



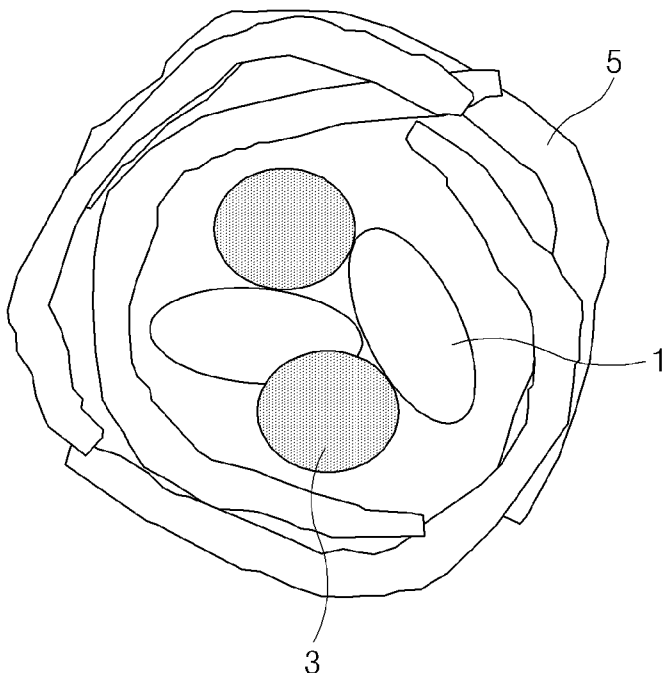
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/056* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 2/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004360
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 26일 (26.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2015-0060452 2015년 4월 29일 (29.04.2015) KR
 10-2016-0049966 2016년 4월 25일 (25.04.2016) 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, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL AND ANODE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극

10



(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material and a preparation method therefor and, particularly, to an anode active material comprising: a core including artificial graphite and hard carbon; and a shell encompassing the core and including natural graphite, wherein the shell is formed such that the natural graphite is stacked and structured therein so as to cover the surface of the core. The anode active material according to the present invention enables natural graphite to fully encompass artificial graphite and hard carbon, thereby exhibiting a high initial efficiency and lifespan since hard carbon, which exhibits a low initial efficiency and has high electrolyte consumption, is not exposed to the outside. In addition, since all of the natural graphite, artificial graphite, and hard carbon are used, a high output property can be exhibited due to a low diffusion resistance of lithium ions compared to when only the natural graphite is used.

(57) 요약서: 본 발명은 음극 활물질 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 인조흑연 및 하드카본을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸고,

[다음 쪽 계속]



(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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

천연흑연을 포함하는 셀;을 포함하며, 상기 셀은 상기 천연흑연이 적층되어 결구되어 상기 코어의 표면을 덮도록 형성된 음극 활물질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 천연흑연이 인조흑연 및 하드카본을 완전히 감싸고 있으므로, 낮은 초기효율을 나타내며 전해액 소모량이 높은 하드카본이 외부에 노출되어 있지 않기 때문에 높은 초기효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 천연흑연, 인조흑연 및 하드카본을 모두 사용하기 때문에, 천연흑연만을 사용하는 경우보다 리튬 이온의 확산 저항이 낮아 높은 출력 특성을 나타내는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2015년 4월 29일자 한국 특허출원 제10-2015-0060452호 및 2016년 4월 25일자 한국 특허출원 제10-2016-0049966호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극에 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 자기 방전율이 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, 종래 기술로서 인편상 천연흑연 절편들이 표면부에는 양배추상 및 중심부에는 랜덤상으로 결구되어 조립화된 구형화 천연흑연 입자; 및 비정질 또는 준결정질 탄소를 포함하는 구형화 천연흑연 개질 복합입자를 포함하고,

상기 구형화 천연흑연 입자의 표면부에는 초음파 처리에 의한 상기 인편상 천연흑연 절편들 사이의 벌어진 간극이 존재하고, 상기 비정질 또는 준결정질 탄소는 상기 구형화 천연흑연 입자의 표면에 코팅되고, 상기 비정질 또는 준결정질 탄소는 상기 구형화 천연흑연 입자의 표면부에 존재하는 벌어진 간극이 유지되도록 상기 벌어진 간극에 존재하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질과, 이의 제조 방법이 제안된 바 있다.

- [11] 하지만, 상기 음극 활물질은 비정질 카본이 외부로 나타나기 때문에 이차전지의 효율이 떨어지며 전해액 소모량이 증가하는 문제점이 있다.
- [12] 따라서, 전해액 소모량을 줄이면서도, 높은 초기효율을 나타내며 리튬 이온의 확산 저항이 낮은 음극 활물질의 개발이 요구된다.

[13]

[14] 선행기술

[15] 대한민국 등록특허 제10-1430733호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 전해액 소모량을 줄이면서, 높은 초기효율을 나타내며 리튬 이온의 확산 저항이 낮은 음극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 음극을 포함하는 이차전지와, 이를 구비한 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [19] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는 인조흑연 및 하드카본을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸고, 천연흑연을 포함하는 셸;을 포함하며, 상기 셸은 상기 천연흑연이 적층되어 결구되어 상기 코어의 표면을 덮도록 형성된 음극 활물질을 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 인조흑연; 하드카본; 및 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의 평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는 물질에 대해 20 배 내지 30 배 긴 평균길이를 갖는 장편상의 천연흑연;을 혼합하여 구형화하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 음극 집전체 상에 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 음극을 제공한다.
- [22] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 상기 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [23] 또한, 본 발명은 상기 이차전지를 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공한다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 음극 활물질은 천연흑연이 인조흑연 및 하드카본을 완전히 감싼 구조로 이루어져 있어, 낮은 초기효율을 나타내며 전해액 소모량이 높은 하드카본이 외부에 노출되어 있지 않기 때문에, 높은 초기효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [25] 또한, 음극 활물질 성분으로 천연흑연, 인조흑연 및 하드카본을 모두 사용하기 때문에, 천연흑연만을 사용하는 경우보다 리튬 이온의 확산 저항이 낮아 높은 출력 특성을 나타내는 음극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [27] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 초기 효율 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 3은 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전지의 첫 번째 충전과정에서의 비가역 용량을 측정한 결과 그래프이다.
- [29] 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 4에서 제조된 전지의 수명특성을 측정한 결과 그래프이다.
- [30] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 전지의 수명특성을 측정한 결과 그래프이다.

[31]

[32] 부호의 설명

- [33] 1: 인조흑연
- [34] 3: 하드카본
- [35] 5: 천연흑연
- [36] 10: 음극활물질

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.

[41]

[42] 종래 이차전지의 흑연계 음극재로 사용되고 있는 물질 가운데, 천연흑연은 그래핀간의 면간 거리가 가까워 리튬 이온의 확산 저항이 높다는 문제점이 있고, 하드카본은 전해액 소모량이 많아 전지의 초기 효율이 낮다는 단점이 있다.

[43] 이에, 본 발명에서는 하드카본이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 방지하여, 전해액 소모량이 적으면서도, 높은 초기효율을 나타내며 리튬 이온의 확산 저항이 낮은 음극 활물질과 이를 포함하는 음극 및 이차전지를 제공하고자 한다.

[44]

[45] 구체적으로, 본 발명에 따른 음극 활물질의 모식도를 도 1에 나타내었으며, 이를 참조하여 본 발명에 따른 음극 활물질을 상세히 설명한다.

[46] 본 발명에 따른 음극 활물질(10)은,

[47] 인조흑연(1) 및 하드카본(3)을 포함하는 코어; 및

[48] 상기 코어를 둘러싸고, 천연흑연(5)을 포함하는 셸;을 포함하며,

[49] 상기 셸은 상기 천연흑연이 적층되어 결구되어 상기 코어의 표면을 덮도록 형성된 음극 활물질일 수 있다.

[50]

[51] 먼저, 상기 본 발명의 음극 활물질에 있어서, 상기 코어에 포함된 인조흑연은 코크스 분말 등을 고온 소성 공정을 거쳐 인공적으로 결정을 발달시킨 결정질 탄소이다. 상기 인조흑연은 그 대표적인 예로 2800°C 이상에서 열처리한 인조흑연, MCMB(MesoCarbon MicroBeads)를 2000°C 이상에서 열처리한 흑연화 MCMB, 또는 메소페이즈 피치계 탄소 섬유를 2000°C 이상에서 열처리한 흑연화 메소페이즈 피치계 탄소 섬유를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[52] 상기 인조흑연의 형태는 비늘의 조각과 같은 모양인 인편상일 수 있으며, 장축의 평균길이(L_{50})는 5 μm 내지 7 μm 일 수 있다.

[53] 상기 인조흑연은 제조과정에서 약 3,000°C에서 열처리를 진행하기 때문에 표면의 관능기(functional group)가 모두 제거된 상태이다. 따라서, 부반응에 의한 비가역 반응이 감소하여 높은 초기효율을 나타내는 특징이 있다.

[54] 본 발명에서는 상기 인조흑연을 음극 활물질의 코어로 사용함으로써, 하드카본과 천연흑연이 상대적으로 낮은 초기효율을 나타내는 단점을 보완해줄 수 있다.

[55]

[56] 또한, 본 발명의 음극 활물질에 있어서, 상기 코어에 포함된 하드카본은 수크로오스(sucrose), 페놀 수지(phenol resin), 퓨란 수지(furan resin), 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아미드(polyimide), 에폭시 수지(epoxy resin), 셀룰로오스(cellulose) 및 스티렌(styrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 탄소질 물질이

탄화된 것을 포함할 수 있으며, 페놀 수지 소성체, 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유, 유사 등방성 탄소, 푸르푸릴 알코올 수지 소성체(PFA) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 하드카본은 비정질 탄소를 포함할 수 있다.

[57] 상기 하드카본은 구형의 형태일 수 있고, 상기 하드카본의 평균 직경(D_{50})은 4 μm 내지 6 μm 일 수 있다.

[58] 본 발명에서는 상기 하드카본을 음극 활물질의 코어로 사용함으로써 흑연이 갖고 있는 높은 결정성에 의한 리튬 이온 이동의 고체 확산도(solid diffusion)가 낮은 문제점을 극복할 수 있고, 부피 팽창에 대한 완충성이 향상될 수 있다.

[59]

[60] 본 발명의 일 실시예 따른 음극활물질에 있어서, 상기 코어의 평균직경(D_{50})은 9 μm 내지 13 μm 일 수 있다.

[61] 또한, 상기 코어 내에는 총 2 개 내지 4 개 정도의 인조흑연 및 하드카본이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 인조흑연 및 하드카본의 중량비는 1: 0.1 내지 1.0, 구체적으로는 1:0.66의 범위일 수 있다. 상기 인조흑연 및 하드카본이 상기 중량비로 포함됨으로써, 높은 리튬 이온 확산도를 가지면서도 접착력이 강하고 부피 팽창에 대한 완충성이 향상된 음극활물질을 구현할 수 있다.

[62]

[63] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 코어를 둘러싸며, 천연흑연을 포함하는 셸을 포함할 수 있다.

[64] 상기 셸은 상기 천연흑연이 적층되어 결구(結球)되어 상기 코어의 표면을 덮도록 형성된 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 셸은 코어 내부의 인조흑연 및 하드카본을 완전히 둘러싸는 형태이며, 상기 셸 내의 다수의 장편상의 천연흑연은 코어의 표면을 모두 덮도록 무작위 방향으로 적층되며, 결과적으로 상기 코어 및 셸을 포함하는 음극 활물질은 구형의 형태가 될 수 있다. 특히, 본 발명의 음극활물질에 있어서 상기 셸은 코어 내부의 인조흑연 및 하드카본이 셸의 외부에 노출되지 않도록 코어 표면 전체를 둘러싸는 형태로 이루어져 있기 때문에, 상기 코어를 이루는 하드카본이 전해액에 노출되는 것을 방지한다. 따라서, 본 발명의 음극활물질을 사용하여 제조된 이차전지는 높은 초기효율을 나타내는 효과를 구현할 수 있다.

[65] 이때, 상기 셸에 포함된 천연흑연은 결정형 탄소를 포함할 수 있다.

[66] 특히, 상기 천연흑연은 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의 평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는 물질에 대해 20 배 내지 30 배의 긴 평균길이(L_{50})를 갖는 장편상의 천연흑연일 수 있다. 상기 장편상이란, 길이가 긴 형태를 의미하며, 구체적으로, 장편상의 천연흑연의 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)는 25 내지 100일 수 있다. 상기와 같은 길이의 천연흑연을 사용하는 경우에 코어로 사용된 인조흑연 및 하드카본이 외부와 접촉할 수 없도록 코어 표면을 완전히 감쌀 수 있다. 만약,

상기 천연흑연의 평균길이가, 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의 평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는 물질에 대해 20 배 미만인 경우에는 코어를 완전히 감싸지 못하기 때문에, 하드카본이 전해액에 노출되어 낮은 초기효율을 나타내는 문제점이 있고, 30 배를 초과하는 길이를 갖는 경우에는 하드카본과 인조흑연 코어를 둘러싸는 대신 장편상의 천연흑연끼리 뭉치면서, 하드카본이 전해액에 노출되기 때문에 초기 효율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[67] 구체적으로, 본 발명의 음극활물질의 경우, 코어 내의 인조흑연 및 하드카본의 직경은 약 $4\ \mu\text{m}$ 내지 $7\ \mu\text{m}$ 이며, 셀 내의 천연흑연의 길이는 $80\ \mu\text{m}$ 내지 $120\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 이때, 수 내지 수십 개의 인조흑연 및 하드카본이 형성한 코어의 표면 위로, 수 내지 수십 개의 장편의 천연흑연이 무작위 방향으로 적층되면서, 인조흑연 및 하드카본을 완전히 감쌀 수 있다.

[68]

[69] 또한, 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 셀의 두께는 코어의 중심으로부터 가장 가까운 곳에 위치하는 천연흑연의 내측부에서부터, 가장 먼 곳에 위치하는 천연흑연의 외측부까지의 거리일 수 있다.

[70] 구체적으로, 상기 셀의 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다. 만약, 상기 셀의 두께가 $5\ \mu\text{m}$ 미만인 경우에는 전해액 소모량이 많은 하드카본과 전해액이 접촉할 가능성이 크므로 전지의 낮은 초기효율 및 가역용량 저하의 문제점이 있을 수 있고, 상기 셀의 두께가 $12\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 리튬 이온의 확산 저항이 커지는 문제점이 발생할 수 있다.

[71] 상기 본 발명의 음극 활물질의 평균직경(D50)은 $14\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[72] 상기 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 코어 및 셀의 중량비는 1: 0.5 내지 1.5, 구체적으로는 1:1의 범위로 포함될 수 있다. 상기 중량비를 만족함으로써 코어의 높은 리튬 이온 확산도를 나타내면서도 셀이 코어를 감싸 전해액과의 반응을 막을 수 있기 때문에 우수한 초기 효율을 나타낼 수 있다.

[73]

[74] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[75] 인조흑연; 하드카본; 및 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의 평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는 물질에 대해 20 배 내지 30 배의 긴 평균길이를 갖는 장편상의 천연흑연;을 혼합하여 구형화하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[76] 본 발명과 같이 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의 평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는 물질에 대해 20 배 내지 30 배의 길이를 갖는 장편상의 천연흑연을 함께 혼합하여 구형화하면, 장편상의 천연흑연이 인조흑연과 하드카본을 둘러싸는 형태로 결구되며, 구체적으로는 다수개의 장편상의 천연흑연은, 다수개의 인조흑연 및 하드카본의 표면 상에 무작위 방향으로 적층되어, 코어의 표면이 외부에 노출되지 않는 형태의 코어-셀

구조의 음극 활물질이 제조될 수 있다.

- [77] 한편, 상기 구형화는 드럼 믹서를 통해 수행될 수 있으나, 건식 텀블러, 슈퍼 믹서, 헨셀 믹서, 플래시 믹서, 에어 블렌더, 플로우 제트 믹서, 리보콘 믹서, 퍼그 믹서, 나우타 믹서, 리본 믹서, 스파르탄 류저, 레디게 믹서, 플래너터리 믹서를 들 수 있고, 스크루형 니더, 탈포 니더, 페인트 셰이커 등의 장치, 가압 니더, 2 개 롤 등의 혼련기 등을 사용할 수 있으나, 상기 구형화를 위한 장치가 이에 제한되는 것은 아니며, 2종 이상의 물질을 혼합할 수 있는 장치를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [78] 이때, 상기 드럼 믹서는 700 rpm 내지 1,000 rpm의 회전속도로 120 분 내지 150 분 동안 회전하는 것일 수 있다.
- [79] 만약, 상기 드럼 믹서의 회전 속도가 700 rpm 미만, 120 분 미만으로 수행되는 경우에는 회전력이 부족하여 천연흑연이 인조흑연 및 하드카본을 감싸는 형태로 구형화되지 못하는 문제점이 있고, 회전 속도가 1,000 rpm 초과, 150 분 초과로 수행되는 경우에는 과도한 회전력으로 인해 장편의 천연흑연이 끊어지면서 감싸지 못하는 인조흑연 및 하드카본의 면적이 증가하게 되므로, 초기효율이 저하되는 문제점이 있다.
- [80]
- [81] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 음극 집전체 상에 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 음극을 제공한다.
- [82] 구체적으로, 상기 음극은 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 음극 합제를 유기 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 다음, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.
- [83] 이때, 상기 음극 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.
- [84] 상기 본 발명의 음극 활물질은 천연흑연이 인조흑연 및 하드카본을 완전히 감싸고 있으므로, 낮은 초기효율을 나타내며 전해액 소모량이 높은 하드카본이 외부에 노출되어 있지 않기 때문에 높은 초기효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 천연흑연, 인조흑연 및 하드카본을 모두 사용하기 때문에, 천연흑연을 사용하는 경우보다 리튬 이온의 확산 저항이 낮아 높은 출력 특성을 나타내는 효과가 있다.
- [85] 한편, 본 발명의 음극 합제는 경우에 따라서 도전제, 바인더 및 충진제 중 적어도 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [86] 상기 도전제는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙,

써멀 블랙 등의 탄소계 물질; 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.

[87] 상기 도전재는 통상적으로 음극활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[88] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[89] 상기 바인더는 통상적으로 음극활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[90] 상기 충진제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용될 수 있으며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않는 섬유상 재료라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용될 수 있다.

[91]

[92] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[93] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막, 및 비수성 전해액을 포함하며, 상기 음극은 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[94] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법, 예를 들면, 양극활물질 슬러리를 양극 집전체에 코팅하고 압축한 뒤 건조하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[95] 이때, 상기 양극활물질 슬러리는 양극활물질과, 선택적으로 도전재, 바인더 및 충진제 등을 추가로 포함할 수 있다.

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

[97] 또한, 상기 양극 활물질은 그 구체적인 예로서 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물로는, 예를 들면, 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, LiNiO_2 등의 Li · Ni계 복합 산화물, LiMn_2O_4 등의 Li · Mn계 복합 산화물 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 복수 개 혼합하여 사용할 수 있다.

[98] 상기 도전재, 바인더 및 충진제 등은 상기 음극 합제에 포함되는 것과

동일하거나, 상이한 것이 사용될 수 있다.

[99] 상기 비수성 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어질 수 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매 등이 사용된다.

[100] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 또는 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[101] 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[102] 특히, 종래 이차전지의 비수성 전해액으로 프로필렌 카보네이트(PC)를 사용하는 경우, 음극활물질에 사용된 인조흑연은 박리(exfoliation) 문제가 발생할 수 있다. 하지만, 본원 발명의 음극활물질은 코어/셸 구조로서 인조흑연의 표면을 천연흑연으로 감싸는 구조로 이루어졌기 때문에, 인조흑연이 프로필렌 카보네이트 전해액에 의해 박리되는 현상을 억제할 수 있다.

[103]

[104] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지팩은 안정하면서도 우수한 효율 및 출력특성을 나타내는 상기 이차전지를 포함하므로, 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

[105] 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.

[106] 실시예

[107] 실시예 1.

- [108] (단계 1) 장축의 평균길이(L_{50})가 $6\ \mu\text{m}$ 인 인편상 인조흑연 300 g과, 평균직경(D_{50})이 $4\ \mu\text{m}$ 인 하드카본 200 g 및 평균길이(L_{50})가 $100\ \mu\text{m}$ 인 천연흑연 500 g을 드럼 믹서에 투입하고, 800 rpm의 속도로 120 분간 회전시키며 혼합하여 인조흑연 및 하드카본을 천연흑연이 감싼 형태의 음극 활물질을 제조하였다.
- [109] (단계 2) 상기 단계 2에서 제조된 음극 활물질을, 음극 활물질 : SBR : CMC = 97.0 : 1.5 : 1.5의 중량비가 되도록 하여 음극 합제를 제조한 후, 상기 음극 합제를 구리 호일 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 코인형 하프 셀(half coin cell)을 제조하였다. 상기 셀에서 대극(counter electrode)은 리튬 금속을 사용하였고, 전해액은 카보네이트 용매에 LiPF_6 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다.
- [110]
- [111] 실시예 2.
- [112] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 평균길이(L_{50})가 $90\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [113]
- [114] 비교예 1.
- [115] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 평균길이(L_{50})가 $50\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [116]
- [117] 비교예 2.
- [118] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 평균길이(L_{50})가 $20\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [119]
- [120] 비교예 3.
- [121] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 평균길이(L_{50})가 $10\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [122]
- [123] 비교예 4.
- [124] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 평균길이(L_{50})가 $128\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [125]
- [126] 비교예 5.
- [127] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 인편상 인조흑연과 하드카본을 투입하는 대신, 평균길이(L_{50})가 $100\ \mu\text{m}$ 의 천연흑연만을 드럼 믹서에 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형 하프 셀을 제조하였다.
- [128]
- [129] 실험예
- [130] 실험예 1. 음극 활물질의 형태 관찰
- [131] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 음극 활물질의 형태를 관찰하기 위하여,

제조된 음극 활물질을 물 95 %, 음극 활물질 5 %의 비율로 혼합한 용액에 제산제를 넣어 음극 활물질을 분산시킨 후, 마이크로 입도 분석기(기기명: mastersizer3000, 업체: Malvern Instruments Ltd)로 관찰하였다.

[132] 관찰한 결과, 16 μm 내지 20 μm 범위의 직경을 갖는 구형의 음극 활물질이 제조됨을 알 수 있다.

[133]

[134] 실험예 2. 초기효율 측정

[135] 상기 실시예 1, 2, 비교예 1 내지 4에서 제조된 코인형 하프 셀의 초기효율을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 초기효율은, 구체적으로, 충전 시 0.1 C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류 밀도가 0.005 C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1 C의 전류밀도로 1.5 V까지 CC 모드로 방전을 완료하여 초기효율을 얻었다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다.

[136] [표1]

	하드카본평균 직경(μm)	천연흑연평균 길이(μm)	하드카본의 평균직경 : 천연흑연의 평균길이의 비율	초기효율(%)
실시예 1	4	100	1:25	92.2
실시예 2	4	90	1:22.5	91.3
비교예 1	4	50	1:12.5	88.9
비교예 2	4	20	1:5	86.1
비교예 3	4	10	1:2.5	85.3
비교예 4	4	128	1:32	87.8

[137]

[138] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2의 경우 약 91 내지 92 %의 초기효율을 나타내지만, 비교예 1 내지 4의 경우 약 85 내지 89 %의 초기효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 비교예 3에 비해 실시예 1이 약 7 % 높은 초기효율을 나타냄을 알 수 있다.

[139] 이를 통해, 실시예 1 및 2와 같이 상대적으로 작은 하드카본의 직경에 대하여 20배 내지 30배 긴 길이를 갖는 장편상의 천연흑연을 사용하면, 하드카본의 직경에 대하여 20배 미만의 길이를 갖는 장편상의 천연흑연을 사용한 비교예 1 내지 3과 달리, 코어 내부의 인조흑연 및 하드카본을 모두 감쌀 수 있기 때문에, 통상적인 천연흑연의 초기효율인 90%를 상회하는 효율을 나타냄을 알 수 있고, 비교예 1 내지 3은 짧은 길이의 천연흑연을 사용하여 코어를 빈틈없이 감싸지 못하기 때문에 하드카본이 전해액에 직접 노출되어 소모되므로 통상적인

하드카본의 낮은 초기효율을 나타냄을 알 수 있다.

- [140] 한편, 비교예 4의 경우, 하드카본의 직경에 대하여 30배 초과한 길이를 갖는 장편상의 천연흑연을 사용함으로써, 장편의 천연흑연끼리 뭉치면서 하드카본과 인조흑연 코어를 둘러싸지 못하기 때문에, 하드카본이 전해액에 노출되어 초기 효율이 감소하는 것을 알 수 있다.

[141]

- [142] 실험예 3. 비가역 용량 측정

- [143] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 코인형 하프 셀의 첫 번째 충전 과정에서의 비가역 용량을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

- [144] 구체적으로, 충전 시 0.1 C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류 밀도가 0.005 C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1 C의 전류밀도로 1.5 V까지 CC 모드로 방전을 완료하여 비가역 영역의 그래프를 얻었다.

- [145] 도 3에 나타낸 바와 같이, 비가역 반응에 해당하는 영역의 전압인 0.9 V 지점에서, 비교예 2의 경우 0.020 dQ/dV로 가장 높고, 비교예 3은 0.015 dQ/dV, 비교예 1은 0.012 dQ/dV, 실시예 2는 0.009 dQ/dV, 실시예 1의 경우는 0.008 dQ/dV로 나타났다. 따라서, 실시예 1의 경우, 비교예보다 약 1/2 배 가량 적은 수치가 나타나는 것을 알 수 있다.

- [146] 이를 통해, 실시예 1 및 2와 같이 코어의 인조흑연 및 하드카본 입자들에 비해 20 배 내지 30 배 가량 길이가 긴 천연흑연을 사용하면, 단편의 천연흑연을 사용할 때와 달리 코어 내부의 하드카본을 모두 감쌀 수 있기 때문에, 하드카본과 전해액의 반응을 막을 수 있으므로 높은 가역용량을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[147]

- [148] 실험예 4. 수명 특성 관찰

- [149] 상기 실시예 1 및 비교예 2, 5에서 제조된 코인형 하프 셀의 충방전을 통한 수명 특성을 측정하고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

- [150] 구체적으로, 충전 시 0.1 C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류 밀도가 0.005 C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1 C의 전류밀도로 1.5 V까지 CC 모드로 방전을 완료하였다. 이후, 전류 밀도만 0.5 C로 변경하고 나머지는 위와 같은 조건으로 충방전을 160 회 반복하였다.

- [151] 도 4에 나타낸 바와 같이, 천연흑연만 사용한 비교예 5 보다, 3종의 탄소계 물질을 혼합하여 음극 활물질로 사용한 실시예 1의 코인 셀의 경우가 방전용량 유지 특성이 약 10 % 높게 나타남을 알 수 있다.

- [152] 또한, 도 5에 나타낸 바와 같이, 같은 3종의 탄소계 물질을 혼합하더라도, 하드카본에 비해 20배 이상의 길이를 갖는 천연흑연을 사용하는 실시예 1의 코인 셀의 경우, 상대적으로 단편의 길이를 갖는 천연흑연을 사용한 비교예 2의

코인 셀의 경우보다 약 5 % 가량 방전용량 유지 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있다.

- [153] 이를 통해, 천연흑연만을 음극 활물질로 사용하는 것보다 인조흑연, 하드카본을 더욱 첨가하여 사용하는 경우, 리튬 이온의 확산에 대한 저항도가 낮아져서 수명특성이 개선된 이차전지를 제조할 수 있음을 알 수 있고, 3종의 탄소계 물질을 혼합하여 사용하는 경우에도, 천연흑연의 길이가 특히 인조흑연과, 하드카본을 빈틈없이 감쌀 수 있을 만큼 긴 경우에는 하드카본과 전해액간의 접촉으로 인한 전해액과의 반응을 줄일 수 있기 때문에, 단편의 천연흑연을 사용할 때보다 더욱 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[154]

- [155] 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.

[156]

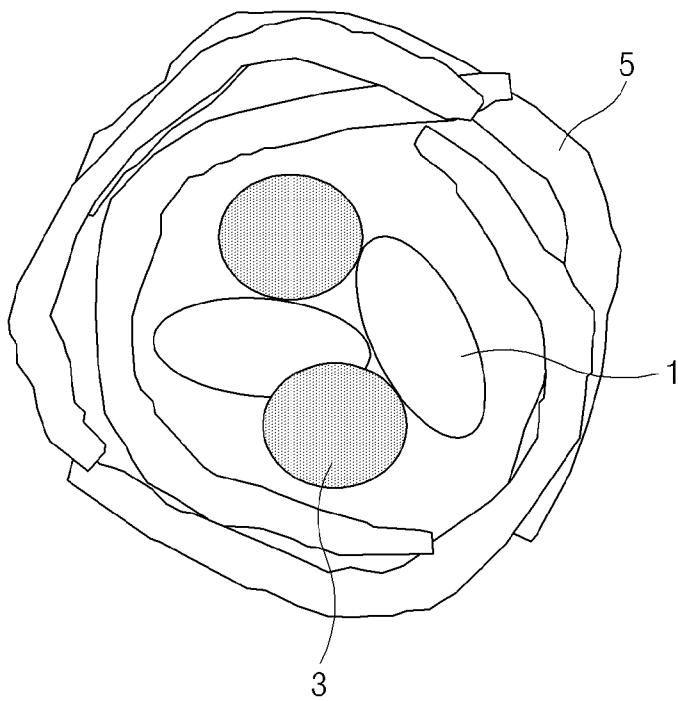
청구범위

- [청구항 1] 인조흑연 및 하드카본을 포함하는 코어; 및
상기 코어를 둘러싸고, 천연흑연을 포함하는 셸;을 포함하며,
상기 셸은 상기 천연흑연이 적층되어 결구되어 상기 코어의 표면을
덮도록 형성된 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 천연흑연은, 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의
평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는
물질에 대해 20 배 내지 30 배 긴 평균길이를 갖는 장편상의 천연흑연인
것인 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 하드카본의 직경은 $4\ \mu\text{m}$ 내지 $7\ \mu\text{m}$ 이며, 상기 천연흑연의 길이는 $80\ \mu\text{m}$ 내지 $120\ \mu\text{m}$ 인 것인 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 코어의 직경은 $9\ \mu\text{m}$ 내지 $13\ \mu\text{m}$, 상기 셸의 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 인
것인 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 음극 활물질의 직경은 $14\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 인 것인 이차전지용 음극
활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 하드카본은 페놀 수지 소성체, 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유,
유사 등방성 탄소, 푸르푸릴 알코올 수지 소성체(PFA)로 이루어진
군으로부터 선택된 1종 이상인 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연 및 하드카본은 1: 0.1 내지 1.0의 중량비를 갖는 이차전지용
음극 활물질.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 코어 및 셸의 중량비는 1: 0.5 내지 1.5인 것인 이차전지용 음극
활물질.
- [청구항 9] 인조흑연; 하드카본; 및 상기 인조흑연의 평균길이 또는 상기 하드카본의
평균입경 중 상대적으로 보다 작은 평균길이 또는 평균입경을 갖는
물질에 대해 20 배 내지 30 배의 긴 평균길이를 갖는 장편상의
천연흑연;을 혼합하여 구형화하는 단계를 포함하는 청구항 1의
이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 구형화는 드럼 믹서를 통해 수행되는 것인 이차전지용 음극
활물질의 제조방법.

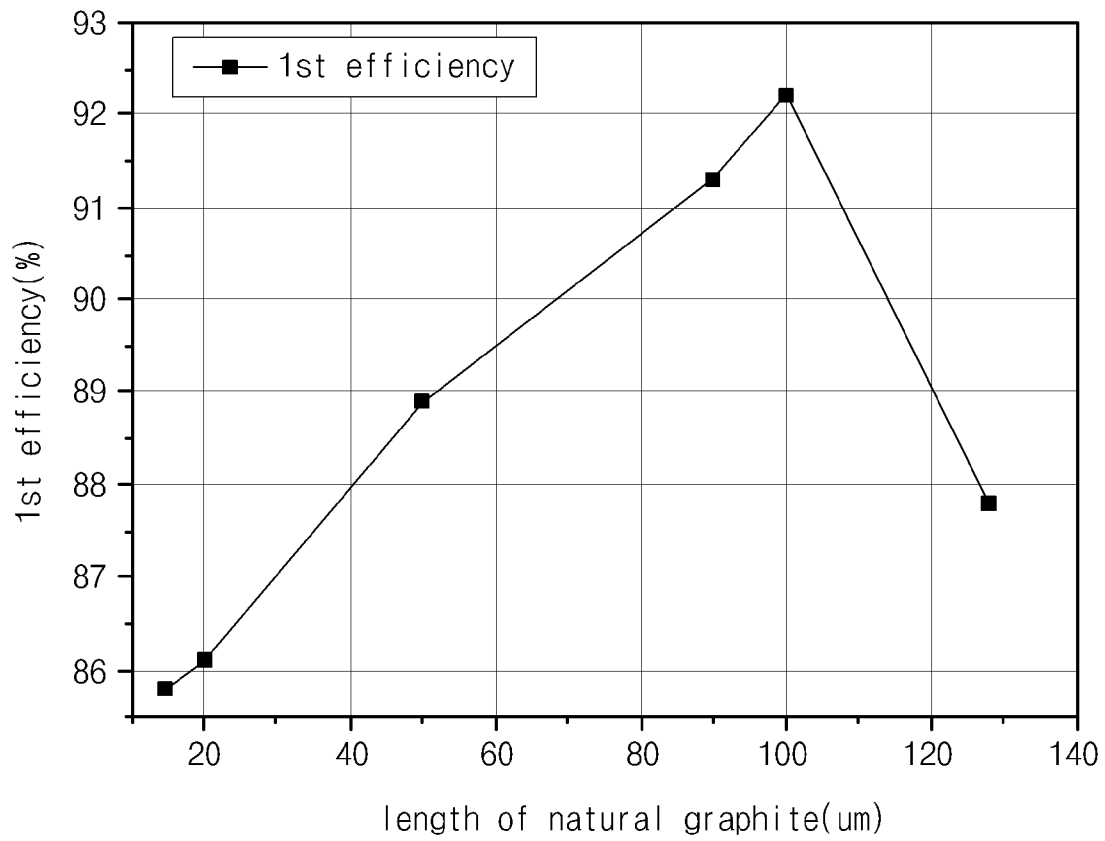
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 드럼 믹서는 700 rpm 내지 1,000 rpm의 회전속도로 120 분 내지 150 분 동안 회전하여 천연흑연을 구형화 하는 것인 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 음극 집전체 상에 청구항 1의 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포되어 있는 이차전지용 음극.
- [청구항 13] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막, 및 비수성 전해액을 포함하며, 상기 음극은 청구항 12의 음극을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 비수성 전해액은 비수계 유기용매와 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트를 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 16] 청구항 13의 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 17] 청구항 16의 전지 모듈을 포함하며, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것인 전지 팩.
- [청구항 18] 청구항 17에 있어서,
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩.

[도1]

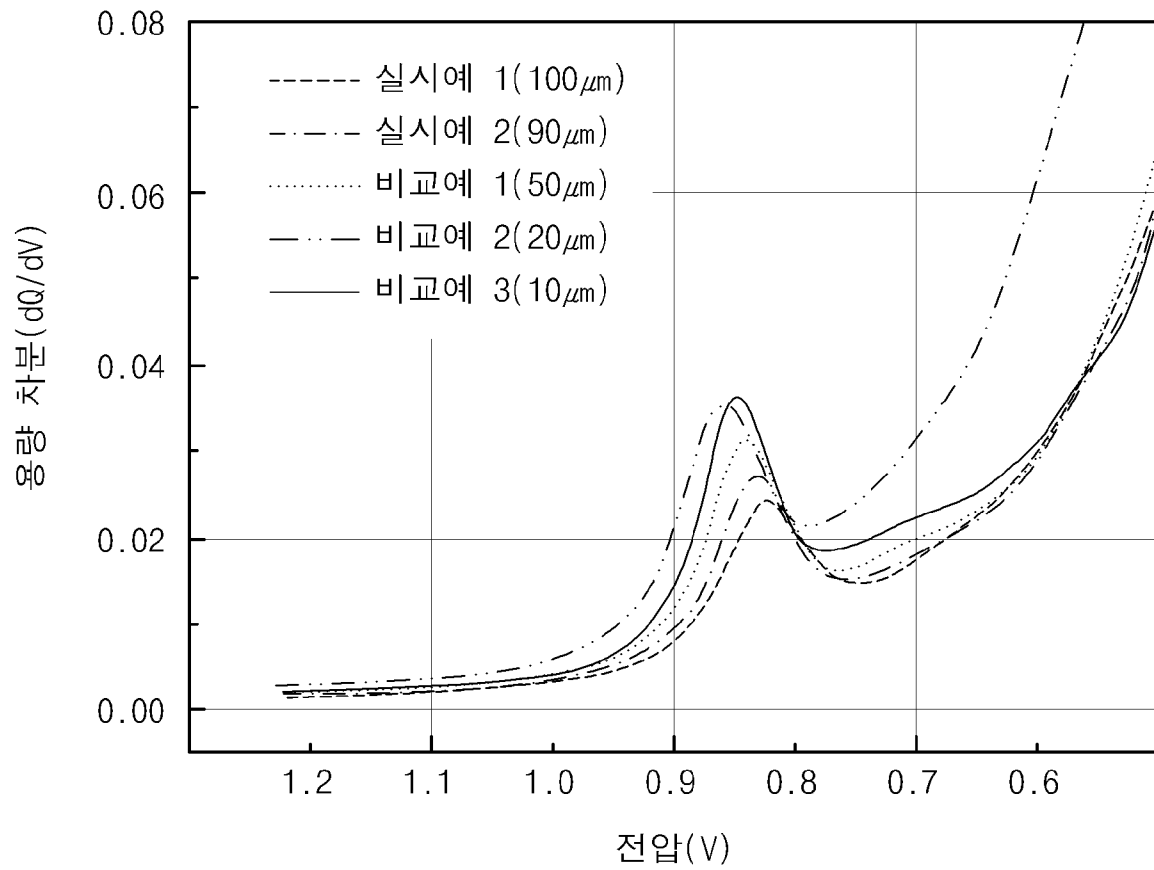
10



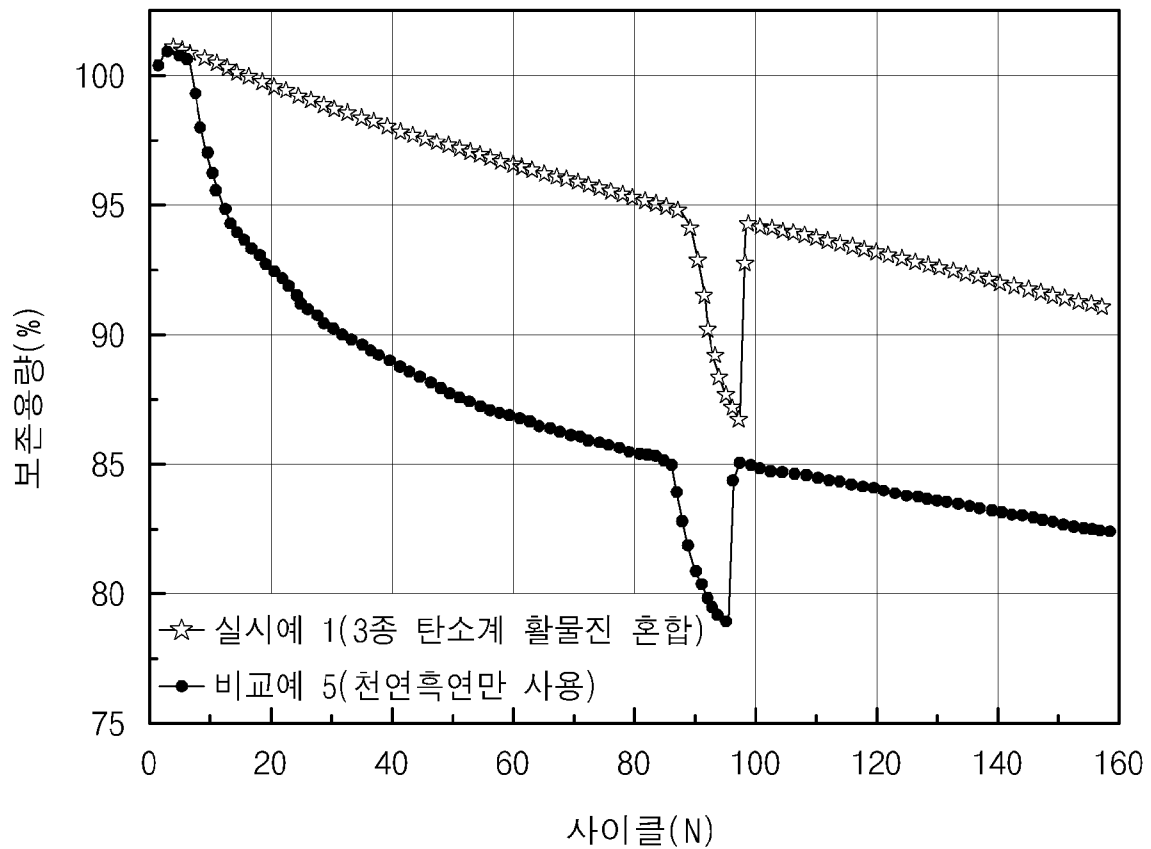
[도2]



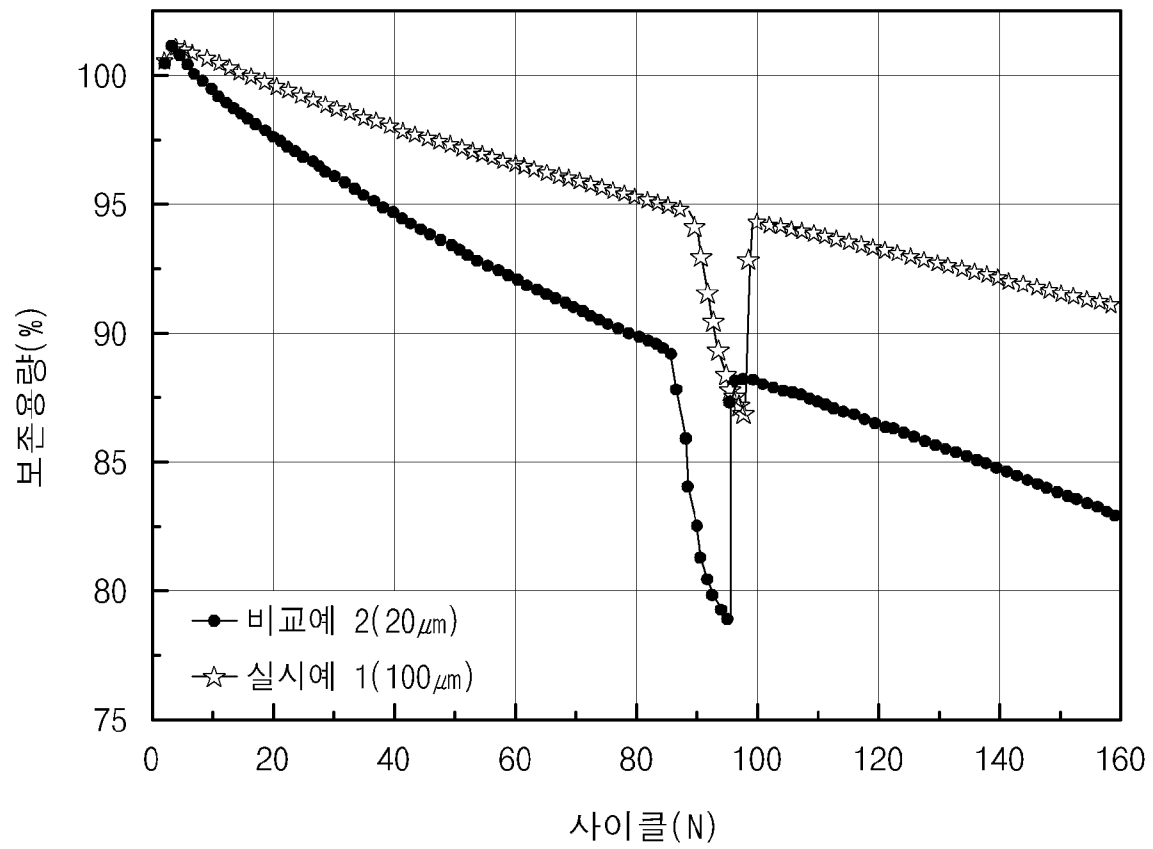
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004360**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/056(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; H01M 4/38; H01M 4/1393; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/02; H01M 4/587; H01M 10/052; H01M 10/056; H01M 2/10

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, rechargeable battery, artificial graphite, hard carbon, long-shaped natural graphite, core-shell, drum mixer, battery module, battery pack

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0037150 A (KNU.-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 15 April 2013 See claim 1 and paragraph [0069].	1-18
A	CN 101916857 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 15 December 2010 See claims 1 and 2.	1-18
A	KR 10-2013-0109785 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 October 2013 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2009-0109225 A (AEKYUNG PETROCHEMICAL CO., LTD.) 20 October 2009 See the entire document.	1-18
A	KR 10-1999-0067584 A (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 25 August 1999 See the entire document.	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

“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

28 JULY 2016 (28.07.2016)

Date of mailing of the international search report

29 JULY 2016 (29.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0037150 A	15/04/2013	KR 10-1309241 B1	16/09/2013
CN 101916857 A	15/12/2010	CN 101916857 B	15/05/2013
KR 10-2013-0109785 A	08/10/2013	EP 2645455 A1	02/10/2013
		US 2013-0260252 A1	03/10/2013
KR 10-2009-0109225 A	20/10/2009	KR 10-0981909 B1	13/09/2010
KR 10-1999-0067584 A	25/08/1999	CA 2238286 A1	22/05/1997
		CA 2238286 C	17/02/2004
		CN 1091072 C	18/09/2002
		CN 1202142 A	16/12/1998
		EP 0861804 A1	02/09/1998
		JP 11-310405 A	09/11/1999
		JP 11-343108 A	14/12/1999
		JP 2002-348109 A	04/12/2002
		JP 2004-071580 A	04/03/2004
		JP 2976299 B2	10/11/1999
		JP 2976300 B1	10/09/1999
		JP 3803866 B2	02/08/2006
		JP 4045438 B2	13/02/2008
		US 2004-0151837 A1	05/08/2004
		WO 97-18160 A1	22/05/1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/1393; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/02; H01M 4/587; H01M 10/052; H01M 10/056; 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: 음극 활물질, 이차전지, 인조흑연, 하드카본, 장편상 천연흑연, 코어-셸, 드럼 믹서, 전지모듈, 전지 팩

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0037150 A (강원대학교산학협력단) 2013.04.15 청구항 1 및 단락 [0069] 참조.	1-18
A	CN 101916857 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 2010.12.15 청구항 1 및 2 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0109785 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.10.08 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2009-0109225 A (애경유화 주식회사) 2009.10.20 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-1999-0067584 A (오사까 가스 가부시키키가이샤 등) 1999.08.25 전체 문헌 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

“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 07월 28일 (28.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 29일 (29.07.2016)

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 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0037150 A	2013/04/15	KR 10-1309241 B1	2013/09/16
CN 101916857 A	2010/12/15	CN 101916857 B	2013/05/15
KR 10-2013-0109785 A	2013/10/08	EP 2645455 A1	2013/10/02
		US 2013-0260252 A1	2013/10/03
KR 10-2009-0109225 A	2009/10/20	KR 10-0981909 B1	2010/09/13
KR 10-1999-0067584 A	1999/08/25	CA 2238286 A1	1997/05/22
		CA 2238286 C	2004/02/17
		CN 1091072 C	2002/09/18
		CN 1202142 A	1998/12/16
		EP 0861804 A1	1998/09/02
		JP 11-310405 A	1999/11/09
		JP 11-343108 A	1999/12/14
		JP 2002-348109 A	2002/12/04
		JP 2004-071580 A	2004/03/04
		JP 2976299 B2	1999/11/10
		JP 2976300 B1	1999/09/10
		JP 3803866 B2	2006/08/02
		JP 4045438 B2	2008/02/13
		US 2004-0151837 A1	2004/08/05
		WO 97-18160 A1	1997/05/22