

(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2020-532058

(P2020-532058A)

(43) 公表日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(51) Int.Cl.

HO1M 4/587 (2010.01)  
CO1B 32/205 (2017.01)

F 1

HO1M 4/587  
CO1B 32/205

テーマコード(参考)

4G146  
5HO50

## 審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2020-509018 (P2020-509018)  
 (86) (22) 出願日 平成30年8月1日 (2018.8.1)  
 (85) 翻訳文提出日 令和2年2月17日 (2020.2.17)  
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2018/008762  
 (87) 國際公開番号 WO2019/035580  
 (87) 國際公開日 平成31年2月21日 (2019.2.21)  
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0104302  
 (32) 優先日 平成29年8月17日 (2017.8.17)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
韓国 (KR)

(71) 出願人 592000691  
ポスコ  
POSCO  
大韓民国 キョンサンブクード ポハン  
シ ナムーグ ドンヘアン一口 6261  
(コエドンードン)  
(71) 出願人 592000705  
リサーチ インスティチュート オブ イ  
ンダストリアル サイエンス アンド テ  
クノロジー  
大韓民国 790-300 キョンサンブ  
クード ポハンシ ナムーグ チョンア  
ム一口 67

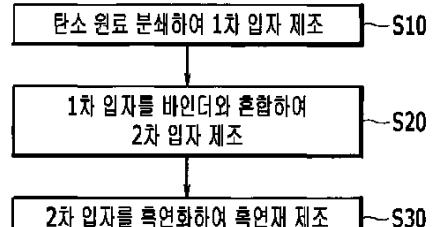
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池用負極活物質の製造方法、およびそれを含むリチウム二次電池

## (57) 【要約】

高い放電容量、高い充放電効率および優れた高出力特性を有し、充放電の際の体積変化が小さい負極活物質の製造方法を提示する。

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、揮発分を4~10重量%含む炭素原料を粉碎して1次粒子を製造する段階；1次粒子をバインダーと混合して2次粒子を製造する段階；および2次粒子を黒鉛化して黒鉛材を製造する段階を含む。



S10 ... Produce primary particles by crushing carbon raw material

S20 ... Produce secondary particles by mixing primary particles with binder

S30 ... Produce graphite material by graphitizing secondary particles

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

揮発分を4～10重量%含む炭素原料を粉碎して1次粒子を製造する段階；前記1次粒子をバインダーと混合して2次粒子を製造する段階；および前記2次粒子を黒鉛化して黒鉛材を製造する段階を含む、リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 2】

前記炭素原料は、グリーンコークスまたは生コークスを含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 3】

前記1次粒子のD50粒径は、10μm以下である、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 4】

前記1次粒子の球形化度は、0.75～1である、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 5】

前記1次粒子を製造する段階以後、前記1次粒子を磨碎する段階をさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 6】

前記1次粒子を製造する段階以後、前記1次粒子を1～10／分の速度で昇温する段階をさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 7】

前記1次粒子を製造する段階以後、前記1次粒子を熱処理して前記1次粒子内の揮発分を除去する段階をさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 8】

前記1次粒子内の揮発分を除去する段階で、熱処理温度は800～1500である、請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 9】

前記2次粒子を製造する段階で、前記1次粒子100重量部に対して前記バインダーを2～20重量部混合する、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 10】

前記バインダーは、石炭系ピッチまたは石油系ピッチを含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 11】

前記バインダーは、軟化点が80～300である、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 12】

前記2次粒子を製造する段階は、110～500の温度でせん断力を活用して1～5時間のあいだ行う、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 13】

前記2次粒子のD50粒径は、14～25μmである、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 14】

前記2次粒子を製造する段階以後に、前記2次粒子を炭化する段階をさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 15】

前記炭化する段階は、800～1500の温度で行う、請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

## 【請求項 16】

10

20

30

40

50

前記黒鉛材を製造する段階は、2800～3200の温度で行う、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項17】

前記黒鉛材は、比表面積が1.7m<sup>2</sup>/g以下であり、タップ密度が0.7g/cc以上である、請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項18】

正極；負極；および電解質；を含み、

前記負極は、請求項1ないし17のいずれか一項による方法で製造されたリチウム二次電池用負極活物質を含む、

リチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

リチウム二次電池用負極活物質の製造方法、およびそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、タブレットPCなどのポータブル電子機器の高性能化および機能集積化による消費電力の増加などによって電池の高容量化が進められており、電動工具、特にHEV（ハイブリッド自動車）、EV（電気自動車）用高出力電源の必要性のゆえに充放電速度に優れた高出力特性を有する二次電池の必要性が大きく増加している。また、使用時間の増大により電池の充電／放電周期が減少して電池サイクル寿命の大幅な向上が求められており、電池素材の劣化による電池の体積変化（膨張および収縮）の最小化も主要な必要特性として浮び上がっている。

20

【0003】

二次電池のうち高エネルギー密度、高電圧などの長所によりリチウム二次電池が幅広く使われてあり、商用リチウム二次電池は一般的に金属酸化物系の正極活物質および黒鉛などの炭素系負極活物質が採用されている。

30

【0004】

負極活物質である黒鉛は、鉱山で採掘して物理的選別および高純度化を経て加工された天然黒鉛と石炭あるいは石油残渣（residue）等の有機物を熱処理して得られた炭素体であるコークス（coke）を加工および高温熱処理して得た人造黒鉛に区分される。

【0005】

天然黒鉛系負極材は、人造黒鉛に比べて高容量の電池構成に有利であるが、充電／放電サイクルの進行による容量減少の程度が劣る問題を有している。天然黒鉛は一般的に鱗状（板状）の形態を有するので、電極製造時の充填密度の増加、出力特性の改善のために一般的に球状化（spheroidization）した形態に加工して使われている。鱗状黒鉛を球状化加工するとき一般的にミリング（milling）等を使うが、該工程に起因して発生する黒鉛粒子内部の応力増大および欠陥（defect）により、繰り返される電池の充放電過程のうちに容量が減少して寿命特性が劣化すると知られている。

40

【0006】

一方、人造黒鉛は容量が天然黒鉛に比べて多少劣り、製造工程コストにより価格が高い短所があるが、寿命特性が相対的に優れる長所があり、長寿性特性が強調されるポータブル電子機器用電池の素材として脚光を浴びてあり、速い速度で天然黒鉛を代替している。一般的に人造黒鉛負極材を製造するために石炭あるいは石油系残渣あるいは加工品であるピッチを炭化および高温熱処理（黒鉛化）工程によって製造し、容量増加のために触媒黒鉛化反応が可能な物質を少量添加して黒鉛化熱処理する工程を適用している。応用目的に応じて両素材が有する短所を補完するために天然黒鉛と人造黒鉛を混合した形態の複合負

50

極材が使われたりもする。

【0007】

例えば、球状化天然黒鉛と人造黒鉛粉末を複合した後、添加した触媒物質を利用した触媒黒鉛化熱処理により高容量、高出力、長寿命の特徴を有する負極材を製造する工程が提案された。また、人造黒鉛の原料になるコークスおよび球状化された天然黒鉛を混合した後複合化して最終黒鉛化熱処理により負極材を製造する工程が提案された。天然黒鉛と人造黒鉛をそれぞれピッチ物質でコートした後、炭化して表面に炭素質を層を形成し、触媒を添加して混合し、その後最終黒鉛化熱処理により複合負極材を製造する方法が提案された。

【0008】

一般的に人造黒鉛素材の高容量化のためには黒鉛化熱処理温度を高く維持して黒鉛化度を増加させたり、触媒黒鉛化反応を誘導するために触媒物質を添加して熱処理する。充放電効率改善のためには、人造黒鉛表面コーティングあるいは粒子磨碎 (grinding) 等により粒子表面の黒鉛 edge 部の露出を最小化して、電解液の分解等により生成される不動態膜 (passivated film) の過度な形成を抑制する方法を使ったりもする。高速充放電性能改善のために、人造黒鉛加工品内の黒鉛粒子の相互間配向を不規則に調節したり、粒子表面に炭素質をコーティングを導入する場合もある。充放電による人造黒鉛素材および電極の体積変化を減少させるために、人造黒鉛加工品内の黒鉛粒子の相互間配向を不規則的な形態で製造したり、素材自体の強度を高めて充放電反応時の寸法安定性を改善する方法を用いたりもする。言及した事例の他にも、人造黒鉛の電池素材性能を改善するための多様な技術開発がなされているが、一般的に性能間に trade-off 関係が存在して、特定性能を改善する場合、他の性能が減少する問題が生ずる。例えば容量増大のために触媒を製造工程中に導入して触媒黒鉛化熱処理をする場合、触媒の熱分解時に生成される気孔などによって人造黒鉛の内部および表面の気孔分率が増加し、これによる素材比表面積および電解液との副反応性の増大によって、電池寿命特性の劣化が進行される副作用が発生する。人造黒鉛粒子の大きさを減少させてリチウムイオンの拡散距離を短縮させる場合、高速充放電特性を改善することができるが、小さい粒子の大きさに由来した比表面積の増加によって電池寿命が同様に減少する問題が発生する可能性がある。充放電中に発生する素材および電極の体積変化を抑制するために、粒径が小さい粒子を一定の大きさに凝集および複合化した2次粒子形態の負極材を形成する場合、2次粒子内の、不規則な配向性を有する1次粒子によって、充放電による素材体積変化が相殺されて、電極全体の体積変化が減少する長所がある。しかし、単位1次粒子の加工形態や2次粒子化の工程条件に応じて粒子の不規則な配向度が充分でなく、比表面積が増加したり、2次粒子形状が均一でないため充放電による素材および電極の膨脹率の減少が充分でなく、電池寿命が減少するなどの副作用が生じ得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高い放電容量、高い充放電効率および優れた高出力特性を有し、充放電の際の体積変化が小さい負極活物質の製造方法を提示する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、揮発分を4~10重量%含む炭素原料を粉碎して1次粒子を製造する段階；1次粒子をバインダーと混合して2次粒子を製造する段階；および2次粒子を黒鉛化して黒鉛材を製造する段階を含む。

【0011】

炭素原料はグリーンコークスまたは生コークスを含み得る。

【0012】

1次粒子のD50粒径は、10μm以下であり得る。

10

20

30

40

50

## 【0013】

1次粒子の球形化度は、0.75～1であり得る。

## 【0014】

1次粒子を製造する段階以後、1次粒子を磨碎する段階をさらに含み得る。

## 【0015】

1次粒子を製造する段階以後、1次粒子を1～10／分の速度で昇温する段階をさらに含み得る。

## 【0016】

1次粒子を製造する段階以後、1次粒子を熱処理して1次粒子内の揮発分を除去する段階をさらに含み得る。

10

## 【0017】

1次粒子内の揮発分を除去する段階で、熱処理温度は800～1500であり得る。

## 【0018】

2次粒子を製造する段階で、1次粒子100重量部に対してバインダーを2～20重量部混合し得る。

## 【0019】

バインダーは、石炭系ピッチまたは石油系ピッチを含み得る。

## 【0020】

バインダーは、軟化点が80～300であり得る。

20

## 【0021】

2次粒子を製造する段階は、110～500の温度でせん断力を活用して1～5時間の間行い得る。

## 【0022】

2次粒子のD50粒径は、14～25μmであり得る。

## 【0023】

2次粒子を製造する段階以後に、2次粒子を炭化する段階をさらに含み得る。

## 【0024】

炭化する段階は、800～1500の温度で行い得る。

## 【0025】

黒鉛材を製造する段階は、2800～3200の温度で行い得る。

30

## 【0026】

製造された黒鉛材は、比表面積が1.7m<sup>2</sup>/g以下であり得、タップ密度が0.7g/c.c以上であり得る。

## 【0027】

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、正極；負極；および電解質；を含み、負極は、前述した方法で製造されたリチウム二次電池用負極活物質を含む。

## 【発明の効果】

## 【0028】

本発明の一実施形態による製造方法により製造したリチウム二次電池用負極活物質を使用すると放電容量および初期充放電効率が高い。同時に充電放電による電極膨張率が低く高速放電特性が向上する。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0029】

【図1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法の概略的なフローチャートである。

【図2】実施例1で粉碎および磨碎した1次粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

## 【図3】実施例1で製造した負極活物質の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

## 【図4】実施例3で粉碎された1次粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

## 【図5】比較例1で粉碎および磨碎した1次粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真であ

50

る。

【発明を実施するための形態】

【0030】

第1、第2および第3等の用語は、多様な部分、成分、領域、層および／またはセクションを説明するために使われるが、これらに限定されない。これらの用語は、ある部分、成分、領域、層またはセクションを他の部分、成分、領域、層またはセクションと区別するためにのみ使われる。したがって、以下で叙述する第1部分、成分、領域、層またはセクションは、本発明の範囲を逸脱しない範囲内で第2部分、成分、領域、層またはセクションと言及され得る。

【0031】

ここで使われる専門用語は、単に特定の実施形態に言及するためのものであり、本発明を限定することを意図しない。ここで使われる単数形は、文面がこれと明確に反対の意味を示さない限り複数形も含む。明細書で使われる「含む」の意味は、特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分を具体化し、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分の存在や付加を除外させるものではない。

【0032】

他に定義のない限り、ここで使われる技術用語および科学用語を含むすべての用語は、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者により普通に理解される意味と同じ意味を有する。一般に用いられている辞典で定義された用語は、関連技術文献と現在開示された内容に合う意味を有するものと追加解釈され、定義されない限り理想的や非常に公式的な意味に解釈されない。

【0033】

さらに、本明細書においてD50粒径は、多様な粒子の大きさが分布されている活物質粒子を、体積比で50%まで累積させた時の粒子の大きさを意味する。

【0034】

以下、添付した図面を参照して、本発明の実施形態について、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。しかし、本発明は様々な異なる形態で具現され得、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0035】

図1は本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法のフローチャートを概略的に示す。図1のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法のフローチャートは、単に本発明を例示するためであり、本発明はこれに限定されるものではない。したがって、リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を多様に変形することができる。

【0036】

図1に示すように、リチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、揮発分を4～10重量%含む炭素原料を粉碎して1次粒子を製造する段階(S10)、1次粒子をバインダーと混合して2次粒子を製造する段階(S20)、および2次粒子を黒鉛化して黒鉛材を製造する段階(S30)を含む。そのほかに、必要に応じてリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は他の段階をさらに含み得る。

【0037】

先に、段階(S10)では、揮発分を4～10重量%含む炭素原料を粉碎して1次粒子を製造する。ここで、揮発分(volatile matter)とは、一般的に炭素原料中に残存する、固体炭素化されなかった低分子量有機化合物を指すものであり、不活性雰囲気で加熱する場合、気相に転換されて炭素原料から分離され得る成分を意味する。本発明の一実施形態では揮発分を適当量含む炭素原料を開始物質とする。揮発分を含まないか、少なく含む炭素原料、例えばか焼(calcination)または炭化(carbonization)したコークスを炭素原料として使用する場合、粉碎段階(S10)で粒子表面が粗くなり、破断面の露出が増加する。窮屈的に、最終的に製造された負極活物質の比表面積は大きくなり、タップ密度は小さくなり、電極膨張率が大きくなり、高速放電特性が劣るようになる。これに対し、炭素原料内の揮発分が過度に多い場合、2次粒

10

20

30

40

50

子の製造時に粒子表面とバインダー物質との親和性が減少して、製造された2次粒子の粒径を増加させるのに限界があり、2次粒子製造後の熱処理段階で過度な揮発分の発生による粒子内部および表面気孔の生成により、粒子気孔率および比表面積が増加する問題が発生し得る。

【0038】

具体的には炭素原料は、グリーンコークスまたは生コークスを含み得る。グリーンコークスまたは生コークスは、石炭または石油系残渣、または加工品であるピッチを高圧および高温条件でコーニング反応させることにより製造することができる。原料の組成およびコーニング工程条件に応じて、一軸方向に炭素質組織配向度が高い異方性あるいは針状コークス (anisotropic or needle coke) が得られるか、または炭素質組織配向度が低い等方性あるいはピッチコークス (isotropic or pitch coke) が得られる。グリーンまたは生とは、コーニング工程直後に得られた状態でか焼 (calcination) または炭化 (carbonization) 等の熱処理を経ないため一定分率の揮発分を含んでいる状態を意味する。本明細書において、グリーンコークスまたは生コークスをか焼または炭化して揮発分を除去した熱処理製品は、か焼コークス (calcined coke) に区分して命名する。

【0039】

段階 (S10) で粉碎された1次粒子のD50粒径は10μm以下であり得る。1次粒子のD50粒径が過度に大きいと、これを使用して製造した2次粒子の粒径が過度に増加したり、単位2次粒子を構成する1次粒子の個数が過度に小さくなる問題が発生し得る。より具体的には1次粒子のD50粒径が3~8μmであり得る。

【0040】

前述したように、段階 (S10) で揮発分を含む炭素原料を粉碎するので、粗度が低い1次粒子を製造することができる。また、段階 (S10) で揮発分を含む炭素原料を粉碎するので、球形度が高い1次粒子を製造することができる。この時、球形度とは、粒子が球形に近いかどうかを数値的に表したものであり、1に近いほど球形と類似することを意味する。具体的には球形度が0.75~1である1次粒子を製造することができる。段階 (S10) により製造した1次粒子の球形度が充分でない場合、1次粒子を磨碎する段階をさらに含み得る。1次粒子の球形度が適切な範囲を満足する場合、タップ密度が大きくなり、電極膨張率が小さくなり、高速放電特性に優れ得る。磨碎工程のための装置は特に制限されず、一般粉碎装置 (pulverizer) または球状化効果改善および微粉分級が可能な改造粉碎装置 (modified pulverizer) を用いることができる。

【0041】

段階 (S10) で炭素原料を粉碎するための粉碎機は特に制限されない。具体的にはジエットミル、ローラミル、または粉碎と同時に気相分級 (air classification) ができる一般的な形態の連続式もしくはbatch式の粉碎装置 (pulverizer) を用いることができる。

【0042】

段階 (S10) 以後、1次粒子を1~10 / 分の速度で昇温する段階をさらに含み得る。段階 (S10) を経た1次粒子は常温 (10~30) の状態で存在する。これを、1次粒子内の揮発分除去のための熱処理温度に昇温するためには、段階 (S10) 以後、昇温する段階を経る必要がある。本発明の一実施形態では、昇温する段階での昇温速度を調節することによって、負極活性物質の放電容量を一層高めることができる。具体的には昇温速度は1~10 / 分であり得る。昇温速度が過度にはやい場合、黒鉛網面が規則的に積層する程度または結晶化度が減少して放電容量が落ち得る。

【0043】

段階 (S10) 以後、1次粒子を熱処理して1次粒子内の揮発分を除去する段階をさらに含み得る。

【0044】

10

20

30

40

50

熱処理温度は 800 ~ 1500 であり得る。熱処理温度が過度に低いと揮発分が適切に除去されない。熱処理温度が過度に高いと、揮発分の除去効果は同一であるが、設備構成および運転コストが過度に増加し得る。

【0045】

熱処理段階により 1 次粒子の揮発分は 0.5 重量 % 以下となり得る。

【0046】

次に、段階 (S20) では、1 次粒子をバインダーと混合して 2 次粒子を製造する。2 次粒子とは 1 次粒子どうしが凝集して形成した粒子を意味する。

【0047】

具体的には、段階 (S20) で、1 次粒子 100 重量部に対してバインダーを 2 ~ 20 重量部混合し得る。バインダーの量が過度に小さいと、結着効果が小さく、円滑な 2 次粒子化がなされない。バインダーの量が過度に多いと、電池の容量および寿命特性が減少する問題が発生し得る。バインダーは石炭系ピッチまたは石油系ピッチを含み得る。ピッチ系物質は一般的に高分子系バインダーに比べて原料炭素物質表面とのぬれ性 (wettability) に優れ、緻密な接着界面を形成しやすい長所があり、熱処理後炭素化あるいは黒鉛化する収率が高く、工業的に容易でかつ安く手に入れることができる長所がある。バインダーは軟化点が 80 ~ 300 であり得る。軟化点が過度に低いと結着力が低いため円滑な 1 次粒子間の結合および 2 次粒子形成が難しく、炭化収率が低くて経済的な製造工程の実現が難しい。逆に軟化点が過度に高いと、バインダー物質の溶融のための装備の運転温度が高いため設備製作コストが増加し、高温使用による一部試料の熱変性および炭素化が行われる問題を起こす。

【0048】

段階 (S20) は、110 ~ 500 の温度で 1 ~ 5 時間の間行い得る。温度が過度に低いか、時間が過度に短いと、1 次粒子とバインダーとの間の均一な混合が難しくなる。温度が過度に高いか、時間が過度に長いと、過度な過熱によってピッチの変性 (酸化および熱変性) が行われ、最終的に熱処理工程を終えた後に生成された黒鉛質が発現する容量および効率特性が減少する問題が発生し得る。

【0049】

段階 (S20) により製造された 2 次粒子の D50 粒径は 14 ~ 25  $\mu\text{m}$  であり得る。2 次粒子の D50 粒径が過度に小さい場合、負極活物質の比表面積が過度に増加して電池効率が減少し得る。逆に、2 次粒子の D50 粒径が過度に大きい場合はタップ密度が過度に低くなり、適切な電極密度を有する電極層の形成が困難である問題など、適切な電池性能が発現する二次電池電極を形成することが難しい。より具体的には 2 次粒子の D50 粒径は 16 ~ 23  $\mu\text{m}$  であり得る。

【0050】

D50 粒径は、1 次粒子とバインダーの混合比率、段階 (S20) の温度、時間およびバインダーの種類によって調節され得る。

【0051】

段階 (S20) を行う装備は特に制限されず、高粘度ペースト形態の混合物を高温で混合できる装備に入れて行い得る。より具体的には回転する一対のブレードなど、せん断力を生成する装備を活用して 1 次粒子とバインダーを均一に混ぜて結合させて高粘度ペースト形態の混合物を製造できる装備に投入して行い得る。

【0052】

段階 (S20) で製造された 2 次粒子の D50 粒径が過度に大きい場合、解碎のためにピンミル (pin mill) 等を用いて粉碎して粒度を調節し得る。凝集分体の適切な粒度調節のために粉碎機の回転数 (rpm) を調節し得る。しかし、これに限定されるものではなく、目標粒度の達成のために多様な粉碎機を用いることができる。

【0053】

段階 (S20) 以後、2 次粒子を炭化する段階をさらに含み得る。これによりバインダー中の揮発分を除去し、熱分解、固化および炭素質への転換を誘導する。炭化する段階は

10

20

30

40

50

800～1500 の温度で行い得る。雰囲気ガスは不活性ガスを使用し得、窒素またはアルゴン雰囲気で行い得る。炭化する段階は30分～5時間の間行い得る。

【0054】

次に、段階(S30)では2次粒子を黒鉛化して黒鉛材を製造する。段階(S30)は2800～3200 の温度で行い得る。段階(S30)を行う装備は、特に制限されず、アチソン(Acheson)炉を用い得る。一般的に別途の雰囲気ガスを使用することなくアチソン(Acheson)炉の操業方式に基づいて黒鉛化を行い得るが、雰囲気ガスを使用する場合、不活性ガスを使用し得、窒素またはアルゴンの雰囲気で行い得る。段階(S30)は30分～20日間行い得る。

【0055】

段階(S30)を終えた黒鉛材は必要に応じて碎あるいは解碎工程を経て微粉化し得る。

【0056】

本発明の一実施形態により製造されたリチウム二次電池用負極活物質は、比表面積が小さく、タップ密度が高いため、電極層の高密度化およびエネルギー密度が増加する。具体的には本発明の一実施形態により製造されたリチウム二次電池用負極活物質は、比表面積が1.7m<sup>2</sup>/g以下であり得、タップ密度が0.7g/cc以上であり得る。より具体的には比表面積が0.8～1.6m<sup>2</sup>/g、タップ密度が0.8～1.0g/ccであり得る。

【0057】

本発明のまた他の一実施形態では、正極；負極；および電解質；を含み、前記負極は前述した方法で製造された負極活物質を含む、リチウム二次電池を提供する。

【0058】

具体的には、電解質は、フルオロエチレンカーボネート(fluoro ethylene carbonate, FEC)、ビニレンカーボネート(vinylene carbonate, VC)、エチレンスルホネート(ethylene sulfonate, ES)、およびこれらの組み合わせを含む群より選ばれた少なくとも一つ以上の電解質添加剤をさらに含み得る。

【0059】

FECなど電解質添加剤を追加で適用することによってそのサイクル特性がより向上し得るが、それは前記電解質添加剤によって安定した固体電解質界面(solid electrolyte interphase, SEI)が形成され得るからである。このような事実は後述する実施例により裏付けられる。

【0060】

負極活物質およびそれによるリチウム二次電池の特性は、前述したとおりである。また、負極活物質を除いた残りの電池の構成は一般的に知られているとおりである。したがって、詳しい説明は省略する。

【実施例】

【0061】

以下、本発明の好ましい実施例、これに対比される比較例およびこれらの評価例を記載する。しかし、下記実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0062】

実施例1

炭素原料として、石炭系プレミアム針状コークス製品であるグリーンコークス(VM含有量約5.0重量%)を使用した。グリーンコークスを、air classifying millを用いてD50が7μmになるように1次粉碎して、1次粒子を製造した。粉碎粒子は、気流分級装置が取り付けられたpulverizer型の粉碎装置を用いて追加的な磨碎を行い、得られた1次粒子のD50は7.5μmであった。

【0063】

10

20

30

40

50

図2では1次粒子のSEM写真を示した。

【0064】

1次粒子を、昇温速度を分当り5／分に調節して昇温した後、1200の窒素雰囲気で1時間熱処理して揮発分を除去した。得られた1次粒子を、軟化点が120であるピッチと100:10の重量割合で混合後、加熱可能な混合ミキサーを用いて2時間混合して2次粒子を製造した。この時、2次粒子のD50は19.5μmであった。1200

の窒素雰囲気で1時間炭化した後、3000に昇温して1時間黒鉛化して負極活物質を製造した。図3では最終的に製造された負極活物質のSEM写真を示した。

【0065】

実施例2

実施例1で揮発分を除去する熱処理段階を省略したことを除いては実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0066】

実施例3

実施例1で磨碎工程を省略することを除いては実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。図4では、実施例3での製造工程のうち1次粒子のSEM写真を示した。

【0067】

実施例4

実施例1で1次粒子とピッチの重量比率を100:20としたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0068】

実施例5

実施例1で1次粒子の粉碎および磨碎後のD50を10μmとしたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0069】

実施例6

実施例1で1次粒子の粉碎および磨碎後のD50を5.5μmとしたことを除いては、実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0070】

実施例7

実施例1で1次粒子の粉碎および磨碎後の昇温速度を20／分に調節したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0071】

比較例1

原料コークスとして、実施例1で使用したグリーンコークスではないか焼コークス(calcined coke)を使用(VM含有量約0.25重量%)し、1次粒子を炭化する段階を省略したことを除いては、実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。図5に粉碎および磨碎した1次粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示した。図2、図4および図5に示すように、実施例1および実施例3での1次粒子が、比較例1の1次粒子に比べて、破碎された粒子面が鋭くなく比較的ゆるやかな橢円形と類似の1次粒子の形状を有していることを確認することができる。実施例3のように粉碎のみ実行した1次粒子に比べて、粉碎および磨碎を経た実施例1の1次粒子の粗度がより減少したことを確認することができる。

【0072】

比較例2

比較例1でか焼コークスとピッチの重量比率を100:20としたことを除いては、比較例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0073】

比較例3

比較例1で1次粒子の粉碎および磨碎後のD50を10μmとしたことを除いては、比

10

20

30

40

50

較例 1 と同様の方法で負極活物質を製造した。

【 0 0 7 4 】

実験例 1 : 比表面積および D 5 0 粒径の測定

実施例 1 ~ 実施例 7 および比較例 1 ~ 比較例 3 で製造した負極活物質の比表面積 ( B E T ) および D 5 0 粒径を測定して下記表 1 に整理した。比表面積は窒素吸着法によって測定した。

【 0 0 7 5 】

【 表 1 】

	比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	タップ密度 (g / c c)	D 5 0 粒径 (μm)
実施例 1	1. 3 8	0. 9	1 9. 5
実施例 2	1. 4 6	0. 8 7	1 9. 1
実施例 3	1. 6 8	0. 8 3	1 8. 7
実施例 4	1. 2 1	0. 8 5	2 0. 6
実施例 5	1. 2 6	0. 8 5	2 2. 1
実施例 6	2. 1 3	0. 9 8	1 5. 3
実施例 7	1. 5 7	0. 8 9	1 9. 2
比較例 1	2. 0 5	0. 8 3	1 8. 6
比較例 2	1. 8 8	0. 8 3	1 9. 9
比較例 3	1. 5 8	0. 8	2 1. 8

10

20

30

【 0 0 7 6 】

実施例 1 および実施例 2 のように、1 次粒子の収得時、粉碎および磨碎段階をすべて経て作られた負極活物質のタップ密度が、概して高く、比表面積が低いことを確認することができる。また、1 次粒子の粒径が増加するほど、製造された負極活物質の比表面積が概して減少し、2 次粒子化された負極活物質の粒径が比例して増加することを確認することができる。負極活物質のタップ密度は高いほど電極層の高密度化およびエネルギー密度の増加を期待できるので、本結果は高容量の負極活物質の製造に有用に用いられることが確認することができる。

【 0 0 7 7 】

実験例 2 : リチウム二次電池 ( H a l f - c e l l ) の製作および初期放電容量、効率の測定

40

実施例 1 ~ 実施例 7 および比較例 1 ~ 比較例 3 で製造した負極活物質、バインダー ( C a r b o x y M e t h y l C e l l u l o s e および s t y r e n e B u t a d i e n e R u b b e r ) 、導電材 ( S u p e r P ) の重量比率が 9 7 : 2 : 1 ( 記載順は、負極活物質 : バインダー : 導電材 ) になるように、蒸溜水を溶媒として使用して均一に混合した。

【 0 0 7 8 】

前記の混合物を銅 ( C u ) 集電体に等しく塗布し、ロールプレスで圧搾した後、1 0 0 真空オーブンで 1 2 時間真空乾燥して負極を製造した。この時、1. 4 ~ 1. 6 g / c c の電極密度を有するようにした。

50

## 【0079】

対向電極としてはリチウム金属 (Li - metal) を使用し、電解液としてはエチレンカーボネート (EC, Ethylene Carbonate) : ジメチルカーボネート (DMC, Dimethyl Carbonate) の体積比率が 1 : 1 である混合溶媒に 1 モルの LiPF<sub>6</sub> 溶液を溶解させたものを使用した。

## 【0080】

前記各構成要素を用い、通常の製造方法により CR 2032 半電池 (half cell) を製作した。

## 【0081】

0.1C、5mV、0.005C cut-off 充電および 0.1C 1.5V cut-off 放電の条件で電池を駆動し、初期放電容量、効率を測定して下記表 2 に整理した。

## 【0082】

## 【表 2】

	放電容量 (mA h/g)	効率 (%)
実施例 1	354	93.1
実施例 2	353	92.9
実施例 3	352	92.9
実施例 4	348	92.5
実施例 5	354	93.2
実施例 6	354	91.2
実施例 7	348	93
比較例 1	353	92
比較例 2	347	92.2
比較例 3	353	92.8

## 【0083】

表 2 を参照すると、実施例 1 のようにグリーンコークスを原料として使用し、1 次粒子の収得時に粉碎および磨碎段階をすべて経て、昇温速度が相対的に低い炭化条件で揮発分の除去を経た条件では、電池の放電容量および効率に優れた。

## 【0084】

これに対し、実施例 7 のように、昇温速度が相対的にはやい炭化条件で揮発分の除去を経た負極活物質は、放電容量が相対的に低くなった。

## 【0085】

実施例 4 のように、2 次粒子化時に使用したバインダー物質の量が増加した場合、製造された負極活物質の放電容量が減少した。

## 【0086】

実施例 6 のように 1 次粒子の大きさが減少した場合、電池の効率が減少したが、これは、負極活物質の比表面積が相対的に高いため、不動態膜の形成がより活発に行われたからである。

## 【0087】

20

30

40

50

## 実験例 3：膨張率および高速放電特性の測定

実験例 2 に記載した方法で電池を製造した。

## 【0088】

膨張率は、0.1C、5mV、0.005C cut-off 充電および0.1C、1.5V cut-off 放電の条件で電池を10サイクル駆動し、電池を解体して測定した電極の厚さ変化率を計算して測定した。

## 【0089】

放電速度は、3Cと0.2Cの条件で電池容量を測定して相対的な値を示した。

## 【0090】

膨張率および高速放電特性を下記表3に整理した。

10

## 【0091】

## 【表3】

	膨張率 (%)	高速放電特性 (%)
実施例 1	45	87
実施例 2	39	88
実施例 3	48	84
実施例 4	51	88
実施例 5	43	77
実施例 6	56	93
実施例 7	46	87
比較例 1	58	80
比較例 2	49	74
比較例 3	50	70

20

30

## 【0092】

表3を参照すると、粉碎された1次粒子の大きさおよび2次粒子の大きさが小さいほど高速放電特性に優れることを確認することができ、電極膨張率は、粒子の大きさが大きいほど概して減少することを確認することができる。

## 【0093】

## 実験例 4：高速充電特性の測定

40

実験例 2 に記載した方法で電池を製造した。

## 【0094】

高速充電特性は、0.1C、5mV、0.005C cut-off 充電および0.1C、1.5V cut-off 放電の条件で初期放電容量を確認した後、充電速度(C-rate)を0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cの条件順に変化させてそれぞれ3回充電および放電サイクルを繰り返し、2Cと0.1Cの条件で電池充電容量を測定して相対的な値を示した。

## 【0095】

高速充電特性を下記表4に整理した。

## 【0096】

【表4】

高速充電特性 (%)	
実施例 1	39.2
実施例 2	41.5
実施例 3	37.5
実施例 4	41.9
実施例 5	31.1
実施例 6	45.3
実施例 7	40.8
比較例 1	35.2
比較例 2	36.4
比較例 3	30.5

10

20

30

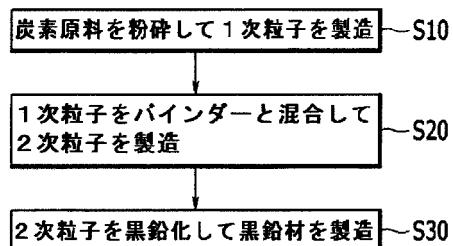
## 【0097】

表4を参照すると、粉碎された1次粒子の大きさおよび2次粒子の大きさが小さいほど高速充電特性に優れることを確認することができる。

## 【0098】

本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、互いに異なる多様な形態で製造され得、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は本発明の技術的思想や必須の特徴を変更せず他の具体的な形態で実施できることを理解することができる。したがって、上記実施例はすべての面で例示的なものであり、限定的なものではないと理解しなければならない。

【図 1】



【図 2】



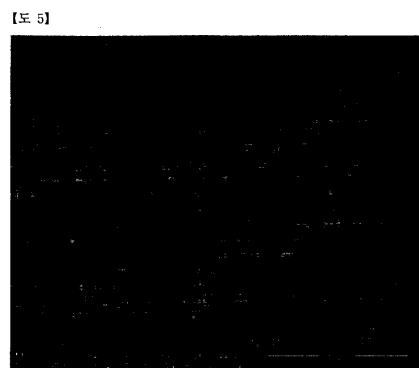
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2018/008762
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C04B 35/52(2006.01)i, C04B 35/634(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/626(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C04B 35/52; C01B 31/04; H01M 10/0525; H01M 4/1393; H01M 4/36; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; C04B 35/634; C04B 35/622; C04B 35/626</i>		
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: lithium secondary battery, anode active material, first particle, second particle, graphite material		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 21 June 2007 See paragraphs [0017]-[0024], [0037]; and claims 1-2, 9-10.	1-5,10-18
Y		6-9
Y	JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 07 July 2011 See paragraph [0063]; and claim 1.	6-8
Y	KR 10-2014-0085767 A (POSCO et al.) 08 July 2014 See paragraph [0050]; and figure 1.	9
A	KR 10-2017-0076501 A (POSCO et al.) 04 July 2017 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2015-0138265 A (MT CARBON CO., LTD.) 09 December 2015 See the entire document.	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: “ <b>A</b> ” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “ <b>E</b> ” earlier application or patent but published on or after the international filing date “ <b>L</b> ” 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) “ <b>O</b> ” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “ <b>P</b> ” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
“ <b>T</b> ” 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 “ <b>X</b> ” 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 “ <b>Y</b> ” 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 “ <b>&amp;</b> ” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  08 NOVEMBER 2018 (08.11.2018)	Date of mailing of the international search report  <b>08 NOVEMBER 2018 (08.11.2018)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR   Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-m, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/KR2018/008762**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-153661 A	21/06/2007	CN 101321695 A CN 101321695 B CN 102070138 A CN 102070138 B CN 102583341 A CN 102583341 B EP 1961700 A1 EP 1961700 A4 JP 05033325 B2 JP 05162092 B2 JP 05162093 B2 JP 2007-169106 A JP 2007-172901 A KR 10-1348226 B1 KR 10-1391217 B1 KR 10-2008-0073706 A KR 10-2013-0085450 A US 2009-0242849 A1 US 2010-0221543 A1 US 8080228 B2 US 8747800 B2 WO 2007-066673 A1	10/12/2008 04/04/2012 25/05/2011 03/04/2013 18/07/2012 30/09/2015 27/08/2008 06/11/2013 26/09/2012 13/03/2013 13/03/2013 05/07/2007 05/07/2007 07/01/2014 07/05/2014 11/08/2008 29/07/2013 01/10/2009 02/09/2010 20/12/2011 10/06/2014 14/06/2007
JP 2011-519332 A	07/07/2011	CN 101980957 A CN 101980957 B EP 2268574 A1 EP 2268574 B1 JP 05502850 B2 KR 10-1598236 B1 KR 10-2011-0004391 A TW 201006761 A TW 201505242 A TW 1458676 B TW 1493780 B US 2009-0242830 A1 WO 2009-123984 A1	23/02/2011 06/02/2013 05/01/2011 26/12/2012 28/05/2014 29/02/2016 13/01/2011 16/02/2010 01/02/2015 01/11/2014 21/07/2015 01/10/2009 08/10/2009
KR 10-2014-0085767 A	08/07/2014	KR 10-1459729 B1	10/11/2014
KR 10-2017-0076501 A	04/07/2017	KR 10-1833972 B1	02/03/2018
KR 10-2015-0138265 A	09/12/2015	CN 105144442 A EP 2960972 A1 EP 2960972 A4 JP 2014-194852 A TW 201445799 A US 2016-0056464 A1 WO 2014-156098 A1	09/12/2015 30/12/2015 17/02/2016 09/10/2014 01/12/2014 25/02/2016 02/10/2014

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2018/008762																		
<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>C04B 35/52(2006.01)i, C04B 35/634(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/626(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</b>																				
<b>B. 조사된 분야</b> <b>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)</b> <b>C04B 35/52; C01B 31/04; H01M 10/0525; H01M 4/1393; H01M 4/36; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; C04B 35/634; C04B 35/622; C04B 35/626</b> <b>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌</b> <b>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC</b> <b>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC</b> <b>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))</b> <b>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) &amp; 키워드: 리튬 이차 전지, 음극 활물질, 1차 입자, 2차 입자, 흑연재</b>																				
<b>C. 관련문헌</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 5px;">카테고리*</th> <th style="text-align: left; padding: 5px;">인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th style="text-align: left; padding: 5px;">관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 2007.06.21 단락 [0017]-[0024], [0037]; 및 청구항 1-2, 9-10 참조.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-5, 10-18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2011.07.07 단락 [0063]; 및 청구항 1 참조.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">6-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">KR 10-2014-0085767 A (주식회사 포스코 등) 2014.07.08 단락 [0050]; 및 도면 1 참조.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">6-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">KR 10-2017-0076501 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.04 전체 문헌 참조.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">KR 10-2015-0138265 A (엠티 카본 컴퍼니, 리미티드) 2015.12.09 전체 문헌 참조.</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 2007.06.21 단락 [0017]-[0024], [0037]; 및 청구항 1-2, 9-10 참조.	1-5, 10-18	Y	JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2011.07.07 단락 [0063]; 및 청구항 1 참조.	6-9	Y	KR 10-2014-0085767 A (주식회사 포스코 등) 2014.07.08 단락 [0050]; 및 도면 1 참조.	6-8	A	KR 10-2017-0076501 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.04 전체 문헌 참조.	9	A	KR 10-2015-0138265 A (엠티 카본 컴퍼니, 리미티드) 2015.12.09 전체 문헌 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 2007.06.21 단락 [0017]-[0024], [0037]; 및 청구항 1-2, 9-10 참조.	1-5, 10-18																		
Y	JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2011.07.07 단락 [0063]; 및 청구항 1 참조.	6-9																		
Y	KR 10-2014-0085767 A (주식회사 포스코 등) 2014.07.08 단락 [0050]; 및 도면 1 참조.	6-8																		
A	KR 10-2017-0076501 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.04 전체 문헌 참조.	9																		
A	KR 10-2015-0138265 A (엠티 카본 컴퍼니, 리미티드) 2015.12.09 전체 문헌 참조.	1-18																		
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.		<input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																		
<b>* 인용된 문헌의 특별 카테고리:</b> <b>"A"</b> 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 <b>"E"</b> 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 <b>"L"</b> 우선권 주장을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 <b>"O"</b> 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 <b>"P"</b> 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌																				
<b>"T"</b> 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기조가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 <b>"X"</b> 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. <b>"Y"</b> 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. <b>"&amp;"</b> 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2018년 11월 08일 (08.11.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 11월 08일 (08.11.2018)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 																		

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2018/008762	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-153661 A	2007/06/21	CN 101321695 A CN 101321695 B CN 102070138 A CN 102070138 B CN 102583341 A CN 102583341 B EP 1961700 A1 EP 1961700 A4 JP 05033325 B2 JP 05162092 B2 JP 05162093 B2 JP 2007-169106 A JP 2007-172901 A KR 10-1348226 B1 KR 10-1391217 B1 KR 10-2008-0073706 A KR 10-2013-0085450 A US 2009-0242849 A1 US 2010-0221543 A1 US 8080228 B2 US 8747800 B2 WO 2007-066673 A1	2008/12/10 2012/04/04 2011/05/25 2013/04/03 2012/07/18 2015/09/30 2008/08/27 2013/11/06 2012/09/26 2013/03/13 2013/03/13 2007/07/05 2007/07/05 2014/01/07 2014/05/07 2008/08/11 2013/07/29 2009/10/01 2010/09/02 2011/12/20 2014/06/10 2007/06/14
JP 2011-519332 A	2011/07/07	CN 101980957 A CN 101980957 B EP 2268574 A1 EP 2268574 B1 JP 05502850 B2 KR 10-1598236 B1 KR 10-2011-0004391 A TW 201006761 A TW 201505242 A TW I458676 B TW I493780 B US 2009-0242830 A1 WO 2009-123984 A1	2011/02/23 2013/02/06 2011/01/05 2012/12/26 2014/05/28 2016/02/29 2011/01/13 2010/02/16 2015/02/01 2014/11/01 2015/07/21 2009/10/01 2009/10/08
KR 10-2014-0085767 A	2014/07/08	KR 10-1459729 B1	2014/11/10
KR 10-2017-0076501 A	2017/07/04	KR 10-1833972 B1	2018/03/02
KR 10-2015-0138265 A	2015/12/09	CN 105144442 A EP 2960972 A1 EP 2960972 A4 JP 2014-194852 A TW 201445799 A US 2016-0056464 A1 WO 2014-156098 A1	2015/12/09 2015/12/30 2016/02/17 2014/10/09 2014/12/01 2016/02/25 2014/10/02

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 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,R0,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,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)

(71)出願人 511038879  
 ポスコ ケミカル カンパニー リミテッド  
 大韓民国 37918 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ シンハン - ロ 110 (チョンニム - ドン)

(74)代理人 100083806  
 弁理士 三好 秀和

(74)代理人 100095500  
 弁理士 伊藤 正和

(74)代理人 100111235  
 弁理士 原 裕子

(72)発明者 アン、 ジヨン - チヨル  
 大韓民国 37671 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ チゴク - ロ 319 36  
 1 - 303

(72)発明者 パク、 セ - ミン  
 大韓民国 37655 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ヨニル - ウプ ユガン - ギル 10ボン - ギル 49 101 - 803

(72)発明者 イ、 ジェ - ウン  
 大韓民国 37695 キョンサンブク - ド ポハン - シ ブク - グ トゥンニヤン - ギル 38  
 102 - 905

(72)発明者 キム、 ビヨン - ジュ  
 大韓民国 37671 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ チゴク - ロ 337 32  
 6 - 303

(72)発明者 ユ、 スン - ジエ  
 大韓民国 37655 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ヨニル - ウプ ユガン - ギル 28 103 - 1512

(72)発明者 キム、 ヒヨン - グン  
 大韓民国 37918 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ シンハン - ロ 110 (チョンニム - ドン) ポスコ ケムテック カンパニー リミテッド 気付

(72)発明者 イ、 サン - ウン  
 大韓民国 37918 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ シンハン - ロ 110 (チョンニム - ドン) ポスコ ケムテック カンパニー リミテッド 気付

(72)発明者 イ、 チャン - ウ  
 大韓民国 31156 チュンチヨンナム - ド チヨナン - シ ソブク - グ ブルダン 19 - ロ 200 116 - 1204

(72)発明者 チョ、 ヒヨン - チヨル  
 大韓民国 37759 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ セチヨンニヨン - デロ 4  
 60ボン - ギル 9 - 8

(72)発明者 キム、 ミヨン - ギ  
 大韓民国 37835 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ヒヨソン - ロ 88 30  
 2 - 306

F ターΔ(参考) 4G146 AA02 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC22A AC22B AD23 AD25  
BA22 BA27 BA40 BA45 BB03 BB04 BB06 BB17 BC04 BC07  
BC23 BC33A BC34A BC34B BC36A BC36B BC37B CB03 CB10 CB11  
CB17 CB19 CB33 CB35  
5H050 AA02 AA08 BA17 CB08 GA02 GA05 GA10 GA12 HA00 HA01  
HA05 HA07 HA08 HA14 HA20