

(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2016-506029

(P2016-506029A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M 4/48	4 G O 7 2
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 A	5 H O 5 0
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z	
C O 1 B 33/033 (2006.01)	C O 1 B 33/033	
C O 1 B 33/12 (2006.01)	C O 1 B 33/12 B	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-545404 (P2015-545404)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128
(86) (22) 出願日	平成26年10月31日 (2014.10.31)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(85) 翻訳文提出日	平成27年4月24日 (2015.4.24)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/010352	(74) 代理人	100167933 弁理士 松野 知絃
(87) 国際公開番号	W02015/065095	(72) 発明者	キム, ヒュンチュル 大韓民国 305-738 デジョン ユ ソング, ムンジロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0131827		
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0149928		
(32) 優先日	平成26年10月31日 (2014.10.31)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

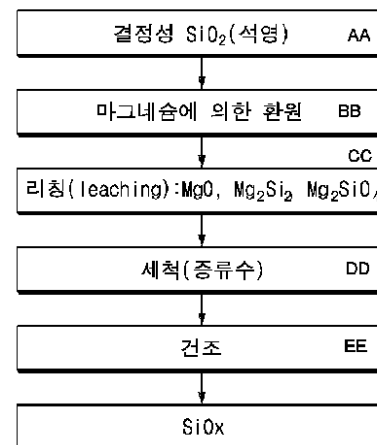
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明の一実施形態は、Si及び結晶性SiO₂からなるケイ素系複合体を含み、前記Si及び結晶性SiO₂は、結晶粒であるリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法と、これを含むリチウム二次電池に関する。

本発明の一実施形態による負極活物質は、Si及びSiO₂を結晶粒状態で含むケイ素系複合体を含み、前記SiO₂が結晶性SiO₂であるため、非晶質SiO₂と電解液のうち、リチウムとの反応が排除され得る。このように、ケイ素系複合体に結晶性SiO₂を含ませることにより、前記ケイ素系複合体が負極活物質として用いられる場合、二次電池の優れた容量特性の維持、並びに初期効率及び寿命特性の改善を達成することができる。

AA ... Crystal SiO₂ (quartz)

BB ... Reduction by magnesium

CC ... Leaching: MgO, Mg₂Si₂, Mg₂SiO₄

DD ... Washing (distilled water)

EE ... Drying

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質であって、
S i 及び結晶性 S i O₂ を含むケイ素系複合体を備えてなり、
S i O₂ が結晶粒であることを特徴とする、負極活物質。

【請求項 2】

前記結晶性 S i O₂ が、石英 (quartz)、クリストバライト (cristobalite) 及びトリディマイト (tridymite) 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 3】

前記 S i が、結晶質、非晶質及びこれらの混合物からなる群より選択される一種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。 10

【請求項 4】

前記結晶質 S i の平均粒子の大きさが、0.05 nm から 100 nm であることを特徴とする、請求項 3 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記ケイ素系複合体が、S i O_x (0 < x < 2) で表現され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 6】

前記負極活物質の平均粒径が、0.1 μm から 20 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。 20

【請求項 7】

前記負極活物質の平均粒径が、0.5 μm から 10 μm であることを特徴とする、請求項 6 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

結晶性 S i O₂ を還元してケイ素系複合体を製造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 9】

前記還元が、不活性雰囲気中で結晶性 S i O₂ を、金属還元剤を含む金属性パウダーまたは金属性ガスで熱還元することを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記還元が、不活性雰囲気中で結晶性 S i O₂ を、金属還元剤を含む金属性パウダーと混合した後、400～1000℃で1～24時間の間、熱還元させることを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。 30

【請求項 11】

前記金属還元剤が、T i、A l、M g 及びC a からなる群より選択される一種または二種以上であることを特徴とする、請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記金属性パウダーに含まれた金属還元剤の量が、結晶性 S i O₂ に対して 100 : 0.1～100 モル比であることを特徴とする、請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記還元が、回転管状炉で熱還元することを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。 40

【請求項 14】

前記ケイ素系複合体を製造した後、H C l 水溶液を利用して還元された不純物を除去する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記還元された不純物が M g O を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 16】

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 50

含む負極。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の負極活物質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、リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法と、これを備えたりチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近の携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム二次電池は、有機電解液を用いて、既存のアルカリ水溶液を用いた電池より 2 倍以上の高い放電電圧を見せることにより、高いエネルギー密度を表す電池である。

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのように、リチウムのインターカレーションが可能な構造を有するリチウムと遷移金属からなる酸化物を主に用いており、負極活物質としては、リチウムの挿入及び脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛及びハードカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が適用されてきた。

【0004】

リチウム二次電池の負極材料としては黒鉛が主に利用されているが、黒鉛は、単位質量当たりの容量が 372 mAh/g と小さく、リチウム二次電池の高容量化が難しい。

【0005】

黒鉛よりも高容量を表す負極材としては、例えば、シリコン、錫及びこれらの酸化物などのリチウムと金属間化合物を形成する材料が有望である。しかし、これらの材料は、リチウムを吸収貯蔵するとき結晶構造の変化を引き起こして体積が膨張するとの問題点がある。シリコンの場合、リチウムを最大量吸収貯蔵すれば、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ に転換され、充電による体積膨張が行われ、この場合、充電による体積増加率は、体積膨張前のシリコンの体積に比べて約 4.12 倍まで膨張することができる。

【0006】

したがって、このようなシリコンなどの負極材の高容量化のための多くの研究、すなわち、シリコンの合金化などを介した体積膨張率の減少のための研究が行われてきた。しかし、充放電の際、 Si 、 Sn または Al などの金属がリチウムと合金化し、体積膨張及び収縮が発生して電池のサイクル特性が低下する問題がある。

【0007】

SiO のような非炭素系素材を用いる場合、炭素系素材に比べて高容量特性及び Si 対比体積膨張に対する抑制が可能であるとの長所があるため多くの研究を行っているが、 Li と O との反応により発生する副産物が不可逆反応を表わすため、初期効率が低下するとの欠点がある。

【0008】

したがって、前記のような問題点を改善するため、 SiO_x に対する多くの研究が進められており、例えば、韓国公開特許 2012-7011002 号の場合、 SiO_x を利用したリチウムイオン二次電池用負極活物質に対して開示しているが、充放電サイクルの特性を十分改善させることができないとの限界があり、既存の合成法で SiO_x における x 値の調節が困難であるとの問題点がある。

【発明の概要】

【0009】

本発明の一実施形態は、前記のような問題点を解決するためのものであり、リチウム二次電池の初期効率及び寿命特性を向上させることができるリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法を提供することを技術的課題とする。

10

20

30

40

50

【0010】

前記解決しようとする課題を達成するため、本発明の一実施形態は、Si及び結晶性SiO₂からなるケイ素系複合体を含み、結晶性SiO₂は結晶粒である負極活物質を提供する。

本発明の他の一実施形態において、結晶性SiO₂を還元してケイ素系複合体を製造する段階を含む負極活物質の製造方法を提供する。

本発明のさらに他の一実施形態において、前記製造方法により製造された負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

10

本発明の一実施形態による負極活物質は、Si及びSiO₂を結晶粒状態で含むケイ素系複合体を含み、前記SiO₂が結晶性SiO₂であるため、非晶質SiO₂と電解液のうち、リチウムとの反応が排除され得る。このように、ケイ素系複合体に結晶性SiO₂を含ませることにより、前記ケイ素系複合体が負極活物質として用いられる場合、二次電池の優れた容量特性の維持、並びに初期効率及び寿命特性の改善を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態による実施例2及び比較例2の比容量を示したグラフである。

【図2】本発明の一実施形態によるケイ素系複合体の製造方法を示す図である。

20

【図3】本発明の一実施形態による実施例1の結晶性SiO₂及びケイ素系複合体のXRD分析結果を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態による実施例1のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0014】

リチウム二次電池の負極活物質として炭素系物質が主に用いられてきたが、前記炭素系物質は放電容量などの容量特性において限界があった。これに伴い、最近、リチウム二次電池の負極活物質の素材としてケイ素系負極活物質を利用した高容量素材が研究されており、このようなケイ素系負極活物質は、炭素系負極活物質が有する理論容量(372mAh/g)より約10倍以上高い容量(3600mAh/g)を有しているため、高容量リチウム二次電池の素材として脚光を浴びている。

30

【0015】

しかし、ケイ素系(Silicon)物質は、充放電中に発生する大きな体積変化(スウェリング)により粒子の割れ(cracking)、化学粉碎(pulverization)などが容易に発生して寿命特性が急激に減少する問題がある。

【0016】

これを解決するため、Siが単独で含まれたケイ素系負極活物質でない、粒子内にSiとSiO₂が区画された状態で存在するケイ素系複合体が開発された。しかし、通常のケイ素系複合体は、Si結晶粒と非晶質SiO₂結晶粒を含む複合体であるため、非晶質SiO₂と電解液に含まれたリチウムとの反応に伴うLi₂Oなどの副産物の生成、さらに副産物による初期放電容量及び初期効率の低下などの問題があった。

40

これに対し、本発明の一実施形態は、Si及び結晶性SiO₂が結晶粒状態で含まれたケイ素系複合体及びこれを含む負極活物質を提供する。

【0017】

前記結晶性SiO₂は、石英(quartz)、クリストバライト(cristobalite)またはトリディマイト(tridymite)であり得る。これは、後述する金属還元剤を利用した熱還元前のSiO₂と同一の成分であって、熱還元により還元されていないSiO₂と対応されるものである。

50

【0018】

一方、前記ケイ素系複合体は、 Si の結晶粒及び結晶性 SiO_2 の結晶粒を $1 - (x/2) : (x/2)$ の割合で含むことができ、この場合、前記ケイ素系複合体はその全体的な組成が SiO_x ($0 < x < 2$)で表現され得る。つまり、前記 x は、前記ケイ素系複体内に含まれた Si 元素に対する O （酸素）元素の個数比であって、 $0 < x < 2$ であり得る。本発明の一実施形態により製造された SiO_x は、前記酸素元素の個数比に伴う初期効率の変化を最少化することができる。しかし、 x が2を超過する場合は、負極活物質のスウェリング（swelling）現象をある程度低めることはできるが、前記リチウム二次電池の初期放電容量が低下され得る。さらに、本発明の一実施形態によるケイ素系複合体は、酸素元素の個数比が $0 < x < 1$ であり得る。

10

一方、前述のところのように、本発明の一実施形態によるケイ素系複合体は、 Si 及び結晶性 SiO_2 の結晶粒を含むことができる。

【0019】

前記 Si は、前記ケイ素複合体が負極活物質として用いられる場合、正極活物質から脱離されたリチウムイオンが吸蔵放出され、実質的に電気化学的反応を起こすことができるものである。前記 Si は、結晶質または非晶質であり得る。これは、後述する金属性ガスを利用した熱還元により結晶質 SiO_2 が還元される場合、還元された Si は、結晶質 Si の結晶粒に還元されてもよく、非晶質 Si の結晶粒に還元されてもよいためである。

【0020】

前記ケイ素系複体内に存在する Si が非晶質の場合、非晶質は結晶性がない場合だけでなく、理論的な「結晶性」の意味を外れた全ての場合を含む意味として解釈され得る。

20

【0021】

前記ケイ素系複体内に存在する Si が結晶質の場合、結晶質 Si の平均粒子の大きさは 500nm 以下、好ましくは 300nm 以下、さらに好ましくは 0.05nm から 100nm であり得る。このとき、結晶の大きさは、X線回折（XRD）分析または電子顕微鏡（SEM、TEM）で分かる。

【0022】

一般に用いられている Si 粒子は、リチウム原子を電気化学的に吸蔵し放出する反応で非常に複雑な結晶の変化を伴う。リチウム原子を電気化学的に吸蔵し放出する反応が進められるに伴い、 Si 粒子の組成と結晶構造は Si （結晶構造： $\text{Fd}3\text{m}$ ）、 LiSi （結晶構造： $\text{I}41/a$ ）、 Li_2Si （結晶構造： $\text{C}2/m$ ）、 Li_7Si_2 （ $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ）、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ （ $\text{F}23$ ）などに変化する。また、複雑な結晶構造の変化に伴い Si 粒子の体積は約4倍に膨張し、但し、本発明の一実施形態によるケイ素系複合体とリチウム原子との反応は、ケイ素系複合体の構造を維持しながら進められ得る。

30

【0023】

前記負極活物質の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 以内が適切である。負極活物質の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であれば、極板の密度が減少することがあり得、 $20\mu\text{m}$ を超過すれば、レート特性の低下、または体積膨張による寿命特性の低下が発生し得る。

【0024】

本発明は、前述の負極活物質の製造方法をさらに提供する。本発明の一実施形態による製造方法は、結晶性 SiO_2 を還元してケイ素系複合体を製造する段階を含むことができる。前記結晶性 SiO_2 を還元して Si 及び結晶性 SiO_2 からなるケイ素系複合体を製造することにより、非晶質 SiO_2 とリチウムとの反応を防止し、 Li_2O などの反応副産物が生成されないことで、初期放電容量、初期効率及び寿命特性を向上させることができる。

40

【0025】

前記金属還元剤は、前述の SiO_2 から酸素を分離／離脱させるに十分な還元力を有していれば、その種類に制限されるものではなく、例えば、 Ti 、 Al 、 Mg 、 Ca からなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であり得る。

50

【0026】

前記結晶性 SiO_2 を還元することは、不活性雰囲気中で結晶性 SiO_2 を、金属還元剤を含む金属性パウダーまたは金属性ガスを利用して熱還元する工程を含んで行われ得る。前記熱還元により結晶性 SiO_2 の酸素が局所的に抜け出すことにより、局所的還元が発生することになる。つまり、結晶性 SiO_2 から酸素が抜け出した部分が Si に還元されることにより、結果的に Si と、還元されずに残っている結晶性 SiO_2 の結晶粒が互いに複合体をなして存在するケイ素系複合体が製造され得るのである。前述したところのように、前記 Si は結晶質であってよく、非晶質であってよく、またはこれらが混在する混合物であってよい。

【0027】

本発明の一実施形態による製造方法は、図2に示す通り、前記金属還元剤を含む金属性パウダーを利用して熱還元することを含むことができる。つまり、前記熱還元は、金属還元剤、例えば、マグネシウムを含む金属性パウダーと結晶性 SiO_2 を混合した反応物を反応炉、例えば、結晶性 SiO_2 と金属還元剤である Mg との間の接触性を最少化し、均一な反応を維持するため、回転管状炉 (Rotary kiln) で行われ得る。

【0028】

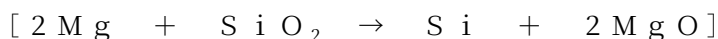
ここで、原料物質である SiO_2 は、石英 (quartz)、クリストバライト (cristobalite) またはトリディマイト (tridymite) であり得る。

【0029】

また、金属性パウダーに含まれた金属還元剤の量は、原料物質である SiO_2 対比モル比として $100:0.1 \sim 100$ であり得る。金属還元剤の量が多いほど SiO_2 をさらに多く還元させることができるため、熱酸化に用いられる金属性パウダーの量を制御することにより、製造されるケイ素系複合体に含まれた Si 及び結晶性 SiO_2 の結晶粒の割合を容易に制御することができるのである。

【0030】

一方、本発明の一実施形態によれば、前記金属性ガスは金属還元剤として Mg を含むことができる。これにより、結晶性 SiO_2 と還元剤である Mg との化学的な反応 (stoichiometric reaction) は次の通りである。



さらに、還元剤として、 Mg 以外の他の金属性還元剤が用いられてよく、この場合も、前記反応式の類似の反応により結晶性 SiO_2 の還元が起こることになる。

【0031】

一方、前記熱還元は、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間の間行われ得る。熱還元の温度が 400°C 未満であれば、還元反応が起こり難いことがあり、 1000°C を超過すれば、結晶性 SiO_2 の結晶性が変形される可能性がある。また、熱還元の時間が1時間未満であれば、還元反応が完全に終結できないことがあり、24時間を超過すれば、製造工程の効率が低下し得る。

【0032】

また、前記熱還元は不活性ガスを流しながら行われてよく、ここで用いられ得る不活性ガスは、 Ar 、 N_2 、 Ne 、 He 及び Kr からなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合ガスであってよい。

【0033】

以後、前記熱還元過程から発生した副産物をリーチングする段階がさらに行われてよい。前記金属還元剤がマグネシウムの場合に発生可能な副産物としては、例えば、 MgO 、 Mg_2Si 、 Mg_2SiO_4 などであり得る。具体的に、本発明の一実施形態によれば、前記ケイ素系複合体を製造した後、 HCl 水溶液を利用して還元された不純物を除去することができ、前記不純物の除去に用いられた HCl の量は 0.1N から 10N で用いられ得る。 HCl が 0.1N 未満で用いられると、不純物が完全に除去されないことがあり、 10N 超過で過量に用いられると、製造工程上、問題が発生し得る。

前記副産物が除去された生成物を捕集した後、洗浄及び乾燥段階を経て所望の Si 及び

10

20

30

40

50

結晶性 SiO_2 を含むケイ素系複合体を得ることができる。

【0034】

一方、本発明の他の実施形態によれば、前記熱還元は、金属性還元剤をガス状態とした後、前記不活性ガスと混合させた金属性ガスを利用して前記結晶性 SiO_2 を還元させることもできる。

本発明のさらに他の一実施形態において、集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成された前記製造方法により製造された負極活物質を含む負極を提供する。

【0035】

前記負極は、例えば、負極集電体上に負極活物質、導電材及びバインダーの混合物を塗布したあと乾燥して製造され、当分野で通常用いられる製造方法で負極を製造することができる。例えば、本発明の一実施形態による負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

本発明のさらに他の一実施形態において、前記製造方法により製造された負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0036】

前記リチウム二次電池は、正極活物質を含む正極；分離膜；前記負極活物質を含む負極；及び電解質を含み、前記負極活物質は負極に製造され得る。例えば、本発明の一実施形態による負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

【0037】

前記バインダーは、ポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HEP)、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブチレンゴム (SBR)、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

前記溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。

【0038】

前記導電剤は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられ得る。

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【0039】

前述した負極の製造と同様に、正極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒を混合してスラリーを製造した後、これを金属集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた正極活物質フィルムを金属集電体にラミネーションして正極を製造することができる。

【0040】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合

10

20

30

40

50

物；化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （ここで、 $y = 0 \sim 0.33$ である）、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物（ Li_2CuO_2 ）； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B または Ga であり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である）で表現されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta であり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である）または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ここで、 $M = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn である）で表現されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 などを挙げることができるが、これらだけに限られるものではない。

10

【0041】

前記分離膜は、従来分離膜として用いられていた通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して用いることができる。通常の多孔性不織布、例えば、高融点の硝子繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を用いることができるが、これに限られるものではない。

【0042】

本発明の一実施形態で用いられる電解質において、電解質として含まれ得るリチウム塩は、二次電池用電解質に通常用いられるものであれば制限なく用いられてよく、例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択される一種を用いることができる。

20

【0043】

本発明の一実施形態で用いられる電解質において、電解質に含まれる有機溶媒には、通常用いられるものであれば制限なく用いられてよく、代表的にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ガンマブチロラクトン、プロピレンサルファイト及びテトラヒドロフランからなる群より選択される一種以上を用いることができる。

30

【0044】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高いため電解質内のリチウム塩をよく解離させるので、好ましく用いられてよく、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適した割合で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解質を製造することができるので、さらに好ましく用いられ得る。

40

選択的に、本発明の一実施形態により貯蔵される電解質は、通常の電解質に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0045】

正極と負極との間に分離膜を配置して電池構造体を形成し、前記電池構造体をワインディングするか折り畳んで、円筒状電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、電解質を注入すれば二次電池が完成される。または、前記電池構造体をバイセル構造で積層した後、これを電解質に含浸させ、得られた結果物をパウチに入れて密封すれば二次電池が完成される。

【実施例】

50

【0046】

以下、実施例を介して本発明をより具体的に説明する。しかし、下記実施例は本発明の理解を助けるためのものであるだけで、如何なる意味でも本発明の範囲がこれらの実施例に限られるものではない。

【0047】

＜ケイ素系複合体の製造＞

実施例 1

結晶性 SiO_2 粉末 100 g 及び金属還元剤として Mg パウダーを 41 g 混合した後、熱還元チャンバの反応容器内に収納し、引続き、前記チャンバの温度を 570 °C に昇温した。以後、不活性ガスは Ar を用い、これを約 800 sccm の流量で供給した。また、前記反応容器は回転管状炉を用いて反応した。8 時間の間熱還元反応を行い、8 時間の経過後、チャンバの温度を常温に減温し、反応容器内の生成物を捕集してケイ素系複合体を製造した。製造されたケイ素系複合体で HCl (1N) を利用して還元された MgO など

10

を除去した。このとき、製造されたケイ素系複合体の走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy、以下 SEM) 写真を図 4 に示した。

【0048】

比較例 1

非晶質 SiO_2 を熱還元したことを除いては、実施例 1 と同一にしてケイ素系複合体を製造した。

20

【0049】

＜コイン型半電池の製造＞

実施例 2

負極活物質として前記実施例 1 で製造されたケイ素系複合体、導電剤としてアセチレンブラック、及びバインダーとしてポリビニリデンフルオリドを用いて、これらを 95 : 1 : 4 の重量比で混合し、これらを溶媒である N-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを銅集電体の片面に 30 μm の厚さにコーティングし、乾燥及び圧延した後、一定の大きさにパンチングして負極を製造した。

【0050】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを 30 : 70 の重量比で混合して製造された有機溶媒及び 1.0 M の LiPF_6 を含む混合溶媒に、電解液の総量を基準に、フルオロエチレンカーボネート 10 重量% を添加して非水性電解液を製造した。

30

【0051】

対電極 (counter electrode) としてリチウム金属ホイル (foil) を用い、両電極間にポリオレフィン分離膜を介在させた後、前記電解液を注入してコイン型半電池を製造した。

【0052】

比較例 2

前記比較例 1 で製造されたケイ素系複合体をそれぞれ負極活物質として用いたことを除いては、実施例 2 と同一の方法でコイン型半電池を製造した。

40

【0053】

実験例：初期効率の測定

前記実施例 2 及び比較例 2 で製造されたコイン型半電池の初期放電容量を調べるため、25 °C で最初のサイクルは定電流/定電圧 (CC/CV) 条件で 4.2 V まで 0.1 C で充電した後、定電流 (CC) 条件で 0.05 C で充電した。以後、30 分間放置した後、3 V まで 0.1 C で放電して初期放電容量を測定した。

【0054】

また、前記実施例 2 及び比較例 2 で製造されたコイン型半電池の初期効率を調べるため、前記実施例 2 及び比較例 2 で製造されたコイン型半電池を 23 °C で定電流/定電圧 (CC/CV) 条件下、5 mV、0.005 C まで 0.1 C で充電した後、定電流 (CC) 条

50

件で 1.5 V まで 0.1 C で放電して初期効率を測定した。

前記方法で測定した初期放電容量及び初期効率の測定の結果を、下記表 1 に示した。

【0055】

【表 1】

	初期放電容量(mAh/g)	初期効率(%)
実施例	1600	89
比較例	1600	74

10

【0056】

前記表 1 に示された通り、実施例と比較例の効率を測定した結果、結晶性 SiO_2 を還元してケイ素系複合体を製造した実施例の初期効率が大きく向上し、これによって、結晶性 SiO_2 を還元して Si 及び結晶性 SiO_2 からなるケイ素系複合体を製造することにより、非晶質 SiO_2 とリチウムとの反応を防止し、 Li_2O などの副産物の生成を防止して初期効率が向上したことを確認した。

【0057】

実験例 2：電圧プロファイルの測定

前記実施例 2 及び比較例 2 で製造されたコイン型半電池に対し、0～1.4 V 領域での電圧プロファイルを測定した結果を図 1 に示した。これを参照すれば、実施例 2 の半電池が比較例 2 の半電池に比べて電圧プロファイルが均一なだけでなく、初期容量が大きいと

20

【0058】

以上、本発明の技術的思想を例示するための好ましい実施例と関連して説明したが、本発明は、このように説明された通りの構成及び作用にのみ局限されるものではなく、技術的思想の範疇を逸脱することなく、本発明に対して多数の適した変形及び修正が可能であることを、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者はよく理解することができるはずである。したがって、そのような全ての適した変形及び修正と均等物なども、本発明の範囲に属するものとみなされなければならないはずである。

30

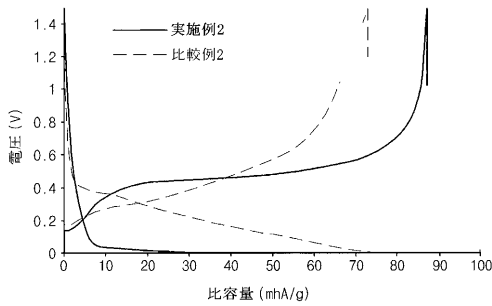
【0059】

実験例 3：XRD 分析

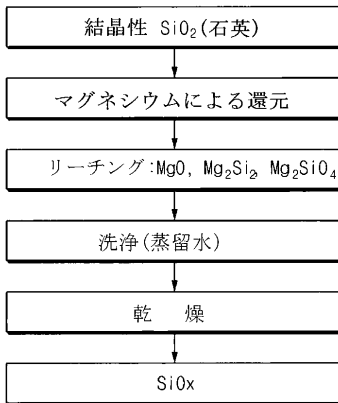
結晶性 SiO_2 及び実施例 1 のケイ素系複合体を、X 線回折ピーク (X-ray diffraction peaks) を得て構造を分析し、その結果を図 3 に示した。図 3 に示す通り、本発明の一実施形態による製造方法により製造された実施例 1 のケイ素系複合体の XRD グラフで Si ピークが存在することを確認することができた。

40

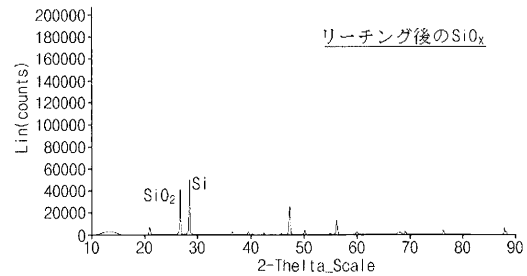
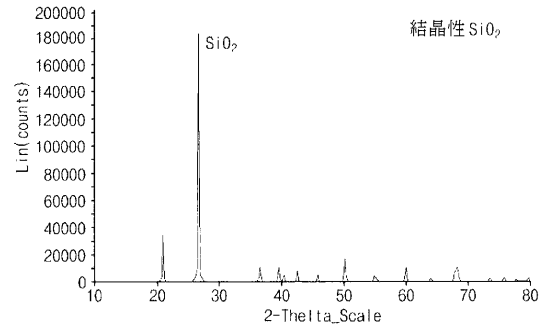
【図 1】



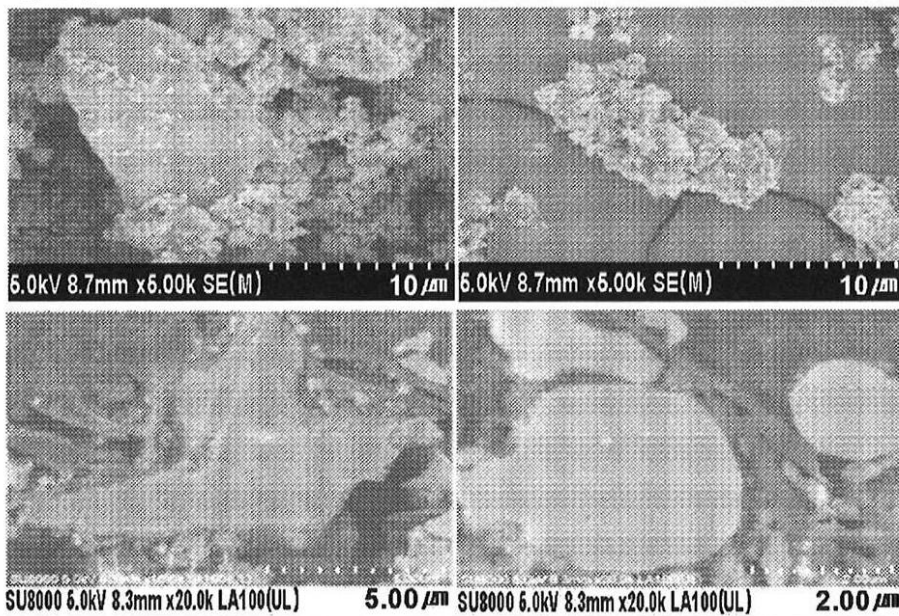
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成27年4月24日(2015.4.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質であって、
S i 及び結晶性 S i O₂ を含むケイ素系複合体を備えてなり、
S i O₂ が結晶粒であることを特徴とする、負極活物質。

【請求項 2】

前記結晶性 S i O₂ が、石英 (quartz)、クリストバライト (cristobalite) 及びトリディマイト (tridymite) 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 3】

前記 S i が、結晶質、非晶質及びこれらの混合物からなる群より選択される一種であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記結晶質 S i の平均粒子の大きさが、0.05 nm から 100 nm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記ケイ素系複合体が、S i O_x (0 < x < 2) で表現されることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記負極活物質の平均粒径が、0.1 μm から 20 μm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記負極活物質の平均粒径が、0.5 μm から 10 μm であることを特徴とする、請求項 6 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

負極活物質の製造方法であって、
結晶性 S i O₂ を還元してケイ素系複合体を製造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 9】

前記還元が、不活性雰囲気中で結晶性 S i O₂ を、金属還元剤を含む金属性パウダーまたは金属性ガスで熱還元することを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記還元が、不活性雰囲気中で結晶性 S i O₂ を、金属還元剤を含む金属性パウダーと混合した後、400 ～ 1000 °C で 1 ～ 24 時間の間、熱還元させることを特徴とする、請求項 8 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記金属還元剤が、T i、A l、M g 及び C a からなる群より選択される一種または二種以上であることを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記金属性パウダーに含まれた金属還元剤の量が、結晶性 S i O₂ に対して 100 : 0.1 ～ 100 モル比であることを特徴とする、請求項 9 ～ 11 の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記還元が、回転管状炉で熱還元することを特徴とする、請求項 8 ～ 12 の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記ケイ素系複合体を製造した後、H C l 水溶液を利用して還元された不純物を除去する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 8 ～ 13 の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記還元された不純物が M g O を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載の負極活物

質の製造方法。

【請求項 16】

負極であって、
負極活物質を備えてなり、
前記負極活物質が、集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成されてなり、
前記負極活物質が、請求項 1～7 の何れか一項に記載されたもの、又は、請求項 8～15 の何れか一項に記載された負極活物質の製造方法によって製造されたものである、負極。

【請求項 17】

リチウム二次電池であって、
負極活物質を備えてなり、
前記負極活物質が、集電体及び前記集電体の少なくとも一面に形成されてなり、
前記負極活物質が、請求項 1～7 の何れか一項に記載されたもの、又は、請求項 8～15 の何れか一項に記載された負極活物質の製造方法によって製造されたものである、リチウム二次電池。

【国際調査報告】

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/010352
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/48; H01M 10/0525; C01B 33/021; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 4/04; H01M 4/38 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: 결정성, 구조계 복합체, 결정립, Si(실리콘), SiO2(이산화규소)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2004-0082876 A (주식회사 엘지화학) 2004.09.30 요약; 청구항 1, 5, 12; 및 페이지 2-3, 5-6 참조.	1-5,8-17
A	KR 10-2013-0118191 A (주식회사 엘지화학 외 1명) 2013.10.29 청구항 1, 3, 5; 및 단락 [0014]-[0018], [0054]-[0060] 참조.	1-5,8-17
A	KR 10-0898293 B1 (삼성에스디아이 주식회사 외 1명) 2009.05.18 청구항 1; 및 단락 [162]-[164] 참조.	1-5,8-17
A	KR 10-2012-0120034 A (한양대학교 산학협력단) 2012.11.01 요약; 청구항 1; 및 단락 [0078]-[0082] 참조.	1-5,8-17
A	KR 10-2003-0075132 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2003.09.22 청구항 1, 7, 9; 및 페이지 3-4, 7-8 참조.	1-5,8-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2014/010352

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

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

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 6-7
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제6항 내지 제7항은 평균 입정의 단위가 기재되어 있지 않아, PCT 조약 제6조의 요건을 충족시키고 있지 않습니다.
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

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

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010352

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0082876 A	2004/09/30	없음	
KR 10-2013-0118191 A	2013/10/29	JP 2013-225469 A US 2013-0280614 A1	2013/10/31 2013/10/24
KR 10-0898293 B1	2009/05/18	US 2009-0136847 A1	2009/05/28
KR 10-2012-0120034 A	2012/11/01	없음	
KR 10-2003-0075132 A	2003/09/22	CN 1513922 A CN 1513922 C EP 1363341 A2 EP 1363341 A3 EP 1363341 B1 JP 03952180 B2 JP 2004-047404 A US 2003-0215711 A1 US 7037581 B2	2004/07/21 2007/02/28 2003/11/19 2004/01/14 2011/04/06 2007/08/01 2004/02/12 2003/11/20 2006/05/02

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/48; H01M 10/0525; C01B 33/021; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 4/04; H01M 4/38		
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: crystalline, silicon-based composite, crystal grain, Si(silicon), SiO2(silicon dioxide)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2004-0082876 A (LG CHEM, LTD.) 30 September 2004 See abstract; claims 1, 5, 12; and pages 2-3, 5-6.	1-5,8-17
A	KR 10-2013-0118191 A (LG CHEM, LTD. et al.) 29 October 2013 See claims 1, 3, 5; and paragraphs [0014]-[0018], [0054]-[0060].	1-5,8-17
A	KR 10-0898293 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 18 May 2009 See claim 1; and paragraphs [162]-[164].	1-5,8-17
A	KR 10-2012-0120034 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 01 November 2012 See abstract; claim 1; and paragraphs [0078]-[0082].	1-5,8-17
A	KR 10-2003-0075132 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 22 September 2003 See claims 1, 7, 9; and pages 3-4, 7-8.	1-5,8-17
☐ 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 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 JANUARY 2015 (28.01.2015)		Date of mailing of the international search report 28 JANUARY 2015 (28.01.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010352

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

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

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

2. ☒ Claims Nos.: 6-7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The unit for a mean diameter is not set forth in claims 6 and 7, and thus claims 6 and 7 do not meet the requirements of PCT Article 6.

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

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

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

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010352

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0082876 A	30/09/2004	NONE	
KR 10-2013-0118191 A	29/10/2013	JP 2013-225469 A US 2013-0280614 A1	31/10/2013 24/10/2013
KR 10-0898293 B1	18/05/2009	US 2009-0136847 A1	28/05/2009
KR 10-2012-0120034 A	01/11/2012	NONE	
KR 10-2003-0075132 A	22/09/2003	CN 1513922 A CN 1513922 C EP 1363341 A2 EP 1363341 A3 EP 1363341 B1 JP 03952180 B2 JP 2004-047404 A US 2003-0215711 A1 US 7037581 B2	21/07/2004 28/02/2007 19/11/2003 14/01/2004 06/04/2011 01/08/2007 12/02/2004 20/11/2003 02/05/2006

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 リー, ヨンージュ

大韓民国 305-738 デジョン 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 キム, エウンキョン

大韓民国 305-738 デジョン 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) 4G072 AA01 AA29 AA30 AA31 AA32 BB05 BB12 BB13 DD03 DD04
DD05 DD06 DD07 DD08 GG03 HH15 JJ09 LL03 MM01 MM02
MM36 RR01 RR04 RR13 RR21 SS04 TT01 TT02 UU30
5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 CB29
FA19 GA02 GA15 GA27 HA05 HA14