

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525083

(P2017-525083A)

(43) 公表日 平成29年8月31日 (2017.8.31)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/587 (2010.01)		H O 1 M 4/587		4 G 1 4 6
H O 1 M 4/36 (2006.01)		H O 1 M 4/36	C	5 H O 5 O
C O 1 B 32/205 (2017.01)		C O 1 B 32/205		
C O 1 B 32/05 (2017.01)		C O 1 B 32/05		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

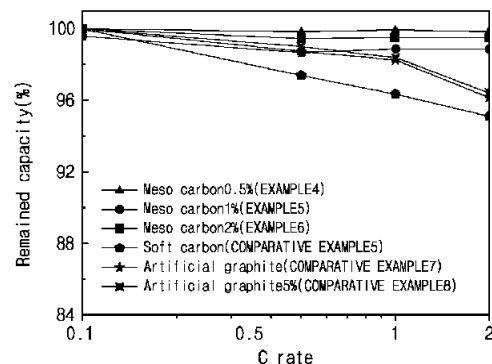
(21) 出願番号	特願2016-562212 (P2016-562212)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポグ, ヨイデロ 128
(86) (22) 出願日	平成27年6月10日 (2015.6.10)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月12日 (2016.10.12)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/005839	(72) 発明者	ス・ヨン・イ 大韓民国・テジョン・305-738・ユ ソング・ムンジーロ・188・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02015/190833		
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0071893		
(32) 優先日	平成26年6月13日 (2014.6.13)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

低結晶性人造黒鉛；及び前記低結晶性人造黒鉛上に形成された非晶質炭素コーティング層を含み、XRD測定の際に (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.338 nm 超から 0.3396 nm 未満であることを特徴とする負極活物質及びこの製造方法に関する。本発明の負極活物質をリチウム二次電池に用いることにより、電解液との反応時により安定な SEI 層を形成することができ、これによってリチウム二次電池の初期効率及び可逆容量を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低結晶性人造黒鉛；及び、
前記低結晶性人造黒鉛上に形成された非晶質炭素コーティング層を含み、
X線回折測定による(002)面の面間隔 d_{002} が0.338nm超から0.3396nm未満であることを特徴とする負極活物質。

【請求項 2】

前記低結晶性人造黒鉛は、ソフトカーボンを2000℃以上2800℃未満の温度範囲で焼成して得られたことを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記低結晶性人造黒鉛の、X線回折測定による(002)面の面間隔(d_{002})は0.338nm超から0.3396nm未満であり、ピークの半値幅が0.5度から0.6度であることを特徴とする請求項2に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記負極活物質の、X線回折ピークを積分して得られた面積比 $I_{(110)} / I_{(002)}$ に対する配向指数は0.0238から0.0268であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記負極活物質の、X線回折測定による $I_{(002)}$ ピークの半値幅が0.5から0.6度であることを特徴とする請求項4に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記負極活物質の、X線回折測定によるC軸方向の結晶子の大きさである $L_c(002)$ が15.1nmから15.7nmであることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記負極活物質の縦横比(長軸の長さ/短軸の長さ)は、0.1から1であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記負極活物質のタップ密度は、0.6g/ccから1g/ccの範囲であることを特徴とする請求項7に記載の負極活物質。

【請求項 9】

前記負極活物質のBET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ から $10\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記非晶質炭素コーティング層のコーティング量は、負極活物質の全体に対して0.1%から10%であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項 11】

ソフトカーボンを2000℃以上2800℃未満の温度範囲で焼成して低結晶性人造黒鉛を得る段階；及び、

前記低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成する段階を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記ソフトカーボンは、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ及び重油からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合炭素質物質が炭化されて形成されたことを特徴とする請求項11に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記非晶質炭素コーティング層は、低結晶性炭素粒子を非晶質炭素前駆体と混合した後、熱処理して形成されることを特徴とする請求項11に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記非晶質炭素前駆体は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タール及び重質油からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であることを特徴とする請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項15】

前記低結晶性炭素粒子と非晶質炭素前駆体の混合比は、重量比として100：0.2から20であることを特徴とする請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項16】

前記熱処理は、160℃から1400℃の温度範囲で行われることを特徴とする請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項17】

集電体、及び前記集電体の少なくとも一面に形成された請求項1に記載の負極活物質を含むことを特徴とする負極。

【請求項18】

請求項17に記載の負極を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質及びこの製造方法に関し、より具体的には低結晶性人造黒鉛；及び前記低結晶性人造黒鉛上に形成された非晶質炭素コーティング層を含み、XRD測定の際に(002)面の面間隔 d_{002} が0.338nm超から0.3396nm未満の負極活物質、及びこの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、情報通信産業の発展によって電子機器が小型化、軽量化、薄型化及び携帯化されるのに伴い、このような電子機器の電源として用いられる電池の高エネルギー密度化に対する要求が高まっている。リチウム二次電池は、このような要求を最もよく満たすことのできる電池であって、現在これに対する研究が活発に進められている。

【0003】

リチウム二次電池の負極材料は、主に炭素系物質が用いられており、前記炭素系物質は、結晶質炭素と非晶質炭素がある。結晶質炭素は、天然黒鉛と人造黒鉛のような黒鉛質(graphite)炭素が代表的であり、非晶質炭素は、高分子樹脂を炭化させて得たハードカーボン(non-graphitizable carbon, hard carbon)と、ピッチ(pitch)を熱処理して得るソフトカーボン(graphitizable carbon, soft carbon)などがある。

【0004】

一般的に、ソフトカーボン(soft carbon)は、原油精製過程で発生する副産物であるコークスに1000℃水準の熱を加えて作製したものであって、既存の黒鉛系負極活物質やハードカーボン系負極活物質とは異なり出力が高く且つ充電に必要な時間が短い。しかし、前記ソフトカーボンをリチウム二次電池に用いる場合、非可逆容量が増加することにより初期効率及び可逆容量が低い問題がある。

【0005】

このような非可逆が生じる原因は、充電時に電極の表面で電解質が分解反応して表面被膜であるSEI(solid electrolyte interphase)層が生成されることに因る場合と、充電時に炭素粒子内に貯蔵されたりリチウムが放電時に放出されないことに因る場合がある。この中でより問題となるのは前者の場合であって、表面被膜の生成が非可逆の主な原因として知られている。

【0006】

10

20

30

40

50

したがって、従来の負極活物質を代替することができ、リチウム二次電池に適用の際に放電容量、効率及び出力特性を全て改善させ得る負極活物質の開発が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2012-0113685号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の解決しようとする課題は、安定なSEI層を形成し、初期効率及び可逆容量を向上させることができる負極活物質、及びこの製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態では、低結晶性人造黒鉛；及び、前記低結晶性人造黒鉛上に形成された非晶質炭素コーティング層を含み、X線回折分析(XRD)の測定の際に(002)面の面間隔(d_{002})が0.338nm超から0.3396nm未満の負極活物質を提供する。

【0010】

また、本発明のまた他の一実施形態では、ソフトカーボンを2000℃以上2800℃未満の温度範囲で焼成して低結晶性人造黒鉛を得る段階；及び前記低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成する段階を含む負極活物質の製造方法を提供する。

20

【0011】

また、本発明では、前記負極活物質を含む負極を提供する。

【0012】

さらに、本発明では、前記負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の負極活物質は、低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を含み、XRD測定の際に(002)面の面間隔(d_{002})が0.338nm超から0.3396nm未満の特定範囲の(002)面の面間隔を有することにより、電解液との反応時により安定なSEI層を形成することができる。また、このような負極活物質を含むことにより、初期効率及び可逆容量が向上したりリチウム二次電池を製造することができる。

30

【0014】

本明細書の次の図面等は、本発明の好ましい実施形態を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明はそのような図面に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施形態による低結晶性人造黒鉛；及び前記低結晶性人造黒鉛上の非晶質炭素コーティング層が形成された負極活物質の模式図である。

40

【図2】実施例1から3、及び比較例1から4のX線回折分析(XRD)による(002)ピークを示したグラフである。

【図3】実施例1から3、及び比較例1から4のX線回折分析(XRD)による(110)ピークを示したグラフである。

【図4】実施例1から3、及び比較例1から4の負極活物質の比表面積を比べたグラフである。

【図5】実施例4から6、及び比較例5と6のリチウム二次電池の容量特性を示したグラフである。

【図6】実施例4から6、及び比較例5、7及び8のリチウム二次電池の出力特性を示したグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳しく説明する。

【0017】

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

【0018】

本発明は一実施形態によって、低結晶性人造黒鉛；及び、前記低結晶性人造黒鉛上に形成された非晶質炭素コーティング層を含み、X線回折分析（XRD）の測定の際に、（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.338nm超から0.3396nm未満の負極活物質を提供することができる。

10

【0019】

具体的に、本発明の一実施形態による負極活物質は、低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を含み、XRD測定の際に（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.338nm超から0.3396nm未満の、特定範囲の（002）面の面間隔を有することにより、電解液と反応時により安定なSEI層を形成することができ、初期効率及び可逆容量を著しく改善させることができる。

【0020】

20

本発明の一実施形態による負極活物質において、前記低結晶性人造黒鉛はソフトカーボンを約2000℃以上2800℃未満の温度で焼成して得られたものであって、ソフトカーボンと人造黒鉛の中間相黒鉛であるメソカーボン（mesocarbon）の形態であり得る。

【0021】

一般的に、リチウム二次電池の負極活物質としては、非晶質炭素または結晶質炭素が用いられており、この中でも結晶質炭素が容量が高いため主に用いられている。このような結晶質炭素としては、天然黒鉛または人造黒鉛がある。しかし、このような結晶質炭素は、電極の単位体積当たりエネルギー密度の側面で容量の低い問題点があり、高い放電電圧では用いられる有機電解液との副反応が起こりやすい問題があり得る。

30

【0022】

よって、黒鉛を粉砕して低結晶化して負極活物質として用いたが、この場合、既に高結晶性黒鉛化となったので、物理的な力で粉砕しても面間隔 d_{002} が大きくなり難いことがあり、その値もまた一定ではないので、出力特性が低下する問題があり得る。

【0023】

これに反して、本発明の一実施形態によって、ソフトカーボンを高温焼成してメソカーボンの形態で結晶化させた低結晶性人造黒鉛は、ソフトカーボンで出発して徐々に結晶化したので、結晶性黒鉛を粉砕して低結晶化する既存の方法に比べて、XRD測定の際に（002）面の面間隔 d_{002} をより均一に向上させることができ、これをリチウム二次電池の負極活物質に適用する場合、出力特性を向上させることができる。

40

【0024】

したがって、本発明の一実施形態によれば、前記低結晶性人造黒鉛の低結晶性は、XRD測定の際に（002）面の面間隔 d_{002} が0.337nm超から0.34nm未満の範囲内にあるソフトカーボンと、人造黒鉛の中間相黒鉛であるメソカーボンで定義することができる。特に、本発明の低結晶性人造黒鉛は、XRD測定の際に（002）面の面間隔 d_{002} が0.338nm超から0.3396nm未満であるものに具体化することができる。

【0025】

このとき、本発明の低結晶性人造黒鉛の面間隔 d_{002} が0.338nm以下の場合、黒鉛粒子の結晶性が増加して高結晶人造黒鉛の形態に近くなるので、電極の単位体積当た

50

りエネルギー密度側面で容量が低く、高い放電電圧では用いられる有機電解液との副反応が起りやすい問題があり得る。これとは逆に、本発明の低結晶性人造黒鉛の面間隔 d_{002} が 0.3396 nm を超過する場合、黒鉛粒子の結晶性が著しく低下して、初期非可逆容量が増加することがあり、黒鉛粒子の電子伝導性が低下し得るので好ましくない。

【0026】

また、前記低結晶性人造黒鉛は、XRD測定の際にピークの半値幅 (Full Width at Half-Maximum; FWHM) が 0.5 度以上から 0.6 度以下であり得る。

【0027】

本発明の一実施形態によれば、前記ソフトカーボンはポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ及び重油 (heavy oil) からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合炭素質物質が炭化されて形成されたものであり得る。

【0028】

また、本発明の一実施形態による負極活物質は、前記範囲の面間隔 d_{002} を有し、出力特性に優れた低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成することにより、安定なSEI層を形成して低結晶性人造黒鉛の短所である初期効率及び可逆容量を改善させることができる。

【0029】

すなわち、図1に示すように、低結晶性人造黒鉛 (図1の(a)参照) のみを用いる場合、均等な抵抗を受けることができないため安定なSEI層を形成するのに困難があるので、初期効率が低くなることがあり、これをリチウム二次電池の電極として用いられる場合、非可逆的に消耗されるリチウムの量が多くなることがある。

【0030】

よって、本発明の一実施形態によって特定範囲の面間隔 d_{002} を有する低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成する場合 (図1の(b)参照)、コーティングによって均等な抵抗を受けることにより、より安定なSEI層を形成することができ、電解液と副反応が起きる比表面積が減少することができる。

【0031】

本発明の一実施形態による負極活物質は、前記非晶質炭素コーティング層を含む場合、XRD測定の際に (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.338 nm 超から 0.3396 nm 未満であり得る。本発明の一実施形態による負極活物質において、面間隔 d_{002} が 0.338 nm 未満の場合、結晶性が増加してリチウムイオンの移動が相対的に困難になるので出力性能の悪くなる問題があり得、面間隔 d_{002} が 0.3396 nm を超過する場合、黒鉛c軸への結合が弱くなるので結晶性を失ったソフトカーボン化になり得る。

【0032】

前記負極活物質及び低結晶性人造黒鉛の面間隔 d_{002} は、XRDを用いて測定した 2θ 値のグラフを得て、グラフのピーク位置を積分法により求めてBragg公式を介して下記数式 (1) によって計算することができる。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

【0033】

また、本発明の一実施形態による負極活物質は、(110)面と(002)面をXRDで測定し、それぞれの測定されたXRDピークを積分して得られた面積比 $I_{(110)} / I_{(002)}$ に対する配向指数は 0.0238 から 0.0268 であり得る。

【0034】

また、(002)ピークの半値幅 (Full Width at Half-Maximum; FWHM) は 0.5 から 0.6 度であり得る。本発明において、前記半値幅 (FWHM) は、前記負極活物質のXRD測定によって得た (002) ピーク強さの $1/2$ 位置でのピーク幅を数値化したものである。前記半値幅 (FWHM) の単位は、 2θ の単位である度 ($^{\circ}$) で示すことができ、結晶性の高い負極活物質であるほど半値幅の数値が小

10

20

30

40

50

さい。

【0035】

また、負極活物質の結晶子の大きさ L_c は、下記数式(2)のScherrerの式によって粒子のC軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ を計算することができる。

$$L_c = K\lambda / (\beta_{(2\theta)} \cos \theta) \quad (2)$$

K = Scherrer定数 ($K = 0.9$)

β = 半値幅

λ = 波長 (0.154056 nm)

θ = 最大ピークにおける角

【0036】

10

本発明の一実施形態によれば、前記負極活物質はCuK α を用いてXRD測定の際にC軸方向の結晶子の大きさである $L_c(002)$ が15.1nmから15.7nmであり得る。前記 $L_c(002)$ の範囲は、ソフトカーボンよりはさらに結晶化され、人造黒鉛よりは結晶化されていないソフトカーボンと人造黒鉛の中間結晶子の大きさを有する。

【0037】

本発明の一実施形態によれば、前記負極活物質の平均縦横比(aspect ratio、長軸の長さ/短軸の長さ)は0.1から1、好ましくは0.3から0.5である板状または針状の非球形形態であるのがタップ密度の側面で好ましい。

【0038】

20

前記負極活物質の平均縦横比が前記範囲未満であれば、負極活物質の比表面積の増加によって初期充電反応の際にSEI層が生成される面積が増加し、結果的に初期非可逆容量を増加させることができ、電流集電体に決着させるためのバインダの使用量増加をもたらして電極の単位体積当たり電流密度を低下させる問題があり得る。

【0039】

これとは逆に、前記負極活物質の平均縦横比が前記範囲を超過すれば、電極製造の際に単位体積当たり電流密度が低下することがあり、大きな粒子サイズによってリチウムイオンの拡散距離が長くなって出力特性が低下するという問題点が発生し得る。

【0040】

30

本発明において、粒子の平均縦横比は、前記負極活物質粒子の大きさ分布の50%基準における粒径と定義することができ、例えばSEM写真で測定可能である。

【0041】

前記形態を有する本発明の一実施形態による負極活物質は、前記低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を含むことにより、表面の摩擦面積を減らす効果によって、負極活物質のタップ(Tap)密度が向上することができる。前記タップ密度は、0.6g/ccから1g/cc、好ましくは0.8g/ccから1g/ccの範囲であり得る。

【0042】

また、本発明の一実施形態による負極活物質は、前記非晶質炭素コーティング層の非晶質炭素コーティング量が増加することによって比表面積が減少することがある。

【0043】

40

前記負極活物質の比表面積(BET)は、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ から $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ から $6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり得る。BET比表面積が前記範囲を外れる場合、二次電池の出力特性及び初期効率が低下することがあり、高温貯蔵時に残存容量が減少する問題が惹起され得る。

【0044】

本発明の一実施形態によれば、前記負極活物質の比表面積はBET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)を用いて窒素ガス吸着流通法によりBET6点法で測定することができる。

【0045】

50

本発明の一実施形態による負極活物質において、前記非晶質炭素コーティング層の厚さは50nmから700nmであるのが好ましく、非晶質炭素コーティング量は前記負極活物質の全体重量に対して0.1%から10重量%、好ましくは0.5%から4重量%であり得る。このとき、前記非晶質炭素コーティング層のコーティング量が少なすぎる場合、低結晶性人造黒鉛の硬度及び負極密度を高めることができず、負極の配向性が低くなる問題があり、薄い非晶質コーティング層の形成によって均等な抵抗を受けることができないので、安定なSEI層を形成するのに困難があり得る。これとは逆に、非晶質炭素コーティング層のコーティング量が多すぎる場合、リチウムイオンの移動性に障害となり、出力特性が低下する問題があり得る。

【0046】

10

一方、本発明の一実施形態によれば、ソフトカーボンを約2000℃以上2800℃未満、好ましくは2000℃以上2500℃の温度範囲で焼成して低結晶性人造黒鉛を得る段階；及び、前記低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成する段階を含む負極活物質の製造方法を提供することができる。

【0047】

本発明の一実施形態による負極活物質の製造方法において、前記低結晶性人造黒鉛の製造はソフトカーボンを出発物質にして徐々に低結晶化させることにより、XRD測定の際に所望する(002)面の面間隔 d_{002} を確保することができる。

【0048】

すなわち、ソフトカーボンを約2000℃以上2800℃未満の温度範囲で高温焼成することにより、面間隔 d_{002} がより増加した低結晶性人造黒鉛を得ることができる。

20

【0049】

もし、前記焼成温度が前記範囲未満の場合、所望する低結晶性人造黒鉛を得難いので、所望する容量が得られず、前記焼成温度が2800℃を超過する場合、低結晶性人造黒鉛粒子の再結晶化が発生するか、高結晶性黒鉛化が進められる問題が発生し得る。

【0050】

このとき、前記焼成は窒素、アルゴン、水素及びこれらの混合ガスを注入して不活性雰囲気下で行うことができ、場合によって真空中で行うことができる。

【0051】

前記ソフトカーボンは、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ及び重油(heavy oil)からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合炭素質物質が炭化されて形成されたものであり得、好ましくは石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びメソフェーズピッチからなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合ピッチであるのが好ましいといえる。

30

【0052】

本発明の一実施形態による前記負極活物質の製造方法において、前記非晶質炭素コーティング層の形成は、低結晶性炭素粒子を非晶質炭素前駆体と混合した後、熱処理することにより形成され得る。

【0053】

このとき、前記低結晶性炭素粒子及び非晶質炭素前駆体の混合比は、重量比として100:0.2から20、好ましくは100:1から100:8であり得る。

40

【0054】

前記非晶質炭素前駆体は、熱処理によって炭素を生成するものであればいずれも制限なく用いることができ、例えばグルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びタール(tar)及び低分子量の重質油などからなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。好ましくは石炭系ピッチ、石

50

油系ピッチ、タール（t a r）及び低分子量の重質油などからなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらのうち２種以上の混合物であり得る。

【００５５】

本発明の一実施形態による負極活物質の製造方法において、前記非晶質炭素コーティング層の形成のための熱処理温度は１６０℃から１４００℃、好ましくは９００℃から１４００℃であってもよく、熱処理時間は約２０分から２０時間、好ましくは３０分から１０時間であってもよい。

【００５６】

前記熱処理温度が１６０℃未満の場合、温度が低すぎるため非晶質炭素コーティング層を形成し難く、１４００℃を超過する場合、温度が高すぎるため目的とする化合物の結晶構造が変わり得る。また、前記熱処理は、例えば窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、クリプトンガスまたはキセノンガスなどが存在する不活性雰囲気で行うのが好ましい。また、本発明は、前記負極活物質を含む負極を提供する。

【００５７】

本発明の一実施形態による負極は、当分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、前記負極活物質に溶媒、必要に応じてバインダ及び導電材を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布（コーティング）して圧縮した後、乾燥して負極を製造することができる。

【００５８】

本発明の一実施形態によれば、前記バインダは負極活物質の粒子等を決着させて成形体を維持するために用いられるものであって、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶｄＦ）、ＳＢＲ（s t y r e n e b u t a d i e n e r u b b e r）などのようなバインダが用いられる。

【００５９】

本発明の一実施形態によれば、前記導電材は天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素ナノチューブ、フラーレン、炭素繊維、金属繊維、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、酸化チタン及びポリフェニレン誘導体からなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらのうち２種以上の混合物であってもよく、好ましくはカーボンブラックであってもよい。本発明の一実施形態による負極集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。

【００６０】

また、本発明は前記負極を用いて、正極、負極、前記正極と負極との間に介在されたセパレータ、及びリチウム塩が溶解されている電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【００６１】

本発明のリチウム二次電池において、用いられる正極及び電解質は当分野に通常用いられる材料を用いることができ、これに制限されるものではない。

【００６２】

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池など、通常のリチウム二次電池等を全て含むことができる。

【００６３】

また、本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限がないが、缶を用いた円筒型、角型、パウチ（p o u c h）型またはコイン（c o i n）型などになり得る。

【００６４】

本発明のリチウム二次電池は、各種電子製品の電源として用いられ得る。例えば、ポータブル電話機、携帯電話、ゲーム機、ポータブルテレビ、ノートパソコン、電卓などに用いることができ、これに限定されるものではない。

【００６５】

10

20

30

40

50

〔実施例〕

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例はいくつか異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0066】

以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明するが、本発明がこれら実施例及び実験例によって制限されるものではない。

【0067】

＜負極活物質の製造＞

実施例 1

コール (coal) から分別蒸溜によって得られたコールタールピッチ (coal tar pitch) をコーキング (coking) し、 550°C で熱処理した後、 1400°C で焼成して長軸長さが $11.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、比表面積が $6\text{ m}^2/\text{g}$ から $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 1.3 g/cc であるピッチコークス (ソフトカーボン) を得た。

【0068】

前記得られたピッチコークスを約 2000°C で 10 時間の間焼成して低結晶性人造黒鉛を製造した。前記低結晶性人造黒鉛は、XRD 測定の際に (002) 面の面間隔が 0.3396 nm であった。

【0069】

次いで、前記低結晶性人造黒鉛及び石油系ピッチを 100 : 1 重量比で混合して焼成炉に入れ、約 1000°C の温度下で 10 時間の間焼成させて平均長軸長さが約 $11.5\text{ }\mu\text{m}$ である非晶質炭素コーティング層の被覆された負極活物質を得た。前記非晶質炭素コーティング層のコーティング量は、負極活物質の全体重量に対して 0.5 重量% であった。得られた非晶質炭素コーティング層が形成された低結晶人造黒鉛の物性を下記表 1 に示した。

【0070】

実施例 2

前記低結晶性人造黒鉛及び石油系ピッチを 100 : 2 重量比で混合し、非晶質炭素コーティング層のコーティング量が負極活物質の全体重量に対して 1 重量%であることを除き、前記実施例 1 と同様の方法で負極活物質を製造した。得られた非晶質炭素コーティング層が形成された低結晶人造黒鉛の物性を下記表 1 に示した。

【0071】

実施例 3

前記低結晶性人造黒鉛及び石油系ピッチを 100 : 4 重量比で混合し、非晶質炭素コーティング層のコーティング量が負極活物質の全体重量に対して 2 重量%であることを除き、実施例 1 と同様の方法で負極活物質を製造した。得られた非晶質炭素コーティング層が形成された低結晶人造黒鉛の物性を下記表 1 に示した。

【0072】

10

20

30

【表 1】

	構成	d_{002}/nm	結晶化度 (Degree of graphitiza tion;DOG)	I_{110}/I_{004} Index	Crystallite size/nm		rhombohe dral content/ %
					Lc	La	
実施例1	低結晶性 人造黒鉛	0.3396	0.5166	0.4636	15.4	38.5	12.3
	低結晶性 人造黒鉛＋ 非晶質コー ティング層 0.5重量%	0.3390	0.5859	0.4775	15.1	39.7	12.8
実施例2	低結晶性 人造黒鉛＋ 非晶質コー ティング層 1重量%	0.3387	0.6196	0.5049	15.2	39.7	12.8
実施例3	低結晶性 人造黒鉛＋ 非晶質コー ティング層 2重量%				15.7	39.9	12.4

【0073】

前記表1に示すように、非晶質炭素コーティングの含量が増加するのに伴い結晶化度は低くなり、非晶質による(110)配向度などが高くなる傾向を確認することができる。

【0074】

比較例1

コール(coal)から分別蒸溜によって得られたコールタールピッチ(coal tar pitch)をコーキング(coking)し、550℃で熱処理した後、1400℃に焼成して長軸長さが10μmから12μmであり、比表面積が6m²/gから8m²/g、タップ密度が1.3g/ccであるピッチコークス(ソフトカーボン)を得た。

【0075】

比較例2

前記実施例1で後続非晶質炭素コーティング層の形成段階を行わないことを除き、前記実施例1と同様の方法で低結晶人造黒鉛を製造した。

【0076】

比較例3

前記比較例1で得られたピッチコークス(ソフトカーボン)を2850℃以上の温度で

焼成し、 d_{002} が0.338であり、長軸長さが10 μm から34 μm であり、比表面積が1.4 m^2/g であり、タップ密度が0.94 g/cc である高結晶性人造黒鉛を得た。

【0077】

比較例4

低結晶性人造黒鉛に代えて前記比較例3の高結晶性人造黒鉛を用いて、非晶質炭素コーティング層のコーティング量が負極活物質の全体重量に対して5%であることを除き、前記実施例1と同様の方法で負極活物質を製造した。

【0078】

前記非晶質コーティングされた人造黒鉛の d_{002} は0.3361、長軸長さが12 μm から33 μm であり、比表面積が0.8 m^2/g であり、タップ密度が0.82 g/cc であった。

10

【0079】

<リチウム二次電池の製造>

実施例4

(負極製造)

負極活物質として実施例1で製造された負極活物質、導電材としてアセチレンブラック、バインダとしてスチレンブタジエンゴム(SBR)、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を96:1:2:1の重量比で混合した後、これらを溶媒である水(H_2O)と共に混合して均一な負極活物質スラリーを製造した。

20

【0080】

前記製造された負極活物質スラリーを銅集電体の一面に65 μm の厚さでコーティングし、乾燥及び圧延した後、一定の大きさをパンチングして負極を製造した。

【0081】

(リチウム二次電池の製造)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用い、導電材としてアセチレンブラック、バインダとしてSBRを94:3.5:2.5の重量比で混合した後、NMPに添加して正極活物質スラリーを製造した。製造されたスラリーをアルミニウムホイルの一面にコーティングし、乾燥及び圧延した後、一定の大きさをパンチングして正極を製造した。

30

【0082】

前記正極と負極との間にポリオレフィンセパレータを介在させた後、エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を30:70の体積比で混合した溶媒に、1M LiPF_6 が溶解された電解質を注入してコイン型リチウム二次電池を製造した。

【0083】

実施例5及び6

負極活物質として実施例2及び3で製造された負極活物質をそれぞれ用いたことを除き、実施例4と同様の方法を行ってリチウム二次電池を製造した。

【0084】

比較例5から8

負極活物質として比較例1から4で製造された負極活物質をそれぞれ用いたことを除き、実施例4と同様の方法を行ってリチウム二次電池を製造した。

40

【0085】

実験例

実験例1:X線回折(XRD)分析測定

実施例1から3及び比較例1から4によって製造された負極活物質に対してCu($\text{K}\alpha$ 一線)を用いたXRD回折測定をした。

ターゲット:Cu($\text{K}\alpha$ 一線)黒鉛単色化装置

スリット(split):発散スリット=1度、受信スリット=0.1mm、散乱スリ

50

ット = 1 度

ー測定区域及びステップ角度／測定時間：

(110) 面：76.5度 < 2θ < 78.5度、4度／1分 (= 0.2度／3秒)

(002) 面：20.0度 < 2θ < 32.0度、4度／1分 (= 0.2度／3秒)、ここで 2θ は回折角度を示す。

【0086】

実施例1から3、及び比較例1から4の負極活物質のXRD測定に対する d_{002} 、 I_{110} および I_{110} / I_{002} の結果値を下記表2に記載し、XRDグラフで(002) 及び (110) ピークに対するグラフをそれぞれ図2及び図3に示した。

【0087】

【表2】

	d_{002} (負極活物質)	I_{110}	配向指数 (I_{110}/I_{002})	Lc
実施例1	0.3390	3831	0.0268	15.7
実施例2	0.3387	3349	0.0263	15.2
実施例3	0.3390	2905	0.0261	15.1
比較例1 (S/C)	0.3494	殆ど現れない	—	3.01
比較例2 (低結晶性人造黒鉛)	0.3396	3400	0.0238	15.4
比較例3 (高結晶人造黒鉛)	0.3345	1630	0.0148	23.2
比較例4 (高結晶人造黒鉛＋ 非晶質コーティング 層5%)	0.3361	3330	0.016	23.0

【0088】

前記表2で実施例1から3、及び比較例1から4の負極活物質のLc (002) 及び d_{002} は下記数式(1)と(2)を用いて計算した：

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

【0089】

また、実施例1から3、及び比較例1から4の結晶子の大きさ(Lc)は、下記数式(2)のScherrerの式によって粒子のC軸方向の結晶子の大きさLc (002) を計算することができる。

$$Lc = K \lambda / (\beta_{(2\theta)} \cos \theta) \quad (2)$$

K = Scherrer 定数 (K = 0.9)

β = 半値幅

λ = 波長 (0.154056 nm)

θ = 最大ピークにおける角

【0090】

前記表2に示すように、前記実施例1から3の負極活物質のXRD測定の際にC軸方向の結晶子の大きさであるLc (002) が15.1 nmから15.7 nmであり、(00

2) 面の面間隔 d_{002} は 0.338 nm 超から 0.3396 nm 未満の結果から、ソフトカーボンである比較例 1 (0.3494 nm) 及び高結晶性人造黒鉛である比較例 3 (0.3345 nm) の中間相のメソカーボンであることを確認することができる。

【0091】

また、前記表 2 及び図 2 と図 3 を参考すれば、実施例 1 から 3、比較例 2 から 4 において、黒鉛の主ピークである (002) ピーク及び (110) ピークが現われたことを確認することができ、これはソフトカーボンでのみなされた比較例 1 の場合に比べて少しの結晶性を有したことに起因することができる。

【0092】

具体的に、比較例 1 のソフトカーボンは、 I_{110} のピークが殆ど現われておらず、これは結晶化度が非常に低い非晶質であるためである。

10

【0093】

XRD 測定結果である I_{100} ピークの有無は意味があるが、 I_{100} ピークの強度は測定試料の量及び高さなど、測定環境によって変化することができるので大きな意味を置かない。

【0094】

一方、 I_{110}/I_{002} のような割合、すなわち配向指数は比較が可能だが、実施例 1 から 3、そして比較例 2 を比べてみれば、炭素コーティング層の有無に応じて非晶質によって I_{110}/I_{002} が増加する傾向を確認することができる。これは、炭素コーティング層が I_{110} に影響を与えられることを意味することができる。

20

【0095】

また、比較例 3 及び 4 のような高結晶性人造黒鉛は、低結晶性人造黒鉛に比べて I_{110}/I_{002} が低いことを介して、(002) 結晶性が高くなったことを確認することができる。

【0096】

実験例 2：負極活物質の物性測定

＜比表面積の測定＞

前記実施例 1 から 3、及び比較例 1 から 4 の負極活物質の比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) 法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器 (Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc、Belsorp-II mini) を用いて窒素ガス吸着流通法によって BET 6 点法で測定した。

30

【0097】

＜粒度分布の測定＞

前記実施例 1 から 3、及び比較例 1 から 4 の負極活物質の粒度分布は、負極活物質の平均粒径の分布として、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を測定し、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} はそれぞれ粒度分布の 10%、50%、90% 基準における粒径を意味する。

【0098】

前記実施例 1 から 3、及び比較例 1 から 4 の負極活物質の粒度分布は、レーザー回折粒度法 (Laser Diffraction Method: Microtrac MT 3000) を用いて測定した。

40

【0099】

＜タップ密度の測定＞

タップ密度は、前記実施例 1 から 3、及び比較例 1 から 4 の負極活物質 20 g を容器に充填した後、1000 回程度上下に振動させて得られる最終体積を測定して見掛け密度を測定したものである。

【0100】

前記測定方法による比表面積、粒度分布及びタップ密度の結果を下記表 3 及び図 4 に示した：

【0101】

50

【表 3】

例	タップ密度 (g/cc)	BET 比表面積 (m ² /g)	粒度分布 (μm) (長軸長さ)		
			D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
実施例1	0.93	5.28	6.24	11.5	19.1
実施例2	0.85	4.73	6.01	11.3	18.8
実施例3	0.88	3.07	6.41	11.3	18.3
比較例1	0.77	2.03	7.61	12.68	21.38
比較例2	0.68	8.98	6.29	11.7	19.3
比較例3	0.95	1.4	10.1	19.3	34.0
比較例4	0.82	0.8	12.1	20.4	33.6

【0102】

前記表3で確認できるように、本発明の実施例1から3のタップ密度は0.85 g/ccから0.93 g/ccの範囲で比較例1と2に比べてタップ密度が向上した。これは、実施例1から3の場合、非晶質炭素コーティング層を含むことにより、表面の摩擦面積を減らす効果によって負極活物質のタップ密度が向上することを意味することができる。

【0103】

それだけでなく、BET比表面積の場合、実施例1から3は3 m²/gから6 m²/gの範囲で、二次電池の出力特性及び初期効率特性に有利である。また、高温貯蔵時に残存容量を測定する高温貯蔵後の寿命特性にも影響を与えることができる。

【0104】

これに反して、比較例2の場合、BET表面積が実施例1から3に比べて大きく、この場合、高温貯蔵時に残存容量がさらに低くなり得る。

【0105】

また、比較例3及び4の場合、BET比表面積が本発明の実施例1から3に比べて2倍以上低くなることが分かる。この場合、リチウムイオンの移動が相対的に困難となり、二次電池の出力性能が少なくなる問題があり得る。

【0106】

一方、図4を参照すれば、炭素コーティング層を含む実施例1から3が比較例2に比べてBET値が低いことを窒素吸/脱着曲線 (Isotherm) を介して確認することができ、実施例1から3の比較を介して比表面積値が炭素コーティング含量に比例して小さくなることを確認することができる。一般的に、BET値が低いほど高温貯蔵特性に有利である。

【0107】

また、比較例1に該当するソフトカーボンは、BET値が小さくても絶対的容量が245.4 mAh/gで小さいので、100%常用が困難であるとの短所があるのに反して、炭素コーティング層を含む実施例は容量及び高温貯蔵部分で比較例1に比べて優れる。

【0108】

実験例3：リチウム二次電池の初期効率及び充放電容量の測定

実施例4から6、及び比較例5と6で製造されたリチウム二次電池 (コイン型半分電池) を定電流/定電圧 (CC/ CV) 条件で0.1 Cの定電流 (CC) で5 mVになるまで放電して1サイクル目の放電容量を測定した。その後、20分間放置した後、続いて0.1 Cの定電流で1.5 Vまで充電して充電容量を測定した。各電池に対し、前記充電及び

10

20

30

40

50

放電を繰り返して行って容量を測定した。その結果を表 4 及び図 5 に示した。

【0109】

【表 4】

例	1 st cycle	
	Q_{dis} (mAh/g)	C_{eff} (%)
実施例4	298.8	88.7
実施例5	297.9	87.4
実施例6	303.2	89.5
比較例5	245.4	82.9
比較例6	291.3	85.8

10

【0110】

表 4 及び図 5 に示すように、実施例 4 から 6 の二次電池が比較例 5 及び 6 の二次電池に比べて放電容量及び初期効率がそれぞれ 5 % 以上増加することを確認した。これは、本発明の実施例 1 から 3 の負極活物質がソフトカーボンから出発して徐々に結晶化して均一且つ向上した d_{002} の値を有しながら、このような低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を形成させることによって、電解液と副反応する比表面積が小さくなり、均等な抵抗を受けることができるので、初期効率及び可逆容量が改善され得ることを確認することができる。

20

【0111】

実験例 4：リチウム二次電池の出力特性の測定

前記実施例 4 から 6、及び比較例 5、7、8 で製造されたコイン型リチウム二次定電流／定電圧 (CC/ CV) 条件で 0.1 C の定電流で 5 mV になるまで放電して 1 サイクル目の放電容量を測定した。その後、20 分間放置した後、続いて 0.1 C の定電流で 1.5 V まで充電して充電容量を測定した。その後 20 分間放置した後、それぞれの C-rate 条件で放電した。0.1 C 充電後、放電 C-rate 0.1 C、0.5 C、1.0 C 及び 2.0 C の条件で常温でテストを行った。このうち、2 C-rate での残存容量 (%) 結果を下記表 5 及び図 6 に示した。

30

【0112】

【表 5】

例	2C-rate での正規化容量 (%)
実施例4	99.8
実施例5	99.0
実施例6	99.4
比較例5	95.1
比較例7	96.2
比較例8	96.3

40

【0113】

前記表 5 に示すように、本発明の実施例 4 から 6 の二次電池の場合、2 C-rate での容量が約 99 % 以上に非常に優れた。

50

【0114】

これに反してソフトカーボンを用いた比較例5のリチウム二次電池の場合、実施例4から6のリチウム二次電池に比べて容量が約4%程度減少することを確認することができ、高結晶性人造黒鉛を使った比較例7及び8のリチウム二次電池の場合、実施例4から6のリチウム二次電池に比べて約3%程度減少することを確認することができる。

【0115】

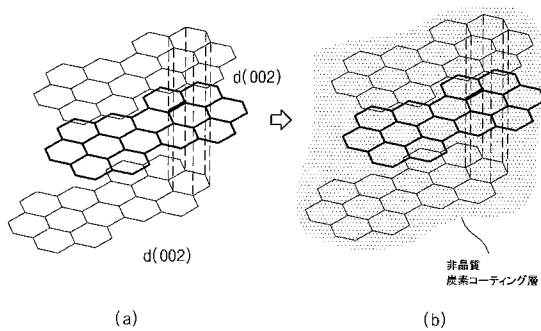
また、図6でも分かるように、0.5C、1C及び2Cの全てで実施例4から6のリチウム二次電池の容量が、比較例5、7及び8の二次電池に比べて著しく向上したことが分かる。

【0116】

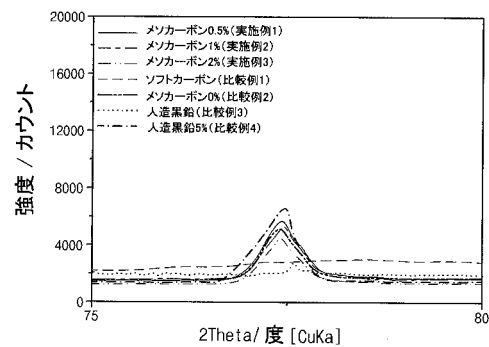
これは、実施例4から6のリチウム二次電池は、低結晶性人造黒鉛上に非晶質炭素コーティング層を含むことにより、特定範囲の d_{002} を有する負極活物質の使用によって、比較例5で用いた負極活物質の大きな非可逆は補完され、比較例7及び8に比べて高くなった d_{002} を有することによりレート特性が向上したものと判断することができる。

10

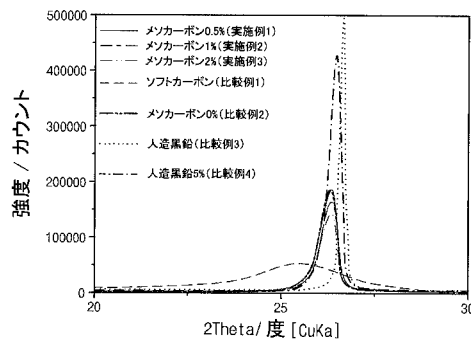
【図1】



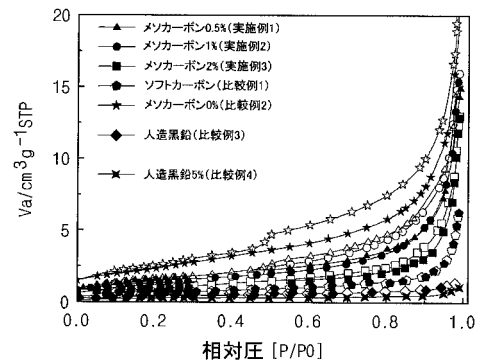
【図3】



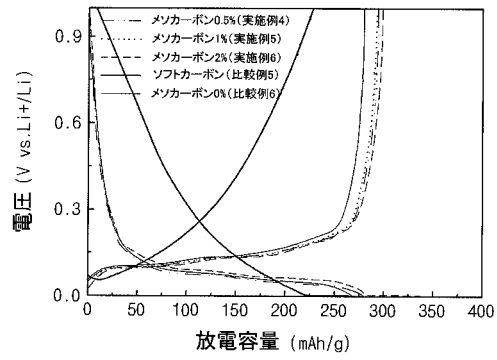
【図2】



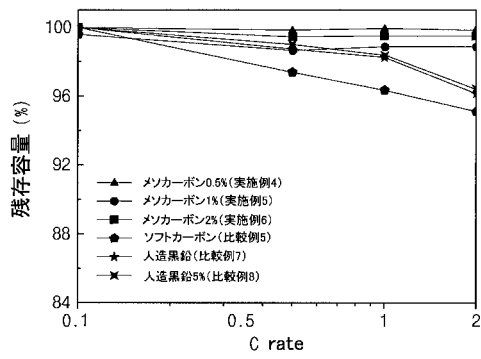
【図4】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/1393(2010.01)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 4/583; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/1393 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: negative active material, low-crystalline artificial graphite, amorphous carbon, coating layer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1190368 B1 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 11 October 2012 See claims 1 and 3-4; paragraphs [0039]-[0041], [0048]-[0057], [0075]-[0076], [0127] and [0129]; examples 1-2; figure 1.	11-16
A		1-10, 17-18
A	KR 10-1084847 B1 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 21 November 2011 See claims 1 and 4; paragraphs [0045]-[0047]; example 1; figure 4.	1-18
A	KR 10-2012-0129881 A (SHOWA DENKO K.K.) 28 November 2012 See claims 1 and 8-9; paragraphs [0159]-[0165].	1-18
A	KR 10-1999-0080594 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO., LTD.) 15 November 1999 See claim 1; page 3; examples 1-2; table 1; figure 1.	1-18
A	JP 09-237638 A (SHARP CORPORATION) 09 September 1997 See claims 1-3 and 11; paragraphs [0011]-[0019].	1-18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" 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 21 SEPTEMBER 2015 (21.09.2015)		Date of mailing of the international search report 22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-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/KR2015/005839

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1190368 B1	11/10/2012	CN 101682030 A	24/03/2010
		CN 101682030 B	10/10/2012
		JP 05623686 B2	12/11/2014
		JP 2008-300274 A	11/12/2008
		KR 10-2010-0008788 A	26/01/2010
		US 2010-0178563 A1	15/07/2010
		US 8399131 B2	19/03/2013
		WO 2008-149539 A1	11/12/2008
KR 10-1084847 B1	21/11/2011	CN 101454928 A	10/06/2009
		CN 101454928 B	05/09/2012
		JP 05431729 B2	05/03/2014
		KR 10-2009-0012256 A	02/02/2009
		US 2009-0098448 A1	16/04/2009
		WO 2008-047768 A1	24/04/2008
KR 10-2012-0129881 A	28/11/2012	CN 102844919 A	26/12/2012
		CN 102844919 B	23/07/2014
		EP 2667435 A1	27/11/2013
		EP 2667435 A4	12/11/2014
		JP 05140781 B2	13/02/2013
		KR 10-1211489 B1	13/12/2012
		US 2013-0323601 A1	05/12/2013
		WO 2012-144618 A1	26/10/2012
KR 10-1999-0080594 A	15/11/1999	JP 04187347 B2	26/11/2008
		JP 11-329436 A	30/11/1999
		KR 10-0250859 B1	01/04/2000
		US 2002-0076614 A1	20/06/2002
		US 6596437 B2	22/07/2003
JP 09-237638 A	09/09/1997	OE 69609809 01	21/09/2000
		OE 69609809 T2	18/01/2001
		EP 0782207 A1	02/07/1997
		EP 0782207 B1	16/08/2000
		JP 03481063 B2	22/12/2003
		US 6040092 A	21/03/2000

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/005839
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/1393(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/583; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/1393 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극 활물질, 저결정성 인조흑연, 비정질 탄소, 코팅층		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1190368 B1 (오사까 가스 가부시카이가이사 등) 2012.10.11 청구항 1 및 3-4; 단락 [0039]-[0041], [0048]-[0057], [0075]-[0076], [0127] 및 [0129]; 실시예 1-2; 도면 1 참조.	11-16
A		1-10, 17-18
A	KR 10-1084847 B1 (오사까 가스 가부시카이가이사 등) 2011.11.21 청구항 1 및 4; 단락 [0045]-[0047]; 실시예 1; 도면 4 참조.	1-18
A	KR 10-2012-0129881 A (쇼와 덴코 가부시카이가이사) 2012.11.28 청구항 1 및 8-9; 단락 [0159]-[0165] 참조.	1-18
A	KR 10-1999-0080594 A (삼성전관 주식회사) 1999.11.15 청구항 1; 페이지 3; 실시예 1-2; 표 1; 도면 1 참조.	1-18
A	JP 09-237638 A (SHARP CORPORATION) 1997.09.09 청구항 1-3 및 11; 단락 [0011]-[0019] 참조.	1-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 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 09월 21일 (21.09.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 09월 22일 (22.09.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/005839

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1190368 B1	2012/10/11	CN 101682030 A CN 101682030 B JP 05623686 B2 JP 2008-300274 A KR 10-2010-0008788 A US 2010-0178563 A1 US 8399131 B2 WO 2008-149539 A1	2010/03/24 2012/10/10 2014/11/12 2008/12/11 2010/01/26 2010/07/15 2013/03/19 2008/12/11
KR 10-1084847 B1	2011/11/21	CN 101454928 A CN 101454928 B JP 05431729 B2 KR 10-2009-0012256 A US 2009-0098448 A1 WO 2008-047768 A1	2009/06/10 2012/09/05 2014/03/05 2009/02/02 2009/04/16 2008/04/24
KR 10-2012-0129881 A	2012/11/28	CN 102844919 A CN 102844919 B EP 2667435 A1 EP 2667435 A4 JP 05140781 B2 KR 10-1211489 B1 US 2013-0323601 A1 WO 2012-144618 A1	2012/12/26 2014/07/23 2013/11/27 2014/11/12 2013/02/13 2012/12/13 2013/12/05 2012/10/26
KR 10-1999-0080594 A	1999/11/15	JP 04187347 B2 JP 11-329436 A KR 10-0250859 B1 US 2002-0076614 A1 US 6596437 B2	2008/11/26 1999/11/30 2000/04/01 2002/06/20 2003/07/22
JP 09-237638 A	1997/09/09	DE 69609809 D1 DE 69609809 T2 EP 0782207 A1 EP 0782207 B1 JP 03481063 B2 US 6040092 A	2000/09/21 2001/01/18 1997/07/02 2000/08/16 2003/12/22 2000/03/21

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 スン・ヨン・シン

大韓民国・テジョン・305-738・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ス・ミン・イ

大韓民国・テジョン・305-738・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ウン・キョン・キム

大韓民国・テジョン・305-738・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA19 AC07A AC12A AC12B AC14A AC14B AC22A AD02
AD04 AD05 AD23 AD25 BA11 BA13 BA15 BA17 BA18 BA22
BA26 BC02 BC03 BC32A BC33A BC33B BC34A BC35A BC35B BC36A
5H050 AA08 BA16 BA17 CB08 CB09 DA04 DA09 EA10 FA18 FA19
FA20 GA02 GA10 GA22 HA01 HA05 HA07 HA08 HA13 HA14