

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(10) 국제공개번호

WO 2016/018023 A1

(43) 국제공개일
2016년 2월 4일 (04.02.2016)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) C01B 31/04 (2006.01)

Ju Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2015/007820

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

(22) 국제출원일:

2015년 7월 27일 (27.07.2015)

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의

(25) 출원언어:

한국어

국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

(26) 공개언어:

한국어

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,

(30) 우선권정보:

10-2014-0096737 2014년 7월 29일 (29.07.2014) KR
10-2015-0105325 2015년 7월 24일 (24.07.2015) KR

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(72) 발명자: 송준혁 (SONG, Jun Hyuk); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 305-738 대전시 유성구
문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정동섭 (JUNG, Dong Sub); 305-738 대전시 유성구 문
지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 우상
욱 (WOO, Sang Wook); 305-738 대전시 유성구 문지로
188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김예리
(KIM, Ye Ri); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정주호 (CHUNG,

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,

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

TM), 유럽 (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),

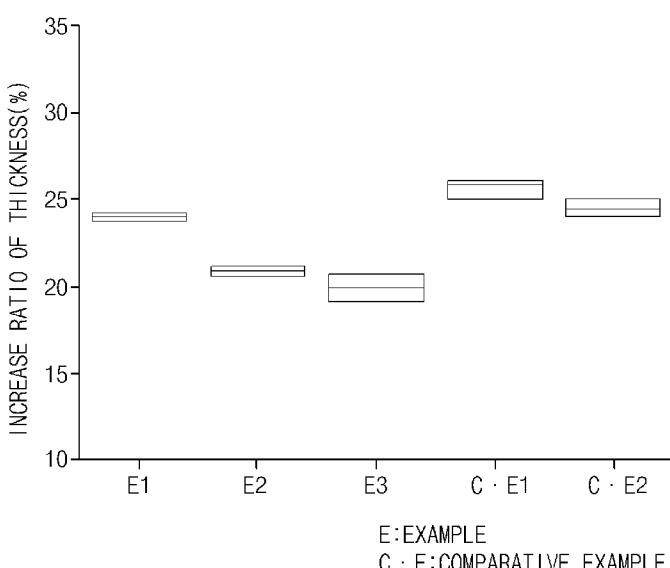
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,

ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GRAPHITE SECONDARY PARTICLE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 흑연 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



리튬 이차전지는 고율 충방전 특성, 사이클 특성 및 스웰링 특성이 개선되는 효과가 있다.

(57) Abstract: The present invention relates to a graphite secondary particle, an anode using the same as an anode active material, and a lithium secondary battery comprising the anode, the graphite secondary particle being able to be densified by having excellent rolling properties due to comprising a high-capacity natural graphite primary particle having excellent output characteristics aggregated, combined or assembled with an artificial graphite primary particle having excellent cycle characteristics and swelling characteristics. A lithium secondary battery comprising the graphite secondary particle according to the present invention as an anode active material has an effect of improving high-rate charging and discharging characteristics, cycle characteristics and swelling characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 고용량의 출력 특성이 우수한 천연흑연 1차 입자와 사이클 특성과 스웰링 특성이 우수한 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 압연성이 우수하여 고밀도화가 가능한 흑연 2차 입자, 이를 음극 활물질로 이용한 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 이에 따른, 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 리

WO 2016/018023 A1



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 흑연 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2014년07월29일자 한국 특허 출원 제10-2014-0096737호 및 2015년07월24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0105325호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 고용량의 출력 특성이 우수한 천연흑연 1차 입자와 사이클 특성과 스웰링 특성이 우수한 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 압연성이 우수하여 고밀도화가 가능한 흑연 2차 입자, 이를 음극 활물질로 이용한 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[8] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로서 리튬 이차전지를 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[9]

[10] 한편, 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하고 있는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하고 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 전극 조립체에 리튬 이온을 함유한 비수 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다.

[11] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬-망간계 산화물(LiMn_2O_4) 또는 리튬-니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 전이금속 산화물, 이들 전이금속의 일부가 다른 전이금속으로 치환된 복합 산화물 등이 사용되고 있다.

[12]

[13] 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite) 형성으로 인한 전지 단락이 발생하여 폭발의 위험성이

있어, 최근에는 리튬 금속 대신 탄소계 물질로 대체되고 있다.

[14] 리튬 이차전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소계 물질에는 천연흑연 및 인조흑연과 같은 결정질계 탄소와 소프트 카본(soft carbon) 및 하드 카본(hard carbon)과 같은 비정질계 탄소가 사용되고 있다.

[15] 비정질계 탄소는 용량이 큰 장점이 있으나, 충방전 과정에서 비가역성이 크다는 단점이 있다.

[16] 대표적인 결정질계 탄소인 천연흑연은 저가이면서도 초기 용량이 우수하고 이론 용량이 비교적 높으나, 환상의 형상을 갖기 때문에 이를 극판으로 제조할 경우 집전체 상에 납작하게 압착 배향되어 전해액의 함침이 용이하지 않아 고율 충방전 특성이 낮으며 수명 열화가 심하고 사이클 용량이 떨어지는 단점이 있다.

[17]

[18] 이에, 환상의 천연흑연을 기계적으로 구형화하여 사용하거나, 다른 흑연과 혼합하여 사용하는 방안이 제시되었으나, 압연시 흑연 표면의 균열이나 코어의 노출이 발생할 수 있어 전해액과의 부반응이 증가하여 사이클 특성이나 스웰링 특성이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 상기의 단점을 보완하기 위하여 용량은 천연흑연에 비하여 조금 낮으나, 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수한 인조흑연을 사용하는 방법이 연구되어 왔다. 그러나, 인조흑연을 사용하기 위해서는 흑연화 공정이 필수적으로 필요하며, 이에 천연흑연에 비해 고가이며, PC가 포함된 전해액에 취약하고 출력 특성 또한 떨어지는 단점이 있다.

[19]

[20] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 압연성이 우수하여 고밀도화가 가능하고 고율 충방전 특성, 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수한 음극 활물질을 연구하던 중, 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자 및 인조흑연 1차 입자를 집합, 결합 또는 조립화하여 제조된 흑연 2차 입자를 제조하고 이를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지가 우수한 고율 충방전 특성, 사이클 특성 및 스웰링 특성을 나타내는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 본 발명의 목적은 고용량의 우수한 출력 특성을 갖는 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수한 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 압연성이 우수하여 고밀도화가 가능한 흑연 2차 입자를 제공하는 것이다.

[23] 본 발명의 다른 목적은 상기의 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질 슬러리가 집전체 상에 도포된 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[24] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는, 고율 충방전 특성, 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[25]

과제 해결 수단

[26] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자; 및 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 형태이고, 상기 천연흑연 1차 입자의 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 a축 방향의 결정자의 크기가 45 nm 내지 55 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 25 nm 내지 35 nm이며, 상기 인조흑연 1차 입자의 a축 방향의 결정자의 크기가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 15 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 흑연 2차 입자를 제공한다.

[27]

[28] 또한, 본 발명은 상기의 흑연 2차 입자를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질 슬러리가 집전체 상에 도포된 이차전지용 음극을 제공한다.

[29]

[30] 아울러, 본 발명은 상기의 이차전지용 음극과 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[31]

발명의 효과

[32] 본 발명에 따른 흑연 2차 입자는 고용량 및 고출력 특성을 나타내나 상대적으로 사이클 특성 및 스웰링 특성이 낮은 천연흑연 1차 입자와 높은 사이클 특성과 스웰링 특성을 나타내나 상대적으로 낮은 용량 특성을 나타내는 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화되어 있음으로써, 상기 천연흑연 1차 입자가 가지는 고용량, 고출력 특성을 나타낼 수 있을 뿐 아니라, 상기 인조흑연 1차 입자가 가지는 높은 사이클 특성 및 스웰링 특성을 나타낼 수 있다.

[33]

또한, 상기 흑연 2차 입자는 내부에 존재하는 미세 세공에 의하여 압연성이 우수할 수 있어 고밀도화가 가능할 수 있다.

[34]

따라서, 상기 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 고율 충방전 특성, 사이클 특성 및 스웰링 특성이 개선되는 효과가 있다.

[35]

도면의 간단한 설명

[36] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

[37]

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 코인형 반쪽 전지의 재료에 따른 스웰링

특성을 비교분석한 결과 그래프를 나타낸 것이다.

- [38] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 코인형 반쪽 전지의 용량 특성을 비교분석한 결과 그래프를 나타낸 것이다.
- [39] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 모노셀의 입출력 특성을 비교분석한 결과 그래프를 나타낸 것이다.
- [40] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 코인형 반쪽 전지의 열처리 온도에 따른 스웰링 특성을 비교분석한 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[41] **발명의 실시를 위한 형태**

- [42] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돋기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [43] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [44]
- [45] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질로 사용이 용이한, 고용량의 우수한 출력 특성을 갖는 비정질계 탄소재로 코팅된 천연흑연 1차 입자 및 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수한 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 압연성이 우수하여 고밀도화가 가능한 흑연 2차 입자를 제공한다.
- [46] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 흑연 2차 입자는 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자; 및 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 형태이고, 상기 천연흑연 1차 입자의 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 a축 방향의 결정자(La)의 크기가 45 nm 내지 55 nm이고, c축 방향의 결정자(Lc)의 크기가 25 nm 내지 35 nm이며, 상기 인조흑연 1차 입자의 a축 방향의 결정자의 크기가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 15 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 한다.
- [47] 본 발명에서 사용되는 용어 "1차 입자(initial particle)"는 어떤 입자로부터 다른 종류의 입자가 형성될 때 원래의 입자를 의미하며, 복수의 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화하여 2차 입자를 형성할 수 있다.
- [48] 본 발명에서 사용되는 용어 "2차 입자(secondary paricles)"는 개개의 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화하여 형성된, 물리적으로 분별할 수 있는 큰 입자를 의미한다.
- [49] 본 발명에서 사용되는 용어 "분체 상태 X선 회절 분석"은 입자(예컨대, 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자 또는 흑연 2차 입자)의 분체(분말, powder)를 이용하여 X선 회절 분석을 실시한 것을 의미한다.
- [50] 본 발명에서 사용되는 용어 "전극 상태 X선 회절 분석"은 입자(예컨대,

천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자 또는 흑연 2차 입자)를 전극 상태로 제조하고 X선 회절 분석을 실시한 것을 의미한다.

- [51] 본 발명에서 사용되는 용어 "1차 입자의 조립"은 1차 입자들이 자발적으로 혹은 인위적으로 응집하거나 뭉치어 보다 복수 개의 1차 입자로 이루어진 집합체를 이룸으로써 2차 입자화 되는 과정을 의미하는 것으로, 집합 또는 결합 등의 용어와 동일한 의미로 혼용될 수 있다.
- [52]
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자는 천연흑연 1차 입자 표면에 비정질계 탄소재가 부착되거나 피복되어 있는 편평상 형태일 수 있으며, 상기 천연흑연 1차 입자 표면에 비정질계 탄소재를 부착 또는 피복하는 방법은 특별히 한정되지 않고 당분야에 통상적으로 공지된 방법을 통하여 수행할 수 있다. 예컨대, 편평상 천연흑연 1차 입자에 비정질계 탄소재 전구체 물질을 부착 또는 피복한 후 열처리하여 제조할 수 있다.
- [54] 구체적으로, 비정질계 탄소재 전구체 물질에 편평상 천연흑연 1차 입자를 혼합 또는 침지한 후 500 내지 1500의 온도범위에서 열처리하여 제조할 수 있으며, 상기 비정질계 탄소재 전구체 물질은 석유계 중질유 및 피치오일로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 즉, 상기 비정질계 탄소재는 석유계 중질유 및 피치오일로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로부터 유래된 것일 수 있다.
- [55]
- [56] 상기 비정질계 탄소재의 코팅량은 0% 초과, 30% 이하인 것이 바람직 할 수 있으며, 상기 코팅량은 하기의 수학식 1을 통하여 계산할 수 있다. 만약, 상기 비정질계 탄소재의 코팅량이 상기 범위 내, 특히 1% 내지 5%일 경우에는 탄소 코팅량이 증가할수록 흑연 에지(edge)면의 비가역을 감소시킬 수 있어 이를 음극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지의 특성이 향상될 수 있다. 반면에, 상기 비정질계 탄소재의 코팅량이 30%를 초과하는 경우에는 천연흑연 대비 비정질계 탄소량이 너무 많아져 이를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지의 용이한 충방전이 어렵고 충전 시 음극에 리튬이 삽입될 수 있는 공간의 절대량이 줄어들어 상기 이차전지의 용량이 감소되는 문제가 발생할 수 있다.
- [57] [수학식 1]
- [58]
$$\text{코팅량}(\%) = \frac{\text{비정질계 탄소재의 무게}}{\text{비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자의무게}} \times 100$$
- [59]
- [60] 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자는 천연흑연 1차 입자 표면에 부착 또는 피복된 비정질계 탄소재에 의하여 압연시 형상 변형이 억제될 수 있으며, 천연흑연 1차 입자와 후술하는 전해액의 직접적인 접촉이 방지될 수 있어 상기 천연흑연 1차 입자와 전해액과의 반응이 억제되어 이를 음극

활물질로써 포함하는 리튬 이차전지의 사이클 특성이 개선될 수 있다.

- [61] 또한, 비교적 큰 평균입경($15 \mu\text{m}$ 내지 $20 \mu\text{m}$)의 구형화 천연흑연에 비하여 작은 평균입경을 갖는 상기 천연흑연 1차 입자 표면에 비정질계 탄소재가 코팅되는 경우, 코팅층이 미시적으로 상기 천연흑연 1차 입자 코어의 스웰링 현상을 지지해주는 역할을 할 수 있어, 이를 음극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지의 초기 스웰링 특성이 향상될 수 있다.
- [62] 또한, 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자는 높은 결정성을 가질 수 있다. 상기 결정성은 X선 회절 분석치로 나타낼 수 있으며, 구체적으로는 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자의 분체 상태의 측정시 a 축 방향의 결정자(La)의 크기가 45 nm 내지 55 nm 이고, c 축 방향의 결정자(Lc)의 크기가 25 nm 내지 35 nm 일 수 있으며, X선 회절에 의한 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.3355 nm 내지 0.3365 nm 일 수 있고, 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면과 (110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 550 내지 650 이고, (004)면과 (110)면의 피크강도비(I_{004}/I_{110})가 25 내지 35 인 것일 수 있다.
- [63] 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자가, 상기한 a 축 방향의 결정자 크기, c 축 방향의 결정자의 크기, 면간격 및/또는 피크강도비 등의 결정 특성을 가짐으로써, 이로 인해 우수한 용량 특성을 발현시킬 수 있다.
- [64] 여기에서, 상기 결정성을 나타내는 각 X선 회절 분석치는 X선 회절 분석기 Bruker D4 Endeavor를 이용하여 Cu-K α 선을 사용하여 측정되었으며, Topas3 fitting program을 통하여 수치를 보정하였다. 고순도 실리콘을 내부표준시료로 사용하여 측정하고, 학진법(일본 학술 진흥회 제17 위원회가 정한 측정법)에 따라 산출하였다.
- [65]
- [66] 또한, 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자의 용량은 355 mAh/g 내지 365 mAh/g 일 수 있다. 이때, 상기 용량은 상기 천연흑연 1차 입자를 음극 활물질로 사용하여 제작한 리튬 이차전지(Half-cell)의 방전 용량을 나타낸다.
- [67] 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자의 평균입경은 $2 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 평균입경이 상기 범위 내일 경우에는 급속 충전성이나 사이클 특성이 우수할 수 있다.
- [68]
- [69] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 인조흑연 1차 입자는 석탄계 중질유, 석유계 중질유, 타르류, 피치류, 코크스류 등을 500 내지 3000의 온도범위에서 열처리하여 제조한 편평상 형태인 것일 수 있다.
- [70]
- [71] 바람직하게는, 상기 인조흑연 1차 입자는 니들 코크스(needle cokes), 모자익 코크스(mosaic cokes) 및 콜타르피치(coaltar pitch)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 열처리하여 제조한 것일 수 있다. 즉, 상기 인조흑연 1차 입자는 니들 코크스계 인조흑연 1차 입자, 모자익 코크스계 인조흑연 1차 입자 및

콜타르피치계 인조흑연 1차 입자 중 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 모자익 코크스계 인조흑연 1차 입자 및 콜타르피치계 인조흑연 1차 입자 중 1종 이상일 수 있다.

[72] 상기 콜타르피치계 인조흑연은 MCMB(meso-carbon microbeads)형 인조흑연인 것일 수 있다.

[73]

[74] 또한, 상기 인조흑연 1차 입자는 높은 결정성을 갖는 것 일수 있다. 상기 결정성은 X선 회절 분석치로 나타낼 수 있으며, 구체적으로는 상기 인조흑연 1차 입자의 분체 상태의 측정시 a축 방향의 결정자의 크기(La)가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기(Lc)가 15 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 상기 인조흑연 1차 입자는 X선 회절에 의한 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.3365 nm 내지 0.3380 nm일 수 있다. 또한, 전극 상태에 X선 회절에 의한 (002)면과 (110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 50 내지 150이고, (004)면과 (110)면의 피크강도비(I_{004}/I_{110})가 5 내지 15인 것일 수 있다. 여기에서, 상기 X선 회절 분석치는 앞서 언급한 방법과 동일한 방법을 통하여 측정할 수 있다.

[75] 상기 인조흑연 1차 입자가, 상기한 a축 방향의 결정자 크기, c축 방향의 결정자의 크기, 면간격 및/또는 피크강도비 등의 결정 특성을 가짐으로써 우수한 용량 특성과 c축 방향으로의 높은 스웰링 특성을 발현할 수 있다.

[76] 상기 인조흑연 1차 입자의 용량은 320 mAh/g 내지 340 mAh/g일 수 있다. 여기에서, 상기 용량은 상기 인조흑연 1차 입자를 음극 활물질로 사용하여 제작한 이차전지(Half-cell)의 방전 용량을 나타낸다.

[77] 상기 인조흑연 1차 입자의 평균입경은 2 μm 내지 10 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 같거나 작을 수 있다. 평균입경이 상기 범위 내일 경우에는 급속 충전성이나 사이클 특성이 우수할 수 있다.

[78]

[79] 본 발명에 따른 상기 흑연 2차 입자는 앞서 언급한 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자를 포함하는 것으로, 구체적으로는 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화되어 하나의 덩어리로 형성된 것일 수 있다. 이때, 상기 흑연 2차 입자는 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자를 3:7 내지 7:3의 중량비(비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자:인조흑연 1차 입자=7:3 내지 3:7)로 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 4:6 내지 6:4의 중량비일 수 있다.

[80]

[81] 상기 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자를 집합, 결합 또는 조립화하는 방법은 특별히 한정되지 않고 당업계에 통상적으로 공지된 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 예컨대 이종의 1차 입자에 바인더, 촉매

등을 혼합하고 열처리하여 상기 이종의 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화된 흑연 2차 입자를 제조할 수 있다.

- [82] 구체적으로는, 질소 또는 아르곤 분위기하 진공 반응기에 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자, 바인더 및 촉매를 투입하여 혼합하고 1000 내지 2800에서 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조할 수 있다. 상기의 온도 범위에서 열처리함으로써 촉매가 제거되어 최종 생성된 흑연 2차 입자 내에 세공이 형성될 수 있으며, 결점이 극히 적고, 높은 결정성을 갖는 흑연 2차 입자를 수득할 수 있다. 즉, 1000 미만의 온도로 열처리할 경우에는 흑연화가 정상적으로 이루어지지 않아 용량 발현이 이루어지지 않을 우려가 있고, 2800를 초과하게 되면 스웰링 특성이 열화될 우려가 있어, 가능하면 1000 내지 2800의 범위로 수행하는 것이 바람직할 수 있다.
- [83] 상기 흑연 2차 입자는 총 세공용적이 $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있으며, 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이에, 이러한 비표면적 및/또는 세공용적을 갖는 상기 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차전지는 음극 내에 기공이 많은 구조를 확보할 수 있어 입출력 특성이 개선됨과 동시에 스웰링 특성이 향상될 수 있으며, 또한 충방전 용량 특성이 향상될 수 있다.
- [84]
- [85] 상기 바인더는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 석유, 석탄, 인조피치, 타르 등을 사용할 수 있다.
- [86] 상기 촉매는 규소, 철, 니켈, 티탄, 봉소 등의 탄화물, 산화물, 질화물 등을 사용할 수 있으며, 사용량은 특별히 한정되지 않으나 전체 1차 입자 및 바인더 합계량 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 50 중량부를 사용할 수 있다.
- [87]
- [88] 또한, 본 발명에 따른 상기 흑연 2차 입자는 구형상인 것이 바람직할 수 있으며, 어스팩트비가 1 내지 1.5인 것일 수 있다. 만약, 어스팩트비가 상기의 범위를 벗어날 경우에는 상기 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조할 때 집전체의 변형, 연신, 파단과 같은 문제를 발생시켜 활물질층의 고밀도화가 저하될 수 있다. 또한, 상기 흑연 2차 입자가 상기의 어스팩트비를 벗어나 구형상에서 크게 벗어 나게 되면 c축 방향으로의 배향성이 증가될 수 있어 이를 음극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지의 스웰링 특성이 저하될 수 있고, 상기 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질을 이용하여 음극을 제작 할 시 큰 기공의 분포에 악영향을 주게되고 결과적으로 상기 흑연 2차 입자를 포함하는 리튬 이차전지의 입출력 특성 또한 저하될 수 있다.
- [89]
- [90] 상기 흑연 2차 입자의 평균입경은 $10 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면과 (110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 200 내지 400이고, (004)면과 (110)면의 피크강도비(I_{004}/I_{110})가 10 내지 25일 수 있다. 이때, 상기 피크강도비는 X선 회절 분석을 통하여 수득할 수 있으며, X선 회절 분석은 앞서

언급한 방법과 동일한 방법을 통하여 수행할 수 있다.

[91]

[92] 본 발명에 따른 상기 흑연 2차 입자는 상기 흑연 2차 입자 내에 고용량, 고출력의 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 높은 사이클 특성과 우수한 스웰링 특성을 갖는 인조 흑연 1차 입자를 포함하고 있어 고용량 및 고출력 특성을 나타낼 뿐 아니라 우수한 사이클 특성 및 스웰링 특성을 나타낼 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 사용할 경우, 상기 흑연 2차 입자 내에 미세 세공이 미시적인 베퍼 역할을 수행할 수 있어 단순히 이종의 흑연을 혼합 사용한 음극 활물질에 비하여 상대적으로 강한 압연에도 형태가 변형되거나 분해되지 않고 우수한 압연성을 가질 수 있으며, 이에 활물질층의 고밀도화를 가능하게 할 수 있다.

[93]

[94] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 흑연 2차 입자는 이차전지용 음극 활물질에 포함되는 것일 수 있고, 상기 음극 활물질을 제조하는 방법을 정리해 보면 다음과 같을 수 있다.

[95]

먼저, 비정질계 탄소재 전구체 물질과 천연흑연 1차 입자를 혼합하고 열처리하여 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자를 제조하고; 석탄계 중질유, 섬유계 중질유, 타르류, 피치류 및 코크스류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 500 내지 3000°C의 열처리로 분체 흑연화하여 인조흑연 1차 입자를 제조하고; 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자, 바인더 및 촉매를 혼합한 후; 1000 내지 2800°C로 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조하는 과정을 포함하여 제조될 수 있다.

[96]

[97] 한편, 본 발명에 따른 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질을 제조하는 방법이 상기 방법으로 국한 되는 것은 아니고, 다른 방법이 적용될 수 있으며, 그 다른 방법 중 하나로는, 천연흑연 1차 입자 및 이흑연화 탄소(soft carbon) 입자를 혼합하여 2차 입자로 조립하는 단계; 상기 조립된 2차 입자를 3000 내지 3200°C의 열처리로 분체 흑연화 하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 방법이 있을 수 있다.

[98]

다시 말해서, 상기 예시한 두 가지의 방법을 통해서 제조되는 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질은 그 구성 물질로서 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자, 그리고 흑연 2차 입자가 전술한 결정 특성을 가짐으로써, 우수한 용량 특성을 발현할 수 있고, 스웰링 특성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다.

[99]

[100] 또한, 본 발명은 상기의 흑연 2차 입자를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질 슬러리가 집전체 상에 도포된 이차전지용 음극을 제공한다.

[101]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극은 상기 흑연 2차 입자를 포함하는 음극

활물질을 음극 집전체에 도포하고 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[102]

[103] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께인 것을 사용할 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[104]

[105] 상기 음극 활물질은 상기 흑연 2차 입자에 바인더와 도전재 및 충진제등의 첨가제를 첨가하고 혼합하여 제조한 것일 수 있다. 또한, 유기계 혼합 시에는 분산제를 추가로 첨가할 수 있다.

[106]

상기 바인더는 상기 흑연 2차 입자와 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 흑연 2차 입자 총량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더는 특별히 한정되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 비닐리덴플루오라이드-헥사플로우로프로필렌 코폴리머(PVBF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부티렌 고무(SBR) 및 불소 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 특히 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌-부티렌 고무(SBR)을 혼합하여 사용할 수 있다.

[107]

[108] 상기 도전재는 통상적으로 흑연 2차 입자 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 5 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 특별히 한정되지 않고 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 천연흑연이나 인조흑연 등의 흑연; 카본 블랙(super-p), 아세틸렌 블랙, 케친 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등일 수 있다.

[109]

[110] 상기 충진제는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 필요에 따라 사용 여부를 정할 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면

특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질일 수 있다.

[111]

[112] 상기 분산제(분산액)로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 이소프로필알코올, N-메틸피로릴돈(NMP), 아세톤 등일 수 있다.

[113]

[114] 상기 도포는 당업계에 통상적으로 공지된 방법에 의하여 수행할 수 있으나, 예컨대 상기 음극 활물질을 상기 음극 집전체 일측 상면에 분배시킨 후 닉터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시켜 수행할 수 있다. 이외에도, 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 통하여 수행할 수 있다.

[115]

[116] 상기 건조는 특별히 한정되는 것은 아니나 50 내지 200의 진공오븐에서 1일 이내로 수행하는 것일 수 있다.

[117]

[118] 아울러, 본 발명은 상기의 이차전지용 음극과 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[119]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지는 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자와 인조흑연 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화되어 형성된 흑연 2차 입자를 포함하는 음극 활물질이 도포된 음극과 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[120]

[121] 상기 양극은 특별히 한정되는 것은 아니나, 양극 집전체 일측 상면에 양극 활물질을 도포한 후 건조하여 제조할 수 있으며, 상기 양극활물질은 바인더, 도전재, 충진제 및 분산제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[122]

상기 양극 집전체는 앞서 언급한 음극 집전체와 동일한 것이거나, 포함되는 것일 수 있다.

[123]

[124] 상기 양극에 사용되는 바인더, 도전재, 충진제 및 분산제와 같은 첨가제는 앞서 언급한 음극 제조에 사용된 것과 동일하거나, 포함되는 것일 수 있다.

[125]

[126] 상기 양극 활물질은 특별히 한정되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 것을 사용할 수 있으나, 예컨대 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 충상 화합물이나, 하나 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 리튬망간 산화물(LiMnO_2); 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); 바나듐 산화물; 니켈 사이트형 리튬 니켈 산화물(Lithiated nickel oxide); 리튬 망간 복합 산화물, 디설파이드 화합물 또는 이들 조합에 의해 형성되는 복합 산화물 등과 같이 리튬 흡착 물질(lithium intercalation material)을 주성분으로 하는 화합물일 수 있다.

[127]

[128] 상기 분리막으로는 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막일 수 있으며, 일반적으로 $0.01 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 의 기공직경, $5 \mu\text{m}$ 내지 $300 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것일 수 있다. 이러한 분리막으로는 다공성 고분자 필름, 예컨대 에틸렌 단독 중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[129]

[130] 또한, 상기 전해질은 전해질에 통상적으로 사용되는 유기용매 및 리튬염을 포함할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[131] 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[132]

[133] 상기 유기용매로는 대표적으로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[134]

특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[135]

[136] 또한, 상기 전해질은 필요에 따라 충방전 특성, 난연성 특성 등의 개선을 위하여 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 쿼논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등을 추가로 포함할 수 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여 사염화탄소, 삼불화에틸렌

등의 할로겐 함유 용매를 더 포함할 수 있으며, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함할 수도 있고, FEC(fluoro-ethylene carbonate), PRS(propene sultone), FPC(fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함할 수 있다.

[137]

[138] 본 발명의 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체는 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이를 전해질에 험침시키고 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하여 제조할 수도 있다.

[139]

[140] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[141]

[142] 본 발명에 따른 리튬 이차전자는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[143]

[144] 실시예

[145] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[146]

[147] 제조예 1

[148] a축 방향의 결정자 크기가 50 nm, c축 방향의 결정자 크기가 30 nm, (002)면의 면간격(d_{002})가 0.3360 nm이고 입경이 5 μm 인 비정질계 탄소가 코팅된 천연흑연 1차 입자(코팅량: 2%) 50 중량% 와 a축 방향의 결정자의 크기가 30 nm, c축 방향의 결정자의 크기가 20 nm, (002)면의 면간격(d_{002})가 0.3370 nm이고 입경이 5 μm 인 인조흑연 1차 입자 50 중량%로 구성된 혼합물에 바인더 및 촉매를 투입하고 혼합한 후 질소 분위기 하에서 2800로 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조하였다. 이때, 상기 인조흑연 1차 입자는 코크스계 인조흑연을 사용하였다.

[149]

제조된 흑연 2차 입자 96 중량%에 카본블랙계 도전재 1 중량%, 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 1.5 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 1.5 중량%를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 150 μm 두께로 도포한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[150]

- [151] 제조예 2
- [152] 인조흑연 1차 입자가 모자이크 인조흑연인 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 흑연 2차 입자를 제조하고, 음극을 제작하였다.
- [153]
- [154] 제조예 3
- [155] 인조흑연 1차 입자가 MCMB형 인조흑연인 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 흑연 2차 입자를 제조하고, 음극을 제작하였다.
- [156]
- [157] 비교제조예 1
- [158] 흑연 2차 입자 대신에 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연과 인조흑연을 5:5의 중량비로 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 음극을 제작하였다.
- [159]
- [160] 비교제조예 2
- [161] 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자 대신에 복수의 인조흑연 1차 입자(단일 물질)를 사용하여 흑연 2차 입자를 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 음극을 제작하였다.
- [162]
- [163] 제조예 4
- [164] 열처리 온도를 2500°C로 한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 흑연 2차 입자를 제조하고, 음극을 제작하였다.
- [165]
- [166] 비교제조예 3
- [167] 열처리 온도를 800°C로 한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 흑연 2차 입자를 제조하고, 음극을 제작하였다.
- [168]
- [169] 비교제조예 4
- [170] 열처리 온도를 3000°C로 한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 흑연 2차 입자를 제조하고, 음극을 제작하였다.
- [171]
- [172] 실시예 1
- [173] 1) 코인형 반쪽 전지 제작
- [174] 상대 전극(counter electrode)으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하였으며, 상기 상대 전극 및 상기 제조예 1-1에서 제조한 음극을 코인 모양으로 타발하고, LiPF6가 1 mol 및 2 중량%의 VC(vinyl chloride)가 녹아있는 카보네이트계 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [175]
- [176] 2) 모노셀 제작

- [177] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 96 중량%와 카본블랙 2 중량% 및 폴리플루오로비닐리덴 2 중량%를 혼합하고 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)를 추가로 첨가하고 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 호일에 130 μm 두께로 도포한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.
- [178] 상기 양극 및 상기 제조예 1에서 제조한 음극을 34 cm² 크기로 타발한 후 LiPF6가 1 mol 및 2 중량%의 VC(vinyl chloride)가 녹아있는 카보네이트계 전해액을 주입하여 폴리머 셀 타입의 모노셀을 제작하였다.
- [179]
- [180] 실시 예 2
- [181] 음극으로 상기 제조예 2에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [182]
- [183] 실시 예 3
- [184] 음극으로 상기 제조예 3에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [185]
- [186] 비교 예 1
- [187] 음극으로 상기 비교제조예 1에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [188]
- [189] 비교 예 2
- [190] 음극으로 상기 비교제조예 2에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [191]
- [192] 실시 예 4
- [193] 음극으로 상기 제조예 4에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [194]
- [195] 비교 예 3
- [196] 음극으로 상기 비교제조예 3에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [197]
- [198] 비교 예 4
- [199] 음극으로 상기 비교제조예 4에서 제조한 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1-1과 동일하게 코인형 반쪽 전지 및 모노셀을 제작하였다.
- [200]
- [201] 실험 예 1: 재료에 따른 스웰링 특성 평가
- [202] 상기 실시 예 1 내지 3 및 비교 예 1 내지 2에서 제작한 각 코인형 반쪽 전지의

스웰링 특성을 비교 분석하였다. 각 전지의 두께는 코인 형태의 실시간 두께 측정 장비를 이용하여 측정하였다. 결과를 도 1에 나타내었다.

- [203] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극을 이용하여 제작된 실시예 1 내지 3의 코인형 반쪽 전지가 비교예 1 및 2의 코인형 반쪽 전지와 비교하여 전반적으로 스웰링 특성이 우수한 것을 확인하였다.
- [204] 특히, 인조흑연으로 모자익계 인조흑연을 사용한 실시예 2와 MCMB계 인조흑연을 사용한 실시예 3의 코인형 반쪽 전지의 경우, 단순 1차 입자 혼합을 사용한 비교예 1 및 동일한 복수의 인조흑연 1차 입자를 사용하여 제조한 흑연 2차 입자를 사용한 비교예 2의 코인형 반쪽 전지와 비교하여 현저히 우수한 스웰링 특성을 나타내었다.
- [205]
- [206] 실험 예 2: 열처리 온도에 따른 스웰링 특성 평가
- [207] 상기 실시예 4 및 비교예 3과 4에서 제작한 각 코인형 반쪽 전지의 스웰링 특성을 비교 분석하였다. 각 전지의 두께는 코인 형태의 실시간 두께 측정 장비를 이용하여 측정하였다. 결과를 도 4에 나타내었다.
- [208] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극을 이용하여 제작된 실시예 4의 코인형 반쪽 전지가 비교예 3 및 4의 코인형 반쪽 전지와 비교하여 전반적으로 스웰링 특성이 우수한 것을 확인하였다.
- [209] 즉, 열처리 온도를 1000 내지 2800°C 가량으로 맞추어 수행한 경우에 스웰링 특성이 우수하게 나타났으며, 상기 온도 범위를 벗어나는 경우에는 스웰링 특성이 열화됨을 확인할 수 있었다.
- [210]
- [211] 실험 예 3: 용량 특성 평가
- [212] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제작한 각 코인형 반쪽 전지의 용량 특성을 비교 분석하였다.
- [213] 상기 각 전지를 25에서 CC/CV로 0.1 C의 속도로 충전한 후, 1.5 V까지 CC로 0.1C의 속도로 방전하여 충전 및 방전 용량을 측정하고 이를 통하여 충방전 효율 및 방전율 특성을 분석하였다. 결과를 도 2에 나타내었다.
- [214] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극을 이용하여 제작된 실시예 1 내지 3의 코인형 반쪽 전지가 비교예 1 및 2의 코인형 반쪽 전지와 비교하여 전반적으로 다소 우수하거나 유사한 정도의 용량 특성을 나타내었다.
- [215]
- [216] 실험 예 4: 사이클 특성 평가
- [217] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제작한 각 모노셀의 입출력 특성을 비교 분석하였다.

- [218] 각 모노셀을 25에서 충반전 0.2C/0.2C, 0.2C/0.5C, 0.2C/1.0C, 0.2C/2.0C 조건으로 차례로 충반전을 반복하고, 충방전 속도에 따른 용량 유지율을 분석하였다. 결과를 도 3에 나타내었다.
- [219] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 흑연 2차 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극을 이용하여 제작된 실시예 1 내지 3의 모노셀이 비교예 1 및 2의 모노셀과 비교하여 전반적으로 용량 유지율이 다소 우수한 것을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자 및 인조흑연 1차 입자가 조립된 흑연 2차 입자를 포함하고,
상기 천연흑연 1차 입자의 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 a축 방향의 결정자의 크기가 45 nm 내지 55 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 25 nm 내지 35 nm이며,
상기 인조흑연 1차 입자의 a축 방향의 결정자의 크기가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 15 nm 내지 30 nm인 것인 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 흑연 2차 입자는 총 세공용적이 $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 흑연 2차 입자는 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 천연흑연 1차 입자의 용량은 355 mAh/g 내지 365 mAh/g 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 천연흑연 1차 입자는 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.3355 nm 내지 0.3365 nm 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 천연흑연 1차 입자는 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면과 (110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 550 내지 650이고, (004)면과 (110)면의 피크강도비(I_{004}/I_{110})가 25 내지 35인 것인 음극 활물질.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 천연흑연 1차 입자는 평균입경이 $2 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연은 니들 코크스계 인조흑연, 모자익 코크스계 인조흑연 및 MCMB(meso-carbon microbeads)형 인조흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 음극 활물질.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연은 모자익 코크스계 인조흑연 및 MCMB형 인조흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 음극 활물질.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연 1차 입자의 용량은 320 mAh/g 내지 340 mAh/g 인 것인 음극

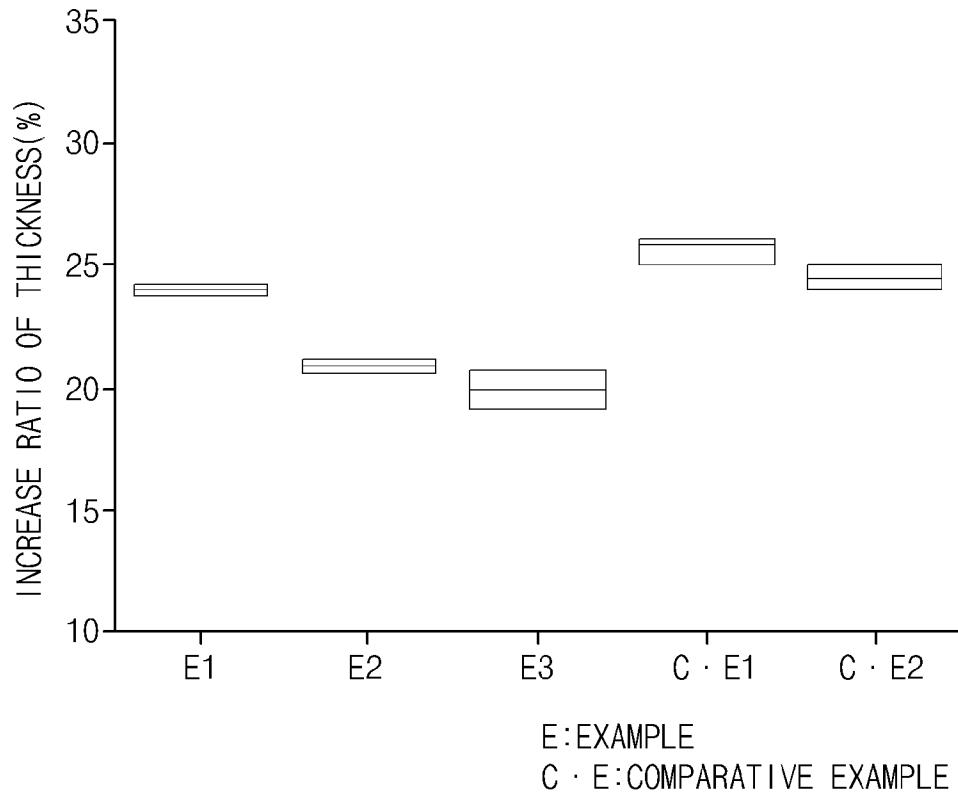
활물질.

- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연 1차 입자는 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면의
면간격(d_{002})이 0.3365 nm 내지 0.3380 nm인 것인 음극 활물질.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연 1차 입자는 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면과
(110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 50 내지 150이고, (004)면과 (110)면의
피크강도비(I_{004}/I_{110})가 5 내지 15인 것인 음극 활물질.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연 1차 입자는 평균입경이 2 μm 내지 10 μm 인 것인 음극
활물질.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 흑연 2차 입자의 평균입경은 10 μm 내지 30 μm 인 것인 음극 활물질.
- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,
상기 흑연 2차 입자의 어스펙트비는 1 내지 1.5인 것인 음극 활물질.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,
상기 흑연 2차 입자는 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (002)면과
(110)면의 피크강도비(I_{002}/I_{110})가 200 내지 400이고, (004)면과 (110)면의
피크강도비(I_{004}/I_{110})가 10 내지 25인 것인 음극 활물질.
- [청구항 17] 비정질계 탄소재 전구체 물질과 천연흑연 1차 입자를 혼합하고
열처리하여 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자를 제조하는
단계;
석탄계 중질유, 섬유계 중질유, 타르류, 피치류 및 코크스류로 이루어진
군에서 선택된 1종 이상을 500 내지 3000°C의 열처리로 분체 흑연화하여
인조흑연 1차 입자를 제조하는 단계;
비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자, 바인더
및 촉매를 혼합하는 단계; 및
1000 내지 2800°C로 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를
포함하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 17에 있어서,
상기 비정질계 탄소재는 석유계 중질유 및 피치오일유로 이루어진
군으로부터 선택된 1종 이상으로 제조되는 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 17에 있어서,
상기 천연흑연 1차 입자에 코팅되는 비정질계 탄소재의 코팅량은 0%
초과 및 30% 이하인 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 20] 청구항 17에 있어서,
상기 흑연 2차 입자는 비정질계 탄소재로 코팅된 천연흑연 1차 입자와
인조흑연 1차 입자가 3:7 내지 7:3의 중량비를 갖도록 포함하는 것인 음극

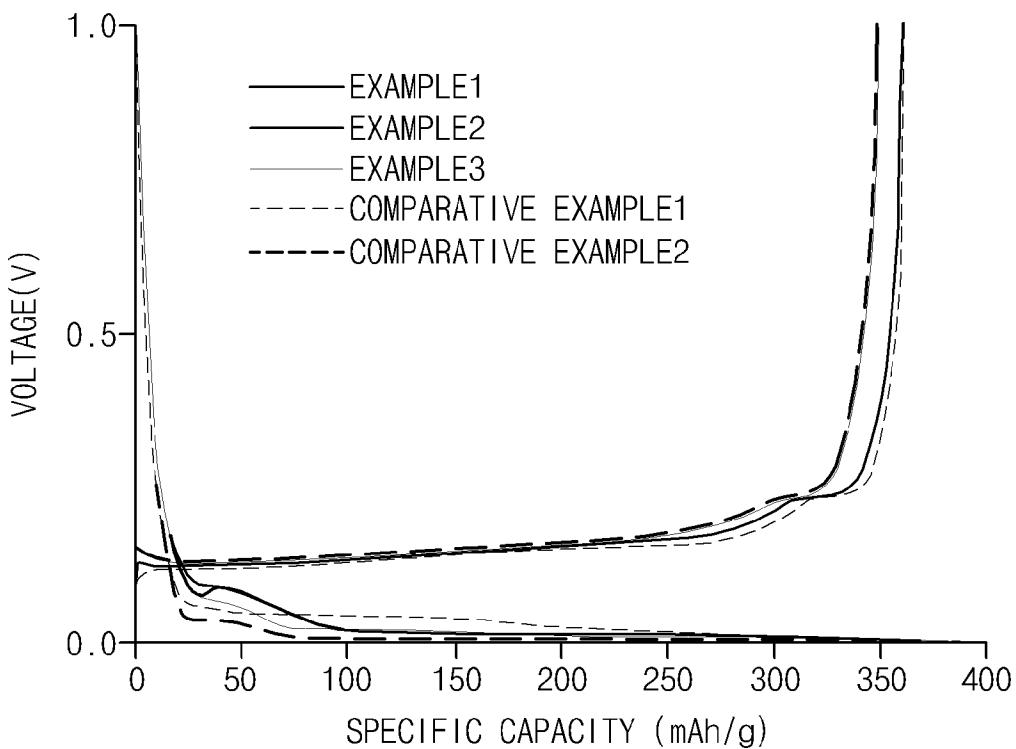
활물질의 제조방법.

- [청구항 21] 천연흑연 1차 입자 및 이흑연화 탄소(soft carbon) 입자를 혼합하여 2차 입자로 조립하는 단계;
상기 조립된 2차 입자를 3000 내지 3200°C의 열처리로 분체 흑연화 하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 22] 청구항 1에 기재된 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리가 집전체 상에 도포된 이차전지용 음극.
- [청구항 23] 청구항 22에 기재된 이차전지용 음극과 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

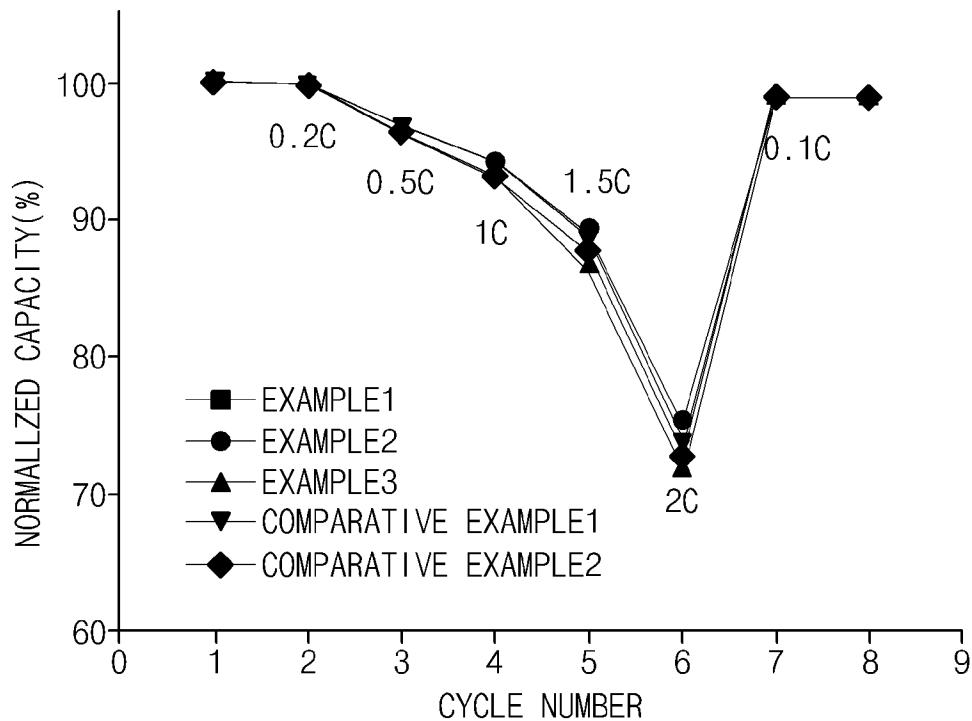
[도1]



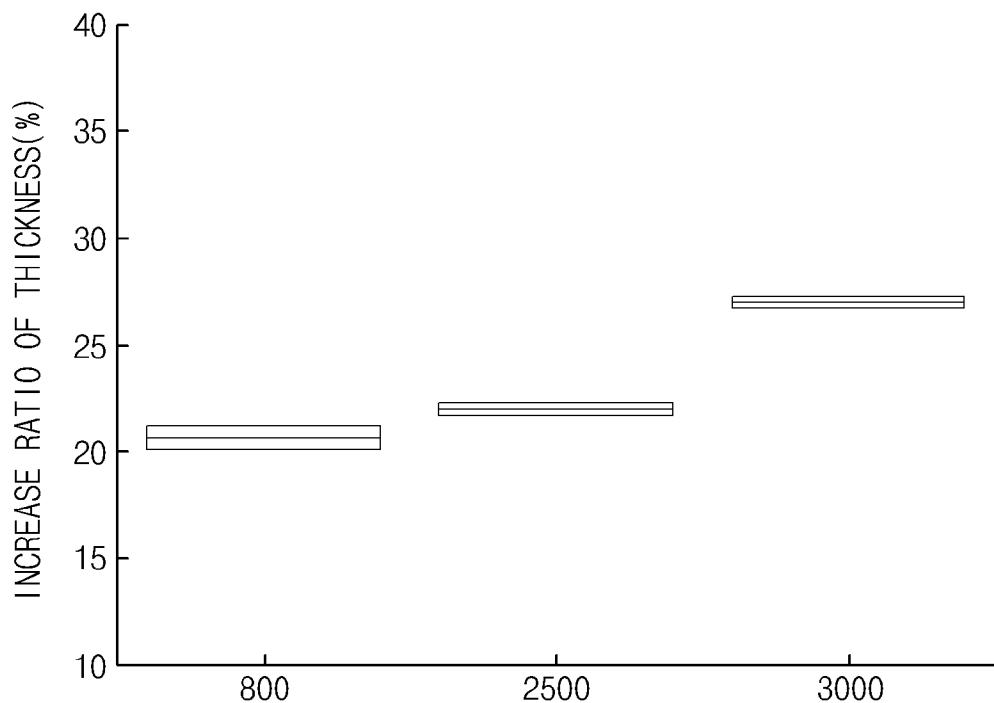
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 31/04(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 4/587; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/1393; C04B 35/52; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/58; C01B 31/04

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: natural graphite, artificial graphite, amorphous carbon, graphite secondary particle, crystallite size

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012-0074610 A1 (WU, Yu - Shiang et al.) 29 March 2012 See claims 1, 4.	17-20
A		1-16,21-23
X	KR 10-2001-0072967 A (NIPPON DENKI CO., LTD.) 31 July 2001 See the examples.	21
Y		17-20
A		1-16,22-23
A	KR 10-2007-0040853 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 17 April 2007 See claims 1-2, 5, 10.	1-23
A	KR 10-1249349 B1 (LG CHEM. LTD.) 01 April 2013 See claims 1-3, 7.	1-23
A	KR 10-2010-0072160 A (LS MTRON LTD. et al.) 30 June 2010 See claim 1.	1-23



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

05 NOVEMBER 2015 (05.11.2015)

Date of mailing of the international search report

06 NOVEMBER 2015 (06.11.2015)

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

International application No.

PCT/KR2015/007820**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0074610 A1	29/03/2012	US 8524113 B2	03/09/2013
KR 10-2001-0072967 A	31/07/2001	CA 2341693 A1 CA 2341693 C JP 03152226 B2 JP 2000-138061 A TW 442994 A US 6803150 B1 WO 00-13245 A1	09/03/2000 11/07/2006 03/04/2001 16/05/2000 23/06/2001 12/10/2004 09/03/2000
KR 10-2007-0040853 A	17/04/2007	CN 100338795 C CN 100771617 A JP 2005-044775 A KR 10-2005-0094451 A US 2006-0073387 A1 WO 2004-066419 A1	19/09/2007 10/05/2006 17/02/2005 27/09/2005 06/04/2006 05/08/2004
KR 10-1249349 B1	01/04/2013	KR 10-2011-0042840 A	27/04/2011
KR 10-2010-0072160 A	30/06/2010	CN 102077398 A EP 2282367 A1 JP 2011-519143 A KR 10-1031920 B1 US 2011-0262812 A1 WO 2009-134047 A1	25/05/2011 09/02/2011 30/06/2011 02/05/2011 27/10/2011 05/11/2009

The invention of group 1 (claims 1-16 and 22-23): an anode active material, which includes graphite second particles in which natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material and artificial graphite first particles are assembled, wherein the crystallite size of an a-axis direction is 45-55 nm and the crystallite size of a c-axis direction is 25-35 nm, by powder X-ray diffraction analysis of the natural graphite first particles, and the crystallite size of an a-axis direction of the artificial graphite first particles is 35-45 nm and the crystallite size of a c-axis direction thereof is 15-30 nm.

The invention of group 2 (claims 17-20): a method for manufacturing an anode active material, comprising the steps of: mixing an amorphous carbon material precursor and natural graphite first particles and heat-treating the same so as to prepare natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material; performing, for powder graphitization, heat treatment of at least one type selected from the group consisting of coal-based heavy oil, fiber-based heavy oil, tar, pitch and coke at 500-3,000°C so as to prepare artificial graphite first particles; mixing the natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material, the artificial graphite first particles, a binder and a catalyst; and performing heat treatment at 1,000-2,800°C so as to prepare graphite second particles.

The invention of group 3 (claim 21): a method for manufacturing an anode active material, comprising the steps of: mixing natural graphite first particles and soft carbon particles so as to assemble the mixture into second particles; and performing, for powder graphitization, heat treatment of the assembled second particles at 3,000-3,200°C so as to prepare graphite second particles.

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 31/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/587; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/1393; C04B 35/52; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/58; C01B 31/04

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: 천연흑연, 인조흑연, 비정질계 탄소, 흑연 2차 입자, 결정자 크기

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2012-0074610 A1 (WU, YU-SHIANG et al.) 2012.03.29 청구항 1, 4 참조.	17-20
A		1-16, 21-23
X	KR 10-2001-0072967 A (닛본 텐기 가부시키가이샤) 2001.07.31 실시예 참조.	21
Y A		17-20 1-16, 22-23
A	KR 10-2007-0040853 A (히다치 막셀 가부시키가이샤) 2007.04.17 청구항 1-2, 5, 10 참조.	1-23
A	KR 10-1249349 B1 (주식회사 엘지화학) 2013.04.01 청구항 1-3, 7 참조.	1-23
A	KR 10-2010-0072160 A (엘에스엠트론 주식회사 등) 2010.06.30 청구항 1 참조.	1-23

 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

“E” 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 2015년 11월 05일 (05.11.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 11월 06일 (06.11.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

추가 용지 참조.

1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2012-0074610 A1	2012/03/29	US 8524113 B2	2013/09/03
KR 10-2001-0072967 A	2001/07/31	CA 2341693 A1 CA 2341693 C JP 03152226 B2 JP 2000-138061 A TW 442994 A US 6803150 B1 WO 00-13245 A1	2000/03/09 2006/07/11 2001/04/03 2000/05/16 2001/06/23 2004/10/12 2000/03/09
KR 10-2007-0040853 A	2007/04/17	CN 100338795 C CN 100771617 A JP 2005-044775 A KR 10-2005-0094451 A US 2006-0073387 A1 WO 2004-066419 A1	2007/09/19 2006/05/10 2005/02/17 2005/09/27 2006/04/06 2004/08/05
KR 10-1249349 B1	2013/04/01	KR 10-2011-0042840 A	2011/04/27
KR 10-2010-0072160 A	2010/06/30	CN 102077398 A EP 2282367 A1 JP 2011-519143 A KR 10-1031920 B1 US 2011-0262812 A1 WO 2009-134047 A1	2011/05/25 2011/02/09 2011/06/30 2011/05/02 2011/10/27 2009/11/05

제1군 발명(청구항 1-16 및 22-23): 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자 및 인조흑연 1차 입자가 조립된 흑연 2차 입자를 포함하고, 상기 천연흑연 1차 입자의 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 a축 방향의 결정자의 크기가 45 nm 내지 55 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 25 nm 내지 35 nm이며, 상기 인조흑연 1차 입자의 a축 방향의 결정자의 크기가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 15 nm 내지 30 nm인 것인 음극 활물질

제2군 발명(청구항 17-20): 비정질계 탄소재 전구체 물질과 천연흑연 1차 입자를 혼합하고 열처리하여 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자를 제조하는 단계; 석탄계 중질유, 섬유계 중질유, 타르류, 피치류 및 코크스류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 500 내지 3000°C의 열처리로 분체 흑연화하여 인조흑연 1차 입자를 제조하는 단계; 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자, 바인더 및 촉매를 혼합하는 단계; 및 1000 내지 2800°C로 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조방법

제3군 발명(청구항 21): 천연흑연 1차 입자 및 이흑연화 탄소(soft carbon) 입자를 혼합하여 2차 입자로 조립하는 단계; 상기 조립된 2차 입자를 3000 내지 3200°C의 열처리로 분체 흑연화하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조방법