



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/46 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/007864
- (22) 국제출원일: 2011년 10월 21일 (21.10.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0066481 2011년 7월 5일 (05.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) [KR/KR]; 680-749 울산광역시 남구 무거 2동 산 29번지, Ulsan (KR). 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 137-070 서울시 서초구 서초동 1301-4, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 오은석 (OH, Eun Suok) [KR/KR]; 680-190 울산광역시 남구 무거동 웰츠타워 #101-601, Ulsan (KR). 정동원 (JUNG, Dong Won) [KR/KR]; 716-861 경상북도 군위군 의흥면 연계리 351, Gyeongsangbuk-do (KR). 김광현 (KIM, Kwang Hyun) [KR/KR]; 680-820 울산광역시 남구 선암동 677-

6 한신청실아파트 #1201, Ulsan (KR). 정진석 (CHUNG, Jin Suk) [KR/KR]; 680-843 울산광역시 남구 옥동 131-10 대공원롯데인벤스가 아파트 #202-103, Ulsan (KR). 공병선 (KONG, Byung Seon) [KR/KR]; 446-718 경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을현진에버빌아파트 #5204-802, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충정 (HWANG MOK PARK IP GROUP); 100-764 서울특별시 중구 서소문동 120-23 부영빌딩 6층, Seoul (KR).

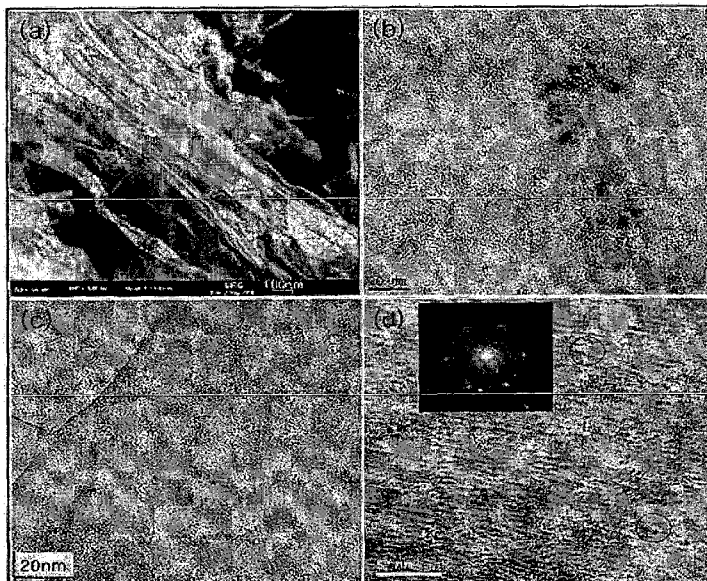
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL USING METAL OXIDE AND GRAPHENE COMPOSITE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material using a metal oxide and a graphene composite for a lithium secondary battery, which has a higher charging/discharging capacity and a superior cycle property compared to existing graphite, and to a method for manufacturing same. According to the present invention, the cathode active material using the graphene composite that is supported by the metal oxide having a nano-size, can effectively minimize a change in volume, which occurs during a process of charging/discharging, and as a result, a secondary battery having the high charging/discharging capacity and a superior cycle property can be achieved.

(57) 요약서: 본 발명은 종래의 그래파이트에 비해 높은 충방전 용량 및 우수한 사이클 특성을 갖는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 이용한 음극활물질은 충방전 과정에서 발생하는 부피변화를 최소화시킬 수 있으며, 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전

지를 얻을 수 있다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 종래의 그래파이트에 비해 높은 충방전 용량 및 우수한 사이클 특성을 갖는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 들어 전자기기 등의 소형화, 경량화 및 무선화가 급속하게 진행되고, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 이차전지가 주목받고 있다. 이차전지 중에서도 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고 있으며, 급속 충전이 가능해 그 동안 많은 연구대상이 되어 왔으며 현재는 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 이러한 리튬이차전지의 음극활물질로 초기에는 리튬 금속이 풍부한 전지 용량으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전시 리튬 표면에 많은 수지상 리튬이 석출하게 되어 양극과 단락을 일으킬 수 있고, 충방전 효율이 저하되거나 또한 리튬 자체의 불안정성 즉 높은 반응성으로 인해 열이나 충격에 민감하며 폭발의 위험성 있는 등 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있어 상용화에 걸림돌이 되었다.
- [4] 이러한 종래 리튬 금속의 문제점을 해결한 것이 탄소계 음극이다. 탄소계 음극은 리튬 금속을 사용하지 않고 전해액에 존재하는 리튬 이온이 탄소 전극의 결정면 사이를 충방전시에 흡장 방출(intercalation)하면서 산화 환원 반응을 수행하는 소위 흔들의자(rocking-chair)방식이다. 그러나, 탄소계 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)으로 용량 증대에 한계가 있어서, 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다.
- [5] 이외에도 탄소 나노튜브가 음극활물질로 사용되었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성 및 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제를 가지고 있다.
- [6] 이에 최근 들어서는 탄소계 물질보다도 고용량을 나타내는 음극 재료로서 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 이들의 산화물이 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4200 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다.
- [7] 그러나, 실리콘, 주석 등의 리튬과 합금이 가능한 물질은 리튬과의 합금 반응시

결정구조의 변화를 야기시켜 부피 팽창을 수반하고, 전극 내에서 전기적으로 고립되는 활물질을 발생시키며, 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응을 심화시키는 등의 문제점이 있다. 또한, 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화가 200 ~ 300%로 매우 크므로, 계속적인 충방전시 음극 활물질이 집전체로부터 탈리되거나 음극활물질 상호간 접촉 계면의 큰 변화에 따른 저항 증가로 인해, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다. 실리콘의 경우 리튬을 최대량 흡수저장하면, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 로 전환되어, 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 이 경우 충전에 의한 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창한다. 한편 현재 음극재료로 사용되고 있는 흑연의 부피 팽창율은 약 1.2배 정도이다.

- [8] 이러한 문제로, 기존의 탄소계 음극 활물질용 바인더(binder)를 실리콘계 또는 주석계 음극 활물질에 그대로 사용하는 경우에는 소망하는 효과를 얻을 수 없다. 또한, 충방전시 부피 변화를 줄이기 위하여 과량의 고분자를 바인더로 사용하게 되면, 바인더인 전기절연성 고분자에 의해 음극의 전기 저항이 높아지고, 이로 인해 전지의 용량 감소 및 충방전 속도가 저하되는 문제가 발생한다.
- [9] 따라서, 종래의 음극 재료들이 가지는 이러한 문제점들을 해결하여 보다 우수한 충방전 특성을 보여주는 음극 재료의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 고용량 음극활물질의 충방전 과정에서 부피변화를 최소화하기 위해 그래핀의 표면 작용기를 환원시키고, 여기에 나노 크기의 금속산화물을 결합시킴으로써 고용량 및 사이클 특성이 우수한 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [12] 따라서 본 발명의 목적은 나노 크기의 구리 또는 코발트가 담지된 그래핀 복합체를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 포함하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.
- [14] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 구리산화물 또는 코발트산화물일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 20nm 이하의 크기일 수 있다.

- [16] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀은 용매열 환원법으로 제조된 것일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 전극 조성물 100 중량부에 대하여 상기 본 발명에 따른 음극활물질은 0.5 ~ 20 중량부로, 그래파이트는 60 ~ 79.5 중량부로 포함하는 전극을 제공한다.
- [18] 나아가, 본 발명은 그래핀 산화물을 환원시켜 그래핀을 제조하는 단계; 상기 그래핀을 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리하는 단계; 및 상기 그래핀/에틸렌글리콜 용액에 금속 전구체를 첨가하고 교반하여 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [19] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀을 제조하는 단계는 그래핀 산화물을 n-methy-2-phrrolidone (NMP)와 물의 혼합 용매를 사용하여 160 ~ 200°C에서 3 ~ 7시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [20] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀을 초음파 분산처리하는 단계 이후에, 온도를 100 ~ 120°C까지 승온시키는 단계; 및 산도를 9 ~ 11로 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 복합체를 제조하는 단계 이후에, 세척 및 건조하는 단계; 및 300 ~ 400°C에서 1 ~ 3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따르면 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 이용한 음극활물질은 충방전 과정에서 발생하는 부피변화를 최소화시킬 수 있으며, 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 (a) 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 FE-SEM 사진, (b) 코발트 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 TEM 사진, (c) 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 TEM 사진, (d) 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 TEM 사진 확대도를 나타낸 것이다.
- [26] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 결정구조를 확인하기 위해 XRD를 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 용매열 환원법으로 제조된 그래핀을

이용하여 제조한 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 것이다.

- [28] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질을 이용하여 제조한 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 것이다.
- [29] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질을 전기화학적 임피던스 분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정한 CV 프로파일을 나타낸 것이다.
- [30] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 FT-IR 스펙트럼 측정결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 본 발명은 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 이용하여 충방전 과정에서 발생하는 부피변화를 최소화시킬 수 있고, 고용량 및 사이클 특성이 우수한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공하는데 그 특징이 있다.
- [32] 실리콘(Si), 주석(Sn), 전이금속(Fe, Co, Cu, Mo, Ti 등) 산화물, 또는 이들의 합금들이 리튬과 반응으로 고용량을 나타낼 수 있음이 보고됨에 따라 이에 대한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다. 특히, 실리콘은 리튬과 반응하여 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 을 형성할 때 약 4200 mAh/g의 이론용량을 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 충/방전 과정 동안, 실리콘 전극에서는 약 300% 이상의 부피 변화가 발생된다. 이로 인하여, 실리콘의 미분쇄 현상이 발생하고, 구리 집전체로부터 물리적으로 탈리되는 현상이 발생된다. 이러한 실리콘 활물질과 구리 집전체 사이의 물리적 탈리는 전기 저항을 증가시키기 때문에 전지의 용량 및 사이클 특성이 현저히 감소된다. 이에 따라 고용량 음극 활물질의 충/방전 과정에서 부피 변화를 최소화하기 위해서 나노(nano) 크기의 활물질 제조 또는 이들과 탄소계 물질간의 복합체를 제조하여 음극 활물질로 사용하는 연구가 시도되고 있다.
- [33] 따라서, 본 발명에서는 그래핀의 표면 작용기를 환원시키고, 나노 크기의 금속산화물을 결합시킴으로써 고용량 및 사이클 특성이 우수한 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [34] 이에 본 발명에 따른 금속산화물을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질은 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [35] 본 발명에서 상기 금속산화물은 구리산화물 또는 코발트산화물인 것이 바람직하며, 이들 금속산화물은 20nm 이하의 크기를 갖는다.
- [36] 본 발명에서 상기 그래핀은 용매열 환원법으로 제조된 그래핀(Solvothermally reduced graphene oxide)을 의미한다. 구체적으로 그래핀 산화물을 환원제로써 n-methy-2-pyrrolidone(NMP)와 물의 혼합 용매를 사용하여 160 ~ 200°C에서 3 ~ 7시간 동안 반응시켜 환원시킨 그래핀을 사용할 수 있다.

- [37] 본 발명에서 나노 크기의 금속산화물은 그래핀에 물리적으로 부착되어 있거나 화학적으로 결합되어 있으며, 이때 나노 크기의 금속산화물은 그래핀의 표면에 존재하는 작용기에 결합된 구조를 갖는다.
- [38] 나아가, 본 발명은 전극 조성물 100 중량부에 대하여 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체 0.5 ~ 20 중량부 및 그래파이트 60 ~ 79.5 중량부를 포함하여 구성되는 전극을 제공한다. 여기서 전극은 도전재와 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [39] 본 발명의 일실시에에 따르면, 코발트 입자는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에 덩어리 형태로 존재하며, 구리 입자도 덩어리 형태로 존재하기는 하나 3nm 이하 크기의 구리 입자는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에 잘 분산되는 것을 확인하였다(도 1 참조). 또한, 나노 크기의 구리와 코발트 산화물은 면심입방격자 구조를 나타낸다(도 2 참조).
- [40] 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 음극활물질로 사용하는 경우 전지의 용량이 향상되며, 사이클 특성은 50회 동안 안정하게 유지되는 것을 확인하였다(도 4 참조).
- [41] 그래핀의 표면에 금속 산화물이 도입됨에 따라 그래핀 층 사이의 d-spacing이 증가시켜 그래핀 층 사이의 반데르 발스 겹을 증가시키며, 리튬이온이 작용할 수 있는 공간을 제공하게 된다. 이를 통해 매우 적은 양의 금속을 사용함에도 불구하고 코발트-그래핀 복합체와 구리-그래핀 복합체가 높은 용량을 나타낼 수 있다.
- [42] 그래핀은 큰 표면적을 갖기 때문에 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interface, SEI)이 형성되어 비가역성을 증가시키게 되므로 리튬이온전지의 성능을 저하시키나, 그래핀에 코발트 또는 구리 산화물이 도입됨에 따라 그래핀의 표면에 존재하는 비가역적 리튬 이온 intercalation을 이끄는 작용기를 감소시키게 되므로 성능을 향상시킬 수 있다.
- [43] 그러므로 적은 양의 코발트-그래핀 복합체 또는 구리-그래핀 복합체는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀에 의한 비가역적 용량의 증가에도 불구하고 리튬이온전지의 성능을 향상시킨다.
- [44] 한편, 본 발명에 따른 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 제조방법에 대해 설명하면 다음과 같다.
- [45] 본 발명에 따른 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질의 제조방법은 그래핀 산화물을 환원시켜 그래핀을 제조하는 단계; 상기 그래핀을 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리하는 단계; 및 상기 그래핀/에틸렌글리콜 용액에 금속 전구체를 첨가하고 교반하여 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [46] 보다 구체적으로 설명하면 먼저, 그래핀 산화물을 환원시키는데, 구체적으로는 그래핀 산화물을 n-methy-2-phrrolidone(NMP)와 물의 혼합 용매를 사용하여 160 ~ 200°C에서 3 ~ 7시간 동안 반응시킴으로써 환원시킬 수 있다.
- [47] 다음으로 그래핀을 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리하고, 온도를 100 ~

120°C까지 승온시킨다. 이후 수산화나트륨을 이용하여 산도(pH)를 9 ~ 11로 조정할 수 있다.

[48] 다음으로 그래핀/에틸렌글리콜 용액에 금속 전구체를 첨가하고 교반하여 복합체를 제조한다. 여기서 금속전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.

[49] 상기와 같이 복합체를 합성한 후, 용액을 세척 및 건조시킨다. 이때, 건조는 50 ~ 80°C의 온도에서 수행할 수 있다.

[50] 이와 같은 세척과 건조과정을 통해 금속 입자들의 일부는 산화물을 형태를 갖게 되지만, 추가적으로 300 ~ 400°C에서 1 ~ 3시간 동안 대기분위기에서 열처리하는 과정을 더 수행할 수 있다. 이러한 추가적인 열처리를 통해 금속 입자의 산화물화를 더 촉진시킬 수 있다.

[51] 본 발명에 따르면 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 이용한 음극활물질은 충방전 과정에서 발생하는 부피변화를 최소화시킬 수 있으며, 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

[52]

[53] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[54]

[55] <실시예 1>

[56] 나노 금속산화물/그래핀 복합체 음극활물질의 제조

[57]

[58] <1-1> 그래핀의 제조

[59] 그래핀은 용매열 환원법(Solvothermal reduction)을 이용하여 제조하였는데, 구체적으로 그래핀 산화물(graphene oxide)을 n-methy-2-phrrolidone(NMP)와 물의 혼합 용매를 사용하여 180°C에서 5시간 동안 환원시켰다.

[60]

[61] <1-2> 나노 금속산화물/그래핀 복합체 제조

[62] 나노 금속산화물/그래핀 복합체를 제조하기 위하여, 먼저 상기 <1-1>에 따라 용매열 환원법으로 제조된 그래핀을 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리 후 110°C까지 승온하였다. 그리고 1M 수산화나트륨 용액을 사용하여 산도(pH)를 약 10으로 조정하였다. 금속전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Inc.)와 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Inc.)를 사용하였으며 이를 각각 에틸렌글리콜 중에 용해한 다음, 상기 그래핀/에틸렌글리콜 용액에 넣은 후 3시간 동안 동일한 온도에서 교반하여 금속(구리 또는 코발트)입자가 담지된 그래핀 복합체를 제조하였다. 합성 후 상기 용액은 물과 에탄올을 사용하여 세척한 후 60°C의 건조로에서 건조하였다. 이와 같은 세척과 건조과정을 통해 금속 입자들의 일부는 산화물의

형태를 가지지만, 마지막으로 대기분위기의 350°C 가열로에서 2시간 동안 열처리를 하여 금속입자의 산화물화를 촉진하였다.

[63]

[64] <실시예 2>

[65] 형태학적 관찰

[66] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체의 형태를 살펴보기 위하여 TEM(Jeol, Jem-2010)을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 비교를 위해 용매열 환원법으로 제조된 그래핀을 FE-SEM(Carl Zeiss, Supra 40)으로 관찰한 결과를 도 1(a)에 나타내었다.

[67] 그 결과, 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 용매열 환원법으로 제조된 그래핀은 뒤틀린(crumpled) 페이퍼 구조를 나타내었다.

[68] 또한, 코발트 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 TEM으로 관찰한 결과, 도 1(b)에 나타낸 바와 같이 대부분의 코발트 입자는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에 덩어리 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 이에 반해 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체를 TEM으로 관찰한 결과, 도 1(c)에 나타낸 바와 같이, 구리 입자의 덩어리가 존재하기는 하나 3nm 이하 크기의 구리 입자는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 1(d)에 나타낸 바와 같이 고배율로 자세히 관찰한 결과, 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체에서 구리 입자가 결정화되어 있음을 확인할 수 있었다.

[69]

[70] <실시예 3>

[71] 결정구조의 관찰

[72] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절장치(XRD, Ridaku, RAD-3C)를 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[73] 그 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이, 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체의 회절 피크는 $2\theta=36.5^\circ$, 42.6° , 및 61.7° 에서 나타났으며, 이는 면심입방격자 구조를 나타내는 구리 산화물(CuO)의 (111), (200) 및 (220) 면에 대응한다.

[74] 또한, 코발트 산화물이 담지된 그래핀 복합체에서는 회절피크가 $2\theta=44.4^\circ$ 에서 나타났으며, 이는 면심입방격자 구조를 나타내는 코발트 산화물(Co_3O_4)의 (400)면에 대응한다.

[75] 한편, 상기 두 종류의 복합체는 모두 $2\theta=23^\circ$ 부근에서 회절피크를 나타내는데, 이는 팽창된 흑연의 (002)면에서 기인한 것이다.

[76] 상기와 같은 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체의 회절 피크는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀에서 낮은 정도로 나타나며, 이는 그래핀의 표면에 금속 산화물이 도입됨에 따라 그래핀 층 사이의 d-spacing이 증가하는

것을 나타낸다.

[77]

[78] <실시예 4>

[79] 금속산화물의 중량 측정

[80] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체에서 금속산화물의 중량을 분석하기 위하여 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES, Thermo Electron, iCAP6500)을 이용하여 측정하였다.

[81] 그 결과, 코발트-그래핀 복합체에서 코발트의 중량비는 5.27중량%로 나타났으며, 구리-그래핀 복합체에서 구리의 중량비는 11.7중량%로 나타났다. 이들 금속을 Co_3O_4 와 CuO 의 산화물로 환산하면 각각 7.2중량%와 14.6중량%로 된다.

[82]

[83] <실시예 5>

[84] 충방전 특성

[85]

[86] <5-1> 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 충방전 특성

[87] 용매열 환원법으로 제조된 그래핀을 음극활물질로 사용할 경우 리튬이차전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위하여, 먼저 음극활물질로 용매열 환원법으로 제조된 그래핀과 상용 그래파이트(Sodiff Co. Korea) 80중량%, 도전제로 기상성장 탄소섬유(VGCF) 5중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(Solef 50130, Solvey Co.) 15중량%를 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 용매열 환원법으로 제조된 그래파이트/상용 그래파이트는 각각 0/80, 1/79, 5/75, 10/70 및 15/65의 조성으로 첨가하였다.

[88] 상기 슬러리를 $15\mu\text{m}$ 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극 전극을 제조하고, 상기 음극과 리튬 대극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충전 글로브 박스에서 코인형 반쪽전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1:1:1의 부피비로 혼합된 용액에 1M 농도로 녹인 LiPF_6 (Panaxetec Co. Korea)를 사용하였다.

[89] 상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 0.1C로 0.005 V에서 갈바노스택틱하게 방전한 후, 1V에서 충전하여 2회 동안 충방전을 실시한 후, 0.5C로 48회 충방전을 실시하였다. 도 3에 50회 동안의 방전 용량 변화를 나타내었다.

[90] 그 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 최초에는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 함량이 증가할수록 용량이 증가하였으나, 충방전 횟수가 증가할수록 비가역적 용량이 매우 증가함에 따라 사이클 용량이 감소하는 것으로 나타났다.

[91]

[92] <5-2> 금속 산화물이 담지된 그래핀의 충방전 특성

- [93] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질, 상용 그래파이트(Sodiff Co. Korea), 기상성장 탄소섬유(VGCF) 도전재, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Solef 50130, Solvey Co.) 바인더를 1 : 79 : 5 : 15 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다.
- [94] 상기 슬러리를 15 μ m 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극 전극을 제조하고, 상기 음극과 리튬 대극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충전 글로브 박스에서 코인형 반쪽전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합된 용액에 1M 농도로 녹인 LiPF₆ (Panaxetec Co. Korea)를 사용하였다.
- [95] 상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 0.1C로 0.005 V에서 갈바노스택틱하게 방전한 후, 1V에서 충전하여 2회 동안 충방전을 실시한 후, 0.5C로 48회 충방전을 실시하였다. 도 4에 50회 동안의 방전 용량 변화를 나타내었다. Gpn 전지는 상기와 동일한 반쪽 전지 제조 방법에서 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체 대신 1중량%의 용매열 환원법으로 제조된 그래핀으로 전지이며, Gte는 복합체를 제외한 대신 80중량%의 그래파이트를 사용하여 제조한 반쪽 전지이다.
- [96] 그 결과, 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체가 포함되어 있는 음극을 사용한 전지에서 용량이 향상되는 것으로 나타났으며, 사이클 특성은 50회 동안 안정하게 유지되었다. 이는 그래핀에 금속 산화물이 도입되면서 그래핀의 비가역적 용량을 감소시킴으로써 가역적 사이클 용량을 상당히 증가시키며, 리튬의 확산을 위한 좀더 넓은 공간을 제공하기 때문이다.
- [97] 한편, 코발트-그래핀 복합체와 구리-그래핀 복합체의 최초 충방전 용량과 쿨롬빅 효율(Coulombic efficiency)은 각각 511 mAh g⁻¹ 및 81.5%, 492 mAh g⁻¹ 및 81.2%이었으며, 이는 그래핀 전극의 446 mAh g⁻¹ 및 72.3%보다도 높게 나타났다.
- [98] 높은 함량의 금속 산화물은 그래핀과 비교하여 최초 충방전 용량을 증가시킨다. 금속 산화물이 담지된 그래핀 복합체는 그래핀 층 사이의 반데르발스 갭을 증가시키며, 리튬이온이 작용할 수 있는 공간을 제공한다. 이들은 매우 적은 양의 금속을 사용함에도 불구하고 코발트-그래핀 복합체와 구리-그래핀 복합체가 높은 최초 용량을 나타낸다는 사실을 뒷받침한다.
- [99] 또한 금속산화물은 최초 쿨롬빅 효율을 증가시킨다. 큰 표면적을 갖는 그래핀을 그래파이트 전극에 첨가하는 경우 큰 표면적에서 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interface, SEI)이 형성되기 때문에 비가역성을 증가시켜 최초 효율을 85.5%에서 72.2%로 감소시킨다. 반면에, 그래핀 대신에 코발트-그래핀 복합체 또는 구리-그래핀 복합체를 사용하는 경우 최초 효율을 증가시키며, 그래핀에 담지된 금속산화물은 그래핀 층의 표면에서 비가역적

리튬 이온 intercalation을 이끄는 작용기를 감소시킨다.

[100]

[101] <실시예 6>

[102] 전기화학적 임피던스 분석

[103] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 코발트 또는 구리 산화물이 담지된 그래핀 복합체 음극활물질을 전기화학적 임피던스 분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[104] 용매열 환원법으로 제조된 그래핀은 그래핀 층의 표면에 다양한 기능기(히드록실기, 카르복실기, 에폭시기, 방향족 탄소기 등)를 가지고 있다. 이러한 기능기들은 그래핀 층 사이에 확장된 영역(broaden space)을 증가시키기 때문에 음극에 용매열 환원법으로 제조된 그래핀이 극소량으로 포함된다 하더라도 충방전되는 동안 많은 양의 리튬 이온이 그래핀 층 사이에 끼어들게 된다.

[105] 그래핀의 표면에 존재하는 여러 기능기들은 리튬 이온과 비가역적 반응을 이끌며, 확장된 영역(broaden space)은 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interface, SEI)의 형성에 따라 또 다른 비가역적 반응을 일으킨다. 이는 CV 프로파일로부터 확인할 수 있다(도 5(a) 내지 도 5(d) 참조).

[106] 용매열 환원법으로 제조된 그래핀은 0.5V 주위에서 비가역적 피크를 증가시키고, 또한 리튬 이온은 0.2V 주위에서 방해를 일으킨다.

[107] 한편, 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에서 이러한 기능기는 나노 크기의 금속산화물의 분산에 기여한다. 추가적으로 그래핀에서 넓어진 그래핀 층 사이는 충방전 과정에서 코발트 또는 구리 산화물에 의한 높은 용량의 부피 변화를 흡수한다. 그러므로 적은 양의 코발트-그래핀 복합체 또는 구리-그래핀 복합체는 용매열 환원법으로 제조된 그래핀에 의한 비가역적 용량의 증가에도 불구하고 리튬이온전지의 성능을 향상시킨다. 코발트-그래핀 복합체/흑연 또는 구리-그래핀 복합체/흑연 전극의 사이클 voltammogram은 도 5(e) 및 도 5(f)에 나타내었다. 코발트-그래핀 복합체와 구리-그래핀 복합체 전극에서는 다음과 같은 가역적인 전기화학적 반응이 일어난다.

[108] $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$ (1)

[109] $8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- + \text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 4\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Co}$ (2)

[110]

[111] 구리-그래핀 복합체/흑연의 경우 1.25V 및 2.5V에서 나타나는 두 개의 넓은 피크는 리튬 이온의 추출에 따른 Cu_2O 와 CuO 의 형성에 의한 것이며, 코발트-그래핀복합체/흑연의 경우 1.25V 및 2.5V에서 나타나는 피크는 CoO 와 같은 코발트 중간체의 형성과 Co^0 의 Co^{3+} 로의 산화에 의한 것이다.

[112]

[113] <실시예 7>

[114] FT-IR 스펙트럼 분석

[115]

[116] *FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과를 도 6에 나타내었다.

[117] 그 결과, 용매열 환원법으로 제조된 그래핀의 표면에 금속 산화물이 결합함에 따라 작용기들이 제거되고, 비가역적 위치 대신에 전기적 네트워크를 형성함으로써 비가역적 용량을 극복할 수 있음을 알 수 있다.

[118] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

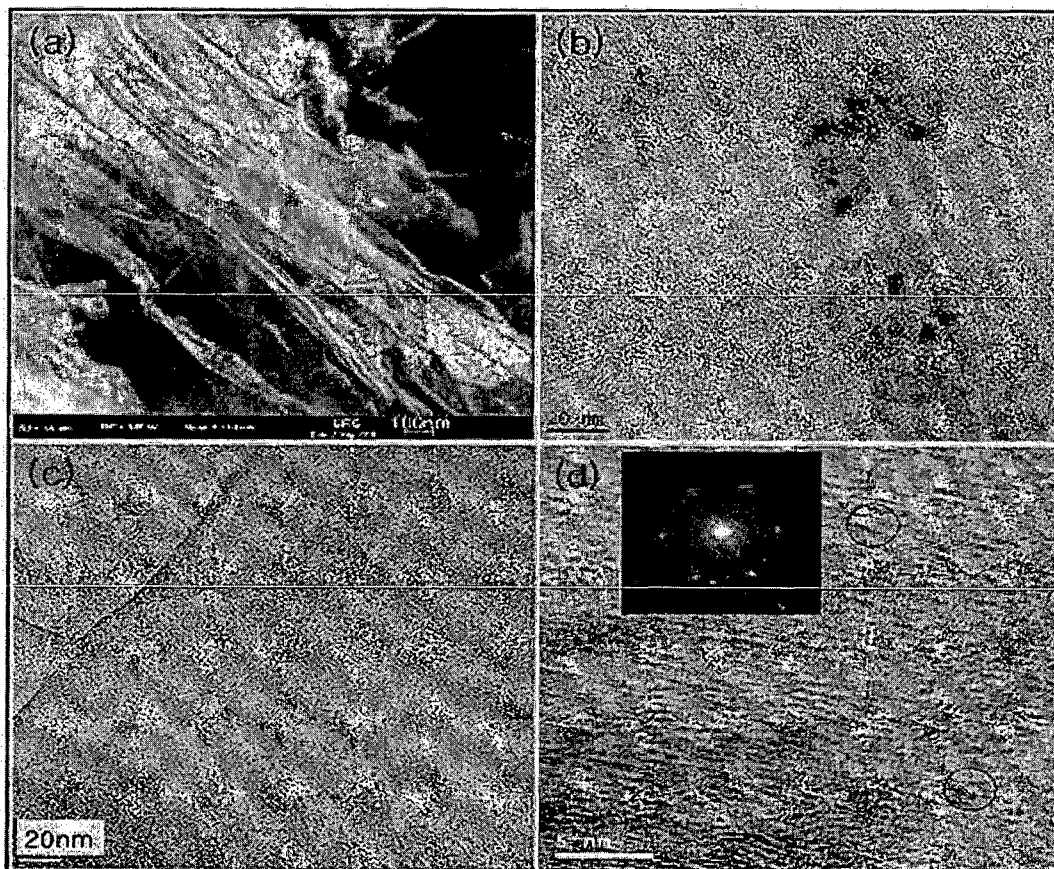
[119]

청구범위

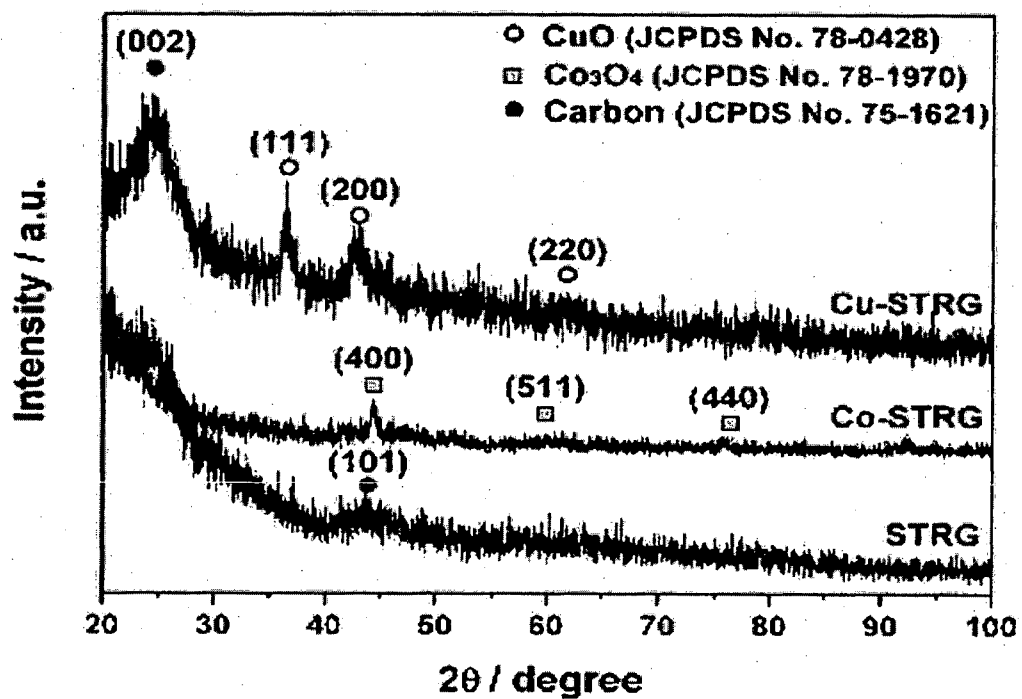
- [청구항 1] 나노 크기의 금속산화물이 담지된 그래핀 복합체를 포함하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속산화물은 구리산화물 또는 코발트산화물인 것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속산화물은 20nm 이하의 크기인 것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 그래핀은 용매열 환원법으로 제조된 것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 5] 전극 조성물 100 중량부에 대하여 상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 음극활물질 0.5 ~ 20 중량부 및 그래파이트 60 ~ 79.5 중량부를 포함하는 전극.
- [청구항 6] 그래핀 산화물을 환원시켜 그래핀을 제조하는 단계;
상기 그래핀을 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리하는 단계;
및
상기 그래핀과 에틸렌글리콜의 혼합용액에 금속 전구체를 첨가하고 교반하여 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 그래핀을 제조하는 단계는 그래핀 산화물을 n-methy-2-phrrolidone (NMP)와 물의 혼합 용매를 사용하여 160 ~ 200°C에서 3 ~ 7시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 그래핀을 초음파 분산처리하는 단계 이후에,
온도를 100 ~ 120°C까지 승온시키는 단계; 및
산도를 9 ~ 11로 조정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한 리튬이차전지용

- 음극활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 금속전구체는 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하는 것을
특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한
리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 복합체를 제조하는 단계 이후에,
세척 및 건조하는 단계; 및
300 ~ 400°C에서 1 ~ 3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함하는
것을 특징으로 하는 금속산화물 및 그래핀 복합체를 이용한
리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

[Fig. 1]

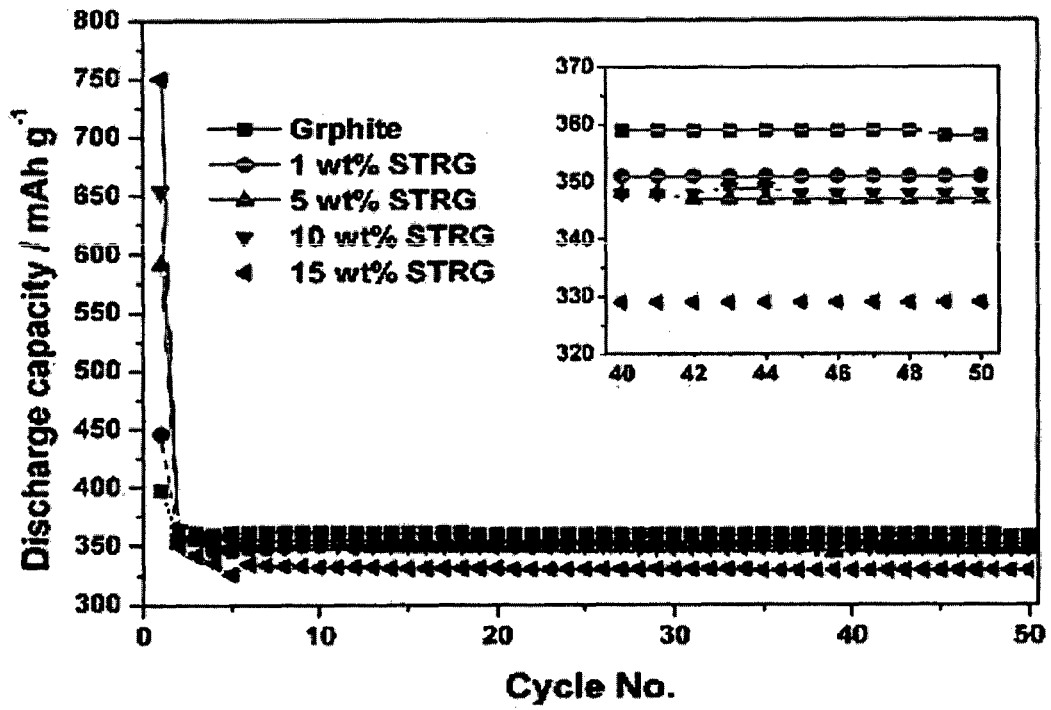


[Fig. 2]

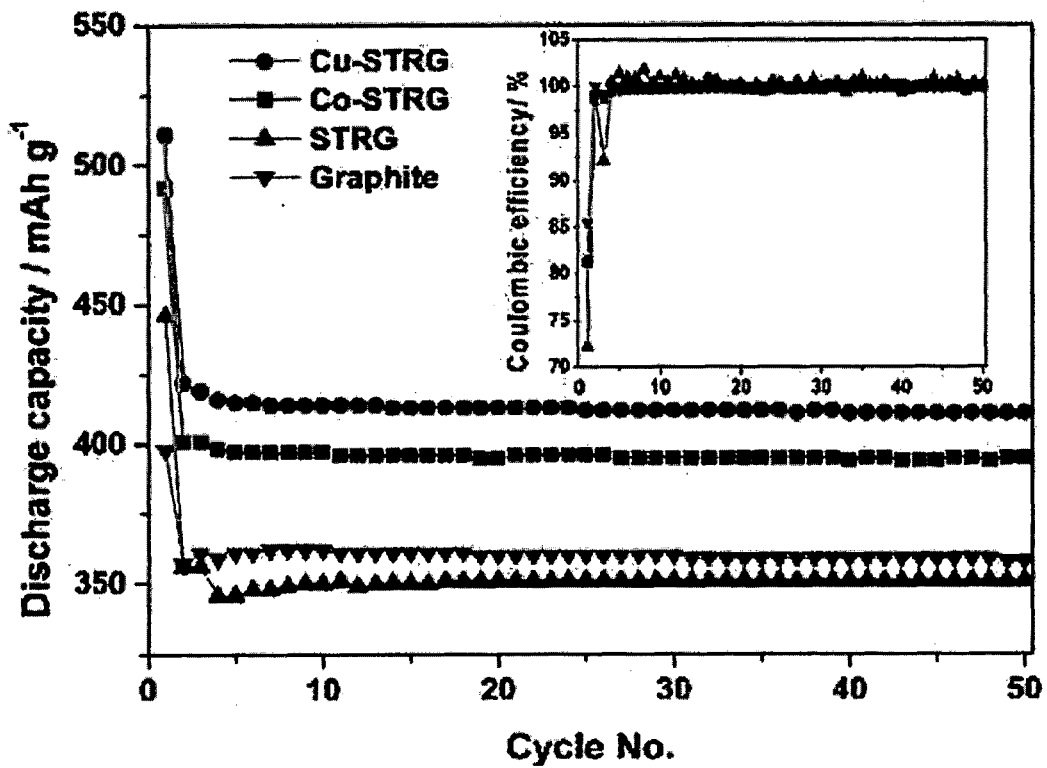


2/4

[Fig. 3]

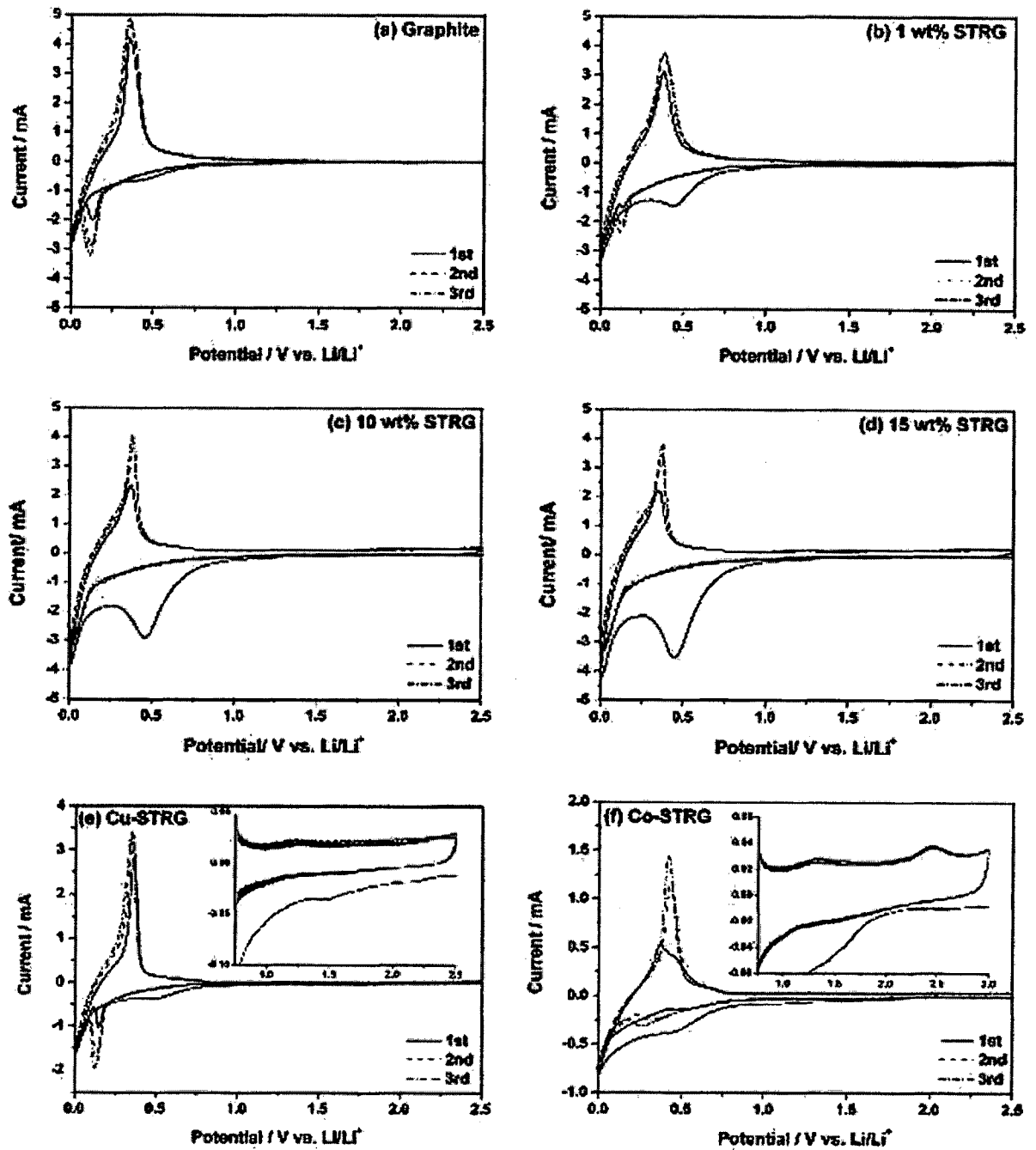


[Fig. 4]

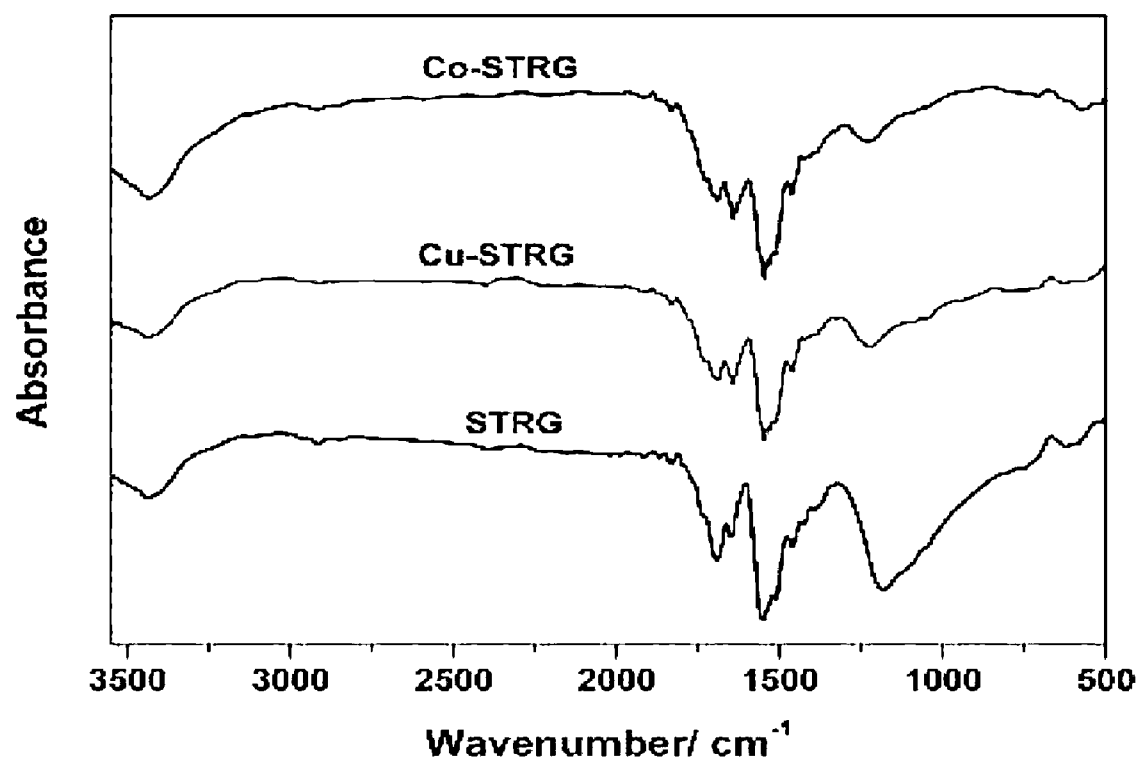


3/4

[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/007864**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/139(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 4/46; H01M 4/525; H01M 4/485

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: graphene, metal oxide, EG, NMP, lithium ion battery, nanocomposite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. Materials Chemisty 2010, 20, pp10661-10664, 11 October 2010	1-5
Y	See : abstract, experiment, figure 2, conclusion	6,9,10
Y	J. Phys. Chem. C 2008, 112, pp19841-19845, 19 November 2008	6,9,10
	See : abstract, experiment, figures 1, 3, 4, conclusion	
A	Langmuir 2008, 24, pp10560-10564, 29 August 2008	1-10
	See : abstract, experiment, figure 4	
A	KR 10-0556305 B1 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA-CHAPEL HILL) 03	1-10
	March 2006	
	See : abstract, claims 1-4	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 JUNE 2012 (25.06.2012)

Date of mailing of the international search report

26 JUNE 2012 (26.06.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/007864

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0556305 B1	03.03.2006	AU 2001-72939 A1	24.12.2001
		CA 2412977 A1	20.12.2001
		CN 1229638 C0	30.11.2005
		CN 1447916 A	08.10.2003
		EP 1311838 A1	21.05.2003
		JP 2004-533699 A	04.11.2004
		US 2002-0148727 A1	17.10.2002
		US 6334939 B1	01.01.2002
		US 6514395 B2	04.02.2003
		WO 01-96847 A1	20.12.2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/46; H01M 4/525; H01M 4/485 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: graphene, metal oxide, EG, NMP, lithium ion battery, nanocomposite		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	J. Materials Chemisty 2010, 20, pp10661-10664, 2010.10.11 참조 : 요약, 실험, 도면 2, 결론	1-5 6,9,10
Y	J. Phys. Chem. C 2008, 112, pp19841-19845, 2008.11.19 참조 : 요약, 실험, 도면 1,3,4, 결론	6,9,10
A	Langmuir 2008, 24, pp10560-10564, 2008.08.29 참조 : 요약, 실험, 도면 4	1-10
A	KR 10-0556305 B1 (더 유니버시티 오브 노쓰 캐롤라이나-채폴 힐) 2006.03.03 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제4항	1-10
☐ 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 2012년 06월 25일 (25.06.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 06월 26일 (26.06.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 박상호 전화번호 82-42-481-8709

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-0556305 B1

2006.03.03

AU 2001-72939 A1

2001.12.24

CA 2412977 A1

2001.12.20

CN 1229638 C0

2005.11.30

CN 1447916 A

2003.10.08

EP 1311838 A1

2003.05.21

JP 2004-533699 A

2004.11.04

US 2002-0148727 A1

2002.10.17

US 6334939 B1

2002.01.01

US 6514395 B2

2003.02.04

WO 01-96847 A1

2001.12.20