

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/111542 A1

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015195
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 23일 (23.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0184809 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR  
10-2016-0176723 2016년 12월 22일 (22.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최희원 (CHOI, Hee Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).  
우상욱 (WOO, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).  
정동섭 (JUNG, Dong Sub); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).  
김동혁 (KIM, Dong Hyuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).  
김은경 (KIM, Eun Ky-

ung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

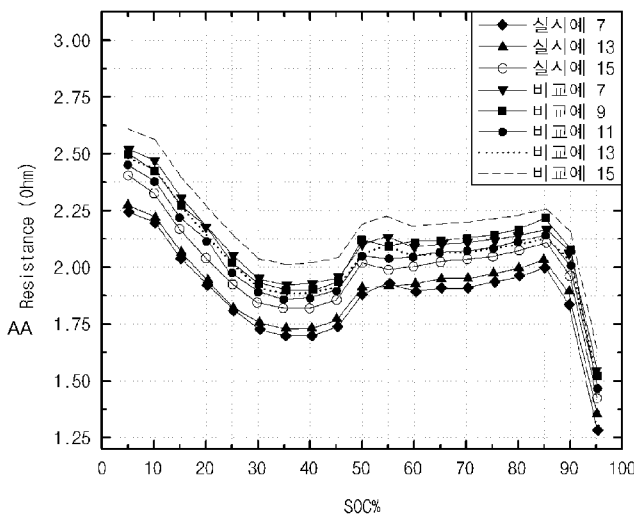
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극



AA ... Résistance  
BB ... Exemple  
CC ... Exemple comparatif

(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for a lithium secondary battery, an anode including the same, and a lithium secondary battery having the same, the anode active material comprising: (A) a first artificial graphite of which the average particle diameter (D50) is 15 μm to 20 μm; and (B) a second artificial graphite of which the average particle diameter (D50) is 3 μm to 5 μm, wherein the first artificial graphite (A) comprises second artificial graphite particles, in which one or more first artificial graphite particles are aggregated, and a carbon coating layer, and the weight ratio of the first artificial graphite and the second artificial graphite is 85:15 to 95:5.

(57) 요약서: 본 발명은 (A) 평균입경(D50)이 15μm 내지 20μm인 제 1 인조흑연; 및 (B) 평균입경(D50)이 3μm 내지 5μm인 제 2 인조흑연;을 포함하고, 상기 (A) 상기 제 1 인조흑연은 1 이상의 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자 및 탄소 코팅층을 포함하며, 상기 제 1 인조흑연 : 제 2 인조흑연의 중량비는 85:15 내지 95:5 인 리튬 이차전지용 음극활물질과, 이를 포함하는 음극 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

WO 2017/111542 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극

#### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2015년 12월 23일자 한국 특허출원 제2015-0184809호 및 2016년 12월 22일자 한국 특허출원 제10-2016-0176723호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

#### [4] 기술분야

- [5] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 대입경 및 소입경을 가지는 2종의 인조흑연을 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질과, 이를 포함함으로써 전하이동저항(charge transfer resistance, CTR)이 감소된 리튬 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

- [7] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격 상승, 환경오염의 관심이 증폭되면서, 친환경 대체 에너지원이 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다.
- [8] 특히, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 친환경 대체 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다.
- [9] 상기 이차전지는 음극으로 종래 리튬 금속이 사용되었으나, 덴드라이트(dendrite) 형성에 따른 전지 단락과, 이에 의한 폭발의 위험성이 문제가 되면서, 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능하고, 구조적 및 전기적 성질을 유지하는 탄소계 활물질의 사용 대두되고 있다.
- [10] 상기 탄소계 활물질로는 인조 흑연, 천연 흑연 및 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔으며, 이 중에서도 뛰어난 가역성으로 리튬 이차전지의 수명 특성을 보장할 수 있는 흑연계 활물질이 가장 널리 사용되고 있다. 상기 흑연계 활물질은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2V로 낮기 때문에, 흑연계 활물질을 이용한 전지는 3.6V의 높은 방전 전압을 나타낼 수 있으므로, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 많은 이점을 제공하고 있다.
- [11] 한편, 최근 상온 및 저온에서의 출력 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제조하기 위하여, 리튬 이차전지 내에서 리튬 이온의 전하이동저항을 저감시키려는 방법이 대두되고 있다. 이를 위해, 전극활물질을 나노미터 사이즈로 제조하는

방법이 제안되었다. 이 방법의 경우, ① 나노 사이즈의 활물질에 의해 리튬 이온의 상대적인 이동거리가 감소되어 높은 출력 특성을 얻을 수 있고, 또한 ② 나노 사이즈의 활물질의 높은 표면적에 의해 전해질과 접촉이 용이하여 빠른 전기화학 반응을 기대할 수 있다. 더욱이, ③ 나노 사이즈의 활물질 사이에 존재하는 기공이 전극활물질의 팽창에 대한 여유 공간을 제공하기 때문에, 리튬 이온의 확산 속도를 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

[12] 하지만, 음극활물질을 나노 사이즈로 제조하는 경우, 나노 구조체의 다결정성으로 인하여 전하 이동저항이 증가하거나, 또는 전극 표면에 형성된 원통형의 SEI(Solid electrolyte interphase)막의 성분 (유기피막, 무기피막)에 의해서 리튬 이온의 삽입 및 탈리 반응이 어려워지고, 이에 따라 전하 이동저항이 증가하여, 리튬 이온 전지 성능 열화가 발생하는 단점이 있다.

[13] 따라서, 상온 및 저온에서의 저항이 낮은(출력이 높음) 흑연계 음극활물질의 개발이 필요한 실정이다.

[14]

[15] 선행기술문헌

[16] 일본 특허등록공보 제4403327호

[17]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[18] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 대입경 및 소입경을 가지는 2종의 인조흑연을 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[19] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20] 또한, 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[21]

### 과제 해결 수단

[22] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는

[23] (A) 평균입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연; 및

[24] (B) 평균입경(D50)이  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 제2 인조흑연;을 포함하고,

[25] 상기 (A) 제1 인조흑연은 1 이상의 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자, 및 상기 2차 인조흑연 입자 표면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하며,

[26] 상기 제1 인조흑연 : 제2 인조흑연의 중량비는 85:15 내지 95:5인 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[27] 상기 (A) 제1 인조흑연에 포함된 1차 인조흑연 입자의 평균입경(D50)은  $8\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 이고, 상기 2차 인조흑연 입자의 평균입경(D50)은  $14\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 이다.

- [28] 상기 2차 인조흑연 입자 내부에는 응집된 1차 인조흑연 입자들에 의한 제1 공극이 존재할 수 있다.
- [29] 상기 2차 인조흑연 입자의 공극률은 약 1% 내지 20%이며, 상기 2차 인조흑연 입자의 BET 비표면적이  $2\text{m}^2/\text{g}$  내지  $10\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다.
- [30]
- [31] 또한, 상기 (A) 제1 인조흑연에 포함된 2차 인조흑연 입자와 탄소 코팅층의 중량비는 70 : 30 내지 95 : 5이다.
- [32] 상기 (A) 제1 인조흑연 내부에는 1차 인조흑연 입자가 응집되어 형성된 2차 인조흑연 입자와 탄소 코팅층 사이에 존재하는 빈공간인 제2 공극이 존재할 수 있다.
- [33] 상기 (A) 제1 인조흑연의 공극률은 약 5% 내지 15%이며, 상기 (A) 제1 인조흑연의 BET 비표면적은  $2\text{m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다.
- [34]
- [35] 또한, 본 발명의 음극 활물질은 상기 (A) 제1 인조흑연과 (B) 제2 인조흑연의 입자 사이즈에 따른 제3 공극을 포함할 수 있다.
- [36] 상기 음극활물질의 공극률은 약 5 내지 20%이며, 상기 음극활물질의 BET 비표면적은  $2\text{m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다.
- [37] 또한, 상기 음극활물질의 평균입경(D50)은  $12\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ , 구체적으로  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [38]
- [39] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [40] 집전체, 및 상기 집전체 상에 코팅된 음극 합제층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서,
- [41] 상기 음극 합제층은 본 발명의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.
- [42]
- [43] 또한, 본 발명이 일 실시예에서는 음극과, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[44]

### 발명의 효과

- [45] 본 발명에 따르면, 대입경 및 소입경을 가지는 2종의 인조흑연을 포함하는 음극활물질을 제공함으로써, 고온 및 저온에서의 전하 이동저항(charge transfer resistance, CTR)이 감소된 음극과, 이를 포함함으로써 상온 및 저온에서의 저항이 낮아, 출력 특성이 개선된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[46]

### 도면의 간단한 설명

[47] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 리튬 이차전지의 전하 이동저항값을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[48] 도 2는 본 발명의 실험예 2에 따른 상온에서의 리튬 이차전지의 출력 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[49]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[50] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[51] 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.

[52]

[53] 구체적으로, 본 발명에서는 전극의 저항 이동을 감소시키기 위해, 입자 사이즈가 상이한 2종의 인조흑연을 혼합한 바이모달(bi-modal) 구조의 음극활물질과 이를 포함하는 음극을 제공한다.

[54] 또한, 본 발명에서는 상기 음극을 구비한 리튬 이차전지를 제공한다.

[55]

[56] 구체적으로, 본 발명의 일실시예에서는

[57] (A) 평균입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연; 및

[58] (B) 평균입경(D50)이  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 제2 인조흑연;을 포함하고,

[59] 상기 (A) 제1 인조흑연은 1 이상의 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자, 및 상기 2차 인조흑연 입자 표면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하며,

[60] 상기 제1 인조흑연 : 제2 인조흑연의 중량비는 85:15 내지 95:5인 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[61]

#### [62] (A) 제1 인조흑연

[63] 구체적으로, 상기 본 발명의 음극활물질에 있어서, 대입경의 상기 제1 인조흑연(A)은 1 이상의 1차 인조흑연 입자(a)가 응집하여 형성된 2차 인조흑연 입자(a') 및 상기 2차 인조흑연 입자(a') 표면에 코팅된 탄소 코팅층(b)을 포함할 수 있다.

[64]

[65] 이때, 상기 1차 인조흑연 입자(a)의 평균입경(D50)은 8 내지  $10\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[66] 만약, 상기 제1 인조흑연 입자(a)의 평균입경이  $8\mu\text{m}$  미만인 경우, 배향 지수가 낮아지며 상기 인조흑연의 방전 용량이 낮아지는 문제점이 있다. 또한, 상기 제1 인조흑연 입자(a)의 평균입경이  $10\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우, 형성된 2차 혼합 인조흑연 입자(a')의 평균입경 사이즈가 증가하여, 급속 충전 성능이 저하될 수

있다.

- [67] 또한, 상기 2차 인조흑연 입자(a')의 평균입경(D50)은  $14\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ , 구체적으로  $17\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [68] 만약, 상기 제2 인조흑연 입자(a')의 평균입경이  $14\mu\text{m}$  미만인 경우, 배향 지수가 낮아지며 상기 인조흑연의 방전 용량이 낮아지는 문제점이 있다. 또한, 상기 제2 인조흑연 입자의 평균입경이  $20\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우, 배향지수가 높아지면서 급속 충전 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [69] 이때, 상기 1차 인조흑연 입자 및 2차 인조흑연 입자의 평균입경(D50)은 입자의 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 인조흑연 입자의 평균입경(D50)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [70]
- [71] 또한, 상기 2차 인조흑연 입자는 상술한 바와 같이 1차 인조흑연 입자의 집합으로 이루어진 것인 바, 상기 2차 인조흑연 입자 내부에는 제1 공극이 존재할 수 있다.
- [72] 상기 제1 공극은 상술한 바와 같은 1차 인조흑연 입자들 사이의 빈 공간일 수 있으며, 무정형일 수 있고, 2 이상 존재할 수 있다. 상기 제1 공극은 상기 2차 인조흑연 입자의 표면까지 연장되어 외부로 노출되어 있거나, 상기 2차 입자의 내부에만 존재할 수 있는 등 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [73] 종래 음극 활물질로서 사용된 하드카본 또는 흑연의 경우 공극을 포함하지 않지만, 본 발명에서는 1차 인조흑연 입자를 응집하여 형성된 2차 인조흑연 입자를 포함함으로써, 종래 음극활물질에 존재하지 않았던 제1 공극을 포함할 수 있다.
- [74] 이러한 제1 공극에 의하여 음극활물질과 리튬 이온과의 접촉 면적이 보다 넓어질 수 있어, 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 보다 개선할 수 있다.
- [75] 상기 제1 공극을 포함하는 상기 2차 인조흑연 입자는 약 1% 내지 20%의 공극율, 구체적으로 2% 내지 10%의 공극률을 가질 수 있다. 상기 공극율은 2차 입자의 총 부피를 기준으로, 2차 입자에 존재하는 모든 공극이 차지하는 부피의 백분율로 정의될 수 있다.
- [76] 상기 2차 인조흑연 입자의 공극률은 아래와 같이 정의할 수 있다:
- [77] 공극률 = 단위 질량당 기공 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 기공 부피)
- [78]
- [79] 상기 공극률의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법 (Hg porosimetry)에 의해 측정될 수 있다.

[80]

[81] 또한, 상기 2차 인조흑연 입자는 BET 비표면적을 가질 수 있다. 상기 2차 입자의 BET 비표면적은  $2\text{m}^2/\text{g}$  내지  $10\text{m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 이러한 범위의 BET 비표면적을 갖는 2차 인조흑연 입자는 우수한 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 가질 수 있다.

[82]

상기 2차 입조흑연 입자의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[83]

[84] 또한, 상기 2차 인조흑연 입자의 표면에는 도전성을 보다 향상시키기 위하여 탄소 코팅층(b)이 존재할 수 있다.

[85]

상기 탄소 코팅층은 2차 콜 타르 피치(coal-tar pitch), 레이온 및 폴리아크릴로니트릴계 수지로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 물질 또는 상기 물질의 전구체를 상기 2차 입자 표면에 제공한 후, 이를 열분해함으로써 형성될 수 있다. 또는, 상기 탄소 코팅층은 입자 표면에 탄소를 화학 증착시킴으로써 형성될 수 있다.

[86]

[87]

상기 2차 인조흑연 입자와 탄소 코팅층의 중량비는 70 : 30 내지 95 : 5일 수 있다. 만약, 상기 2차 인조흑연 입자(a)의 함량이 70 중량% 미만이거나, 또는 탄소 코팅층(b)의 함량이 30 중량%를 초과하면, 흑연에 비해 결정화도가 상대적으로 낮은 카본이 과량 코팅되어 음극활물질의 용량이 낮아지고, 탄소 코팅층에 의해 인조흑연 입자가 딱딱해져 전극 프레스(press)가 잘 이루어지지 않는다는 단점이 있다. 또한, 일반적으로 5 중량% 정도의 탄소 코팅층이 형성되어 있으면 인조흑연의 리튬 이온의 입/출입을 용이하게 하며, 리튬 이온의 전하 이동저항을 낮추는 효과가 있는데, 만약, 상기 2차 인조흑연 입자(a)의 함량이 95중량%를 초과하거나, 또는 탄소 코팅층(b)의 함량이 5중량% 미만이면 리튬 이온의 전하 이동저항을 낮추는데 어려움이 있다.

[88]

[89]

또한, 1차 인조흑연 입자가 응집되어 형성된 2차 인조흑연 입자와 탄소 코팅층 사이에 존재하는 빈 공간인 제2 공극이 존재할 수 있다.

[90]

상기 제2 공극은 상술한 바와 같이 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자들과 탄소 코팅층 사이의 빈 공간일 수 있으며, 2 이상 존재할 수 있다. 상기 제2 공극은 상기 (A) 제1 인조흑연의 표면까지 연장되어 외부로 노출되어 있거나, 제1 인조흑연의 내부에만 존재할 수 있는 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[91]

상기 제2 공극을 포함하는 (A) 제1 인조흑연의 공극률은 약 5 내지 15%일 수 있다. 상기 공극율은 제1 인조흑연의 총 부피를 기준으로, 제1 인조흑연에

존재하는 모든 공극이 차지하는 부피의 백분율로 정의될 수 있다.

- [92] 또한, 상기 (A) 제1 인조흑연의 BET 비표면적은  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다.
- [93] 상기 (A) 제1 인조흑연의 공극률 및 비표면적은 상술한 바와 같은 방법에 의하여 측정될 수 있다.
- [94]
- [95] 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 제1 인조흑연(A)은 상기 1차 인조흑연 입자를 제조한 다음, 1 이상의 1차 인조흑연 입자(a)를 응집하여 2차 입자화시킨 후, 상기 2차 입자화된 인조흑연(a')과 카본계 핏치를 혼합하고 열처리하여 제조할 수 있다.
- [96] 이때, 상기 2차 인조흑연 입자를 수득하는 단계는 반응기에 1차 인조흑연 입자를 투입한 후, 이를 작동시켜, 즉, 1차 인조흑연 입자를 회전(spinning)시키면 원심력에 의하여 1차 인조흑연 입자들끼리 응집하여 2차 인조흑연 입자를 형성할 수 있다.
- [97] 보다 구체적으로, 본 발명의 제1 인조흑연(A)은
- [98] 석유 추출 후 생기는 부산물인 석유 핏치를 코킹(coking) 공정을 실시하여 니들 코크스(needle cokes)계 인조흑연을 형성하는 단계;
- [99] 형성된 니들 코크스계 인조흑연을  $3000^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 열처리하여 흑연화된 1차 인조흑연 입자를 제조하는 단계;
- [100] 상기 1차 인조흑연 입자를 응집하여 2차 인조흑연 입자를 제조하는 단계; 및
- [101] 상기 2차 인조흑연 입자 및 카본계 핏치를 혼합하고 열처리하여, 상기 2차 인조흑연 입자 표면에 탄소 코팅층을 형성된 제1 인조흑연 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [102] 이때, 상기 코킹 공정 시에, 부산물을  $1300$  내지  $1600^\circ\text{C}$  사이에서 하소(calcination)하는 공정을 실시할 수 있다.
- [103] 또한, 상기 니들 코크스계 인조흑연을 고온 열처리하는 공정은 형성하고자 하는 1차 인조흑연 입자의 사이즈에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 구체적으로  $3000$  내지  $5000^\circ\text{C}$ 에서 1분 내지 5시간을 실시하여, 평균입경(D50)이  $8 \mu\text{m}$  내지  $10 \mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조할 수 있다.
- [104] 또한, 상기 1차 인조흑연 입자를 응집하는 단계는 핏치와 수지 바인더를 함께 반응기에 투입하고, 약  $1400$  내지  $1600^\circ\text{C}$  온도, 구체적으로  $1500^\circ\text{C}$  온도에서  $2000 \text{ rpm}$  내지  $4000 \text{ rpm}$ , 구체적으로  $3000 \text{ rpm}$ 의 속도로 회전시키면서 실시할 수 있다.
- [105] 상기 핏치는 1차 인조흑연 입자의 응집 효과를 향상시키기 위하여 첨가되는 성분으로서, 상기 1차 인조흑연 입자 전체 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%로 첨가될 수 있다.
- [106] 또한, 상기 수지 바인더는 통상적인 전극 제조 시 사용되는 성분으로서, 1차 인조흑연 입자 전체 중량을 기준으로 1 내지 5 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올,

카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[107]

[108] 이때, 상기 방법은 1차 인조흑연 입자를 구형화시켜 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자를 수득한 후, 상기 2차 흑연입자 입자에 대하여 추가로 열처리 공정을 수행할 수 있다. 상기 열처리 공정에 의하여 1차 인조흑연 입자들 간에 결합 또는 재배열이 가능하므로, 2차 인조흑연 입자의 미세구조를 개선할 수 있는 이점을 얻을 수 있다. 상기 열처리 공정의 조건은 형성하고자 하는 2차 인조흑연 입자의 사이즈 등에 따라 상이할 것이나, 예를 들면, 환원 분위기 및/또는 불활성 대기 분위기하에서 1000°C 내지 3000°C의 범위 및 1 시간 내지 10 시간의 범위 내에서 선택될 수 있다.

[109]

[110] 한편, 상기 탄소 코팅층을 형성하기 위한 열처리 공정은 1000 내지 4000°C 온도 범위에서 실시할 수 있다.

[111] 이때, 상기 열처리 공정을 1000°C 미만에서 실시하는 경우, 균일한 탄소 코팅층 형성이 어려울 수 있고, 4000°C 초과하는 온도에서 실시하는 경우, 공정 과정에서 탄소 코팅층이 과다하게 형성되는 문제가 있다.

[112]

[113] 이러한 방법에 의해 제조된 본 발명의 제1 인조흑연(A)은 평균입경(D50)이 15 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m인 대입경을 가질 수 있다.

[114] 만약, 상기 제1 인조흑연의 평균입경이 15 $\mu$ m 미만인 경우, 음극활물질을 이루는 인조흑연의 평균입경이 미립화되어, 방전 용량이 낮아지는 단점이 있다. 반면에, 상기 제1 인조흑연의 평균입경이 20 $\mu$ m을 초과하는 경우, 음극활물질의 입자 사이즈가 증대되어 음극 전극의 상온, 저온 출력 성능이 저하되는 단점이 있다.

[115]

[116] (B) 제2 인조흑연

[117] 또한, 본 발명의 음극활물질을 제조하기 위해 포함되는 상기 소입경의 제2 인조흑연(B)은 상기 제1 인조흑연을 제조하는 과정 중에 발생하는 부산물로서, 제1 인조흑연 제조 방법과 유사하게 제조된다.

[118] 예컨대, 상기 제2 인조흑연(B)은 석유 추출 후 생기는 부산물인 석유 찌꺼기를 코킹 공정을 실시하여 니들 코크스계 인조흑연을 형성한 다음, 상기 니들 코크스계 인조흑연을 3000°C 이상의 고온에서 열처리하여 흑연화한 후 발생하는 1차 인조흑연 입자 중 입자 사이즈가 작으며, 공정 과정 중 loss 품으로 분류되는 부산물이다.

[119] 이와 같이, 상기 제2 인조흑연(B)은 흑연화 과정은 거쳤지만 1차 입자 형태이며, 입자 사이즈가 작고, 입자 사이즈에 따른 비가역에 의한 용량, 및 초기

효율 감소 문제가 있어, 사용이 지양되고 있는 물질이다. 본 발명에서는 이러한 제2 인조흑연을 사용함으로써, 제조 비용을 저감시킬 수 있다.

[120] 이때, 상기 제2 인조흑연(B)의 평균입경(D50)은  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이때 상기 제2 인조흑연의 평균입경이  $3\mu\text{m}$  미만인 경우, 비가역에 의한 용량 감소가 급격히 일어나는 단점이 있다. 또한, 상기 제1 인조흑연의 평균입경이  $5\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우, 평균 입자 사이즈가 증가하고, 그에 따라 입자 사이즈가 작은 미분 인조흑연의 전하 이동저항 감소 효과와 출력 성능 향상 효과가 미비하다.

[121]

[122] 음극활물질

[123] 또한, 본 발명에서는 (A) 평균입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연과 (B) 평균입경(D50)이  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 제2 인조흑연 85:15 내지 95:5 중량비로 포함하는 음극활물질을 제공한다.

[124] 이때, 상기 제1 인조흑연의 함량이 85 중량% 이하인 경우, 비가역에 의한 방전 용량 저하, 초기 효율이 저하되는 단점이 있고, 이의 함량이 95 중량%를 초과하는 경우 미립 흑연의 블렌딩 비율이 매우 적어지기 때문에 바이모달 전극의 전하 이동저항 감소 효과, 상온 출력, 저온 출력 성능 향상 확인이 어려울 것으로 판단된다.

[125] 따라서, 본 발명의 음극활물질은 성능 열화를 방지하기 위하여, 상기와 같은 평균입경 및 함량을 가지는 제1 인조흑연을 포함하는 것이 바람직하다.

[126]

[127] 또한, 본 발명의 음극활물질 내부에는 상기 (A) 제1 인조흑연과 (B) 제2 인조흑연의 입자 사이즈에 따른 제3 공극이 존재할 수 있다.

[128] 상기 제3 공극은 상술한 바와 같이 제1 인조흑연 입자와 제2 인조흑연 입자들 사이의 빈 공간일 수 있으며, 2 이상 존재할 수 있다. 상기 제3 공극은 상기 음극활물질 표면까지 연장되어 외부로 노출되어 있거나, 음극활물질 내부에만 존재할 수 있는 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[129] 상기 제3 공극을 포함하는 본 발명의 음극활물질의 공극률은 약 5 내지 20%일 수 있다.

[130] 또한, 상기 음극활물질의 BET 비표면적은  $2\text{ m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다.

[131] 이때, 상기 음극 활물질의 비표면적이  $30\text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우 넓은 비표면적으로 인하여 전해액과의 부반응을 제어하기 어려울 수 있고,  $2\text{ m}^2/\text{g}$  미만인 경우 음극 활물질에 충분한 기공이 형성되지 않아 리튬과의 충방전시 부피 팽창을 효과적으로 수용하기 어려울 수 있어 바람직하지 않다.

[132]

[133] 또한, 상기 음극활물질의 평균입경은  $12\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ , 구체적으로  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 이다.

[134] 상기 음극 활물질의 평균입경이  $12\mu\text{m}$  미만인 경우 음극 활물질 슬러리 내 분산이 어렵거나, 전극내 음극 활물질이 응집하는 문제가 있을 수 있고,

평균입경이 20  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 활물질 내부와 리튬과의 균일한 반응이 어려워 수명 특성 및 두께 팽창 억제 특성이 크게 감소될 수 있다.

[135]

[136] 한편, 상기 본 발명의 음극활물질은 상기 제1 인조흑연과 제2 인조흑연을 TK Mixer에 투입하여 50 rpm (Rotation per minute) 이상의 속도에서 혼합하여 제조할 수 있다.

[137]

[138] 현재, 리튬 이차전지 제조에 있어서, 전하 이동저항 감소는 하나의 중요한 해결 과제 중 하나이다. 전하 이동저항이 높은 경우, 보통 음극 전극에 대한 리튬 이온의 삽입/탈리가 용이하지 않게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 입자 사이즈가 상이한 2종의 인조흑연, 예컨대 대입경을 가지는 인조흑연과, 소입경을 가지는 인조흑연, 즉 입자 사이즈가 작은 미분 인조흑연을 적절한 양을 혼합하여 바이모달 구조를 가지는 음극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 전극, 구체적으로 음극을 제조함으로써, 입자 사이즈가 작은 인조흑연에 의해 음극에서 리튬 이온의 입/출입을 용이하게 하는 효과를 구현하여, 음극에서의 리튬 이온의 전하 이동저항을 감소시킬 수 있다. 따라서, 이차전지의 상온 및 저온에서의 출력 특성이 향상되는 효과를 구현할 수 있다.

[139]

[140] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[141] 집전체, 및 상기 집전체 상에 코팅된 음극 합제층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서,

[142] 상기 음극 합제층은 본 발명의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[143] 이때, 상기 음극 합제층 내부의 공극률은 20% 이상, 구체적으로 20% 내지 40%일 수 있다.

[144]

[145] 구체적으로, 상기 음극 합제층은 전극 집전체 상에 음극활물질 및 선택적으로 바인더, 도전제 및 용매를 포함하는 음극활물질 슬러리를 도포한 다음, 건조하고 압연하여 제조할 수 있다.

[146] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[147] 또한, 상기 음극 활물질로는 앞서 살펴본 바와 같이, 입자 사이즈가 상이한

2종의 인조흑연을 혼합한 본 발명의 음극활물질을 포함할 수 있다.

- [148] 또한, 상기 음극 활물질은 상기 본 발명의 음극활물질 이외에 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 다른 활물질, 구체적으로 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류; 상기 금속류로 구성된 합금류; 상기 금속류의 산화물; 및 상기 금속류와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 더 포함할 수도 있다.
- [149] 상기 음극 활물질은 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [150] 또한, 상기 본 발명의 음극 합제층은 선택적으로 바인더, 증점제 및 도전제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [151] 상기 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [152] 상기 증점제로는 종래 리튬 이차전지에 사용되는 모든 증점제가 사용될 수 있으며, 한 예로는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등이 있다.
- [153] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [154] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및

선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[155]

[156] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[157] 상기 음극과, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[158]

[159] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[160] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극활물질 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[161] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[162]

[163] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$  등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNiO}_2$  등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z < 2$ ) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y1 < 1$ ) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z1 < 2$ ) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r < 1$ ,  $p+q+r=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < p1 < 2$ ,  $0 < q1 < 2$ ,  $0 < r2 < 2$ ,  $p1+q1+r2=2$ ) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $p2$ ,  $q2$ ,  $r3$  및  $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < s2 < 1$ ,  $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,

LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, 또는 Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 등) 동일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.15</sub>Co<sub>0.15</sub>)O<sub>2</sub> 또는 Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [164] 상기 양극 활물질은 각각의 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [165] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [166] 상기 도전제는 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [167] 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 함유나 금속 함유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [168] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [169]
- [170] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로

사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[171]

[172] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[173]

[174] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[175] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 감마-부티로락톤, ε-카프로락톤 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르 또는 테트라히드로퓨란 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논 등의 케톤계 용매; 벤젠, 플루오로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[176]

[177] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[178]

[179] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[180]

[181] 상기와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하며, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.

[182] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.

[183]

### 발명의 실시를 위한 형태

[184] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예를 기재한 것으로, 본 발명이 하기한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[185]

[186] 실시예

[187] [음극활물질 제조]

[188] 실시예 1.

[189] 석유 추출 후 생기는 부산물인 석유 핏치를 1500°C에서 하소하는 코킹 공정을 실시하여 니들 코크스계 인조흑연을 형성하고, 이를 3000°C에서 1시간 이상

- 열처리하여 흑연화된 평균입경이  $8\mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.
- [190] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고,  $1500^{\circ}\text{C}$ 에서 3000 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여  $15\mu\text{m}$  사이즈의 2차 인조흑연 입자 (공극률 20%, BET 비표면적이  $8\text{ m}^2/\text{g}$ )를 제조하였다.
- [191] 이어서, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 70:30 중량비로 혼합하고  $3000^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A) (공극률 10%, BET 비표면적이  $4\text{ m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다.
- [192] 그 다음으로, 상기  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인 평균입경(D50)이  $4\mu\text{m}$ 인 미분 제2 인조흑연(B)을 95 : 5중량비로 혼합하고, TK Mixer 로 혼합하는 과정을 거쳐 평균입경(D50)이  $16\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 20%, BET 비표면적이  $7\text{ m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [193]
- [194] 실시예 2.
- [195] 상기 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 평균입경이  $10\mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.
- [196] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고,  $1500^{\circ}\text{C}$ 에서 3200 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여  $17\mu\text{m}$  사이즈의 2차 인조흑연 입자(공극률 15%, BET 비표면적이  $6\text{ m}^2/\text{g}$ )를 제조하였다.
- [197] 이어서, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 95:5 중량비로 혼합하고  $3000^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이  $19\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A) (공극률 10%, BET 비표면적이  $3\text{ m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다.
- [198] 그 다음으로, 상기  $19\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인 평균입경(D50)이  $5\mu\text{m}$ 인 미분 제2 인조흑연(B)을 95 : 5중량비로 혼합하고, TK Mixer 로 혼합하는 과정을 거쳐 평균입경(D50)이  $16\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이  $5\text{ m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [199]
- [200] 실시예 3.
- [201] 상기 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 평균입경이  $8\mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.
- [202] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고,  $1500^{\circ}\text{C}$ 에서 2900 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여  $14\mu\text{m}$  사이즈의 2차 인조흑연 입자(공극률 15%, BET 비표면적이  $7\text{ m}^2/\text{g}$ )를

제조하였다.

- [203] 이어서, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 80:20 중량비로 혼합하고 3000°C에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이 15 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A) (공극률 10%, BET 비표면적이 9 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다.
- [204] 그 다음으로, 상기 15 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인 평균입경(D50)이 3 $\mu$ m인 미분 제2 인조흑연(B)을 95 : 5중량비로 혼합하고, TK Mixer 로 혼합하는 과정을 거쳐 평균입경(D50)이 15 $\mu$ m인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [205]
- [206] **실시예 4.**
- [207] 상기 실시예 1에서 20 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A)과 4 $\mu$ m인 미분 제2 인조 흑연(B)을 90 : 10중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경(D50)이 20 $\mu$ m인 음극활물질(공극률 20%, BET 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [208]
- [209] **실시예 5.**
- [210] 상기 실시예 1에서 20 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A)과 4 $\mu$ m인 미분 제2 인조 흑연(B)을 85 : 15중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경(D50)이 20 $\mu$ m인 음극활물질(공극률 20%, BET 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [211]
- [212] **비교예 1.**
- [213] 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경이 8 $\mu$ m인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.
- [214] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고, 1500°C에서 2900 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여 14 $\mu$ m 사이즈의 2차 인조흑연 입자(공극률 10%, BET 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g)를 제조하였다.
- [215] 그 다음으로, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 70:30 중량비로 혼합하고 3000°C에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이 20 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A) (공극률 20%, BET 비표면적이 4 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [216]
- [217] **비교예 2.**
- [218] 상기 비교예 1에서 제조된 평균입경(D50)이 20 $\mu$ m인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인

평균입경(D50)이 4  $\mu\text{m}$ 인 미분 제2 인조 흑연(B)을 98 : 2중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경(D50)이 22  $\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이 3  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[219]

[220] **비교예 3.**

[221] 상기 비교예 2에서 20  $\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A)과 4  $\mu\text{m}$ 인 미분 제2 인조 흑연(B)을 82:18 중량비로 혼합하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경(D50)이 20  $\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이 4  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[222]

[223] **비교예 4.**

[224] 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경이 8  $\mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.

[225] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고, 1500°C에서 3200 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여 17  $\mu\text{m}$  사이즈의 2차 인조흑연 입자(공극률 15%, BET 비표면적이 6  $\text{m}^2/\text{g}$ )를 제조하였다.

[226] 이어서, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 80:20 중량비로 혼합하고 3000°C에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이 25  $\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A) (공극률 15%, BET 비표면적이 8  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다.

[227] 그 다음으로, 상기 25  $\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인 평균입경(D50)이 7  $\mu\text{m}$ 인 제2 인조 흑연(B)을 95 : 5중량비로 혼합하고, TK Mixer 로 혼합하는 과정을 거쳐 평균입경(D50)이 19  $\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이 6  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[228]

[229] **비교예 5.**

[230] 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 평균입경이 8  $\mu\text{m}$ 인 1차 인조흑연 입자를 제조하였다.

[231] 이어서, 상기 1차 인조흑연 입자와 핏치 및 바인더(PVDF) (98 : 1 : 1 중량비)를 혼합 반응기에 투입하고, 1500°C에서 2700 rpm 속도로 회전시키면서 응집하여 13  $\mu\text{m}$  사이즈의 2차 인조흑연 입자(공극률 10%, BET 비표면적이 12  $\text{m}^2/\text{g}$ )를 제조하였다.

[232] 이어서, 상기 2차 인조흑연 입자와 카본계 핏치를 97:3 중량비로 혼합하고 3000°C에서 열처리하여, 2차 인조흑연 입자 표면에 코팅된 탄소 코팅층을 포함하는 평균입경(D50)이 14  $\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A) (공극률 10%, BET 비표면적이 4  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다.

- [233] 그 다음으로, 상기 14 $\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연(A)과 상기 1차 인조흑연 입자 제조를 위한 열처리 공정시 발생된 부산물인 평균입경(D50)이 4  $\mu\text{m}$ 인 미분 제2 인조흑연(B)을 95 : 5중량비로 혼합하고, TK Mixer 로 혼합하는 과정을 거쳐 평균입경(D50)이 16  $\mu\text{m}$ 인 음극활물질(공극률 10%, BET 비표면적이 5 m<sup>2</sup>/g)을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [234]
- [235] [이차전지 제조]
- [236] 실시예 6.
- [237] (음극 제조)
- [238] 상기 실시예 1에서 제조된 평균입경이 16 $\mu\text{m}$ 인 음극활물질과, 도전제로 Super C65, 바인더로 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 및 증점제인 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)를 각각 95.9:1:1.9:1.2의 중량비로 혼합하고, 물을 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.
- [239] 이어서, 상기 음극 슬러리를 구리 호일에 65  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하고, 약 130°C에서 8시간 동안 진공 건조 및 압연하여 1.4875cm<sup>2</sup>의 음극을 제조하였다. 이때 음극의 로딩은 3.60 mAh/cm<sup>2</sup>이 되도록 제조하였다.
- [240]
- [241] (이차전지 제조)
- [242] 상기 음극과, 상대 (counter) 전극으로 Li 금속을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 비수 전해액 용매에 1M의 LiPF<sub>6</sub>가 용해된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.
- [243]
- [244] 실시예 7.
- [245] (음극 제조)
- [246] 상기 실시예 1에서 제조된 평균입경이 16 $\mu\text{m}$ 인 음극활물질과, 도전제로 Super C65, 바인더로 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 및 증점제인 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)를 각각 95.9:1:1.9:1.2의 중량비로 혼합하고, 물을 첨가하여 슬러리를 제조하였다.
- [247] 이어서, 상기 슬러리를 코터를 이용하여 구리 호일에 65  $\mu\text{m}$ 의 두께로 대량 도포하고 약 130°C에서 8시간 동안 진공 건조 및 압연하여 모노셀 사이즈의 음극을 제조하였다. 이때 음극의 모노셀 사이즈는 3.4cm x 5.1cm가 되도록 하였다. 또한, 음극의 로딩은 3.60 mAh/cm<sup>2</sup>이 되도록 제조하였다.
- [248]
- [249] (이차전지 제조)
- [250] 상기에서 제조된 바이모달 구조의 음극과, 상대(counter) 전극으로 양극 전극(LMO)을 사용하고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의

부피비로 혼합한 비수 전해액 용매에 0.7M LiPF<sub>6</sub>, 0.3M LIFSI가 용해된 전해액을 주입하여 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[251]

[252] **실시예 8.**

[253] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 2의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[254]

[255] **실시예 9.**

[256] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 2의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[257]

[258] **실시예 10.**

[259] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 3의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[260]

[261] **실시예 11.**

[262] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 3의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[263]

[264] **실시예 12.**

[265] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 4의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[266]

[267] **실시예 13.**

[268] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 4의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[269]

[270] **실시예 14.**

[271] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 5의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[272]

- [273] 실시예 15.
- [274] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 실시예 5의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.
- [275]
- [276] 비교예 6.
- [277] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 1의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [278]
- [279] 비교예 7.
- [280] 상기 실시예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 1의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.
- [281]
- [282] 비교예 8.
- [283] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 2의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [284]
- [285] 비교예 9.
- [286] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 2의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.
- [287]
- [288] 비교예 10.
- [289] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 3의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [290]
- [291] 비교예 11.
- [292] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 3의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.
- [293]
- [294] 비교예 12.
- [295] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 4의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽

전지를 제조하였다.

[296]

[297] **비교예 13.**

[298] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 4의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[299]

[300] **비교예 14.**

[301] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 5의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 6과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[302]

[303] **비교예 15.**

[304] 상기 비교예 1의 음극활물질 대신 상기 비교예 5의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 7과 마찬가지로의 방법으로 음극 및 2 전극 풀셀을 제조하였다.

[305] [표 1]

이차전지	음극활물질 실시예	제1인조흑연				제2인조흑연 평균입경(D50)	제1인조흑연 제2인조흑연의 혼합비	음극활물질 평균입경(D50)
		1차인조흑연 입자의 평균입경(D50)	2차인조흑연 입자의 평균입경(D50)	제2인조흑연·탄소코팅층의 중량비	제1인조흑연의 평균입경(D50)			
실시예 6	실시예 1	8 μm	15 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	95:05:00	16 μm
실시예 7	실시예 2	10 μm	17 μm	95:05:00	19 μm	5 μm	95:05:00	16 μm
실시예 8	실시예 3	8 μm	14 μm	80:20:00	15 μm	3 μm	95:05:00	15 μm
실시예 9	실시예 4	8 μm	15 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	90:10:00	20 μm
실시예 10	실시예 5	8 μm	15 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	85:15:00	20 μm
실시예 11	실시예 6	8 μm	14 μm	70:30:00	20 μm	—	—	20 μm
실시예 12	비교예 1	8 μm	14 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	98:02:00	22 μm
실시예 13	비교예 2	8 μm	14 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	82:18:00	20 μm
실시예 14	비교예 3	8 μm	14 μm	70:30:00	20 μm	4 μm	95:05:00	19 μm
실시예 15	비교예 4	8 μm	17 μm	80:20:00	25 μm	7 μm	95:05:00	19 μm
비교예 6	비교예 5	8 μm	13 μm	97:03:00	14 μm	4 μm	95:05:00	16 μm
비교예 7								
비교예 8								
비교예 9								
비교예 10								
비교예 11								
비교예 12								
비교예 13								
비교예 14								
비교예 15								

[306]

[307] 실험예

[308] 실험예 1.

[309] 상기 실시예 6, 12 및 14와 비교예 6 및 8에서 제조된 코인형 반쪽 이차전지를 25°C에서 충전 CC/CV, 0.2 C, 5 mV, 0.005 C cut, 방전 CC, 0.2 C, 1.0 V까지 3rd cycle 진행한 후에 0.2C로 SOC 50%까지 충전을 진행하였다. SOC 50%까지

충전된 코인 타입의 반쪽 이차전지를 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 장비를 사용하여 전하 이동저항 (Rct)을 측정하였다. 이때, 전하 이동저항 측정 조건으로는 Frequency를 10<sup>6</sup> Hz 내지 0.05 Hz로 설정하였다. 생성된 Nyquist 플롯(plot)을 도 1에 나타내었으며, 피팅 (Fitting) 프로그램을 이용하여 상기 플롯으로부터 전하 이동저항 (Rct)을 계산하고, 그 결과를 하기 표 2에 요약하였다. 이때, 반원의 지름이 작을수록 리튬 이온의 전하이동 저항의 크기가 작다는 것을 의미한다.

[310] [표2]

	전하 이동저항 (Rct( $\Omega$ ))
실시예 6	8.56
실시예 12	8.30
실시예 14	8.05
비교예 6	9.85
비교예 8	9.83

[311]

[312] 상기 표 2 및 도 1을 참조하면, 실시예 6, 12 및 14의 코인형 반쪽전지의 전하 이동저항 값은 약 8.56 $\Omega$  이하인 반면, 비교예 6 및 8의 반쪽전지의 전하 이동저항 값은 약 9.83  $\Omega$  이상인 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 6, 12 및 14의 코인형 반쪽전지가 비교예 6 및 8의 반쪽전지보다 낮은 저항을 나타내고 있음을 의미한다.

[313]

[314] 실험예 2.

[315] 상기 실시예 7, 13 및 15와 비교예 7, 9, 11, 13 및 15에서 제조된 2 전극 풀셀 이차전지를 25°C에서 충전 CC/CV, 0.2 C, 5 mV, 0.005 C cut, 방전 CC, 0.2 C, 1.0 V까지 3rd cycle 진행한 후에 0.2 C 로 SOC 50%까지 충전을 진행하였다. SOC 50%까지 충전된 코인 타입의 반쪽 이차전지를 EIS 장비를 사용하여 전하 이동저항 (Rct)을 측정하였다. 이때, 전하 이동저항 측정 조건으로는 Frequency 를 10<sup>6</sup> Hz 내지 0.05 Hz로 설정하였다. 피팅 프로그램을 이용하여 상기 EIS 장비로 측정된 Z'(Ohm)의 값을 계산하여 하기 표 3에 나타내었다

[316] 또한, 상기 실시예 7, 13 및 15와 비교예 7, 9, 11, 13 및 15에서 각각 제조된 2 전극 풀셀 이차전지에 대하여 상온(25°C) 및 저온 (-10°C)에서 HPPC(hybrid pulse power characterization) 시험을 수행하여 SOC 별 저항을 측정하였다. 이때, 각각의 이차전지에 대하여 30초 동안 2.5C로 SOC 5%부터 SOC 95%까지 충전시키고, 전지를 각각 1 시간 동안 안정화시킨 다음, 30초 동안 2C로 SOC 5%부터 SOC 95%까지 방전시키면서, SOC 5%부터 SOC 95%까지 각각 5% 단계마다 리튬 이차전지의 충방전 저항을 측정하였다.

[317] 측정된 상온(25°C)에서 충전에 따른 SOC 50%의 저항값을 하기 표 3 및 도 3에 나타내었다. 또한, 저온 (-10°C)에서 방전에 따른 SOC 50%의 저항값을 하기 표 3에 나타내었다.

[318] [표3]

	전하 이동저항 (Rct( $\Omega$ ))	상온 충전 저항(charge, SOC 50%( $\Omega$ ))	저온 방전 저항(discharge, SOC 50%( $\Omega$ ))
실시예 7	4.58	1.88	11.16
실시예 13	4.61	1.91	11.14
실시예 15	4.75	2.02	11.25
비교예 7	4.86	2.10	11.48
비교예 9	4.88	2.12	11.45
비교예 11	4.82	2.05	11.32
비교예 13	4.92	2.06	11.35
비교예 15	4.93	2.19	11.42

[319]

[320] 상기 표 3을 참조하면, 충전 시 SOC 50%에서 실시예 7, 13 및 15의 풀셀 이차전지가 비교예 7, 9, 11, 13 및 15의 반쪽전지에 비해서 전하 이동저항 값이 낮은 것을 확인할 수 있다.

[321] 또한, 상기 표 3 및 도 2를 참조하면, 실시예 7, 13 및 15의 풀셀 이차전지의 상온 및 저온에서의 저항값이 비교예 7, 9, 11, 13 및 15에 비하여 낮은 것 (출력이 더 높음)을 알 수 있다.

[322] 결국, 본 발명에 따른 대입경 및 소입경을 가지는 2종의 인조흑연을 포함하는 음극활물질을 제공함으로써, 종래 1종의 인조흑연을 포함하는 음극활물질 등을 적용한 경우 대비 출력이 더욱 향상됨을 확인하였다.

[323]

[324] 보다 구체적으로, 본원발명의 음극활물질의 경우, 2개의 음극활물질의 입자 사이즈 차이가 충분히 크면 음극활물질에서의 미분 인조흑연을 섞은 바이모달 구조의 전극의 전극 저항 감소가 일어나며 이에 따라 바이모달 음극의 리튬 이온이 입/출입 하는데 걸리는 전하 이동저항이 감소하며, 그에 따라 출력이 증가하는 최적화된 포인트를 찾아낼 수 있다. 본 실험예와 실시예에서는 실제로 입자 사이즈가 작은 소입경 인조흑연 (제2 인조흑연)을 섞은 바이모달 구조의 전극의 전하 이동저항이 감소되었으며, 이에 따라 상온과 저온에서의 출력 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[325]

[326] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 음극활물질, 그 제조방법 및

음극활물질을 포함하는 이차전지를 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

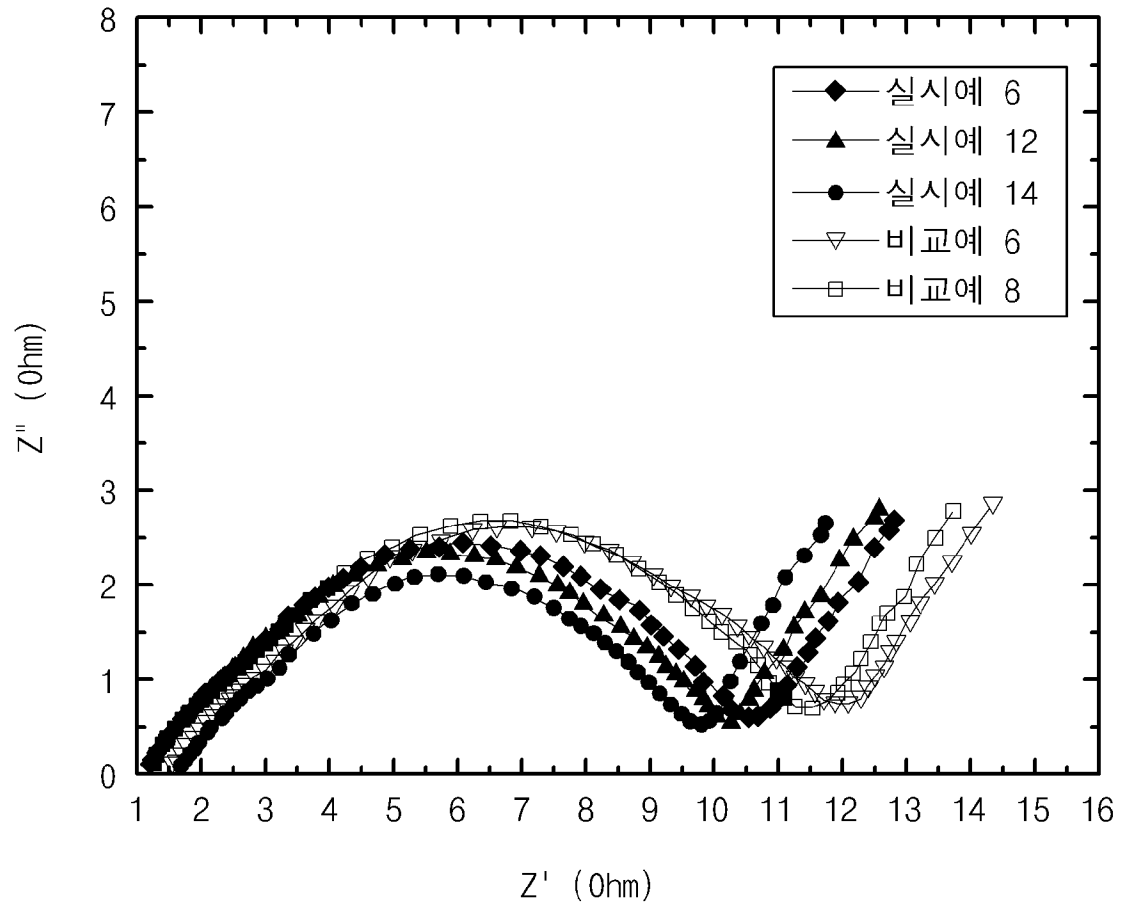
[327]

## 청구범위

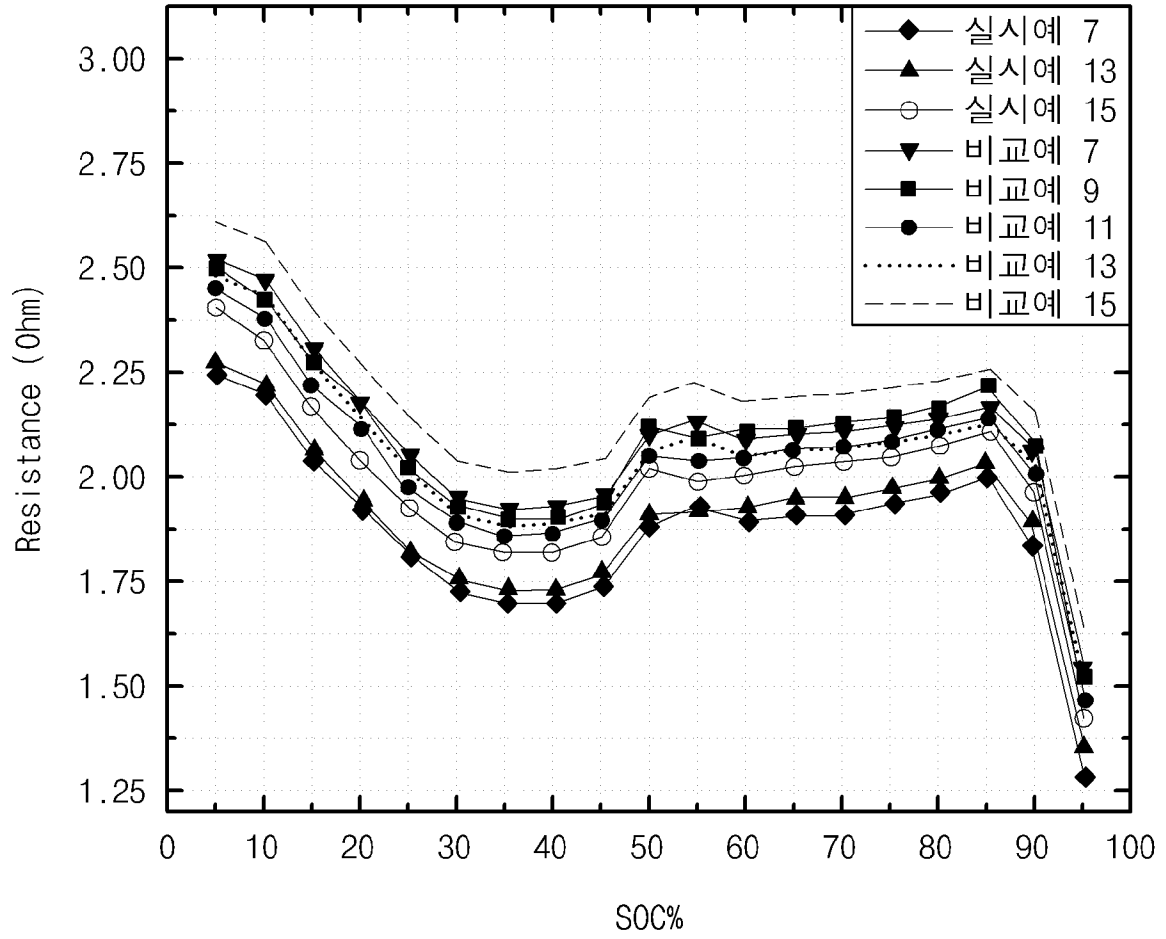
- [청구항 1] (A) 평균입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 제1 인조흑연; 및  
(B) 평균입경(D50)이  $3\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 인 제2 인조흑연;을 포함하고,  
상기 (A) 제1 인조흑연은 1 이상의 1차 인조흑연 입자가 응집된 2차 인조흑연 입자, 및 상기 2차 인조흑연 입자 표면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하며,  
상기 제1 인조흑연 : 제2 인조흑연의 중량비는 85:15 내지 95:5인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 (A) 제1 인조흑연에 포함된 1차 인조흑연 입자의 평균입경은  $8\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 (A) 제1 인조흑연에 포함된 2차 인조흑연 입자의 평균입경(D50)은  $14\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 2차 인조흑연 입자의 공극률은 1% 내지 20%인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 2차 인조흑연 입자의 BET 비표면적이  $2\text{ m}^2/\text{g}$  내지  $10\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 (A) 제1 인조흑연에 포함된 2차 인조흑연 입자와 탄소 코팅층의 중량비는 70 : 30 내지 95 : 5인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 (A) 제1 인조흑연의 공극률은 5% 내지 15%인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 (A) 제1 인조흑연의 BET 비표면적은  $2\text{ m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 음극활물질의 공극률은 5% 내지 20%인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 음극활물질의 BET 비표면적은  $2\text{ m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 음극활물질의 평균입경은  $12\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차전지용

- 음극활물질.
- [청구항 12] 집전체, 및 상기 집전체 상에 코팅된 음극 합제층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서,  
상기 음극 합제층은 청구항 1의 음극활물질을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,  
상기 음극 합제층 내부의 공극률은 20% 내지 40%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 14] 음극과, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 청구항 12의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/015195**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/02(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 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: lithium secondary battery, anode active material, artificial graphite, bimodal, average diameter, second particle, BET specific surface area, carbon coating layer, openness factor

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-030355 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 07 February 2013 See paragraphs [0026]-[0036], [0062], [0063]; examples 1, 3; tables 1, 2; claims 1-4; and figures 4, 6.	1-14
A	JP 09-027314 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 28 January 1997 See paragraphs [0023]-[0039]; tables 1, 2; and claims 1-4.	1-14
A	KR 10-1283962 B1 (POSCO CHEMTECH CO., LTD. et al.) 09 July 2013 See paragraph [0020]; and claims 1-8.	1-14
A	JP 3084256 B2 (NIPPON CARBON CO., LTD.) 04 September 2000 See paragraphs [0060]-[0068]; table 2; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2014-0147240 A (LG CHEM, LTD.) 30 December 2014 See paragraphs [0032]-[0038]; and claims 1-11.	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

28 MARCH 2017 (28.03.2017)

Date of mailing of the international search report

**29 MARCH 2017 (29.03.2017)**

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/KR2016/015195**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-030355 A	07/02/2013	NONE	
JP 09-027314 A	28/01/1997	JP 3440638 B2	25/08/2003
KR 10-1283962 B1	09/07/2013	KR 10-2012-0138855 A	27/12/2012
JP 3084256 B2	04/09/2000	JP 11-025981 A	29/01/1999
KR 10-2014-0147240 A	30/12/2014	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 4/587; H01M 4/583; H01M 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지, 음극활물질, 인조 흑연, 바이모달, 평균 입경, 2차 입자, BET 비표면적, 탄소 코팅층, 공극률

**C. 관련 문헌**

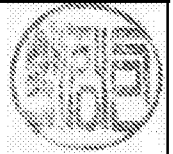
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2013-030355 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 2013.02.07 단락 [0026]-[0036], [0062], [0063]; 실시예 1, 3; 표 1, 2; 청구항 1-4; 및 도면 4, 6 참조.	1-14
A	JP 09-027314 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 1997.01.28 단락 [0023]-[0039]; 표 1, 2; 및 청구항 1-4 참조.	1-14
A	KR 10-1283962 B1 ((주)포스코켄텍 등) 2013.07.09 단락 [0020]; 및 청구항 1-8 참조.	1-14
A	JP 3084256 B2 (NIPPON CARBON CO., LTD.) 2000.09.04 단락 [0060]-[0068]; 표 2; 및 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0147240 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.30 단락 [0032]-[0038]; 및 청구항 1-11 참조.	1-14

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “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 2017년 03월 28일 (28.03.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 03월 29일 (29.03.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 박정민 전화번호 +82-42-481-3516
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-030355 A	2013/02/07	없음	
JP 09-027314 A	1997/01/28	JP 3440638 B2	2003/08/25
KR 10-1283962 B1	2013/07/09	KR 10-2012-0138855 A	2012/12/27
JP 3084256 B2	2000/09/04	JP 11-025981 A	1999/01/29
KR 10-2014-0147240 A	2014/12/30	없음	