

(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2018-514918

(P2018-514918A)

(43) 公表日 平成30年6月7日(2018.6.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	5 H O 5 0
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 4/36 D	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 4/133	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-556646 (P2017-556646)
 (86) (22) 出願日 平成28年4月26日 (2016.4.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年10月27日 (2017.10.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2016/004360
 (87) 国際公開番号 W02016/175539
 (87) 国際公開日 平成28年11月3日 (2016.11.3)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0060452
 (32) 優先日 平成27年4月29日 (2015.4.29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0049966
 (32) 優先日 平成28年4月25日 (2016.4.25)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンボーク, ヨイードロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ヒョン・ウク・キム
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン
 ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

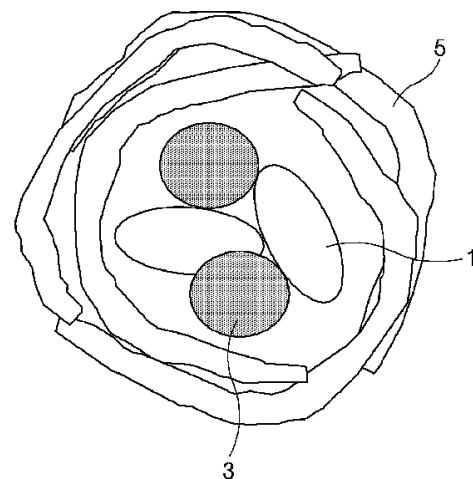
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質及びこれを含む負極

(57) 【要約】

本発明は、負極活物質及びその製造方法に関し、詳しくは、人造黒鉛及びハードカーボンを含むコア；及び、前記コアを取り囲んで、天然黒鉛を含むシェル；を含み、前記シェルは、前記天然黒鉛が積層されて結球され、前記コアの表面を覆うように形成されている負極活物質に関する。本発明に係る負極活物質は、天然黒鉛が人造黒鉛及びハードカーボンを完全に取り囲んでいるので、低い初期効率を表すとともに電解液の消耗量が高いハードカーボンが外部に露出されていないため、高い初期効率及び寿命特性を表すことができる。さらに、天然黒鉛、人造黒鉛及びハードカーボンを全て用いるので、天然黒鉛のみを用いる場合よりリチウムイオンの拡散抵抗が低いため、高い出力特性を表すという効果がある。

10



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

人造黒鉛及びハードカーボンを含むコア；及び、
前記コアを取り囲んで、天然黒鉛を含むシェル；を含み、
前記シェルは、前記天然黒鉛が積層されて結球され、前記コアの表面を覆うように形成されている二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記天然黒鉛は、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して 20 倍から 30 倍長い平均長さを有する長片状の天然黒鉛であるものである請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

10

【請求項 3】

前記ハードカーボンの直径は 4 μm から 7 μm であり、前記天然黒鉛の長さは 80 μm から 120 μm であるものである請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記コアの直径は 9 μm から 13 μm 、前記シェルの厚さは 5 μm から 12 μm であるものである請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記負極活物質の直径は 14 μm から 25 μm であるものである請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

20

【請求項 6】

前記ハードカーボンは、フェノール樹脂焼結体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼結体（PFA）からなる群より選択される 1 種以上である請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

前記人造黒鉛及びハードカーボンは、1 : 0.1 から 1.0 の重量比を有する請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記コア及びシェルの重量比は、1 : 0.5 から 1.5 であるものである請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質。

30

【請求項 9】

人造黒鉛；ハードカーボン；及び、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して 20 倍から 30 倍長い平均長さを有する長片状の天然黒鉛；を混合して球形化する段階を含む請求項 1 に記載の二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記球形化は、ドラムミキサーを利用して行われるものである請求項 9 に記載の二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記ドラムミキサーは、700 rpm から 1,000 rpm の回転速度で 120 分から 150 分間回転して天然黒鉛を球形化するものである請求項 9 に記載の二次電池用負極活物質の製造方法。

40

【請求項 12】

負極集電体上に請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極合剤が塗布されている二次電池用負極。

【請求項 13】

正極、負極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び非水性電解液を含み、前記負極は請求項 12 に記載の負極を含むものであるリチウム二次電池。

【請求項 14】

前記非水性電解液は、非水系有機溶媒とリチウム塩を含むものである請求項 13 に記載

50

のリチウム二次電池。

【請求項 15】

前記非水系有機溶媒は、プロピレンカーボネートを含むものである請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】

請求項 13 に記載のリチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の電池モジュールを含み、中大型デバイスの電源として用いられるものである電池パック。

【請求項 18】

前記中大型デバイスが、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車及び電力貯蔵用システムからなる群より選択されるものである請求項 17 に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願（等）との相互引用

本出願は、2015年4月29日付韓国特許出願第10-2015-0060452号及び2016年4月25日付韓国特許出願第10-2016-0049966号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、負極活物質及びこれを含む負極に関する。

【背景技術】

【0003】

化石燃料の使用の急激な増加によって代替エネルギーやクリーンエネルギーの使用に対する要求が増加しており、その一環として最も活発に研究されている分野が電気化学反応を利用した発電、蓄電の分野である。

【0004】

現在、このような電気化学的エネルギーを利用する電気化学素子の代表的な例として二次電池を挙げることができ、さらに益々その使用領域が広がっている傾向である。最近では、携帯用コンピューター、携帯用電話機、カメラなどの携帯用機器に対する技術の開発と需要の増加に伴ってエネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加しており、かかる二次電池のうち、高いエネルギー密度と作動電位を表し、サイクル寿命が長くて自己放電率が低いリチウム二次電池に対して多くの研究が行われて来て、さらに商用化され広く用いられている。

【0005】

さらに、環境の問題に対する関心の拡大に伴い、大気汚染の主な原因の一つであるガソリン車、ディーゼル車などの化石燃料を使用する車両を代替することができる電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに対する研究が多く進められている。このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としては主にニッケル水素金属二次電池が用いられているが、高いエネルギー密度と放電電圧のリチウム二次電池を用いる研究が活発に進められており、一部商用化の段階にある。

【0006】

従来の典型的なリチウム二次電池は負極活物質として黒鉛を用い、正極のリチウムイオンが負極に挿入されて脱離される過程を繰り返しながら充電と放電が進められる。電極活物質の種類に従って電池の理論容量には差があるが、大体サイクルが進められるに伴って充電及び放電容量が低下するという問題点が発生することになる。

【0007】

一方、従来の技術として、鱗片状天然黒鉛の切片等が表面部にはキャベツ状及び中心部

10

20

30

40

50

にはランダム状に結球されて造粒された球形化天然黒鉛粒子；及び非晶質または半結晶質炭素を含む球形化天然黒鉛改質複合粒子を含み、前記球形化天然黒鉛粒子の表面部には超音波処理による前記鱗片状天然黒鉛の切片等の間の隔てられた間隙が存在し、前記非晶質または半結晶質炭素は前記球形化天然黒鉛粒子の表面にコーティングされ、前記非晶質または半結晶質炭素は前記球形化天然黒鉛粒子の表面部に存在する隔てられた間隙が維持されるよう、前記隔てられた間隙に存在するリチウム二次電池用負極活物質と、その製造方法とが提案されたことがある。

【 0 0 0 8 】

しかし、前記負極活物質は非晶質カーボンが外部に表れるため、二次電池の効率が低下して電解液の消耗量が増加するという問題点がある。

10

【 0 0 0 9 】

したがって、電解液の消耗量を減らすとともに、高い初期効率を表してリチウムイオンの拡散抵抗が低い負極活物質の開発が求められる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 韓国登録特許第 1 0 - 1 4 3 0 7 3 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

20

本発明の解決しようとする第 1 技術的課題は、電解液の消耗量を減らすとともに、高い初期効率を表してリチウムイオンの拡散抵抗が低い負極活物質及びその製造方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

本発明が解決しようとする第 2 技術的課題は、前記負極活物質を含む負極を提供することである。

【 0 0 1 3 】

本発明が解決しようとする第 3 技術的課題は、前記負極を含む二次電池と、これを備えた電池モジュール及び電池パックを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 4 】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態では、人造黒鉛及びハードカーボンを含むコア；及び、前記コアを取り囲んで、天然黒鉛を含むシェル；を含み、前記シェルは、前記天然黒鉛が積層されて結球され、前記コアの表面を覆うように形成されている負極活物質を提供する。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明の一実施形態では、人造黒鉛；ハードカーボン；及び、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して 2 0 倍から 3 0 倍長い平均長さを有する長片状の天然黒鉛；を混合して球形化する段階を含む負極活物質の製造方法を提供する。

40

【 0 0 1 6 】

さらに、本発明の一実施形態では、負極集電体上に前記負極活物質を含む負極合剤が塗布されている負極を提供する。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明の一実施形態では、前記負極と正極活物質を含む正極合剤が塗布されている正極及び電解液を含む二次電池を提供する。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明は、前記二次電池を含む電池モジュール及び電池パックを提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

50

本発明に係る負極活物質は、天然黒鉛が人造黒鉛及びハードカーボンを完全に取り囲んだ構造でなっているので、低い初期効率を表すとともに電解液の消耗量が高いハードカーボンが外部に露出されていないため、高い初期効率及び寿命特性を表すことができる。

【００２０】

さらに、負極活物質の成分として天然黒鉛、人造黒鉛及びハードカーボンを全て用いるため、天然黒鉛のみを用いる場合よりリチウムイオンの拡散抵抗が低いので、高い出力特性を表す負極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】本発明に係る負極活物質の構造を示した模式図である。

10

【図２】本発明の実験例１に係る初期効率測定の結果を示したグラフである。

【図３】本発明の実施例１、２及び比較例１から３で製造された電池の一番目の充電過程での非可逆容量を測定した結果グラフである。

【図４】本発明の実施例１及び比較例４で製造された電池の寿命特性を測定した結果グラフである。

【図５】本発明の実施例１及び比較例２で製造された電池の寿命特性を測定した結果グラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

20

【００２３】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために、用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即して、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【００２４】

本明細書で用いられる用語は、ただ例示的な実施形態等を説明するために用いられたものであって、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に別に意味しない限り、複数の表現を含む。

【００２５】

30

本明細書で、『含む』、『備える』または『有する』などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないものと理解されなければならない。

【００２６】

従来、二次電池の黒鉛系負極材として用いられている物質のうち天然黒鉛は、グラフェン間の面間距離が近いので、リチウムイオンの拡散抵抗が高いという問題点があり、ハードカーボンは、電解液の消耗量が多いため、電池の初期効率が低いという欠点がある。

【００２７】

40

よって、本発明では、ハードカーボンが電解液に直接的に露出されることを防止し、電解液の消耗量が少ないとともに、高い初期効率を表してリチウムイオンの拡散抵抗が低い負極活物質とこれを含む負極及び二次電池の提供を図る。

【００２８】

具体的に、本発明に係る負極活物質の模式図を図１に示した。これを参照しながら、本発明に係る負極活物質を詳しく説明する。

【００２９】

本発明に係る負極活物質１０は、
人造黒鉛１及びハードカーボン３を含むコア；及び
前記コアを取り囲んで、天然黒鉛５を含むシェル；を含み、

50

前記シェルは、前記天然黒鉛が積層されて結球され、前記コアの表面を覆うように形成されている負極活物質であってよい。

【0030】

先ず、前記本発明の負極活物質において、前記コアに含まれている人造黒鉛は、コークス粉末などを、高温焼成工程を経て人工的に結晶を発達させた結晶質炭素である。前記人造黒鉛は、その代表的な例として、2800 以上で熱処理した人造黒鉛、MCMB (Mesocarbon MicroBeads) を2000 以上で熱処理した黒鉛化MCMB、またはメソフェースピッチ系炭素繊維を2000 以上で熱処理した黒鉛化メソフェースピッチ系炭素繊維を含むことができ、これに制限されるものではない。

【0031】

前記人造黒鉛の形態は、鱗の切れのような形状である鱗片状であってよく、長軸の平均長さ (L_{50}) は5 μm から7 μm であってよい。

【0032】

前記人造黒鉛は、製造過程において約3,000 で熱処理を進めるため、表面の官能基 (functional group) が全て除去された状態である。よって、副反応による非可逆反応が減少して高い初期効率を表すという特徴がある。

【0033】

本発明では、前記人造黒鉛を負極活物質のコアとして用いることにより、ハードカーボンと天然黒鉛が相対的に低い初期効率を表すという欠点を補完することができる。

【0034】

さらに、本発明の負極活物質において、前記コアに含まれているハードカーボンは、スクロース (sucrose)、フェノール樹脂 (phenol resin)、フラン樹脂 (furan resin)、フルフリルアルコール (furfuryl alcohol)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリイミド (polyimide)、エポキシ樹脂 (epoxy resin)、セルロース (cellulose) 及びスチレン (styrene) からなる群より選択される1種以上の炭素質物質が炭化されたものを含むことができ、フェノール樹脂焼結体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼結体 (PFA) などを挙げることができる。さらに、前記ハードカーボンは非晶質炭素を含むことができる。

【0035】

前記ハードカーボンは球形の形態であってよく、前記ハードカーボンの平均直径 (D_{50}) は4 μm から6 μm であってよい。

【0036】

本発明では、前記ハードカーボンを負極活物質のコアとして用いることにより、黒鉛が有している高い結晶性によるリチウムイオンの移動の固体拡散度 (solid diffusion) が低いという問題点を克服することができ、体積の膨張に対する緩衝性が向上され得る。

【0037】

本発明の一実施形態に係る負極活物質において、前記コアの平均直径 (D_{50}) は9 μm から13 μm であってよい。

【0038】

さらに、前記コア内には合計2個から4個程度の人造黒鉛及びハードカーボンが含まれてよいが、これに制限されるものではない。具体的に、前記人造黒鉛及びハードカーボンの重量比は1:0.1から1.0、具体的には1:0.66の範囲であってよい。前記人造黒鉛及びハードカーボンが前記重量比で含まれることにより、高いリチウムイオン拡散度を有するとともに接着力が強く、体積の膨張に対する緩衝性が向上された負極活物質を具現することができる。

【0039】

さらに、本発明の一実施形態に係る負極活物質は、前記コアを取り囲んで、天然黒鉛を含むシェルを含むことができる。

10

20

30

40

50

【0040】

前記シェルは、前記天然黒鉛が積層されて結球され、前記コアの表面を覆うように形成されている形態であってよい。具体的に、前記シェルは、コア内部の人造黒鉛及びハードカーボンを完全に取り囲む形態であり、前記シェル内の多数の長片状の天然黒鉛はコアの表面を全て覆うように無作為方向に積層され、結果的に前記コア及びシェルを含む負極活物質は球形の形態になることができる。特に、本発明の負極活物質において、前記シェルは、コア内部の人造黒鉛及びハードカーボンがシェルの外部に露出されないよう、コア表面の全体を取り囲む形態でなっているため、前記コアをなすハードカーボンが電解液に露出されることを防止する。よって、本発明の負極活物質を用いて製造された二次電池は、高い初期効率を表すという効果を具現することができる。

10

【0041】

このとき、前記シェルに含まれている天然黒鉛は結晶形炭素を含むことができる。

【0042】

特に、前記天然黒鉛は、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して20倍から30倍の長い平均長さ(L_{50})を有する長片状の天然黒鉛であってよい。前記長片状とは、長さが長い形態を意味し、具体的に、長片状の天然黒鉛の縦横比(*aspect ratio*、長軸の長さ/短軸の長さ)は25から100であってよい。前記のような長さの天然黒鉛を用いる場合、コアとして用いられた人造黒鉛及びハードカーボンが外部と接触することができないよう、コア表面を完全に取り囲むことができる。もし、前記天然黒鉛の平均長さが、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して20倍未満の場合はコアを完全に取り囲むことができないため、ハードカーボンが電解液に露出されて低い初期効率を表すという問題点があり、30倍を超過する長さを有する場合は、ハードカーボンと人造黒鉛コアを取り囲む代わりに、長片状の天然黒鉛どうし凝集しながらハードカーボンが電解液に露出されるため、初期効率が低下するという問題点が発生し得る。

20

【0043】

具体的に、本発明の負極活物質の場合、コア内の人造黒鉛及びハードカーボンの直径は約4 μm から7 μm であり、シェル内の天然黒鉛の長さは80 μm から120 μm であってよい。このとき、数個から数十個の人造黒鉛及びハードカーボンが形成したコアの表面上に、数個から数十個の長片の天然黒鉛が無作為方向に積層されながら、人造黒鉛及びハードカーボンを完全に取り囲むことができる。

30

【0044】

さらに、本発明の負極活物質において、前記シェルの厚さは、コアの中心から最も近くに位置する天然黒鉛の内側部から、最も遠い所に位置する天然黒鉛の外側部までの距離であってよい。

【0045】

具体的に、前記シェルの厚さは5 μm から12 μm の範囲であってよい。もし、前記シェルの厚さが5 μm 未満の場合は、電解液の消耗量が多いハードカーボンと電解液が接触する可能性が大きいので、電池の低い初期効率及び可逆容量の低下の問題点があることがあり、前記シェルの厚さが12 μm を超過する場合は、リチウムイオンの拡散抵抗が大きくなるという問題点が発生し得る。

40

【0046】

前記本発明の負極活物質の平均直径(D_{50})は14 μm から25 μm であってよい。

【0047】

前記本発明の負極活物質において、前記コア及びシェルの重量比は1:0.5から1.5、具体的には1:1の範囲で含まれてよい。前記重量比を満たすことにより、コアの高いリチウムイオン拡散度を表すとともに、シェルがコアを取り囲んで電解液との反応を阻止することができるので、優れた初期効率を表すことができる。

【0048】

50

さらに、本発明の一実施形態では、

人造黒鉛；ハードカーボン；及び、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して20倍から30倍の長い平均長さを有する長片状の天然黒鉛；を混合して球形化する段階を含む負極活物質の製造方法を提供する。

【0049】

本発明のように、前記人造黒鉛の平均長さまたは前記ハードカーボンの平均粒径のうち、相対的により小さな平均長さまたは平均粒径を有する物質に対して20倍から30倍の長さを有する長片状の天然黒鉛と共に混合して球形化すれば、長片状の天然黒鉛が人造黒鉛とハードカーボンを取り囲む形態に結球され、具体的には、多数個の長片状の天然黒鉛は、多数個の人造黒鉛及びハードカーボンの表面上に無作為方向に積層され、コアの表面が外部に露出されない形態のコア-シェル構造の負極活物質が製造され得る。

10

【0050】

一方、前記球形化はドラムミキサーを利用して行われてよいが、乾式タンブラー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、フラッシュミキサー、エアブレンダー、フロージェットミキサー、リボンコンミキサー、パグミキサー、ノータミキサー、リボンミキサー、スパルトンリユースー、レーディゲミキサー、プラネタリーミキサーを挙げることができ、スクリー式ニーダー、脱泡ニーダー、ペイントシェーカーなどの装置、加圧ニーダー、ツインロールなどの混練機などを用いることができるが、前記球形化のための装置がこれに制限されるものではなく、2種以上の物質を混合することができる装置を適宜選択して用いることができる。

20

【0051】

このとき、前記ドラムミキサーは、700rpmから1,000rpmの回転速度で120分から150分間回転するものであってよい。

【0052】

もし、前記ドラムミキサーの回転速度が700rpm未満、120分未満で行われる場合は、回転力が足りないため天然黒鉛が人造黒鉛及びハードカーボンを取り囲む形態に球形化できないという問題点があり、回転速度が1,000rpm超過、150分超過で行われる場合は、過度な回転力で長片の天然黒鉛が切れることにより、取り囲むことができない人造黒鉛及びハードカーボンの面積が増加することになるので、初期効率が低下するという問題点がある。

30

【0053】

さらに、本発明の一実施形態では、負極集電体上に前記負極活物質を含む負極合剤が塗布されている負極を提供する。

【0054】

具体的に、前記負極は、本発明の負極活物質を含む負極合剤を有機溶媒に混合してスラリーを製造したあと、これを正極集電体上に塗布してから乾燥及び圧延して製造することができる。

【0055】

このとき、前記負極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。

40

【0056】

前記本発明の負極活物質は、天然黒鉛が人造黒鉛及びハードカーボンを完全に取り囲んでいるので、低い初期効率を表すとともに電解液の消耗量が高いハードカーボンが外部に露出されていないため、高い初期効率及び寿命特性を表すことができる。さらに、天然黒鉛、人造黒鉛及びハードカーボンを全て用いるので、天然黒鉛を用いる場合よりリチウムイオンの拡散抵抗が低いため、高い出力特性を表すという効果がある。

【0057】

50

一方、本発明の負極合剤は、場合によって導電材、バインダー及び充填剤のうち少なくとも一つ以上をさらに含むことができる。

【0058】

前記導電材は、電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどの炭素系物質；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてよい。

10

【0059】

前記導電材は、通常、負極活物質を含む混合物の全体重量を基準に1から30重量%で含まれてよい。

【0060】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合に助力する成分であれば特に制限されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

20

【0061】

前記バインダーは、通常、負極活物質を含む混合物の全体重量を基準に1から30重量%で含まれてよい。

【0062】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する成分として選択的に用いられてよく、当該電池に化学的变化を誘発しない繊維状材料であれば特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が用いられてよい。

【0063】

さらに、本発明の一実施形態では、

30

正極、負極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び非水性電解液を含み、前記負極は本発明の負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0064】

前記正極は、当分野に知られている通常の方法、例えば、正極活物質スラリーを正極集電体にコーティングして圧縮したあと、乾燥する段階によって製造されてよい。

【0065】

このとき、前記正極活物質スラリーは、正極活物質と、選択的に導電材、バインダー及び充填剤などをさらに含むことができる。

【0066】

前記正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。

40

【0067】

さらに、前記正極活物質は、その具体的な例としてリチウム遷移金属酸化物を用いることができる。前記リチウム遷移金属酸化物には、例えば、 LiCoO_2 などのLi・Co系複合酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ などのLi・Ni・Co・Mn系複合酸化物、 LiNiO_2 などのLi・Ni系複合酸化物、 LiMn_2O_4 などのLi・Mn系複合酸化物などを挙げることができ、これらを単独でまたは複数個を混合して用いることができる。

50

【0068】

前記導電材、バインダー及び充填剤などは、前記負極合剤に含まれるものと同一であるか、相違するものが用いられてよい。

【0069】

前記非水性電解液は電解液とリチウム塩からなっており、前記電解液には非水系有機溶媒などが用いられる。

【0070】

前記非水系有機溶媒には、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(f r a n c)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、またはプロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が用いられてよい。

10

【0071】

前記リチウム塩は、前記非水電解液に溶解されやすい物質として、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロボランリチウム、低級脂肪族カーボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどが用いられてよい。

20

【0072】

特に、従来の二次電池の非水性電解液としてプロピレンカーボネート(PC)を用いる場合、負極活物質に用いられた人造黒鉛は剥離(exfoliation)の問題が発生し得る。しかし、本願発明の負極活物質はコア/シェル構造であって、人造黒鉛の表面を天然黒鉛で取り囲む構造でなっているため、人造黒鉛がプロピレンカーボネート電解液によって剥離される現象を抑制することができる。

30

【0073】

さらに、本発明の他の一実施形態によれば、前記二次電池を単位セルとして含む電池モジュール及びこれを含む電池パックを提供する。前記電池モジュール及び電池パックは、安定的で優れた効率及び出力特性を表す前記二次電池を含むので、パワーツール(Power Tool)、電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気車、または電力貯蔵用システムのうちいずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として利用され得る。

40

【0074】

以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施することができるよう、本発明の実施形態に対して詳しく説明する。しかし、本発明は多様な相違する形態に具現されてよく、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0075】

実施例

実施例1.

(段階1)長軸の平均長さ(L₅₀)が6μmである鱗片状の人造黒鉛300gと、平均直径(D₅₀)が4μmであるハードカーボン200g、及び平均長さ(L₅₀)が100μmである天然黒鉛500gをドラムミキサーに投入し、800rpmの速度で120分間回転させながら混合して人造黒鉛及びハードカーボンを天然黒鉛が取り囲んだ形態

50

の負極活物質を製造した。

【0076】

(段階2) 前記段階2で製造された負極活物質を、負極活物質：SBR：CMC = 97.0：1.5：1.5の重量比になるようにして負極合剤を製造したあと、前記負極合剤を銅箔上にコーティングしてから、乾燥及び圧延してコイン型ハーフセル(half coin cell)を製造した。前記セルにおける対極(counter electrode)はリチウム金属を用い、電解液はカーボネート溶媒にLiPF₆が1M溶解されている電解液を用いた。

【0077】

実施例2.

前記実施例1の段階1で、平均長さ(L₅₀)が90μmの天然黒鉛を用いたことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0078】

比較例1.

前記実施例1の段階1で、平均長さ(L₅₀)が50μmの天然黒鉛を用いたことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0079】

比較例2.

前記実施例1の段階1で、平均長さ(L₅₀)が20μmの天然黒鉛を用いたことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0080】

比較例3.

前記実施例1の段階1で、平均長さ(L₅₀)が10μmの天然黒鉛を用いたことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0081】

比較例4.

前記実施例1の段階1で、平均長さ(L₅₀)が128μmの天然黒鉛を用いたことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0082】

比較例5.

前記実施例1の段階1で、鱗片状の人造黒鉛とハードカーボンを投入する代わりに、平均長さ(L₅₀)が100μmの天然黒鉛のみをドラムミキサーに投入したことを除き、前記実施例1と同様に行ってコイン型ハーフセルを製造した。

【0083】

実験例

実験例1. 負極活物質の形態の観察

前記実施例1の段階1で製造された負極活物質の形態を観察するため、製造された負極活物質を水95%、負極活物質5%の割合で混合した溶液に制酸剤を入れて負極活物質を分散させたあと、マイクロ粒度分析機(機器名：mastersizer 3000、会社名：Malvern Instruments Ltd)で観察した。

【0084】

観察した結果、16μmから20μm範囲の直径を有する球形の負極活物質が製造されることが分かる。

【0085】

実験例2. 初期効率の測定

前記実施例1、2、比較例1から4で製造されたコイン型ハーフセルの初期効率を測定し、その結果を表1に示した。初期効率は、具体的に、充電時に0.1Cの電流密度で5mVまでCCモードで充電したあと、CVモードで5mVに一定に維持させ、電流密度が0.005Cになると充電を完了した。放電時に0.1Cの電流密度で1.5VまでCCモードで放電を完了して初期効率を得た。その結果を下記表1及び図2に示した。

【 0 0 8 6 】

【 表 1 】

	ハードカーボン 平均直径 (μm)	天然黒鉛 平均長さ (μm)	ハードカーボンの平均直径： 天然黒鉛の平均長さの割合	初期 効率 (%)
実施例1	4	100	1 : 25	92.2
実施例2	4	90	1 : 22.5	91.3
比較例1	4	50	1 : 12.5	88.9
比較例2	4	20	1 : 5	86.1
比較例3	4	10	1 : 2.5	85.3
比較例4	4	128	1 : 32	87.8

10

【 0 0 8 7 】

前記表 1 に示したところのように、実施例 1 及び 2 の場合、約 91 から 92 % の初期効率を表すが、比較例 1 から 4 の場合、約 85 から 89 % の初期効率を表すことが分かる。特に、比較例 3 に比べて実施例 1 が約 7 % 高い初期効率を表すことが分かる。

20

【 0 0 8 8 】

これを介し、実施例 1 及び 2 のように、相対的に小さなハードカーボンの直径に対して 20 倍から 30 倍長い長さを有する長片状の天然黒鉛を用いると、ハードカーボンの直径に対して 20 倍未満の長さを有する長片状の天然黒鉛を用いた比較例 1 から 3 と違って、コア内部の人造黒鉛及びハードカーボンを全て取り囲むことができるため、通常の天然黒鉛の初期効率である 90 % を上回る効率を表すことが分かり、比較例 1 から 3 は、短い長さの天然黒鉛を用いてコアを万遍なく取り囲むことができないため、ハードカーボンが電解液に直接露出されて消耗されるので、通常のハードカーボンの低い初期効率を表すことが分かる。

30

【 0 0 8 9 】

一方、比較例 4 の場合、ハードカーボンの直径に対して 30 倍超過した長さを有する長片状の天然黒鉛を用いることにより、長片の天然黒鉛どうし凝集しながらハードカーボンと人造黒鉛のコアを取り囲むことができないため、ハードカーボンが電解液に露出されて初期効率が減少することが分かる。

【 0 0 9 0 】

実験例 3 . 非可逆容量の測定

前記実施例 1、2 及び比較例 1 から 3 で製造されたコイン型ハーフセルの一番目の充電過程での非可逆容量を測定し、その結果を図 3 に示した。

40

【 0 0 9 1 】

具体的に、充電時に 0 . 1 C の電流密度で 5 mV まで CC モードで充電したあと、CV モードで 5 mV に一定に維持させ、電流密度が 0 . 005 C になると充電を完了した。放電時に 0 . 1 C の電流密度で 1 . 5 V まで CC モードで放電を完了し、非可逆領域のグラフを得た。

【 0 0 9 2 】

図 3 に示されているところのように、非可逆反応に該当する領域の電圧である 0 . 9 V 地点で、比較例 2 の場合、0 . 020 dQ / dV で最も高く、比較例 3 は 0 . 015 dQ / dV、比較例 1 は 0 . 012 dQ / dV、実施例 2 は 0 . 009 dQ / dV、実施例 1 の場合は、0 . 008 dQ / dV と表れた。よって、実施例 1 の場合、比較例より約 1 /

50

2 倍ほど少ない数値が表れることが分かる。

【0093】

これを介し、実施例 1 及び 2 のように、コアの人造黒鉛及びハードカーボン粒子等に比べて 20 倍から 30 倍ほど長さが長い天然黒鉛を用いると、短片の天然黒鉛を用いる時と違ってコア内部のハードカーボンを全て取り囲むことができるため、ハードカーボンと電解液の反応を阻止することができるので、高い可逆容量を表すことができることが分かる。

【0094】

実験例 4 . 寿命特性の観察

前記実施例 1 及び比較例 2、5 で製造されたコイン型ハーフセルの充放電を通じた寿命特性を測定し、その結果を図 4 及び図 5 に示した。

10

【0095】

具体的に、充電時に 0 . 1 C の電流密度で 5 mV まで CC モードで充電したあと、CV モードで 5 mV に一定に維持させ、電流密度が 0 . 005 C になると充電を完了した。放電時に 0 . 1 C の電流密度で 1 . 5 V まで CC モードで放電を完了した。以後、電流密度だけ 0 . 5 C に変更し、残りは前記と同様の条件で充放電を 160 回繰り返した。

【0096】

図 4 に示されているところのように、天然黒鉛のみ用いた比較例 5 より、3 種の炭素系物質を混合して負極活物質として用いた実施例 1 のコインセルの場合が、放電容量維持特性が約 10 % 高く表れることが分かる。

20

【0097】

さらに、図 5 に示されているところのように、同じ 3 種の炭素系物質を混合するとしても、ハードカーボンに比べて 20 倍以上の長さを有する天然黒鉛を用いる実施例 1 のコインセルの場合、相対的に短片の長さを有する天然黒鉛を用いた比較例 2 のコインセルの場合より約 5 % ほど放電容量維持特性が優秀に表れることが分かる。

【0098】

これを介し、天然黒鉛のみを負極活物質として用いるよりは、人造黒鉛、ハードカーボンをさらに添加して用いる場合、リチウムイオンの拡散に対する抵抗度が低くなって、寿命特性が改善された二次電池を製造できることが分かり、3 種の炭素系物質を混合して用いる場合も、天然黒鉛の長さが、特に人造黒鉛と、ハードカーボンを万遍なく取り囲むことができるほど長い場合は、ハードカーボンと電解液の間の接触による電解液との反応を減らすことができるため、短片の天然黒鉛を用いる時よりさらに優れた寿命特性を表すことができることが分かる。

30

【0099】

以上で本発明の好ましい実施形態に対して詳しく説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の幾多の変形及び改良形態もまた本発明の権利範囲に属するものである。

【符号の説明】

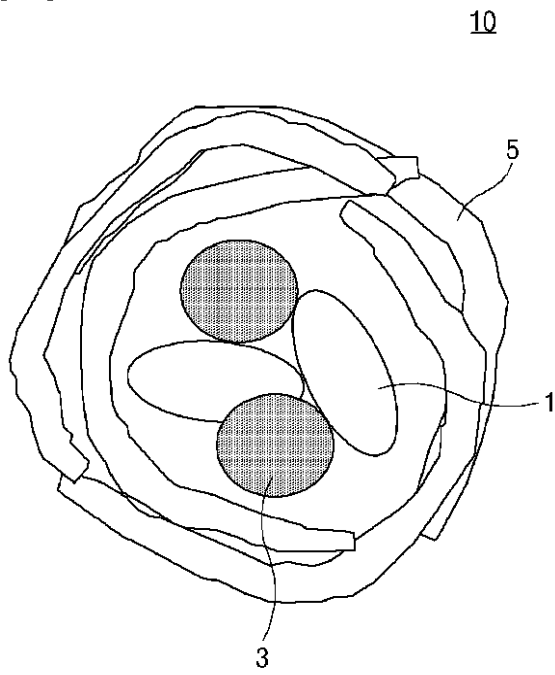
【0100】

- 1 人造黒鉛
- 3 ハードカーボン
- 5 天然黒鉛
- 10 負極活物質

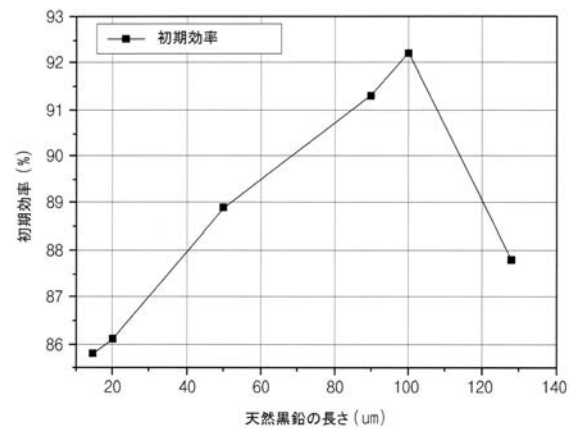
40

【図 1】

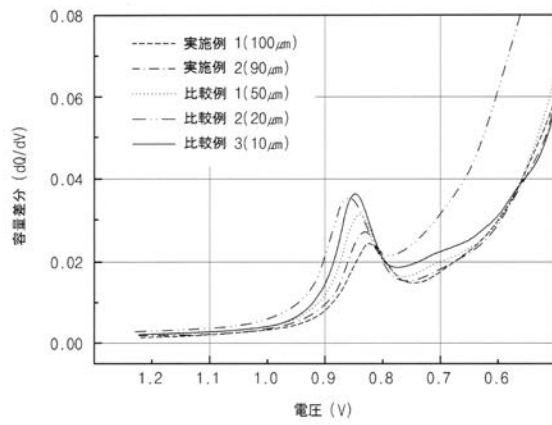
[図1]



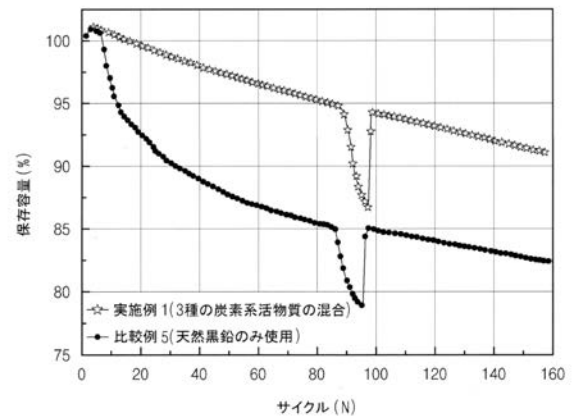
【図 2】



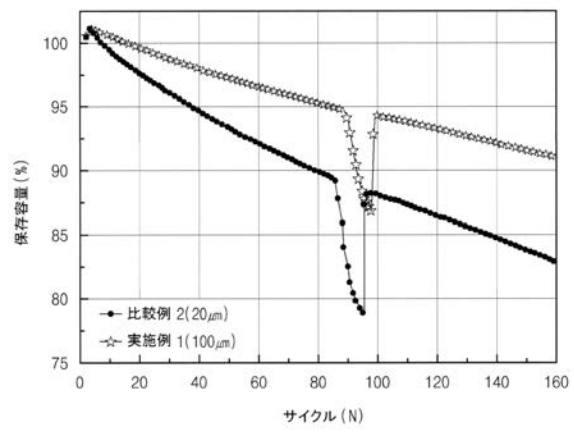
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/36(2006.01); H01M 4/587(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 2/10(2006.01);</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/1393; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/02; H01M 4/587; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 2/10 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: negative active material, rechargeable battery, artificial graphite, hard carbon, long-shaped natural graphite, core-shell, drum mixer, battery module, battery pack		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0037150 A (KNU.-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 15 April 2013 See claim 1 and paragraph [0069].	1-18
A	CN 101916857 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 15 December 2010 See claims 1 and 2.	1-18
A	KR 10-2013-0109785 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 October 2013 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2009-0109225 A (AEKYUNG PETROCHEMICAL CO., LTD.) 20 October 2009 See the entire document.	1-18
A	KR 10-1999-0067584 A (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 25 August 1999 See the entire document.	1-18
☐ 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 28 JULY 2016 (28.07.2016)		Date of mailing of the international search report 29 JULY 2016 (29.07.2016)
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/KR2016/004360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0037150 A	15/04/2013	KR 10-1309241 B1	16/09/2013
CN 101916857 A	15/12/2010	CN 101916857 B	15/05/2013
KR 10-2013-0109785 A	08/10/2013	EP 2645455 A1	02/10/2013
		US 2013-0260252 A1	03/10/2013
KR 10-2009-0109225 A	20/10/2009	KR 10-0981909 B1	13/09/2010
KR 10-1999-0067584 A	25/08/1999	CA 2238286 A1	22/05/1997
		CA 2238286 C	17/02/2004
		CN 1091072 C	18/09/2002
		CN 1202142 A	16/12/1998
		EP 0861804 A1	02/09/1998
		JP 11-310405 A	09/11/1999
		JP 11-343108 A	14/12/1999
		JP 2002-348109 A	04/12/2002
		JP 2004-071580 A	04/03/2004
		JP 2976299 B2	10/11/1999
		JP 2976300 B1	10/09/1999
		JP 3803866 B2	02/08/2006
		JP 4045438 B2	13/02/2008
		US 2004-0151837 A1	05/08/2004
		WO 97-18160 A1	22/05/1997

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2016/004360
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/1393; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/02; H01M 4/587; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 2/10 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극 활물질, 이차전지, 인조흑연, 하드카본, 장편상 천연흑연, 코어-셸, 드럼 믹서, 전지모듈, 전지 팩		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0037150 A (강원대학교산학협력단) 2013.04.15 청구항 1 및 단락 [0069] 참조.	1-18
A	CN 101916857 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 2010.12.15 청구항 1 및 2 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0109785 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.10.08 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2009-0109225 A (애경유화 주식회사) 2009.10.20 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-1999-0067584 A (오사까 가스 가부시키가이샤 등) 1999.08.25 전체 문헌 참조.	1-18
☐ 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 2016년 07월 28일 (28.07.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 07월 29일 (29.07.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/004360

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0037150 A	2013/04/15	KR 10-1309241 B1	2013/09/16
CN 101916857 A	2010/12/15	CN 101916857 B	2013/05/15
KR 10-2013-0109785 A	2013/10/08	EP 2645455 A1	2013/10/02
		US 2013-0260252 A1	2013/10/03
KR 10-2009-0109225 A	2009/10/20	KR 10-0981909 B1	2010/09/13
KR 10-1999-0067584 A	1999/08/25	CA 2238286 A1	1997/05/22
		CA 2238286 C	2004/02/17
		CN 1091072 C	2002/09/18
		CN 1202142 A	1998/12/16
		EP 0861804 A1	1998/09/02
		JP 11-310405 A	1999/11/09
		JP 11-343108 A	1999/12/14
		JP 2002-348109 A	2002/12/04
		JP 2004-071580 A	2004/03/04
		JP 2976299 B2	1999/11/10
		JP 2976300 B1	1999/09/10
		JP 3803866 B2	2006/08/02
		JP 4045438 B2	2008/02/13
		US 2004-0151837 A1	2004/08/05
		WO 97-18160 A1	1997/05/22

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0525 (2010.01) H 0 1 M 10/0568
H 0 1 M 10/0569
H 0 1 M 10/0525

(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 ウン・キョン・キム
大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72) 発明者 ソン・ヨン・シン
大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

F ターム (参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AJ07 AK03 AL06 AL07 AL18 AM02
AM03 AM04 AM07 CJ02 CJ08 CJ22 CJ30 DJ12 DJ15 DJ16
DJ17 DJ18 HJ00 HJ01 HJ04 HJ05
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 AA13 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07
CB08 CB29 DA03 FA12 FA16 FA17 FA18 FA19 FA20 GA02
GA06 GA10 GA22 GA29 HA01 HA04 HA05 HA20