

(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2016-509348

(P2016-509348A)

(43) 公表日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/505	5H021
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	5H029
H01M 4/1391 (2010.01)	H01M 4/1391	5H050
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16	
H01M 10/0569 (2010.01)	H01M 10/0569	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

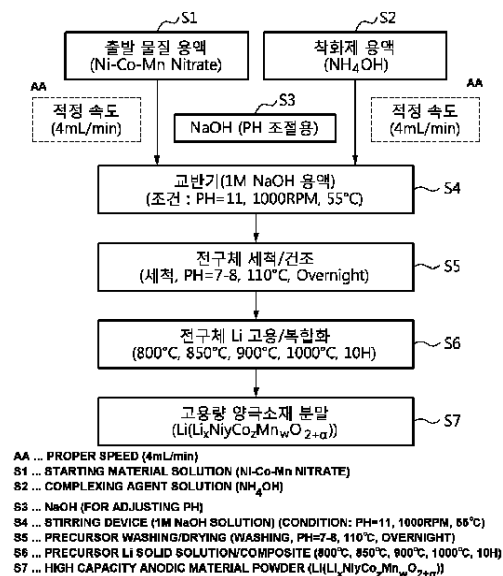
(21) 出願番号	特願2015-555900 (P2015-555900)	(71) 出願人	514132475
(86) (22) 出願日	平成25年8月20日 (2013.8.20)		코리아 인스티튜트 오브 인
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月31日 (2015.7.31)		ダストリアル テクノロジー
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/007462		大韓民国 331-825 チュンチョン
(87) 国際公開番号	W02014/126312		ナムド チョナン-シ ソバク-ク イブ
(87) 国際公開日	平成26年8月21日 (2014.8.21)		ジャン-ミョン ヤндеギロ-ギル 89
(31) 優先権主張番号	10-2013-0015090	(74) 代理人	100079049
(32) 優先日	平成25年2月13日 (2013.2.13)		弁理士 中島 淳
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(72) 発明者	キム、ホ サン
			大韓民国 506-738 クァンジュ
			クァンサン-ク スワン-ドン コロン
			ハヌルチュ 아파트 ナンバー 110
			-1803
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法及びこれを用いた電極製造方法及び前記電極の充放電方法

(57) 【要約】

本発明は、理論容量が約460mAh/gレベルで極めて優れた Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ を合成して、このように製造された正極複合素材を用いて高容量電極を製造するためである。また、前記電極の充放電方法を提供するためである。ここで、リチウム二次電池用正極複合素材製造方法は、硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合して共沈法で Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ を製造してもよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液の pH を調整するために NaOH 水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ の前駆体を製造するステップと、
 前記前駆体に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を投入して混合するステップと、
 前記混合した粉末を 1 次焼成するステップと、
 前記 1 次焼成した粉末に対して 2 次焼成するステップと、
 を含む、リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

10

【請求項 2】

前記正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ は $x = 0.2 \sim 0.5$ 、
 $y = 0.1 \sim 0.2$ 、 $z = 0.1 \sim 0.2$ 、 $w = 0.5 \sim 0.7$ である、請求項 1 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 3】

前記正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ は、 $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17})\text{O}_2$ である、請求項 2 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 4】

前記 1 次焼成温度は 500°C である、請求項 1 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

20

【請求項 5】

前記 2 次焼成温度は $650^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ である、請求項 1 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 6】

前記正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ の XRD (X-Ray
 Diffraction、X 線回折) の分析結果、2 つの超格子ピークを示す、請求項 1
 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 7】

前記 2 つの超格子ピークが検出される前記 2 次焼成温度は 800°C 以上である、請求項
 5 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

30

【請求項 8】

前記出発物質溶液は、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ 1 : 4 : 1 モル比で混合した溶液である、請求項 1 に
 記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 9】

前記着火剤はアンモニア水を使用し、前記出発物質溶液に前記着火剤を 0.8 モル混合
 する、請求項 8 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 10】

前記 NaOH 水溶液は、NaOH 粉末を溶液に溶解した 1 モルの溶液である、請求項 8
 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

40

【請求項 11】

前記 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は前記前駆体対比 103 wt % を添加する、請求項 1 に記載の
 リチウム二次電池用正極複合素材製造方法。

【請求項 12】

共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ 粉末を製造する
 ステップと、

前記正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ 粉末に導電剤とバインダーを混合してスラリーを製造する
 ステップと、

前記スラリーを塗布するステップと、

50

前記塗布されたスラリーを乾燥するステップと、
前記乾燥されたスラリーを圧搾するステップと、
前記圧搾されたスラリーをパンチングして正極を製造するステップと、
前記正極を用いて電極セルを製造するステップと、
を含み、

前記 Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ 粉末の製造ステップは、

硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液の pH を調整するために NaOH 水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ の前駆体を製造するステップと、

前記前駆体に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を投入して混合するステップと、

前記混合した粉末を 1 次焼成するステップと、

前記 1 次焼成した粉末に対して 2 次焼成するステップと、

を含む、リチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 13】

前記電極セルを製造するステップは、コインセル形態又は 3 極セルの形態に形成される、請求項 12 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 14】

前記コインセルは前記製造された正極を使用し、負極にリチウムメタルを使用し、隔離膜に PE Separator を使用し、電解液にエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DMC) の混合溶媒 (体積比 1:1) に 1 モル LiPF_6 が溶解した溶液を使用する、請求項 13 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 15】

前記 3 極セルは、前記製造された正極を使用し、対極にリチウムメタルを使用し、参照電極にリチウムメタルを使用し、隔離膜に PE Separator を使用し、電解液にエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DMC) の混合溶媒 (体積比 1:1) に 1 モル LiPF_6 が溶解した溶液を使用する、請求項 13 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 16】

前記スラリーは、前記複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ 粉末、導電剤、バインダーの組成比を 80:10:10 の重量比 (wt%) に混合する、請求項 12 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 17】

前記スラリーを塗布するステップは、前記スラリーをアルミホイルに 100~110 μm の厚さに塗布する、請求項 12 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 18】

前記スラリーを塗布するステップは、前記スラリーをアルミホイルに圧搾するステップで 60~70 μm 厚さに塗布する、請求項 17 に記載のリチウム二次電池の電極製造方法。

【請求項 19】

硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液の pH を調整するために NaOH 水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ を用いて製造した電極セルを 2.0~4.6 V の範囲内で定電流及び定電圧に充電と放電を繰り返し行う、リチウム二次電池の充放電方法。

【請求項 20】

前記電極セルで正極素材のリチウムの酸化及び還元の手動を把握するため、3 極セルを用いて電位走査法で充放電電圧範囲 2.0~4.9 V、走査速度 (0.05 mV/s) に酸化及び還元手動を行う、請求項 19 に記載のリチウム二次電池の充放電方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量化に伴って高エネルギー密度化の可能な Li_2MnO_3 系のリチウム二次電池用高容量正極複合素材及び前記正極複合素材用いた電極製造方法と上記のように製造された電極の充放電方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池はエネルギー密度が高く、携帯電話、ノート型パソコンなど小型IT機器用だけではなく、電気自動車及び電力格納などの中大型の電池に応用が期待されており、特に、電気自動車及び電力格納などの中大型のリチウム二次電池に要求される高い安全性の高エネルギー密度の正極素材の開発が求められている。一般的に、リチウム二次電池は、 LiCoO_2 系素材を基本として、より安全で容量の優れた電極素材、すなわち、 LiMn_2O_4 (LMO) 及び高容量の $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) などの素材が検討されてきた。しかし、このような素材は、基本的に容量が少ないか安全性の側面でまだ充分ではないため、中大型電池の商用化のために安全でより優れた高エネルギー密度の素材探索が要求されている。

特に、電気自動車は1回充電走行距離が極めて重要であり、これは二次電池正極素材のエネルギー密度に関するため、正極素材の高性能化に対する研究開発が必須である。従来のLMO又はNMC、そして、オリビン系正極素材のエネルギー密度は、約120～150mAh/gのレベルに電気自動車の走行距離を画期的に向上させるためには不足であると言える。

【0003】

Li_2MnO_3 系の正極複合素材は、基本的に理論容量が約460mAh/gレベルで高く、実際に初期容量は200mAh/g以上の高容量を見せ、平均放電電圧も約3.5Vレベルに比較的の高いことから、高い容量化及び高エネルギー密度化が可能な次世代の正極素材候補のうちの1つとして知られており、このような高性能化可能性の高い正極素材に対する高効率の素材合成技術が検討されている。

【0004】

電気自動車及び電力格納用中大型リチウム二次電池として要求される特性は、安全性及び高エネルギー密度が優先的に要求されるため、従来には中大型化によるリチウム二次電池の安全性を確保するために従来におけるスピネルマンガン系LMO素材と比較的に高容量のNMC素材を適する組成で混合製造する工程、または、放電電圧は約3.0Vレベルとして比較的の低いものの、安全性が高く高容量のオリビン型リン酸鉄(LiFePO_4)素材の製造工程による研究開発が進行している。しかし、従来のLMO、NMC及びオリビン系 LiFePO_4 素材は基本的に電池の容量が低いため、電気自動車の1回充電するとき走行距離を向上させるには限界がある。

【0005】

従来における正極素材は、基本的にエネルギー密度が約120～150mAh/gのレベルとして充分ではないため、電気自動車などの高エネルギー密度が要求される応用には商用化に限界がある。特に、最近注目されているリン酸鉄系の素材は、低い電圧と容量増大に限界(3V、150mAh/g)が明らかであるため、より優れた高エネルギー密度の正極素材の開発が至急であると言える。参考までに、従来における電極素材による電池はほとんど最大2.0～4.2V充電電圧の範囲にて作動する。

【0006】

従来の正極素材は、安全性の側面とコストの側面、そして、高エネルギー密度の側面でそれぞれ問題を有する。特に、容量が優れたニッケル系の LiNiO_2 (LNO) 素材は安全性、マンガン系のLMO素材は容量と耐久性、NMC素材は安全性とコスト、そして、リン酸鉄系の素材はエネルギー密度及びコストなどにより十分な実用性を発揮できない実情である。

【0007】

特に、安全性の優れた従来技術であるマンガン系素材は容量が低く、耐久性が十分確認されておらず、これに対する研究開発が活発に研究されている。そして、リン酸鉄系の素材について、より高容量の電極性能を取得するための素材のナノ化技術などに対する研究も進められているが、素材のナノ化によるコストの上昇問題が追加的に発生する問題を抱えている。したがって、このような従来における素材に対しては素材の特性上の安全性を確保するために、約2.0～4.2Vの範囲で充放電が行われるため、基本的に放電容量の制限性を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は、高容量特性を有し、高エネルギー密度特性を有する高い安全性の次世代高容量リチウム二次電池用正極複合素材を開発することにある。また、このように開発された正極複合素材を用いたリチウム二次電池の電極製造方法と前記電極の充放電方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した本発明の実施形態に係るリチウム二次電池用正極複合素材製造方法は、硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液のpHを調整するためにNaOH水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ の前駆体を製造するステップと、前記前駆体に $LiOH \cdot H_2O$ を投入して混合するステップと、前記混合した粉末を1次焼成するステップと、前記1次焼成した粉末に対して2次焼成するステップとを含んで構成される。

20

【0010】

一実施形態によると、前記正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ は $x=0.2\sim0.5$ 、 $y=0.1\sim0.2$ 、 $z=0.1\sim0.2$ 、 $w=0.5\sim0.7$ であってもよい。ここで、前記正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ は、 $Li_{1.5}(Ni_{0.17}Mn_{0.66}Co_{0.17})O_2$ であってもよい。

【0011】

30

一実施形態によると、前記1次焼成温度は500℃であってもよい。そして、前記2次焼成温度は650℃～1000℃であってもよい。

一実施形態によると、前記正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ のXRD(X-Ray Diffraction、X線回折)の分析結果、2つの超格子ピークを示す。ここで、前記2つの超格子ピークが検出される前記2次焼成温度は800℃以上である。

【0012】

一実施形態によると、前記出発物質溶液は、 $Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 及び $Co(NO_3)_2 \cdot H_2O$ をそれぞれ1:4:1モル比で混合した溶液が使用されてもよい。そして、前記着火剤はアンモニア水を使用し、前記出発物質溶液に前記着火剤を0.8モル混合してもよい。また、前記NaOH水溶液は、NaOH粉末を溶液に溶解した1モルの溶液であってもよい。そして、前記 $LiOH \cdot H_2O$ は前記前駆体対比103wt%を添加してもよい。

40

【0013】

一方、前述した本発明の実施形態によって製造されたリチウム二次電池の電極製造方法は、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ 粉末を製造するステップと、前記正極複合素材 $Li(Li_xNi_yCo_zMn_wO_{2+\alpha})$ 粉末に導電剤とバインダーを混合してスラリーを製造するステップと、前記スラリーを塗布するステップと、前記塗布されたスラリーを乾燥するステップと、前記乾燥されたスラリーを圧搾するステップと、前記圧搾されたスラリーをパンチングして正極を

50

製造するステップと、前記正極を用いて電極セルを製造するステップとを含んで構成される。ここで、前記 Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ 粉末の製造ステップは、硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液の pH を調整するために NaOH 水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ の前駆体を製造するステップと、前記前駆体に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を投入して混合するステップと、前記混合した粉末を 1 次焼成するステップと、前記 1 次焼成した粉末に対して 2 次焼成するステップとを含んで構成される。

【0014】

10

一実施形態によると、前記電極セルを製造するステップは、コインセル形態又は 3 極セルの形態に形成されてもよい。ここで、前記コインセルは前記製造された正極を使用し、負極にリチウムメタルを使用し、隔離膜に PE Separator を使用し、電解液にエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DMC) の混合溶媒 (体積比 1 : 1) に 1 モル LiPF_6 が溶解した溶液を使用してもよい。そして、前記 3 極セルは、前記製造された正極を使用し、対極にリチウムメタルを使用し、参照電極にリチウムメタルを使用し、隔離膜に PE Separator を使用し、電解液にエチレンカーボネイト (EC) とジエチルカーボネイト (DMC) の混合溶媒 (体積比 1 : 1) に 1 モル LiPF_6 が溶解した溶液を使用してもよい。

【0015】

20

一実施形態によると、前記スラリーは、前記複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ 粉末、導電剤、バインダーの組成比を 80 : 10 : 10 の重量比 (wt %) に混合してもよい。そして、前記スラリーを塗布するステップは、前記スラリーをアルミホイルに 100 ~ 110 μm の厚さに塗布してもよい。また、前記スラリーを塗布するステップは、前記スラリーをアルミホイルに圧搾するステップで 60 ~ 70 μm 厚さに塗布してもよい。

【0016】

一方、前述した本発明の実施形態により製造されたリチウム二次電池の充放電方法は、硝酸ニッケル溶液、硝酸マンガン溶液、及び硝酸コバルト溶液を混合した出発物質溶液に着火剤を混合し、前記出発物質溶液と前記着火剤の混合溶液の pH を調整するために NaOH 水溶液を添加し、共沈法を用いて Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ を用いて製造した電極セルを 2.0 ~ 4.6 V の範囲内で定電流及び定電圧に充電と放電を繰り返す行う。

30

【0017】

一実施形態によると、前記電極セルで正極素材のリチウムの酸化及び還元挙動を把握するため、3 極セルを用いて電位走査法で充放電電圧範囲 2.0 ~ 4.9 V、走査速度 (0.05 mV/s) に酸化及び還元挙動を行ってもよい。

【発明の効果】

【0018】

本発明の実施形態によると、2.0 ~ 4.9 V の区間で 200 ~ 240 mAh/g レベルの高容量の性能を有する Li_2MnO_3 系の正極複合素材を製造することができる。

40

【0019】

また、本発明の実施形態によると、 Li_2MnO_3 系の正極複合素材は、 LiCoO_2 (LCO) 又は LiMnO_2 (LMO) などの正極素材とは異なって、熱処理温度による単斜晶 (Monoclinic) の構造的な指向を把握し、その結果、適する熱処理温度により適する単斜晶の構造を含有している正極複合素材の粉末が極めて高い高容量を期待できる電池システムを製造することができる。

【0020】

また、本発明の実施形態によると、 Li_2MnO_3 系の正極複合素材を用いて熱処理温度による電極を製造し、コインセルタイプに電池を製造し、2.0 ~ 4.6 V の範囲にお

50

る充放電を行って電気化学的な特性を評価した結果、初期容量は800℃で熱処理したセルが260mAh/g以上として最も高かったが、高率の充放電及び寿命特性の面で850℃に熱処理したセルの充放電特性が最も優れた電気化学的な特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2 + \alpha)$ の合成器術を説明するためのフローチャートである。

【図2】本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2 + \alpha)$ のXRD(X-Ray Diffraction、X線回折)の分析結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2 + \alpha)$ のXRD分析の解釈結果を示すグラフである。

【図4】本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2 + \alpha)$ の電気化学的酸化・還元特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、添付する図面を参照しながら実施形態を詳細に説明するが、本発明が実施形態によって制限されたり限定されることはない。実施形態の説明において、公知された機能あるいは構成に対する具体的な説明は本発明の要旨を明瞭にするため省略されることがある。

【0023】

以下、図1～図4を参照して、本発明の実施形態に係るリチウム二次電池用 Li_2MnO_3 系の正極複合素材の製造方法と、このように製造された正極複合素材を用いたリチウム二次電池の電極製造方法、そして、前記電極の充放電方法について詳細に説明する。

【0024】

< Li_2MnO_3 系の正極複合素材の粉末製造>

【0025】

図1を参照すると、 Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2 + \alpha)$ の合成工程は共沈法を用いる。

【0026】

出発物質 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ1:4:1のモル比に測量し、蒸留水500mlに溶解させる(S1)。そして、別に備えられた蒸留水500mlに着火剤として5Nアンモニア水を溶解して0.8モルの水溶液500mlを備える(S2)。また、反応器のpHを調整するためにNaOH粉末を1モルの溶液500mlを製造して備える(S3)。ここで、反応器は温度を55℃、濃度はpH11、攪拌速度は約1000RPMに設定して行う。

【0027】

次に、共沈反応は出発物質の滴定で始まり、反応器の共沈反応が開始すると出発物質は約4ml/minの速度で滴定し、着火剤として備えられたアンモニア水を約4ml/minの速度で滴定する。また、共沈反応によるpHを調整するために別に備えられた1モルのNaOH溶液は反応器のpH変化により自動的に滴定するように設置する。

【0028】

次に、上述したように共沈反応を行った後、共沈反応が終了した状態で24時間の間に同一のインペラ攪拌速度と温度条件で共沈生成物の熟成作業を行う(S4)。

【0029】

次に、反応共沈生成物を洗浄し、ここで、洗浄作業はpH7～8レベルになるまで洗浄する。そして、洗浄が完了した沈殿物は一般的な乾燥機で約110℃でオーバナイト(overnight)乾燥を行い(S5)、1ステップの前駆体粉末を製造する(S6)。

【0030】

上述した前駆体粉末の製造ステップで製造された前駆体にリチウムを固溶させるため、

10

20

30

40

50

製造された前駆体と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (103wt%) を投入してボールミル (ball mill) 装置で適する大きさのジルコニアボールを用いて混合する。ここで、混合過程は、ボールミル容器で 400rpm に 5 分ずつ 2 回均一に混合する。

【0031】

次に、混合した粉末を 500℃ で 10 時間に熱処理 (昇温速度 1℃/min) を実施し、このように熱処理によって 1 次焼成した合成粉末に対して 2 次にそれぞれ 800℃、850℃、900℃、1000℃ でそれぞれ 10 時間 (昇温速度 1℃/min) 焼成処理すると、最終の高容量正極複合素材の粉末組成 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ が製造される (S7)。具体的に、 $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17})\text{O}_2$ 組成の正極複合素材の粉末が取得される。

10

【0032】

すなわち、 Li-rich 及び Mn-rich 、そして、低い Co 含量の高容量正極複合素材が得られる。好ましくは、Mn の含量を 0.5~0.7 モルの範囲に制御し、Co 含量は 0.1~0.2 モルの範囲に保持する。前記条件で合成された Li_2MnO_3 系の正極複合素材は ICP 分析により組成を確認し、合成された正極複合素材の構造及び形状は XRD (X-Ray Diffraction、X 線回折) 及び SEM 分析によって確認し、その結果は図 2~図 3 に示した。

【0033】

図 2 は、本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ の XRD 分析結果を示すグラフとして、製造された正極複合素材に対してそれぞれ 650℃、750℃、800℃、900℃ 及び 1000℃ に熱処理した後 XRD 分析を実施した。図 2 を参照すると、 2θ の 22° の付近で Li_2MnO_3 の単斜晶の構造の超格子 (super lattice) ピークが確認される。そして、熱処理温度が上昇することにより順次にピークの大きさが増加して明瞭になることが確認される。特に、熱処理温度が 800℃ よりも低い場合、超格子ピークが極めてブロード (broad) し、800℃ 以上で次第に明確になって 1000℃ では完ぺきな 2 つの超格子ピークが形成されることが分かる。

20

【0034】

図 2 で実施した正極複合素材の XRD の分析結果に対する解釈結果を図 3 及び表 1 に記載した。図 3 は、本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+\alpha})$ の XRD 分析の解釈結果を示すグラフであり、表 1 は当該の解釈結果を記載した表である。

30

【0035】

【表 1】

熱処理 (℃、H)	Li_2MnO_3 (%)	NMC(%)	a(Å)	c(Å)	c/a 比	体積(Å) ³	結晶粒子 サイズ* (nm)
650℃ 10H	29.2	70.8	2.8496	14.2055	4.985079	99.87434	25.0
750℃ 10H	24.9	75.1	2.8494	14.2262	4.992693	99.99577	37.3
800℃ 10H	22.0	78.0	2.8503	14.2232	4.993622	100.1395	66.9
850℃ 10H	21.3	78.7	2.8502	14.2328	4.993593	100.1331	79.8
900℃ 10H	22.1	77.9	2.8507	14.2344	4.993370	100.1770	90.7
1000℃ 10H	28.9	71.1	2.8511	14.2364	4.993217	100.2226	82.0

40

【0036】

図 3 及び表 1 を参照すると、正極合成素材の熱処理温度が増加することによって LiMnO_3 の単斜晶の構造と LiMO_2 の六方晶系 (hexagonal) 構造の組成比率及

50

び格子パラメータが変わることが分かる。特に、本発明の実施形態では、正極合成素材の熱処理温度が増加することによって、 LiMnO_3 と LiMO_2 物質の相の構造の比率が変化するが、 850°C で LiMnO_3 の単斜晶の構造が21.3%として最も低くなる特性を確認し、焼結温度が 850°C よりも高いか低い場合、 LiMnO_3 の単斜晶の構造が増加する現象を確認した。したがって、本発明では、 850°C で焼結した正極複合素材の電気化学的な特性に対して注目した。

【0037】

<電極製造>

【0038】

上記のように製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材を用いて電極を製造方法について説明する。ここで、図1を参照して説明した Li_2MnO_3 系の正極複合素材の製造方法によって製造され、 800°C 、 850°C 、 900°C 、 1000°C にそれぞれ焼成した Li_2MnO_3 系の正極複合素材の粉末を用いて4つの電極セルを製造した。

【0039】

まず、上述したように製造された正極複合素材の粉末に導電剤(Super P)を重量比に称量して攪拌器又はモルタルで十分攪拌して混合する。次に、混合した粉末は、スラリー製造のためのミキサ器(THINKY、Japan)の容器に移動させ、バインダー材料であるポリビニリデンフルオライド(PVDF 8wt%)を容器内の混合物に適する比率で滴定する。ここで、正極活物質 Li_2MnO_3 複合素材、導電剤、バインダーの組成比を80:10:10wt%の重量比に計算し、ミキサ器条件(2000rpm、30分)によってスラリーを製造する。ここで、ミキサ器によって攪拌される条件は、5分作動、粘度確認の作業を約5~6回程度繰り返して総30分程度に攪拌作業を実施し、粘度調整はNMP滴定によって実施する。

【0040】

ここで、攪拌器運転による熱発生によって、攪拌器内の混合物の粘度又は物性が変化しないように最適の条件で保持する方案が要求される。そのため、スラリー混合物の攪拌時間、攪拌器内のボールの種類、及び大きさなどの最適化が要求される。好ましくは、ジルコニアボールを用いて、ボールの大きさも適切に調整する。また、攪拌器内のスラリーの混合物の物性(粘度)変化を抑制する方案として、ジルコニアボールの適用時間を最小5分に抑制してもよい。

【0041】

上述したように製造されたスラリーは、20 μm の厚さのアルミホイル(Al foil)にキャストイング工程によってフィルム形態に製造し、ここで、一定の方向と力に均一塗布する。

【0042】

そして、スラリーが塗布された電極は、 110°C の温度で一般乾燥機で十分に乾燥する。ここで、スラリー塗布ステップでは十分に乾燥された電極の厚さは約100~110 μm になるよう調整し、圧搾機(ロールプレス)を用いて40%程度の厚さが減少し、最終的に約60~70 μm になるようプレッシング作業を行う。

【0043】

次に、プレス作業で備えられた電極は、ドライルーム条件の雰囲気中で電極セルの大きさに適するようにコインセル形態にパンチングされ、真空乾燥器で 80°C 、4時間の間に十分乾燥すれば電極製造が完了する。

【0044】

Li_2MnO_3 の複合素材を用いて電極を製造する場合、電極の製造の作業成果電池性能を最適化するために電極の厚さを適切に保持することが重要である。すなわち、電極の厚さを増加すれば容量を増加させる効果があるものの、電極を塗布した後の圧搾工程で電極活物質スラリーの流動性は落ち、電極集電体に均一に塗布することが困難であり、集電体と活物質との間の結合性、そして、活物質間の接着性が落ちることにより、素材による適する厚さに形成する必要がある。

10

20

30

40

50

【0045】

このように備えられた電極の電気化学特性を評価するためにコインセル及び3極セルを製造した。詳細に、コインセルは、リチウムメタルを負極にし、PE Separator、エチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DMC）の混合溶媒（体積比1：1）に1モルの LiPF_6 が溶解した溶液を電解液として使用し、組立順序に応じて2032規格のコイン型の電池を製造した。そして、3極セルは特殊製造されたセルを利用し、作動電極は、上述した実施形態によって製造された正極複合素材、対極はLiメタル、そして参照電極はLiメタルにし、隔離膜と電解液はコインセルと同一に、PE Separator隔離膜とエチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DMC）の混合溶媒（体積比1：1）に1モルの LiPF_6 が溶解した溶液の電解液を用いた。

10

【0046】

<実施形態1>

【0047】

上述したように、本発明の実施形態により共沈法によって合成された正極複合素材の粉末に対して800℃の熱処理の焼成条件に応じて備えられた Li_2MnO_3 系の正極複合素材 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a})$ のパウダー物質を適用して電極とセルを製造した。

【0048】

正極活物質として Li_2MnO_3 系の正極複合素材、導電剤、バインダーの組成比を80：10：10の重量比（wt%）に計算し、ミキサ器条件（2000rpm、30分）によってスラリーを製造する。製造されたスラリーは、20 μm の厚さのAl foilにキャスト工程によってフィルム形態に製造し、ここで、一定の方向と力に均一塗布する。そして、スラリーが塗布された電極は、直ちに110℃の一般乾燥で十分乾燥する。十分に乾燥された電極の厚さは約100～110 μm になるよう調整され、圧搾機（ロールプレス）を用いて最終的に約60～70 μm になるようプレッシング作業を行う。プレス作業により備えられた電極は、ドライルーム条件の雰囲気中でセルの大きさに適するようにパンチングされ、真空乾燥器で80℃、4時間の間に十分乾燥する。そして、このように備えられた電極の電気化学な特性を評価するために、コインセル及び3極セルを製造した。コインセルはリチウムメタルを負極にし、PE Separator、エチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DMC）の混合溶媒（体積比1：1）に1モルの LiPF_6 が溶解した溶液を電解液にし、組立順序によって2032規格のコイン型の電池を製造した。そして、3極セルは、特殊製造されたセルを用いて、作動電極は合成された正極複合素材、対極はLiメタル、そして、参照電極はLiメタルにし、電解液と隔離膜はコインセルと同じものを用いた。

20

30

【0049】

<実施形態2>

【0050】

前記実施形態1の正極複合素材の熱処理条件（実施形態2では、850℃で熱処理実施）を除いては、前記実施形態1と同一の条件で電極とセルを製造した。

40

【0051】

<実施形態3>

【0052】

前記実施形態1の正極複合素材の熱処理条件（実施形態3では、9000℃で熱処理実施）を除いては、前記実施形態1と同一の条件で電極とセルを製造した。

【0053】

<実施形態4>

【0054】

前記実施形態1の正極複合素材の熱処理条件（実施形態4では、1000℃で熱処理実施）を除いては、前記実施形態1と同一の条件で電極とセルを製造した。

50

【0055】

<充放電方法>

【0056】

上述したように実施形態1～4によって製造された電極の性能を実験するために電気化学的な特性を評価した。

【0057】

上述した電極製造工程によって備えられた高容量 Li_2MnO_3 系の正極複合素材を正極に適用して電極で製造し、2032規格のコインセルに製造して電極セルの充放電特性を評価した。電極セルの充放電条件として、2.0～4.6Vの電圧範囲で定電流／定電圧に充放電を実施し、その結果を図4及び表2、表3に記載した。また、電極セルの正極

10

【0058】

【表2】

項目	熱処理温度(℃)	容量(1サイクル)	容量(20サイクル)	格納率(%)
実施形態1	800	267	232	87
実施形態2	850	247	229	93
実施形態3	900	222	201	91
実施形態4	1000	206	191	93

20

【0059】

表2は、実施形態1～4に係る Li_2MnO_3 系の正極複合素材を適用した電極セルの充放電特性を記載したものとして、実施形態1～4で取得する正極複合素材を適用した電極セル（実施形態1～4）に対して0.1Cの定電流で放電する場合、1cycleにおける初期容量及び20cycleにおける容量、そして、20cycleにおける容量格納率について記載した。表2を参照すると、合成された正極複合素材は、熱処理温度（すなわち、焼結温度）が増加することによって初期容量及び20cycle容量は次第に減少する傾向を示している。特に、実施形態1は、800℃で熱処理された素材として最も優れた初期容量267mAh/gを示しているが、20cycleで容量格納率は87%として最も低い結果が得られる。本発明の実施形態で、初期容量とサイクルによる容量格納率が最も優れた条件は、850℃の焼結条件の電極セル（すなわち、実施形態2）であるものと確認された。

30

【0060】

【表3】

項目	熱処理温度(℃)	0.1C	0.5C	1.0C	効率(%)
実施形態1	800	267	232	213	80
実施形態2	850	247	217	202	82
実施形態3	900	222	192	176	79
実施形態4	1000	206	170	154	74

40

【0061】

表3は、実施形態1～4に係る Li_2MnO_3 系の正極複合素材を適用した電極セルの初期容量に対する率ごとの容量特性を記載した。表3を参照すると、0.1C、0.5C、1.0C各率ごとの実験で実施形態1である800℃で焼結した電極セルが全て絶対容量が優れることが分かる。しかし、0.1Cの放電容量対比1.0C電流に放電した容量の効率においては、850℃で焼結した電極セル（実施形態2）が最も優れた結果を示すことが分かる。結果的に、初期容量と絶対容量、そして、効率性の側面において、800℃～850℃で焼結することが好ましい。

【0062】

図4は、本発明の実施形態によって製造された Li_2MnO_3 系の正極複合素材Li（

50

$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_{2+a}$ の電気化学的酸化・還元特性を示すグラフである。図4を参照すると、本発明の実施形態1～4で取得された正極複合素材の4個について3極セルを用いて電位走査法に電気化学的酸化・還元特性を評価した。図4では、5 cycleの酸化・還元特性を示している。図面を参照すると、焼結温度が低いほど、2.9 V、3.25 Vの電位でリチウムの酸化（放出）ピークが大きく形成されることが確認され、特に、850℃におけるピークの場合、還元ピーク（リチウム吸蔵）が最も大きく現れて、可逆性が最も優れた特性を確認できる。そして、このような結果は上述した表2及び表3での結果と一致していることが分かる。

【0063】

本発明の実施形態によると、 Li_2MnO_3 系の正極複合素材は、 LiCoO_2 （LCO）又は LiMnO_2 （LMO）などの正極素材とは異なって、熱処理温度による単斜晶の構造的な指向を把握し、その結果、適する熱処理温度に応じて適する単斜晶の構造を含有している正極複合素材の粉末が極めて高い高容量を期待できる電池システムを製造することが可能である。また、本発明の実施形態によると、 Li_2MnO_3 系の正極複合素材を用いて熱処理温度による電極を製造してコインセルタイプに電池を製造し、2.0～4.6 Vの範囲における充放電を行って電気化学的な特性を評価した結果、初期容量は800℃で熱処理したセルが260 mAh/g以上で最も高かったが、高率の充放電及び寿命の特性面において850℃で熱処理したセルの充放電特性が最も優れた電気化学的な特性を示している。

【0064】

特に、0.2 V～4.9 Vの高電圧範囲領域で電位走査法実験を行った結果、本発明では Li_2MnO_3 系の正極複合素材が2.0～4.9 Vで充電放電（酸化・還元）サイクルの実験を実施する場合、充電電圧（酸化ピーク）が約3.9 V、放電電圧（還元ピーク）が約3.2 Vを示す。特に、本発明の850℃焼結サンプルの場合、3.25 Vの電位で新しい酸化ピーク（リチウム脱離）が発生し、約3.3 Vで現れる電気化学的な還元反応（リチウム吸蔵）でも可逆性の優れたピークを示している。このような電気化学的な特性は本発明だけの固有な特性として、充放電サイクルによる優れる容量格納性を例示する優れた特性とも言える。

【0065】

また、約4.5～4.9 Vの範囲で極めて大きい非可逆的な酸化ピークの挙動を確認し得る。このような非可逆的な酸化ピークはLiOが酸化されるピークに確認され、1 cycleでこのようなピークが全て十分に反応する場合、図4に示すように、2 cycleから酸化及び還元ピークの電位が大きく負（－）の電位方向に移動し、サイクルによる平均放電電圧が負（－）の方向に移動する特性を確認し得る。このように2.0～4.9 Vの高電圧範囲の領域における電気化学的酸化及び還元の挙動は、現在のリチウム二次電池有機電解液の酸化分解及び正極素材との反応性に起因するものと推定される。本発明では、セルの可逆的な使用条件と高電圧及び高容量を取得するために、現在の有機電解液を用いる条件で2.0～4.6 Vの電圧区間で用いられることが好ましい。そして、今後、高電圧に適する有機電解液及び固体電解質素材の開発及び適用によりセルが製造される場合、2.0～4.9 Vの高電圧範囲で充放電使用が好ましい。

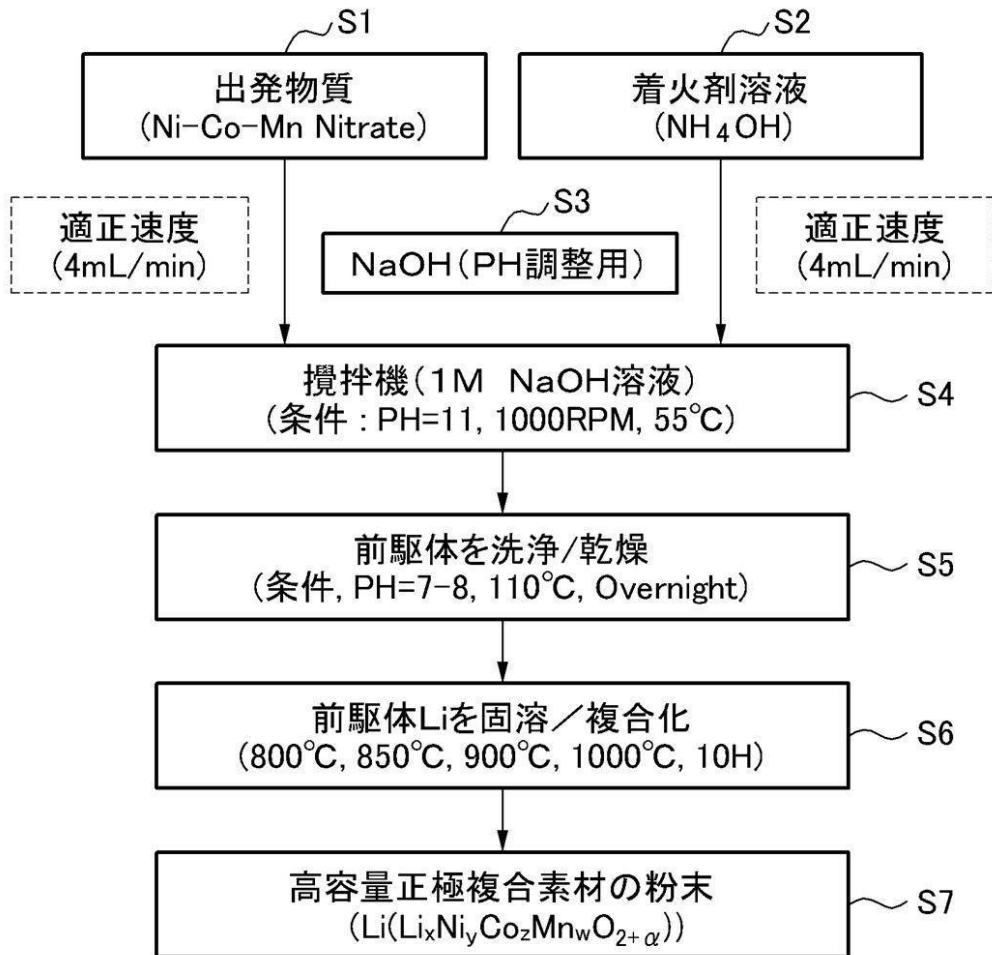
【0066】

上述したように実施形態がたとえ限定された実施形態と図面によって説明されたが、当技術分野で通常の知識を有する者であれば、前記記載から様々な修正及び変形が可能である。例えば、説明された技術が説明された方法と異なる順序で実行されたり、及び／又は説明されたシステム、構造、装置、回路などの構成要素が説明された方法と異なる形態に結合又は組み合わせたり、他の構成要素又は均等物によって置き換えたり置換されても、滴定な結果を達成することができる。

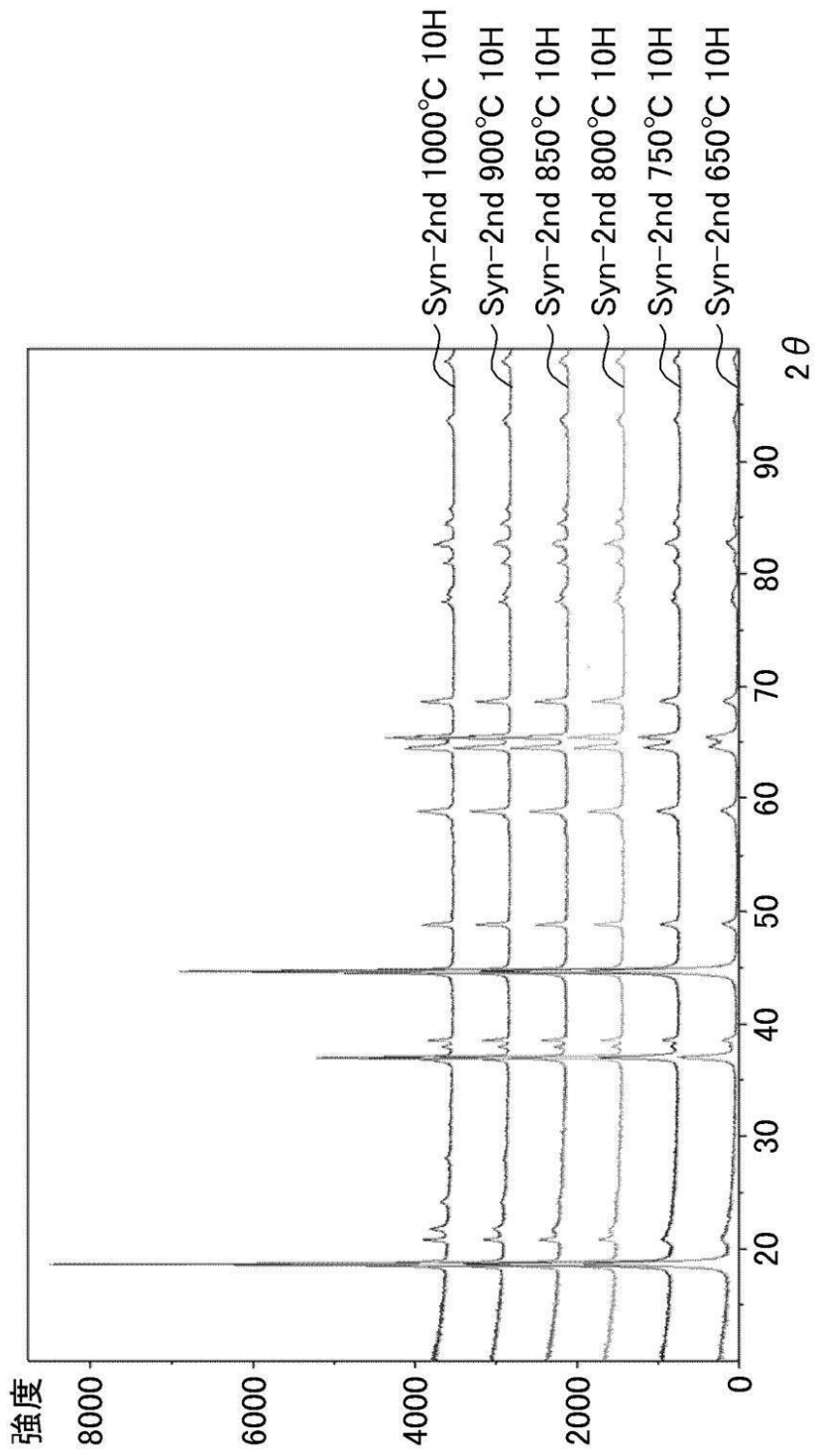
【0067】

したがって、本発明の範囲は、開示された実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲だけではなく特許請求の範囲と均等なものなどによって定められるものである。

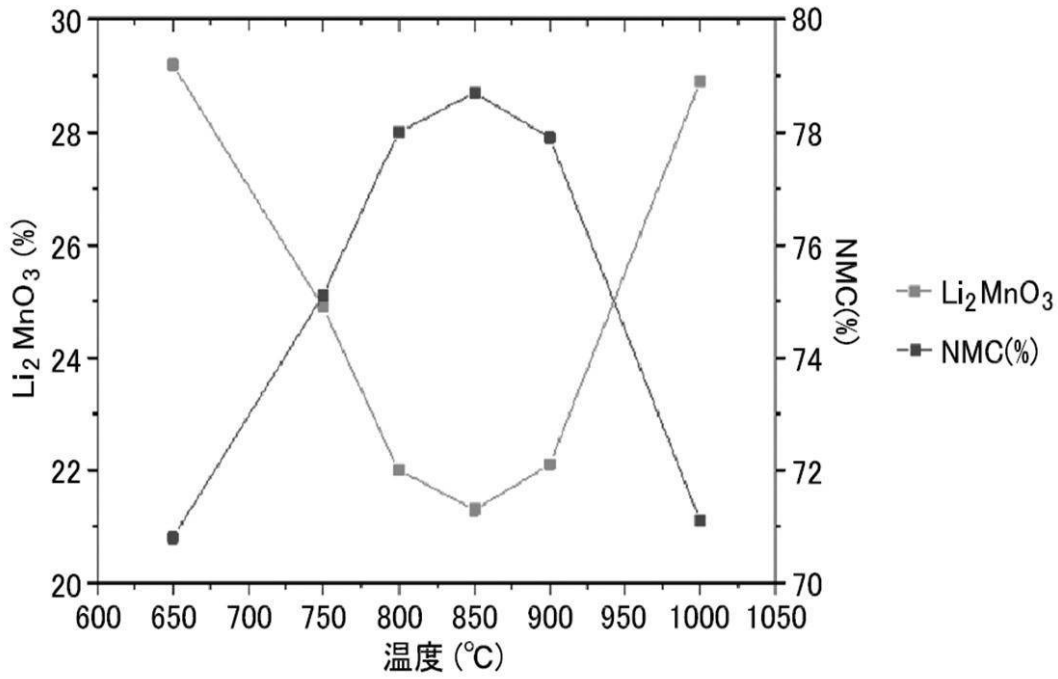
【図 1】



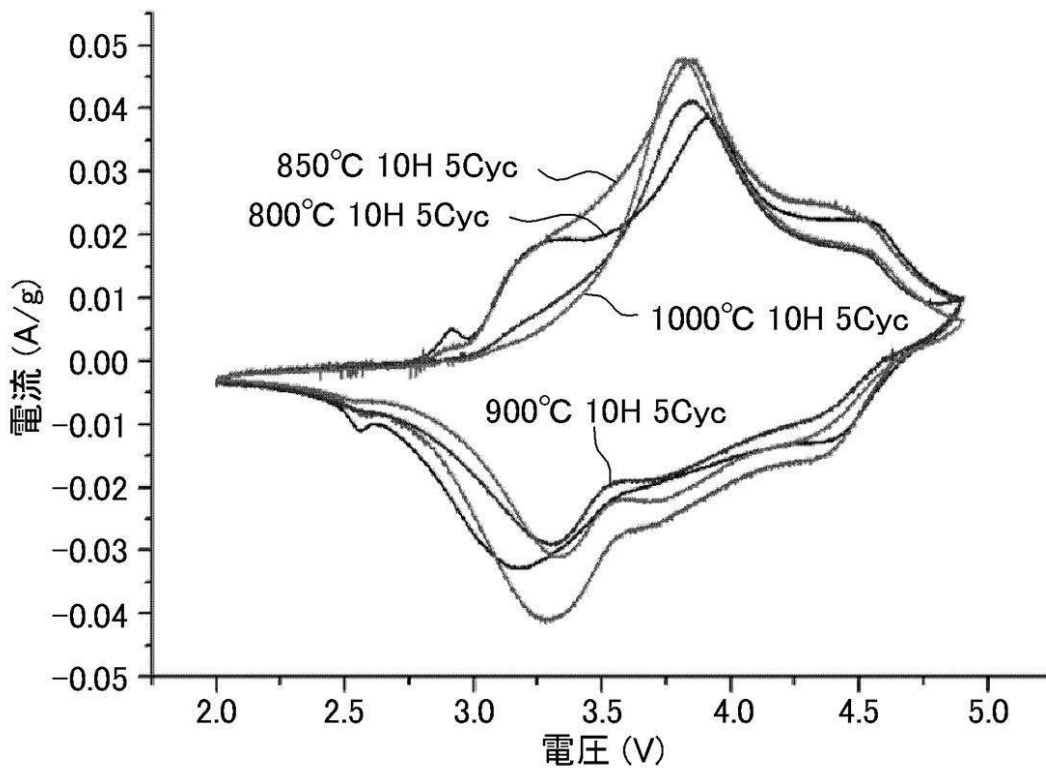
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i</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 4/525; C01D 15/00; H02J 7/00; H01F 1/00; B32B 5/00; H01M 4/02; H01M 10/00; C01B 35/10; H01M 04/58; H01M 4/505; H01M 4/139; H01M 10/44 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: coprecipitation, nickel nitrate, manganese nitrate, cobalt nitrate, complexing agent, Ph control, sodium hydroxide, sintering, lithium secondary battery, anode composite material, slurry, dry, compression, charge and discharge		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011-0037440 A1 (ENDO, Daisuke et al.) 17 February 2011 See paragraphs [0168] - [0174], [0188], [0189] and claims 1, 9, 10.	1-20
A	US 2010-0227222 A1 (CHANG, Sung-Kyun et al.) 09 September 2010 See paragraphs [0092] - [0095].	1-20
A	US 6291103 B1 (PARK, Young-Chul et al.) 08 September 2001 See column 3, lines 26 - 52, column 4, lines 28 - 46.	1-20
A	EP 2144314 A2 (GS YUASA CORPORATION) 13 January 2010 See paragraphs [0622], [0625], [0634] and claims 8, 12, 15.	1-20
A	US 6241959 B1 (CHO, Jae-Phil et al.) 05 June 2001 See abstract, column 6, lines 9 - 30 and claim 1.	1-20
☐ 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 06 NOVEMBER 2013 (06.11.2013)		Date of mailing of the international search report 06 NOVEMBER 2013 (06.11.2013)
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/KR2013/007462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0037440 A1	17/02/2011	CN 101878556 A	03/11/2010
		CN 102055023 A	11/05/2011
		EP 2219251 A1	18/08/2010
		EP 2219251 A4	19/01/2011
		EP 2278642 A1	26/01/2011
		EP 2278642 B1	16/01/2013
		JP 04877660 B2	15/02/2012
		JP 05050834 B2	17/10/2012
		JP 05217372 B2	19/06/2013
		JP 2009-123400 A	04/06/2009
		JP 2009-152114 A	09/07/2009
		JP 2010-066690 A	15/04/2010
		KR 10-1323126 B1	30/10/2013
		KR 10-2010-0085966 A	29/07/2010
		KR 10-2010-0122122 A	19/11/2010
		US 2010-0233542 A1	16/09/2010
		US 8382860 B2	26/02/2013
		US 8551659 B2	08/10/2013
		WO 2009-063838 A1	22/05/2009
US 2010-0227222 A1	09/09/2010	CN 101426728 A	06/05/2009
		CN 101426728 B	03/10/2012
		JP 2009-526736 A	23/07/2009
		KR 10-0838987 B1	17/06/2008
		KR 10-2007-0082902 A	22/08/2007
		TW 1335687 A	01/01/2011
		TW 1335687 B	01/01/2011
		US 8206852 B2	26/06/2012
		WO 2007-094645 A1	23/08/2007
US 6291103 B1	18/09/2001	CN 1144305 C	31/03/2004
		CN 1257318 A	21/06/2000
		JP 2000-182618 A	30/06/2000
		KR 10-0280998 B1	02/03/2001
		KR 10-2000-0038919 A	05/07/2000
EP 2144314 A2	13/01/2010	DE 60237441 D1	07/10/2010
		EP 1391950 A1	25/02/2004
		EP 1391950 A4	03/05/2006
		EP 1391950 B1	25/08/2010
		EP 2144314 A3	28/07/2010
		JP 04556377 B2	06/10/2010
		JP 2008-293988 A	04/12/2008
		TW 541745 A	11/07/2003
		TW 541745 B	11/07/2003
		WO 02-086993 A1	31/10/2002
US 6241959 B1	05/06/2001	CN 1208249 C	29/06/2005
		CN 1216289 A	12/05/1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		DE 19849343 A1	02/06/1999
		JP 04100785 B2	11/06/2008
		JP 11246225 A	14/09/1999
		KR 10-0261508 B1	15/07/2000
		KR 10-0261509 B1	15/07/2000
		US 2001-0028874 A1	11/10/2001
		US 6773852 B2	10/08/2004

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2013/007462
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525; C01D 15/00; H02J 7/00; H01F 1/00; B32B 5/00; H01M 4/02; H01M 10/00; C01B 35/10; H01M 04/58; H01M 4/505; H01M 4/139; H01M 10/44 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)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 공침법, 질산 니켈, 질산 망간, 질산 코발트, 착화제, pH조절, 수산화나트륨, 소성, 리튬이차전지, 양극 복합소재, 슬러리, 건조, 압착, 충방전		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2011-0037440 A1 (ENDO, DAISUKE 외 3인) 2011.02.17 단락 [0168] - [0174], [0188], [0189] 및 청구항 1, 9, 10 참조.	1-20
A	US 2010-0227222 A1 (CHANG, SUNG-KYUN 외 10인) 2010.09.09 단락 [0092] - [0095] 참조.	1-20
A	US 6291103 B1 (PARK, YOUNG-CHUL 외 3인) 2001.09.08 컬럼 3, 라인 26 - 52, 컬럼 4, 라인 28 - 46 참조	1-20
A	EP 2144314 A2 (GS YUASA CORPORATION) 2010.01.13 단락 [0622], [0625], [0634] 및 청구항 8, 12, 15 참조.	1-20
A	US 6241959 B1 (CHO, JAE-PHIL 외 3인) 2001.06.05 요약, 컬럼 6, 라인 9 - 30 및 청구항 1 참조.	1-20
☐ 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 2013년 11월 06일 (06.11.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 11월 06일 (06.11.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/007462

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0037440 A1	2011/02/17	CN 101878556 A CN 102055023 A EP 2219251 A1 EP 2219251 A4 EP 2278642 A1 EP 2278642 B1 JP 04877660 B2 JP 05050834 B2 JP 05217372 B2 JP 2009-123400 A JP 2009-152114 A JP 2010-086690 A KR 10-1323126 B1 KR 10-2010-0085966 A KR 10-2010-0122122 A US 2010-0233542 A1 US 8382860 B2 US 8551659 B2 WO 2009-063838 A1	2010/11/03 2011/05/11 2010/08/18 2011/01/19 2011/01/26 2013/01/16 2012/02/15 2012/10/17 2013/06/19 2009/06/04 2009/07/09 2010/04/15 2013/10/30 2010/07/29 2010/11/19 2010/09/16 2013/02/26 2013/10/08 2009/05/22
US 2010-0227222 A1	2010/09/09	CN 101426728 A CN 101426728 B JP 2009-526736 A KR 10-0838987 B1 KR 10-2007-0082902 A TW I335687 A TW I335687 B US 8206852 B2 WO 2007-094645 A1	2009/05/06 2012/10/03 2009/07/23 2008/06/17 2007/08/22 2011/01/01 2011/01/01 2012/06/26 2007/08/23
US 6291103 B1	2001/09/18	CN 1144305 C CN 1257318 A JP 2000-182618 A KR 10-0280998 B1 KR 10-2000-0038919 A	2004/03/31 2000/06/21 2000/06/30 2001/03/02 2000/07/05
EP 2144314 A2	2010/01/13	DE 60237441 D1 EP 1391950 A1 EP 1391950 A4 EP 1391950 B1 EP 2144314 A3 JP 04556377 B2 JP 2008-293988 A TW 541745 A TW 541745 B WO 02-086993 A1	2010/10/07 2004/02/25 2006/05/03 2010/08/25 2010/07/28 2010/10/06 2008/12/04 2003/07/11 2003/07/11 2002/10/31
US 6241959 B1	2001/06/05	CN 1208249 C CN 1216289 A	2005/06/29 1999/05/12

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/007462

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		DE 19849343 A1	1999/06/02
		JP 04100785 B2	2008/06/11
		JP 11246225 A	1999/09/14
		KR 10-0261508 B1	2000/07/15
		KR 10-0261509 B1	2000/07/15
		US 2001-0028874 A1	2001/10/11
		US 6773852 B2	2004/08/10

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0568 (2010.01)		H O 1 M 10/0568	
H O 1 M 10/052 (2010.01)		H O 1 M 10/052	
H O 1 M 10/0585 (2010.01)		H O 1 M 10/0585	

(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,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,VC

(72)発明者 ヤン、 サン ウ
大韓民国 500-070 クァンジュ ブク - ク ヨンボン - ドン ユチャン ヒルビン 2 -
チャ ナンバー 101-610

(72)発明者 キム、 キョン ワン
大韓民国 506-785 クァンジュ クァンサン - ク サンウォル - ドン ブヨン アパート
ナンバー 104-304

(72)発明者 ジョン、 チェ ファン
大韓民国 506-251 クァンジュ クァンサン - ク ジヤンドク - ドン テバン ノブリ
ンド 3 - チャ ナンバー 303-1201

(72)発明者 キム、 テ ウォン
大韓民国 506-305 クァンジュ クァンサン - ク サンウォル - ドン チョムダン 6 -
ダンジ ブヨン アパート ナンバー 1206-1301

(72)発明者 チャン、 ダク ライ
大韓民国 503-330 クァンジュ ナム - ク ジンウォル - ドン ヒュンダイ アパート
ナンバー 201-507

(72)発明者 キム、 ミン ヨン
501-840 クァンジュ トン - ク ハク - ドン 28-3 ソユ パク ビル ナンバー
207

Fターム(参考) 5H021 EE04

5H029	AJ03	AJ14	AK03	AL12	AM03	AM05	AM07	CJ02	CJ03	CJ04
	CJ08	CJ12	CJ22	DJ04	DJ07	HJ01	HJ02	HJ04	HJ07	HJ10
	HJ13	HJ14	HJ18							
5H050	AA08	AA19	BA16	CA08	CA09	CB12	DA02	DA08	DA19	GA02
	GA03	GA04	GA10	GA12	GA22	HA01	HA02	HA04	HA07	HA10
	HA13	HA14	HA18							