

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016 년 9 월 29 일 (29.09.2016)



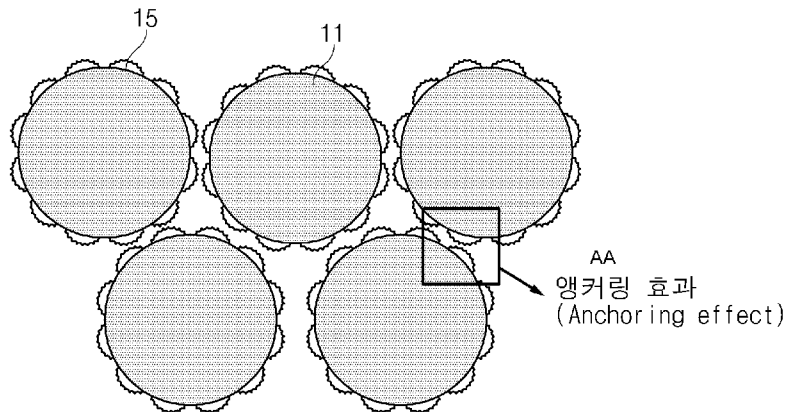
(10) 국제공개번호  
**WO 2016/153255 A1**

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 2/10* (2006.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002861
- (22) 국제출원일: 2016 년 3 월 22 일 (22.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0039933 2015 년 3 월 23 일 (23.03.2015) KR  
10-2016-0033216 2016 년 3 월 21 일 (21.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현욱 (KIM, Hyun Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 신선영 (SHIN, Sun Young); 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, 11 층, 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, 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, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 음극 활물질 및 이의 제조방법

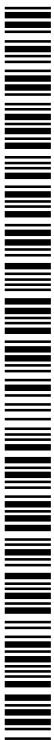


AA ... Anchoring effect

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material and a preparation method therefor and, specifically, to a cathode active material comprising: a core comprising natural graphite; and a shell encompassing the core and comprising a roughened amorphous carbon layer. According to the present invention, the cathode active material is roughened, and thus adhesive strength can be improved even while using a small amount of a binder because of the anchoring effect in which curved surfaces are caught between active materials coming in contact with each other. Therefore, the problem of an increase in resistance caused by the use of an excessive amount of a binder can be solved while implementing high loading of a cathode. In addition, high output of a battery can be implemented by facilitating the entering and exiting of lithium ions since the specific surface area increases due to a roughened surface.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2016/153255 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 천연흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸고, 조면화된 비정질 탄소층을 포함하는 셸;을 포함하는 음극 활물질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 표면이 조면화되어, 서로 맞닿은 활물질 간에 굴곡진 표면이 걸리는 앵커링 효과(anchoring effect)로 인해 바인더를 적게 사용하더라도 접착력이 향상될 수 있다. 따라서, 음극의 고로딩화를 구현할 수 있으면서도 과량의 바인더 사용으로 인해 저항이 증가하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 조면화된 표면으로 인해 비표면적이 증가되므로, 리튬 이온의 출입이 용이해져 전지의 고출력을 구현할 수 있는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 음극 활물질 및 이의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2015년 3월 23일자 한국 특허 출원 제10-2015-0039933호 및 2016년 3월 21일자 한국 특허출원 제10-2016-0033216호에 기초한 우선권 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [6] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [7] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 또한, 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [9] 종래 전형적인 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.
- [10] 한편, 특허문헌 1에는 음극 활물질과 관련된 종래 기술로서 리튬 이차 전지용 음극과 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 구체적으로, 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하고,

상기 음극 활물질 층은 탄소계 음극 활물질 및 폴리아크릴산 바인더를 포함하며, 상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.4인 리튬 이차 전지용 음극과 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[11] 그러나 상기와 같은 종래 음극은 바인더를 과량으로 사용하게 되어 전극 저항이 증가하는 문제점이 있을 수 있다.

[12] 따라서, 전극의 제조 시 접착력을 높이면서도 저항을 줄일 수 있는 음극 활물질의 개발이 요구된다.

[13]

[14] 선행기술문헌

[15] 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0093877호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[16] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 바인더는 적게 사용하면서, 접착력은 향상된 전극을 제조할 수 있는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[17] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[18] 또한, 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.

[19] 또한, 본 발명의 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 음극을 구비한 이차전지와, 이를 구비한 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

[20] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는

[21] 천연흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 형성되는, 조면화(粗面, roughened)된 비정질 탄소층을 포함하는 셸;을 포함함으로써, 표면이 접착력이 향상된 음극 활물질을 제공한다.

[22] 또한, 본 발명은 천연흑연의 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 비정질 탄소층의 표면을 기계적 가공하여 조면화하는 단계(단계 2);를 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[23] 또한, 본 발명은 집전체; 및 상기 집전체 상에 형성된 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 합제층;을 포함하는 음극을 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 상기 음극과, 양극 활물질을 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 및 전해액을 포함하는 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공한다.

### 발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 음극 활물질은 표면이 조면화되어, 서로 맞닿은 활물질 간에 굴곡진 표면에서 걸리는 앵커링 효과(anchoring effect)로 인해 바인더를 적게 사용하고도 접착력 향상 효과를 구현할 수 있다. 따라서, 음극의 고로딩화를

구현할 수 있으면서도 소량의 바인더 사용으로 인해, 저항 증가를 방지할 수 있다.

- [26] 더욱이, 본 발명에 따른 음극 활물질은 조면화된 표면에 의하여, 비표면적이 증가되어 리튬 이온의 출입이 용이해지므로, 전지의 고출력을 구현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질의 형상을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [28] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질 제조 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [29] 도 3은 (a) 실시예 1 및 (b) 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
- [30] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 음극의 접착력을 측정한 결과 그래프이다.
- [31] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이차전지의 방전 특성을 측정한 결과 그래프이다.
- [32] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 구형화 장비를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[33]

### [34] 도면부호의 설명

[35] 11: 코어

[36] 13: 비정질 탄소층

[37] 15: 표면이 조면화된 비정질 탄소층

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [39] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[40]

- [41] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

- [42] 본 명세서에서, “포함하다”, “구비하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로

이해되어야 한다.

- [43] 종래에 이차전지의 흑연계 음극재로서 사용되고 있는 물질은 대부분이 표면이 비정질 탄소로 코팅된 구형화 천연흑연이었다. 그러나 음극의 고로딩화가 진행될수록 접착력이 저하되는 문제가 발생하였고, 이를 해결하기 위해 바인더의 함량을 증가시키면 저항이 증가하는 부작용이 발생하였다.
- [44] 이에, 본 발명에서는 음극의 고로딩화, 우수한 접착력 및 고출력을 동시에 구현할 수 있는 음극 활물질을 제공하고자 한다.
- [45]
- [46] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는
- [47] 천연흑연을 포함하는 코어; 및
- [48] 상기 코어 표면에 형성된, 조면화(粗面, roughened)된 비정질 탄소층을 포함하는 셀;을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [49] 이하, 본 발명에 따른 음극 활물질을 상세히 설명한다.
- [50] 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 코어는 평균입경( $D_{50}$ )이  $1\ \mu\text{m}$  내지  $20\ \mu\text{m}$ 인 구형일 수 있으며, 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)는 1 내지 1.5일 수 있다(이때, 상기 평균입경( $D_{50}$ )은 입도 분포에서 누적 부피가 50 부피%에 해당되는 입자의 지름을 의미한다).
- [51] 상기 코어는 천연흑연을 포함할 수 있다. 통상 이차 전지의 음극 활물질로는 결정질 흑연 재료가 주로 사용되며, 상기 천연흑연은 결정질 흑연에 해당한다. 상기 코어에 포함되는 천연흑연은 인편상의 천연흑연을 구형으로 조립화(造粒化)시킨 구형의 형태일 수 있다.
- [52] 이때, 음극 활물질로서 천연흑연을 사용하는 경우 고율 충방전 특성 및 사이클 수명 특성이 보다 저조하다. 따라서, 적절한 양의 비정질 탄소층으로 코팅하여 천연흑연의 표면을 감싸줌으로써, 전해질에 의한 파괴를 방지하고 비가역 반응을 감소시킬 수 있다.
- [53] 상기 셀을 이루는 상기 비정질 탄소층은 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 폴리비닐클로라이드, 메조페이스 핏치, 타르 및 저분자량 중질유로부터 선택되는 적어도 하나의 소프트 카본 원료; 폴리비닐알코올 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 트리톤(triton), 구연산, 스테아르산(stearic acid), 수크로오스, 폴리불화비닐리덴, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 폴리아크릴산, 폴리아크릴나트륨, 폴리아크릴로니트릴, 글루코오스, 젤라틴, 당류, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴란 수지, 폴리이미드 수지, 셀룰로오스 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지 및 염화비닐 수지로부터 선택되는 적어도 하나의 하드 카본 원료; 또는 이들을 조합한 전구체를 이용하여 형성할 수 있다. 특히 페놀 수지, 나프탈렌 수지를 사용하여 제조된 비정질 탄소층은 조면화가 용이하고 앵커링 효과를 더욱 극대화할 수 있어 바람직하다.

- [54] 상기 비정질 탄소층은 음극 활물질 전체 중량에 대하여 약 2 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 비정질 탄소층이 음극 활물질 전체에 대하여 2 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 비정질 탄소층이 너무 얇아 코어인 천연흑연이 전해질에 의해 파괴되거나, 코어까지 조면화되는 문제점이 발생할 수 있고, 5 중량% 초과로 포함되는 경우에는 셀의 두께 증가로 리튬 이온의 출입이 어려운 문제점이 발생할 수 있다.
- [55] 상기 비정질 탄소층의 중량은 열중량분석기(TGA) 측정방법으로 측정할 수 있다.
- [56] 예를 들어, TGA를 통해서 온도를 4 °C/min으로 상승시키면서 중량 손실(mass loss)을 측정하면, 저결정성 코팅층과 결정성 코어의 중량 손실 온도 범위가 다르기 때문에 중량비를 통해서 코팅 양을 측정할 수 있다.
- [57] 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 조면화된 비정질 탄소층을 포함하는 셀은 0.01  $\mu\text{m}$  내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [58] 또한, 본 발명의 음극 활물질은 평균입경( $D_{50}$ ) 5  $\mu\text{m}$  내지 22  $\mu\text{m}$ 의 구형일 수 있으며, 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)는 1 내지 1.5일 수 있다.
- [59]
- [60] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극 활물질은 코어(11)를 둘러싼 비정질 탄소층 표면이 조면화되어(15), 서로 맞닿은 활물질 간에 굴곡진 표면이 걸리는 앵커링 효과(anchoring effect)이 발생하기 때문에, 바인더를 적게 사용하고도 접착력이 향상될 수 있다. 따라서, 음극의 고로딩화를 구현할 수 있으면서도 과량의 바인더 사용으로 인해 저항이 증가하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 조면화된 셀 표면으로 인해 음극활물질의 비표면적이 증가되므로, 리튬 이온의 출입이 용이해져 전지의 고출력을 구현할 수 있는 효과가 있다.
- [61] 이때, 상기 조면화된 비정질 탄소층의 표면 조도(Ra)는 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 만약, 상기 비정질 탄소층의 표면 조도가 0.01  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 접착력 향상의 효과가 미미한 문제점이 있고, 5  $\mu\text{m}$  초과인 경우에는 셀의 일부 두께가 얇아져 코어가 전해질에 의해 파괴되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [62] 구체적으로, 상기 조면화된 비정질 탄소층은 표면 조도(Ra) 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 를 갖는 제1 조도면 및 상기 제1 조도면 표면에 표면 조도 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 를 갖는 제2 조도면을 포함할 수 있다.
- [63] 상기 표면 조도는 측정구간(기준길이)의 중심선에서 위쪽과 아래쪽의 전체 면적의 합을 구하고, 그 측정 값을 측정 구간의 길이로 나눈 값 (산술평균조도)이다.
- [64] 보다 큰 크기의 조도를 갖는 제1 조도면은 활물질 간에 맞닿은 면끼리 서로 걸리는 앵커링 효과를 나타내어 바인더를 적게 사용하면서도 활물질의 로딩율을 높이는 효과가 있고, 상기 제1 조도면 상에 보다 작은 크기의 조도를 갖는 제2 조도면은 음극 활물질의 표면적을 넓게 하는 효과가 있다. 따라서, 제1 조도면 및 제2 조도면을 모두 포함하는 본 발명의 음극 활물질을 사용하면

고로딩이면서도 높은 접착력을 가지고, 우수한 출력을 나타내는 음극을 제조할 수 있다.

- [65] 한편, 상기 조면화된 비정질 탄소층은, 조면화되기 전의 비정질 탄소층의 비표면적에 비해 1.5 내지 2.0 배 향상된 비표면적을 가질 수 있다. 만약, 조면화된 비정질 탄소층의 비표면적이 조면화되기 전의 비정질 탄소층에 비해 1.5배 미만의 비표면적 증가율을 갖는 경우, 기대하는 앵커링 효과가 크게 나타나지 않아서 접착력 향상 폭이 미미하며, 2.0 배 초과 비표면적 증가율을 갖는 경우 비표면적이 너무 커져서 초기효율의 감소 및 용량 저하가 발생한다.
- [66]
- [67] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [68] 천연흑연의 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계(단계 1); 및
- [69] 상기 단계 1의 비정질 탄소층의 표면을 기계적 가공하여 조면화하는 단계(단계 2);를 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [70]
- [71] 이하, 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조방법을 도 2를 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [72] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 단계 1은 천연흑연으로 이루어진 코어 표면에 비정질 탄소층(13)을 형성하는 단계이다(a).
- [73] 상기 단계 1은 고상의 비정질 탄소를 천연흑연과 함께 혼합함으로써, 천연흑연의 표면에 비정질 탄소를 코팅하는 방법으로 수행되는 것이 후속 공정인 기계적 가공을 하는데 있어 보다 유리하다. 구체적으로, 고상 피치(pitch)와 천연흑연을 드럼 믹서에서 함께 회전시켜 코팅하는 방법으로 수행할 수 있다. 다만, 상기 방법에 제한되지 않으며 천연흑연과 비정질 탄소 전구체 및 용매를 혼합한 후, 건조 및 열처리를 통해 제조하는 통상적인 제조방법을 사용할 수 있다.
- [74] 상기 천연흑연은 평균입경( $D_{50}$ ) 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 의 구형인 것을 사용할 수 있으며, 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)는 1 내지 1.5일 수 있다. 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 천연흑연은 구형화 장비의 반원 형태의 구형화 커터를 사용하여 구형의 형태로 말려지고, 깎여 구형화된 것일 수 있다.
- [75] 상기 비정질 탄소층은 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 비정질 탄소층의 전구체는 석탄계 피치, 석유계 피치, 폴리비닐클로라이드, 메조페이스 피치, 타르 및 저분자량 중질유로부터 선택되는 적어도 하나의 소프트 카본 원료; 폴리비닐알코올 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 트리톤(triton), 구연산, 스테아르산(stearic acid), 수크로오스, 폴리불화비닐리덴, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 폴리아크릴산, 폴리아크릴나트륨, 폴리아크릴로니트릴, 글루코오스, 젤라틴, 당류, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리아미드 수지, 퓨란

수지, 폴리이미드 수지, 셀룰로오스 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지 및 염화비닐 수지로부터 선택되는 적어도 하나의 하드 카본 원료; 또는 이들의 조합일 수 있으며, 특히 페놀 수지, 나프탈렌 수지를 사용하여 제조된 비정질 탄소층은 조면화가 용이하고 앵커링 효과를 더욱 극대화할 수 있어 바람직하다.

[76] 이때, 상기 비정질 전구체와 함께 혼합하는 상기 용매는 물, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 에틸렌, 디메틸아세트아미드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 헥산, 테트라하이드로퓨란, 데칸, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 아세트산에틸 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[77] 이때, 상기 비정질 탄소층은 음극 활물질 전체에 대하여 2 내지 5 중량%으로 포함될 수 있다. 만약, 상기 비정질 탄소층이 음극 활물질 전체에 대하여 2 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 비정질 탄소층이 너무 얇아 코어인 천연흑연이 전해질에 의해 파괴되거나, 천연흑연까지 조면화되는 문제점이 발생할 수 있고, 5 중량% 초과로 포함되는 경우에는 리튬 이온의 출입이 어려운 문제점이 발생할 수 있다.

[78]

[79] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 비정질 탄소층의 표면을 기계적 가공하여 조면화하는 단계이다(b).

[80] 상기 단계 2에서는 단계 1에서 제조된 코어(11) 표면을 감싸는 비정질 탄소층(13)의 표면을 기계적으로 가공하여 음극 활물질 표면을 조면화(15)하여 요철을 형성하고, 이와 같이 표면이 조면화된 음극활물질은 서로 맞닿은 활물질 간에 굴곡진 표면이 걸리는 앵커링 효과(anchoring effect)로 인해 바인더를 적게 사용하고도 접착력이 향상될 수 있고, 비표면적이 증가하는 효과를 얻을 수 있다.

[81] 상기 단계 2의 기계적 가공은 단계 1에서 사용된 도 6에 나타난 구형화 장비를 통해 수행될 수 있다. 전술한 바와 같이 본래 구형화 장비는 반원 형태의 구형화 커터를 사용하여 특정 물질을 구형화하는 데 사용될 수 있으나, 본 발명에서는 물질 표면의 조면화를 위해, 도 6에 나타난 바와 같이 구형화 커터 대신 봉침 형태의 조면화 커터를 사용하여 비정질 탄소층의 표면을 깎지 않고 요철을 구비한 굴곡진 형상으로 제조할 수 있다. 그러나, 상기 단계 2의 기계적 가공이 반드시 구형화 장비를 통해 수행되는 것은 아니며, 비정질 탄소층의 표면을 조면화할 수 있는 기계적 가공법을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[82] 본 발명의 방법에서는 상기 조면화 단계를 위하여, 모양과 크기가 다른 2 종의 조면화 커터를 이용할 수 있다. 즉, 면적이 큰 제1 조면화 커터를 사용하여 동그란 모양의 흑연을 크게 울퉁불퉁한 모양으로 만들어 준 다음(b-1), 작은 면적의 제2 조면화 커터를 사용하여 울퉁불퉁한 모양을 작게 만들어 주어서(b-2) 앵커링 효과가 나타나도록 할 수 있다.

[83] 보다 구체적으로, 직경 10  $\mu\text{m}$ 의 제1 조면화 커터를 사용하여 500 rpm속도로 장비를 가동시켜 제1 조도면을 형성한 다음, 직경 2  $\mu\text{m}$ 의 제2 조면화 커터를

사용하여 200 rpm속도로 장비를 가동시켜 제2 조도면을 형성할 수 있다.

[84] 그 결과, 상기 비정질 탄소층은 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 의 표면 조도(Ra)를 갖도록 기계적 가공 될 수 있다. 만약, 상기 비정질 탄소층의 표면 조도가 0.01  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 접착력 향상의 효과가 미미한 문제점이 있고, 5  $\mu\text{m}$  초과인 경우에는 천연흑연이 전해질에 의해 파괴되는 문제점이 발생할 수 있다.

[85] 구체적으로, 상기 비정질 탄소층은, 비정질 탄소층의 표면에 표면 조도(Ra) 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 을 갖는 제1 조도면 및 상기 제1 조도면 표면에 표면 조도 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 를 갖는 제2 조도면을 갖도록 기계적 가공 될 수 있다.

[86] 보다 큰 크기의 조도를 갖는 제1 조도면은 활물질 간에 맞닿은 면끼리 서로 걸리는 앵커링 효과를 나타내어 바인더를 적게 사용하면서도 로딩율을 높이는 효과가 있고, 상기 제1 조도면 상에 보다 작은 크기의 조도를 갖는 제2 조도면은 음극 활물질의 표면적을 넓게 하는 효과가 있다. 따라서, 제1 조도면 및 제2 조도면을 모두 포함하는 본 발명의 음극 활물질을 사용하면 고로딩이면서도 높은 접착력을 가지고, 우수한 출력을 나타내는 음극을 제조할 수 있다.

[87] 한편, 상기 조면화된 비정질 탄소층은, 조면화되기 전의 비정질 탄소층의 비표면적에 비해 1.5 내지 2.0 배 향상된 비표면적을 가질 수 있다. 만약, 조면화된 비정질 탄소층의 비표면적이 조면화되기 전의 비정질 탄소층에 비해 1.5 배 미만의 비표면적 증가율을 갖는 경우, 기대하는 앵커링 효과가 크게 나타나지 않아서 접착력 향상 폭이 미미하며, 2.0 배 초과인 비표면적 증가율을 갖는 경우 비표면적이 너무 커져서 초기효율의 감소 및 용량 저하가 발생한다.

[88]

[89] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면,

[90] 집전체; 및

[91] 상기 집전체 상에 형성된 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 합제층;을 포함하는 음극을 제공한다.

[92] 상기 음극은 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 음극 합제를 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다. 이때, 상기 음극 합제 및 상기 양극 합제 중 하나 이상은 바인더를 포함할 수 있으며, 특히 바인더로 PVDF(polyvinylidenefluoride)를 사용하는 것이 바람직하다.

[93] 본 발명에 따른 조면화된 음극 활물질을 사용하면, 입자 사이에서 앵커링 효과가 발현되므로 동일한 바인더 함량에서 전극의 접착강도가 증가하며, 따라서 음극의 고로딩화를 구현할 수 있으면서도 과량의 바인더 사용으로 인해 이차전지의 저항이 증가하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 조면화된 표면으로 인해 비표면적이 증가되므로, 리튬 이온의 출입이 용이해져 고출력 이차전지를 구현할 수 있는 효과가 있다.

[94]

[95] 또한, 본 발명은

- [96] 상기 음극과, 양극 활물질을 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [97] 상기 이차전지의 상기 양극 활물질은 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물로는, 예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$  등의 Li · Co계 복합 산화물,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  등의 Li · Ni · Co · Mn계 복합 산화물,  $\text{LiNiO}_2$  등의 Li · Ni계 복합 산화물,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 Li · Mn계 복합 산화물 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 복수 개 혼합하여 사용할 수 있다.
- [98] 상기 양극 합제 및 음극 합제는 도전재를 포함할 수 있으며, 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, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 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.
- [99] 상기 양극 또는 음극은 집전체 상에 상기 양극 합제 또는 음극 합제가 도포되어 있는 형태일 수 있다. 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [100] 또한, 상기 전해액은 리튬염 함유 전해액으로서, 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[101]

- [102] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 저항이 낮고 고용량, 고출력 특성을 지닌 이차전지를 포함함으로써, 파워 툴(Power Tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차, 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

#### 발명의 실시를 위한 형태

- [103] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [104] 실시예

- [105] 실시예 1. 조면화된 음극 활물질을 포함하는 이차전지의 제조
- [106] (단계 1) 평균입경( $D_{50}$ )이  $16\ \mu\text{m}$ 인 천연흑연(제품명: SG16) 1000g, 및 비정질 탄소층의 전구체인 콜타르 피치(coal tar pitch) 100g을 드럼 타입의 혼합기 내에서 2시간 동안 혼합한 후,  $1150^{\circ}\text{C}$ 에서 600 분간 열처리하여 비정질 탄소층 (비표면적  $3.3\ \text{m}^2/\text{g}$ )이 코팅된 천연흑연을 제조하였다.
- [107] 상기 제조된 비정질 탄소층이 코팅된 천연흑연을 구형화 장비(장비명: AMD3)에 투입하고, 구형화 커터를 이용하여 2시간, 1000 rpm의 공정 조건(시간, 속도 등)에서 구형화하였다.
- [108] (단계 2) 상기 구형화된 비정질 탄소층이 코팅된 천연흑연을 봉침 형태의 직경  $10\ \mu\text{m}$ 인 조면화 커터로 교체한 구형화 장비에 투입하고, 500 rpm의 속도로 가공하여  $7\ \mu\text{m}$ 의 표면 조도를 가지는 제1 조도면을 형성하였다. 그 후, 직경  $2\ \mu\text{m}$ 인 조면화 커터로 교체한 후, 200 rpm 속도로 가공하여  $3\ \mu\text{m}$ 의 표면 조도를 가지는 제2 조도면을 형성하여, 표면이 조면화된 비정질 탄소층을 포함하는 음극활물질 (비표면적  $4.1\ \text{m}^2/\text{g}$ )을 제조하였다.
- [109] (단계 3) 상기 조면화된 비정질 탄소층이 코팅된 천연흑연 98g, 바인더인 PVDF 1g, 도전제인 카본블랙 1g를 혼합하여 음극 합제를 제조하였다. 상기 음극합제를 구리 집전체에 도포한 후,  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 진공오븐에서 건조하고 압연하여 음극을 제조하였다.
- [110] (단계 4) 상기 음극과  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 양극활물질로 사용한 양극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [111]
- [112] 비교예 1. 조면화되지 않은 음극 활물질을 포함하는 이차전지의 제조
- [113] 상기 실시예 1에서 단계 2를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비정질 탄소층 (표면 조도 0)이 코팅된 코어(천연흑연)를 포함하는 음극활물질과, 이를 포함하는 음극 및 이를 구비한 이차전지를 제조하였다.
- [114]
- [115] 실험예
- [116] 실험예 1. 음극 활물질의 표면 관찰
- [117] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 SEM(주사 전자 현미경)으로 관찰한 후, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [118] 도 3에 나타난 바와 같이, (b) 조면화되지 않은 비교예 1의 음극 활물질의 경우, 전체적으로 매끄러운 표면을 가진 구형의 입자임을 알 수 있다. 그러나, (a) 조면화된 실시예 1의 음극 활물질의 경우, 약  $3\ \mu\text{m}$ 의 표면 조도를 가지는 입자임을 알 수 있다.
- [119] 이와 같이, 본 발명에 따른 표면이 조면화된 음극 활물질은 이종(異種)의 크기를 가지는 조도면을 가지는 것을 알 수 있다. 더욱이, 상대적으로 큰 크기의

조도면으로 인해 앵커링 효과를 구현할 수 있고, 상대적으로 작은 크기의 조도면으로 인해 넓은 표면적을 나타낼 수 있음을 예측할 수 있다.

[120]

[121]     **실험예 2.**

[122]     상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 음극의 접착강도를 알아보기 위해, 접착력 측정은 일반적으로 알려진 180° 벗김 테스트 (peel test)로 진행하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[123]     도 4에 나타낸 바와 같이, 조면화된 음극 활물질을 사용한 실시예 1의 음극의 접착력은 약 75 gf/10mm로 나타난 반면, 조면화되지 않은 음극 활물질을 사용한 비교예 1의 음극의 접착력은 약 30 gf/10mm으로, 본 발명의 실시예 1의 음극의 접착력이 약 2.5 배 정도 우수한 것을 알 수 있다.

[124]     상기 결과로부터, 동일한 바인더 종류와 함량을 사용하는 음극이라 할지라도, 조면화된 표면을 갖는 음극 활물질을 사용한 경우 현저히 향상된 접착력을 나타내는 것을 알 수 있으며, 이는 조면화된 음극 활물질 간의 앵커링 효과에 기인한 것임을 알 수 있다.

[125]

[126]     **실험예 3.**

[127]     상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 상기 리튬 이차전지를 상온에서 SOC 50%의 조건에서 연속 방전특성(방전 출력 값: 160 mW)를 측정하였고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[128]     도 5에 나타낸 바와 같이, 시간에 따른 전압특성이 조면화된 음극 활물질을 포함하는 실시예 1의 이차전지가 조면화되지 않은 비교예 1의 이차전지에 비해 모든 시간 구간에서 우수한 것을 확인할 수 있다.

[129]     이를 통해, 조면화된 음극 활물질이 조면화되지 않은 음극 활물질에 비해 표면적이 넓고, 이에 따라 리튬 이온의 출입이 용이하므로 보다 고출력의 이차전지를 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[130]

[131]     이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

[132]

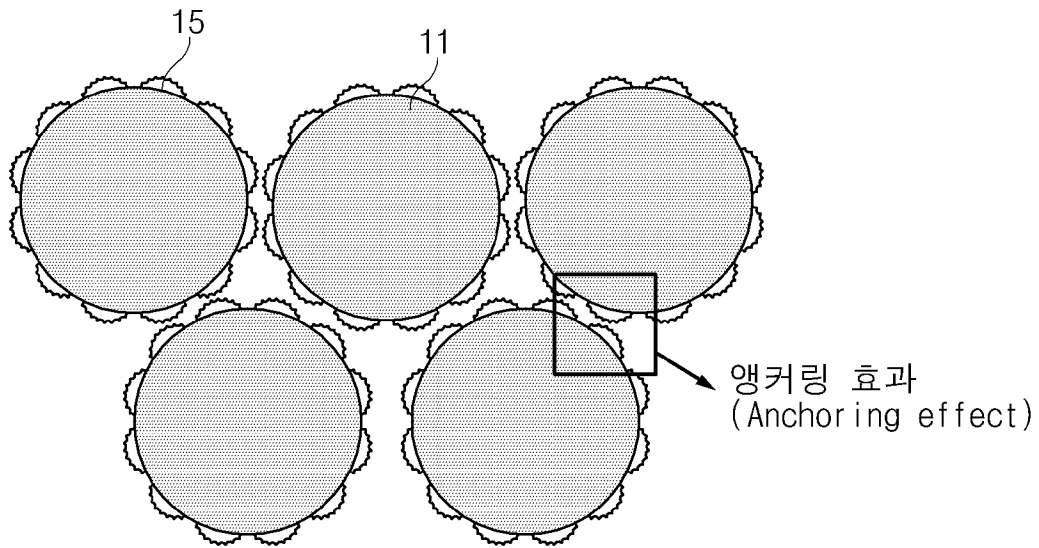
## 청구범위

- [청구항 1] 천연흑연을 포함하는 코어; 및  
상기 코어 표면에 형성된, 조면화(roughened)된 비정질 탄소층을 포함하는  
셀;을 포함하는 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 천연흑연은 구형인 것인 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 비정질 탄소층은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 2 중량% 내지 5  
중량%로 포함되는 것인 음극 활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 조면화된 비정질 탄소층의 표면 조도(Ra)는 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것인  
음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 조면화된 비정질 탄소층은 표면 조도(Ra) 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 을 갖는 제1  
조도면, 및 상기 제1 조도면 표면에 표면 조도 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 를 갖는  
제2 조도면을 포함하는 것인 음극 활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 비정질 탄소층은 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 폴리비닐클로라이드,  
메조페이스 핏치, 타르 및 저분자량 중질유로부터 선택되는 적어도  
하나의 소프트 카본 원료; 폴리비닐알코올 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl  
alcohol) 수지, 트리톤(triton), 구연산, 스테아르산, 수크로오스,  
폴리불화비닐리덴, 카르복시메틸셀룰로오스,  
히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈,  
폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 폴리아크릴산,  
폴리아크릴나트륨, 폴리아크릴로니트릴, 글루코오스, 젤라틴, 당류, 페놀  
수지, 나프탈렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴란 수지, 폴리아미드 수지,  
셀룰로오스 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지 및 염화비닐 수지로부터  
선택되는 적어도 하나의 하드 카본 원료; 또는 이들의 조합으로부터  
제조된 것인 음극 활물질.
- [청구항 7] 천연흑연의 표면에 비정질 탄소층을 형성하는 단계(단계 1); 및  
상기 단계 1의 비정질 탄소층의 표면을 기계적 가공하여 조면화하는  
단계(단계 2);를 포함하는 청구항 1의 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 2의 기계적 가공은 구형화 장비를 통해 수행되는 것인 음극  
활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 구형화 장비는 봉침 형태의 조면화 커터를 구비한 것인 음극

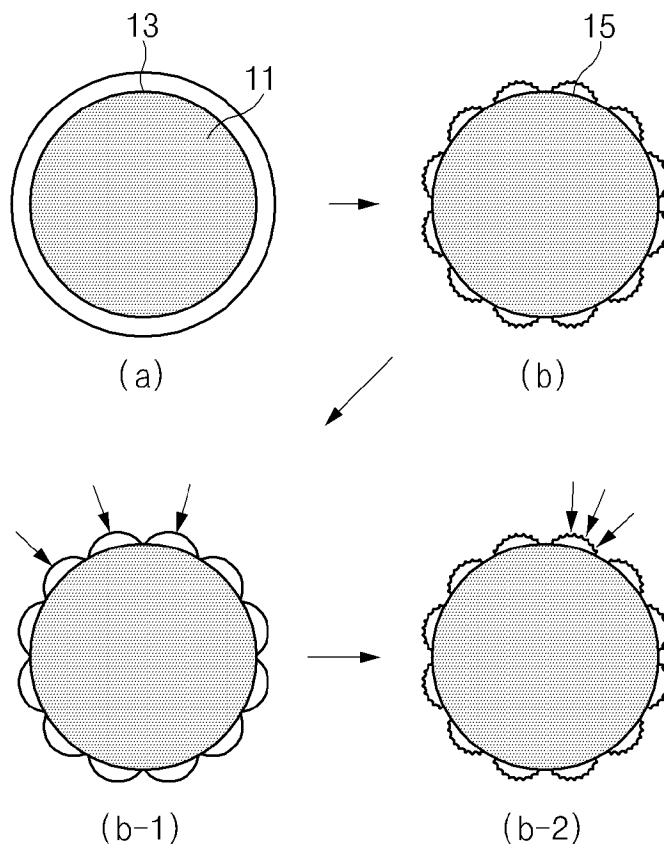
- 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 1의 천연흑연은 구형인 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 2에서 조면화된 비정질 탄소층은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 2 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 2에서 조면화된 비정질 탄소층의 표면 조도(Ra)는 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 인 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 2에서 조면화된 비정질 탄소층은 표면 조도(Ra) 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 을 갖는 제1 조도면 및 상기 제1 조도면 표면에 표면 조도 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 를 갖는 제2 조도면을 포함하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 7에 있어서,  
상기 단계 2의 조면화된 비정질 탄소층의 비표면적은 조면화되기 전의 비정질 탄소층의 비표면적과 비교하여 1.5 배 내지 2.0 배 증가한 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 7에 있어서,  
상기 비정질 탄소층은 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 폴리비닐클로라이드, 메조페이스 핏치, 타르 및 저분자량 중질유로부터 선택되는 적어도 하나의 소프트 카본 원료; 폴리비닐알코올 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 트리톤(triton), 구연산, 스테아르산, 수크로오스, 폴리불화비닐리덴, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 폴리아크릴산, 폴리아크릴나트륨, 폴리아크릴로니트릴, 글루코오스, 젤라틴, 당류, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리아미드 수지, 퓨란 수지, 폴리아미드 수지, 셀룰로오스 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지 및 염화비닐 수지로부터 선택되는 적어도 하나의 하드 카본 원료; 또는 이들의 조합으로부터 제조되는 것인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 전극 집전체; 및  
상기 전극 집전체 상에 형성된 청구항 1의 음극 활물질을 포함하는 음극 합제층;을 포함하는 음극.
- [청구항 17] 청구항 16의 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 상기 양극 및 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 이차전지.
- [청구항 18] 청구항 17의 이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.

- [청구항 19] 청구항 18의 전지모듈을 포함하며, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것인 전지팩.
- [청구항 20] 청구항 19에 있어서,  
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩.

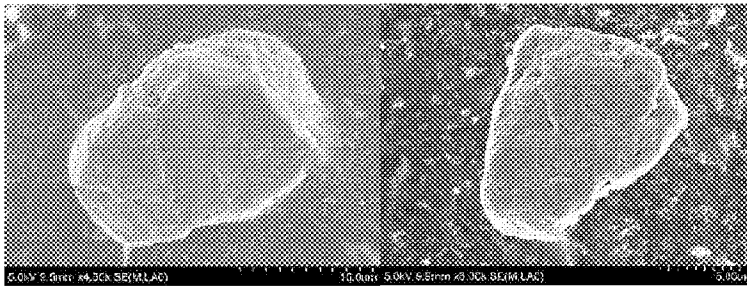
[도1]



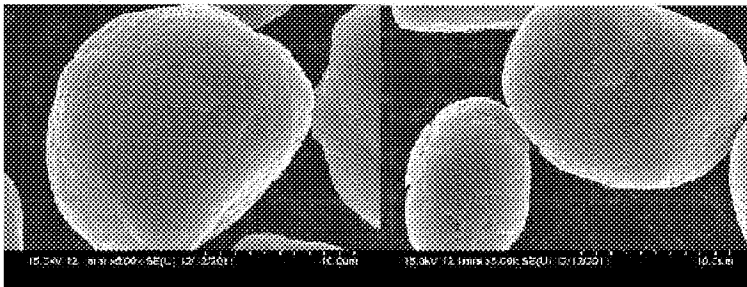
[도2]



[도3]

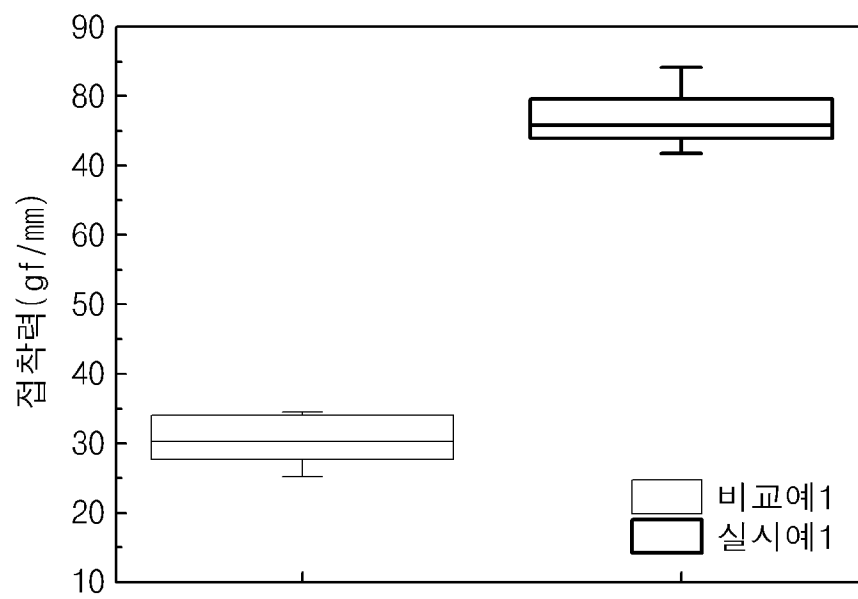


(a)

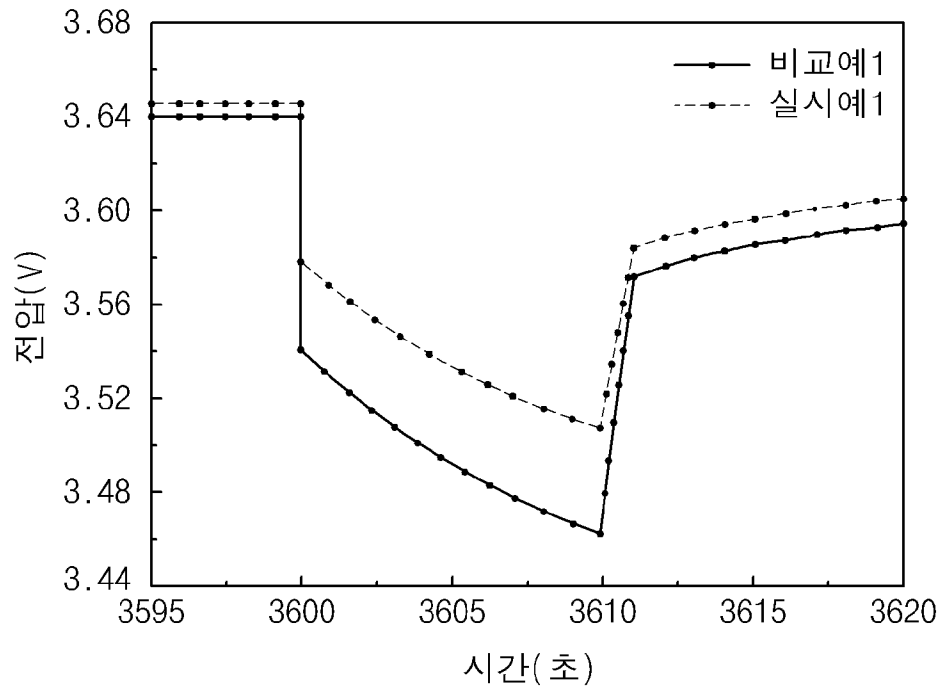


(b)

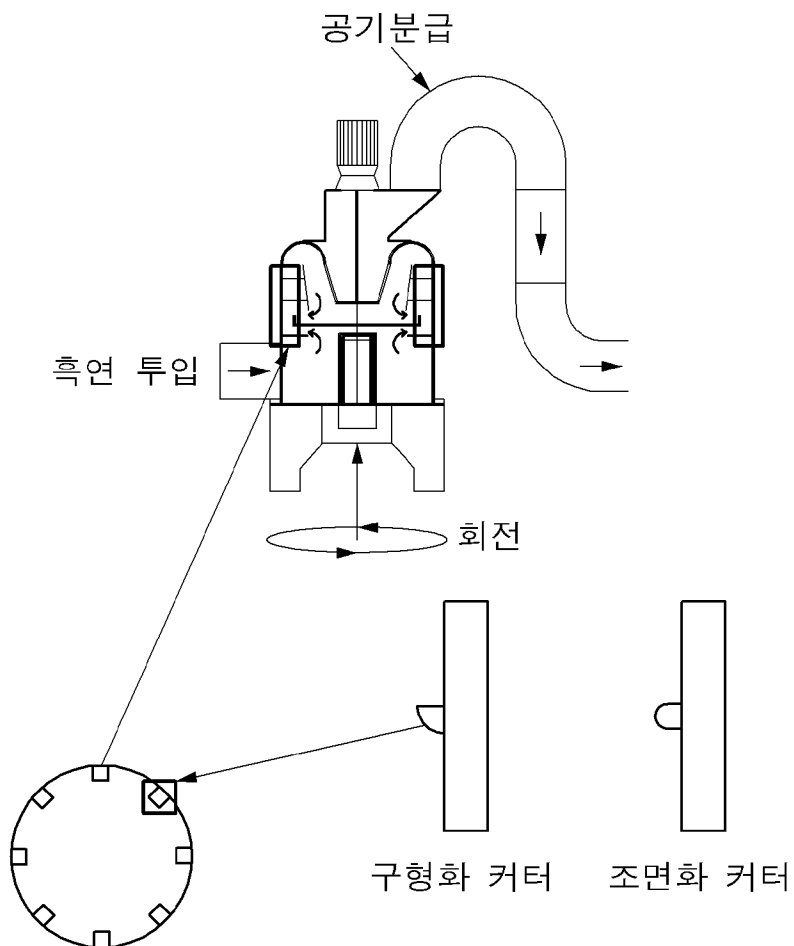
[도4]



[도5]



[도6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/002861****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, 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; H01G 11/22; H01M 4/38; H01M 4/133; H01M 4/02; H01G 11/54; H01M 4/04; H01M 10/02;  
H01M 4/587; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 2/10Documentation 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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anode active material, roughened, graphite, amorphous carbon, illumination(Ra),  
mechanical machining**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2014-127275 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 07 July 2014<br>See paragraphs [0007]-[0014], [0032] and [0042]-[0051]; claims 1-5.                | 1-20                  |
| Y         | KR 10-2014-0094418 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION)<br>30 July 2014<br>See paragraphs [0038]-[0044] and [0065]-[0077]; and claims 1-7. | 1-20                  |
| Y         | KR 10-2014-0082265 A (LG CHEM. LTD.) 02 July 2014<br>See abstract; paragraphs [0018]-[0036], [0071]; claim 1; example 1; and figure 2.        | 7-15                  |
| A         | KR 10-2014-0016899 A (JM ENERGY CORPORATION) 10 February 2014<br>See abstract; paragraphs [0025]-[0070]; and claims 1-3.                      | 1-20                  |
| A         | KR 10-2008-0039035 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION)<br>07 May 2008<br>See abstract; paragraphs [0032]-[0055]; and claim 1.             | 1-20                  |

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

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br><b>29 JUNE 2016 (29.06.2016)</b>                                                                                                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br><b>30 JUNE 2016 (30.06.2016)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br> Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,<br>Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140 | Authorized officer<br><br><br>Telephone No.                                            |

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

International application No.

**PCT/KR2016/002861**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| JP 2014-127275 A                          | 07/07/2014          | NONE                    |                     |
| KR 10-2014-0094418 A                      | 30/07/2014          | NONE                    |                     |
| KR 10-2014-0082265 A                      | 02/07/2014          | NONE                    |                     |
| KR 10-2014-0016899 A                      | 10/02/2014          | CN 103403825 A          | 20/11/2013          |
|                                           |                     | EP 2682966 A1           | 08/01/2014          |
|                                           |                     | JP 2012-195563 A        | 11/10/2012          |
|                                           |                     | JP 2012-204748 A        | 22/10/2012          |
|                                           |                     | JP 5650029 B2           | 07/01/2015          |
|                                           |                     | US 2014-0002960 A1      | 02/01/2014          |
|                                           |                     | US 9208958 B2           | 08/12/2015          |
|                                           |                     | WO 2012-117794 A1       | 07/09/2012          |
| KR 10-2008-0039035 A                      | 07/05/2008          | KR 10-0842930 B1        | 02/07/2008          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/583; H01G 11/22; H01M 4/38; H01M 4/133; H01M 4/02; H01G 11/54; H01M 4/04; H01M 10/02; H01M 4/587; H01M 4/62; H01M 10/052; 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: 음극활물질, 조면화, 흑연, 비정질 탄소, 조도(Ra), 기계적 가공

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                     | 관련 청구항 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | JP 2014-127275 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2014.07.07<br>단락 [0007]-[0014], [0032] 및 [0043]-[0051]; 청구항 1-5 참조. | 1-20   |
| Y     | KR 10-2014-0094418 A (강원대학교산학협력단) 2014.07.30<br>단락 [0038]-[0044] 및 [0065]-[0077]; 및 청구항 1-7 참조.                | 1-20   |
| Y     | KR 10-2014-0082265 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.02<br>요약; 단락 [0018]-[0036], [0071]; 청구항 1; 실시예 1; 및 도면 2 참조.          | 7-15   |
| A     | KR 10-2014-0016899 A (제이에무에나지 가부시키키가이샤) 2014.02.10<br>요약; 단락 [0025]-[0070]; 및 청구항 1-3 참조.                      | 1-20   |
| A     | KR 10-2008-0039035 A (강원대학교산학협력단) 2008.05.07<br>요약; 단락 [0032]-[0055]; 및 청구항 1 참조.                              | 1-20   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 06월 29일 (29.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 30일 (30.06.2016)

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



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                               | 공개일                                                                                                          |
|-----------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 2014-127275 A      | 2014/07/07 | 없음                                                                                                                                                   |                                                                                                              |
| KR 10-2014-0094418 A  | 2014/07/30 | 없음                                                                                                                                                   |                                                                                                              |
| KR 10-2014-0082265 A  | 2014/07/02 | 없음                                                                                                                                                   |                                                                                                              |
| KR 10-2014-0016899 A  | 2014/02/10 | CN 103403825 A<br>EP 2682966 A1<br>JP 2012-195563 A<br>JP 2012-204748 A<br>JP 5650029 B2<br>US 2014-0002960 A1<br>US 9208958 B2<br>WO 2012-117794 A1 | 2013/11/20<br>2014/01/08<br>2012/10/11<br>2012/10/22<br>2015/01/07<br>2014/01/02<br>2015/12/08<br>2012/09/07 |
| KR 10-2008-0039035 A  | 2008/05/07 | KR 10-0842930 B1                                                                                                                                     | 2008/07/02                                                                                                   |