でリチウム－金属混合物を加熱することができるものであれば良い。例えば、ガスの発生のない電気炉が望ましく、ボックス炉、ロータリーキルンなどの形態の焼成炉を使用することができる。

【実施例】

【0096】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって全く限定されるものではない。

【0097】

(実施例1)

4 L 連続式オーバーフロー反応器 (CSTR) 内に水を満液入れ、攪拌速度 700 rpm で攪拌しながら、設定温度 ($30 \sim 50^{\circ}\text{C}$) に温調し、反応槽に窒素ガスを導入して不活性雰囲気に調整した。

硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンをも $0.33 : 0.33 : 0.33$ のモル比で混合した 2.5 M 濃度の金属硫酸塩水溶液と、 25% 水酸化ナトリウム、 10% アンモ

10

20

30

40

50

ニア水を準備した。

金属硫酸塩水溶液の流量を0.4 L/時、アンモニア水の流量を金属水溶液の流量の0.08の比で調節して反応器に供給した。反応器内のpHが約11.0～12.0になるように水酸化ナトリウム溶液の投入量を調節した。この際、遷移金属100重量部に対して0.2重量部のグリセリンを反応器に投入した。攪拌速度が700 rpm、全体溶液の平均滞留時間が6時間になるように反応物を投入し、反応温度を30℃～50℃に保持し、窒素ガスを導入して不活性雰囲気を保持した。

反応が安定したのちに、回収したオーバーフロー溶液を濾過、洗浄した後、120℃のオーブンで乾燥して、複合金属水酸化物形態の前駆体粒子を得た。

前記のように得られた水酸化物粒子に、炭酸リチウムを、前記水酸化物との当量比が1.02になるように混合した後、3℃/分の速度で昇温し、910℃で9時間焼成して、均一な放射状の気孔構造を有するリチウム複合金属酸化物を製造した。

【0098】

比較例 1

4 L連続式オーバーフロー反応器(CSTR)を用いて硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンをも0.33:0.33:0.33のモル比で混合した2.5 M濃度の金属硫酸塩水溶液を使って複合金属水酸化物を製造した。

金属硫酸塩水溶液の流量を0.4 L/時、アンモニアの流量を金属水溶液の流量の0.08の比で調節して反応器に供給した。反応器内のpHが約11.0～12.0になるように水酸化ナトリウム溶液の投入量を調節した。攪拌速度が700 rpm、全体溶液の平均滞留時間が6時間になるように反応物を投入し、反応温度を30℃～50℃に保持し、窒素ガスを導入して不活性雰囲気を保持した。

反応が安定したのちに、回収したオーバーフロー溶液を濾過、洗浄した後、120℃のオーブンで乾燥して、複合金属水酸化物形態の前駆体粒子を得た。

前記のように得られた水酸化物粒子に、炭酸リチウムを、前記水酸化物との当量比が1.02になるように混合した後、3℃/分の速度で昇温し、910℃で9時間焼成して、気孔がほとんどないリチウム複合金属酸化物を製造した。

【0099】

比較例 2

反応槽(4 L)内に水を30%入れ、攪拌速度700 rpmで攪拌しながら、設定温度(30～50℃)に温調し、反応槽に窒素ガスを導入して不活性雰囲気に調整した。

前記反応槽内に、さらにアンモニア水100 gを投入した後、pHが12.5になるように水酸化ナトリウムを添加した。

次いで、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンをも0.33:0.33:0.33のモル比で混合した2.5 M濃度の金属硫酸塩水溶液と、アンモニア水と、を反応槽内にそれぞれ0.1 L/時、0.01 L/時で投入した。金属硫酸塩水溶液及びアンモニア水の投入を開始してから10分後より水酸化ナトリウムを投入し、初期粒子が成長するようにした。以後、水酸化ナトリウム水溶液を0.063～0.065 L/時の流量で投入した。

反応槽内が満液になった時点で、金属硫酸塩水溶液、水酸化ナトリウム溶液、及び、アンモニア水、の供給を停止して反応を終了させた。そして、得られた生成物を全量排出して濾過、洗浄した後、120℃のオーブンで乾燥して、複合金属水酸化物形態の前駆体粒子を得た。

前記により得られた水酸化物粒子に、炭酸リチウムを、前記水酸化物との当量比が1.02になるように混合した後、3℃/分の速度で昇温し、910℃で9時間焼成して、内部の中空空間と、外殻部と、を有する中空構造形態のリチウム複合金属酸化物を製造した。

【0100】

<正極活物質断面測定>

実施例1、比較例1、及び、比較例2、から焼成された正極活物質粒子をサンプリング

10

20

30

40

50

して、イオンビーム断面加工機（J E O L、S M-09010）を使って粒子の断面を5,000倍の倍率で測定した。観察結果を、それぞれ、図1、図2、及び、図3、に示した。

【0101】

<比表面積測定>

比表面積は、ガス吸着法比表面積測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、B E L S O R P-mini I I）によって測定した。

【0102】

<粒度測定>

複合水酸化物及び正極活物質の平均粒径は、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置（M i c r o t r a c I n c. 製、M i c r o t r a c S 3 5 0 0）を用いて測定した体積積算値より算出した。

【0103】

【表1】

	比表面積BET [m ² /g]	リチウム複合金属酸化物の 平均粒径 (D50) [μm]
実施例1	2.2	4.5
比較例1	0.5	4.0
比較例2	0.9	4.0

【0104】

実施例及び比較例のリチウム複合金属酸化物は、いずれも5 μ以下の素粒子に製造されたが、図1から図3に示されたように、本発明による製造方法で製造された正極活物質は全体的に均一な気孔を有し、相対的に大きな比表面積を有することが分かる。

【0105】

試験例2：電気化学特性評価

<コインセル評価>

前記実施例1、比較例1、及び、比較例2、から得られた正極活物質と、導電剤（スーパーP）と、フッ化ポリビニリデン（バインダー）と、を重量比90%、5%、5%で混合し、NMPと混合して均一なスラリーを得た。このスラリーをアルミニウム極板上に80 μmの厚さに塗布した後、120℃で30分間NMPが完全に蒸発するまで乾燥した。

電解液は、炭酸エチレン／炭酸ジメチル（E C／D M C）（1／1体積%）に1モルのL i P F₆が溶解されたものを用いた。初期形成条件として、0.1Cで1回充放電を行った。

高率特性評価は、0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0C、3.0Cの各条件下で行った。充電電圧は4.3V、放電終止電圧は3.0Vとした。

【0106】

【表2】

C-rate		0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	3C
実施例1	容量	164.2	162.7	158.5	153.6	145.8	138.1
	0.1C基準効率 [%]	100	99.1	96.5	93.5	88.8	84.1
比較例1	容量	160.6	159.2	153.2	147.4	131.8	108.7
	0.1C基準効率 [%]	100	99.1	95.4	91.8	82.1	68.0
比較例2	容量	162.7	161.3	157.2	151.8	137.2	121.1
	0.1C基準効率 [%]	100	99.2	96.6	93.3	84.3	74.4

10

20

30

40

50

【0107】

表2より、実施例1は、比較例1及び比較例2に比べて向上した高率特性を示したことがわかる。これは、内部に気孔が相対的に存在しない比較例1に比べて、実施例1の正極活物質は、内部に気孔が均一に分布して電解質との接触面積が増加することによって、リチウムイオンの電解液への移動が円滑になり、高率特性が向上したと考えられる。一方、気孔を有していても、中空構造の形態で外殻部を形成した形態の場合（比較例2）、表面積の増加に限界があり、電解液が中空内部へ流入しにくく、リチウムイオンの移動経路が制限されるため、高率評価時に相対的に低い出力特性を示した。

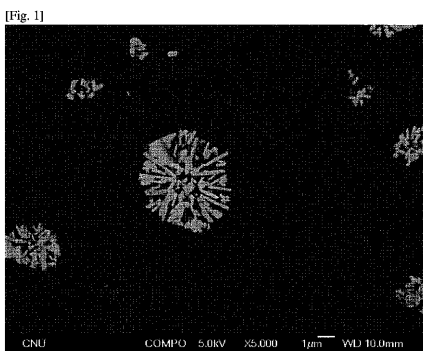
【産業上の利用可能性】

【0108】

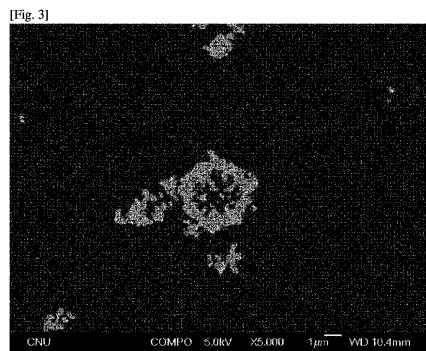
本発明によるリチウム電池用正極活物質は、一次粒子の凝集体で形成された二次粒子の内部領域の全体にわたって気孔が分布する多孔性構造の粒子であって、前記気孔が前記二次粒子の中心から放射状に分布していることによって、大きな比表面積を有し、これにより、電解液の気孔内部への流入が容易になり、リチウムイオンの移動抵抗が減少することによって、高出力特性を有する二次電池の製造を可能にする。

10

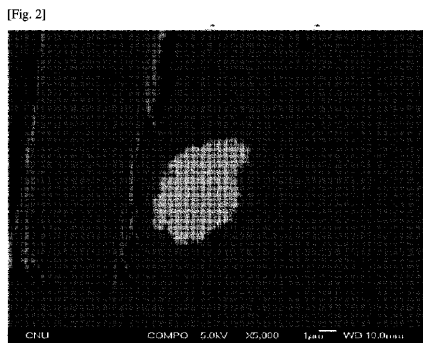
【図1】



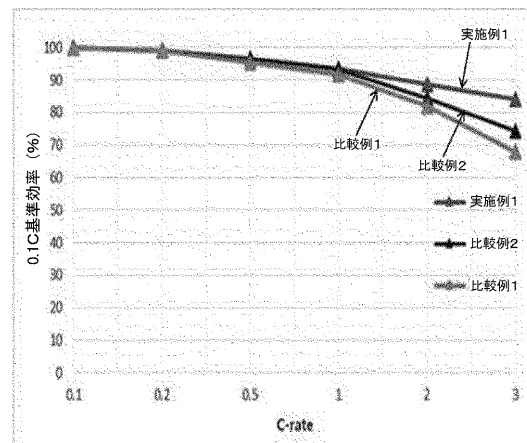
【図3】



【図2】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; H01M 4/525; H01M 4/48; C01G 53/00; C01G 45/00; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58 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: pore, first particle, second particle, radial shape, porous, crystallization regulator, cathode material, lithium battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0138073 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) et al.) 18 December 2013 See claims 1, 3, 10, 17, 21; paragraph [0084]; example 1; figures 1, 14.	1-6,14
Y		7-8,12-13
A		9-11
Y	JP 2004-083388 A (TOSOH CORPORATION) 18 March 2004 See claim 8; example 1.	7-8,12-13
X	SUN, YANG-KOOK et al., "Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries", Nature Materials, 2012, vol. 11, no. 11, pages 942-947 See abstract; figure 3.	1
A	KR 10-2012-0079802 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 July 2012 See paragraphs [0038]-[0046].	1-14
A	KR 10-1373094 B1 (ROBERT BOSCH GMBH. et al.) 12 March 2014 See claims 1, 4; figure 2.	1-14
☐ 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 19 JANUARY 2016 (19.01.2016)		Date of mailing of the international search report 19 JANUARY 2016 (19.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0138073 A	18/12/2013	CN 104521039 A	15/04/2015
		EP 2882013 A1	10/06/2015
		EP 2882013 A4	11/11/2015
		KR 10-1510940 B1	10/04/2015
		KR 10-2013-0138147 A	18/12/2013
		KR 10-2015-0024371 A	06/03/2015
		US 2014-0158932 A1	12/06/2014
		WO 2013-183974 A1	12/12/2013
JP 2004-083388 A	18/03/2004	AU 2003-211395 A1	09/09/2003
		CN 100344543 C	24/10/2007
		CN 1633394 A	29/06/2005
		EP 1491504 A1	29/12/2004
		JP 04254267 B2	15/04/2009
		US 2005-0123832 A1	09/06/2005
		US 7217406 B2	15/05/2007
		WO 03-070642 A1	28/08/2003
KR 10-2012-0079802 A	13/07/2012	CN 103354958 A	16/10/2013
		CN 103370818 A	23/10/2013
		EP 2662914 A2	13/11/2013
		EP 2662914 A4	07/01/2015
		EP 2662915 A2	13/11/2013
		EP 2662915 A4	07/01/2015
		JP 2014-505334 A	27/02/2014
		JP 2014-506388 A	13/03/2014
		KR 10-1292756 B1	02/08/2013
		KR 10-1292757 B1	02/08/2013
		KR 10-2012-0079801 A	13/07/2012
		US 2014-0027670 A1	30/01/2014
		US 2014-0131616 A1	15/05/2014
		US 2014-0356713 A1	04/12/2014
		US 8926860 B2	06/01/2015
		WO 2012-093797 A2	12/07/2012
KR 10-1373094 B1	12/03/2014	WO 2012-093797 A3	11/10/2012
		WO 2012-093798 A2	12/07/2012
		WO 2012-093798 A3	18/10/2012
		KR 10-2012-0114955 A	17/10/2012
		US 2012-0258366 A1	11/10/2012

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/010801
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 4/525; H01M 4/48; C01G 53/00; C01G 45/00; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/58 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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 기공, 1차 입자, 2차 입자, 방사형, 다공성, 결정형성 조절제, 양극 활물질, 리튬전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0138073 A (한양대학교 산학협력단 등) 2013.12.18 청구항 1, 3, 10, 17, 21; 단락 [0084]; 실시예 1; 도면 1, 14 참조.	1-6, 14
Y		7-8, 12-13
A		9-11
Y	JP 2004-083388 A (TOSOH CORPORATION) 2004.03.18 청구항 8; 실시예 1 참조.	7-8, 12-13
X	SUN, YANG-KOOK 등, "Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries", Nature Materials, 2012, 제11권, 제11호, 제942-947페이지 요약; 도면 3 참조.	1
A	KR 10-2012-0079802 A (한양대학교 산학협력단) 2012.07.13 단락 [0038]-[0046] 참조.	1-14
A	KR 10-1373094 B1 (로베르트 보쉬 게엠베하 등) 2014.03.12 청구항 1, 4; 도면 2 참조.	1-14
☐ 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 가진 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 2016년 01월 19일 (19.01.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 01월 19일 (19.01.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010801

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0138073 A	2013/12/18	CN 104521039 A EP 2882013 A1 EP 2882013 A4 KR 10-1510940 B1 KR 10-2013-0138147 A KR 10-2015-0024371 A US 2014-0158932 A1 WO 2013-183974 A1	2015/04/15 2015/06/10 2015/11/11 2015/04/10 2013/12/18 2015/03/06 2014/06/12 2013/12/12
JP 2004-083388 A	2004/03/18	AU 2003-211395 A1 CN 100344543 C CN 1633394 A EP 1491504 A1 JP 04254267 B2 US 2005-0123832 A1 US 7217406 B2 WO 03-070642 A1	2003/09/09 2007/10/24 2005/06/29 2004/12/29 2009/04/15 2005/06/09 2007/05/15 2003/08/28
KR 10-2012-0079802 A	2012/07/13	CN 103354958 A CN 103370818 A EP 2662914 A2 EP 2662914 A4 EP 2662915 A2 EP 2662915 A4 JP 2014-505334 A JP 2014-506388 A KR 10-1292756 B1 KR 10-1292757 B1 KR 10-2012-0079801 A US 2014-0027670 A1 US 2014-0131616 A1 US 2014-0356713 A1 US 8926860 B2 WO 2012-093797 A2 WO 2012-093797 A3 WO 2012-093798 A2 WO 2012-093798 A3	2013/10/16 2013/10/23 2013/11/13 2015/01/07 2013/11/13 2015/01/07 2014/02/27 2014/03/13 2013/08/02 2013/08/02 2012/07/13 2014/01/30 2014/05/15 2014/12/04 2015/01/06 2012/07/12 2012/10/11 2012/07/12 2012/10/18
KR 10-1373094 B1	2014/03/12	KR 10-2012-0114955 A US 2012-0258366 A1	2012/10/17 2012/10/11

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

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

(72)発明者 カン, ドスーン

大韓民国 3 1 4 3 5 チュンチョンナム - ド アサン - シ インジュ - ミョン インジュサンダ
ン - ロ 1 2 3 - 3 8

(72)発明者 リー, アラム

大韓民国 3 1 4 3 5 チュンチョンナム - ド アサン - シ インジュ - ミョン インジュサンダ
ン - ロ 1 2 3 - 3 8

(72)発明者 チョイ, スングン

大韓民国 3 1 4 3 5 チュンチョンナム - ド アサン - シ インジュ - ミョン インジュサンダ
ン - ロ 1 2 3 - 3 8

(72)発明者 ムン, ジェウン

大韓民国 3 1 4 3 5 チュンチョンナム - ド アサン - シ インジュ - ミョン インジュサンダ
ン - ロ 1 2 3 - 3 8

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AD06 AE05

5H050 AA02 AA07 AA12 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 DA02

FA13 FA17 FA19 GA02 GA10 GA12 GA27 HA02 HA05 HA07

HA10 HA12 HA14