

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 25일 (25.06.2015)



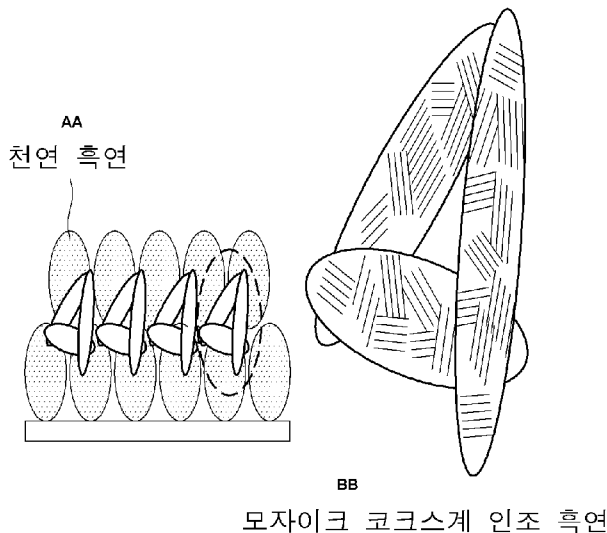
(10) 국제공개번호
WO 2015/093894 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012585
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 19일 (19.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0160717 2013년 12월 20일 (20.12.2013) KR
10-2014-0183434 2014년 12월 18일 (18.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이수민 (LEE, Su Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정동섭 (JUNG, Dong Sub); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 우상욱 (WOO, Sang Wook); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 신선영 (SHIN, Sun Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343 신덕빌딩 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 LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Natural graphite
BB ... Mosaic cokes-based artificial graphite

(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material characterized by comprising a natural graphite and a mosaic cokes-based artificial graphite, and a lithium secondary battery comprising the anode active material. According to one embodiment of the present invention, the use of an anode active material comprising a natural graphite and a mosaic cokes-based artificial graphite further facilitates intercalation and deintercalation of a lithium ion if applied to a lithium secondary battery, and can increase conductivity of an electrode even when using no conductive material or using a small amount of conductive material. Also, due to the increase in conductivity, the rate limiting characteristics of the lithium secondary battery can be increased and interfacial resistance can be reduced.

(57) 요약서: 본 발명은 천연 흑연과 모자이크 코크스 (Mosaic cokes)계 인조 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 포함하는 음극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이차전지에 적용할 경우 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 더욱 용이하게 하며, 도전재를 사용하지 않거나, 적은 양을 사용하여도 전극의 도전성을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 도전성 증가에 의해 리튬 이차전지의 율속 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 계면 저항을 감소시킬 수 있다.



(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))

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 음극 활물질 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 천연 흑연과 모자이크 코크스(Mosaic cokes)계 인조 흑연을 포함하는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 음극 재료는 주로 탄소계 물질이 사용되고 있으며, 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소와 비정질 탄소가 있다. 결정질 탄소는 천연 흑연과 인조 흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소가 대표적이며, 비정질 탄소는 고분자 수지를 탄화시켜서 얻는 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbons, hard carbons)와, 피치(pitch)를 열처리하여 얻는 이흑연화성 탄소(graphitizable carbons, soft carbons) 등이 있다.
- [4] 일반적으로 연화 탄소(soft carbons)는 원유 정제과정에서 발생하는 부산물인 코크스에 1000 수준의 열을 가해 만든 것으로서, 기존의 흑연 음극 활물질이나 경화 탄소계 음극 활물질과는 달리 출력이 높고 충전에 필요한 시간이 짧다.
- [5] 한편, 경화 탄소(hard carbons)는 레진(resin), 열경화성 고분자, 목재 등과 같은 물질을 탄화하여 제조될 수 있다. 이러한 경화 탄소를 리튬 이차전지 음극 재료로 사용할 경우, 미세기공으로 인해 가역 용량이 400 mAh/g 이상으로 우수하지만 초기 효율이 약 70% 내외로 작기 때문에, 리튬 이차전지의 전극으로 사용될 경우 비가역적으로 소모되는 리튬의 양이 많다는 단점이 있다.
- [6] 이러한 비가역이 생기는 원인은, 충전시에 전극의 표면에서 전해질이 분해 반응하여 표면 피막인 SEI(solid electrolyte interphase)가 생성되는 것에 기인하는 경우와, 충전시에 탄소입자 내에 저장된 리튬이 방전시에 방출되지 못하는 것에 기인하는 경우가 있다. 이중 보다 문제가 되는 것은 전자의 경우로서, 표면 피막의 생성이 주요한 비가역의 원인으로 알려져 있다.
- [7] 또한, 상기 고용량의 흑연 재료의 대부분은 층상 구조가 고도로 발달되어 있어 흑연화도가 높고, 플레이크 형상을 취하는 것이 알려져 있다. 그리고 이와 같은 플레이크 형상 흑연은, 그 층 사이에 Li 이온이 침입하는 부위, 즉 에지면이 적기 때문에, 이 플레이크 형상 흑연을 리튬 이차전지의 음극 활물질에 사용한 경우, 대전류로 방전한 경우의 특성, 즉, 고율 방전특성이 나빠진다는 문제가 있다.
- [8] 또한, 구형의 천연 흑연은 한정된 이온 전도도를 가지며, 상기 구형의 천연

흑연만을 음극 활물질로 사용하는 경우 활물질과 활물질간의 빈 공간이 형성되어 전극의 저항을 증가시키는 단점을 가지며, 이로 인해 율속 특성이 저하되는 문제가 있다.

- [9] 따라서, 종래의 음극 활물질을 대체할 수 있고, 리튬 이차전지에 적용시 계면 저항을 감소시키고 율속 특성을 개선시킬 수 있는 음극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 도전성이 개선될 뿐만 아니라, 계면 저항을 감소시키고, 우수한 율속(rate) 특성을 갖는 음극 활물질을 제공하는 것이다.
- [11] 또한, 본 발명의 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 음극 활물질을 포함함으로써, 특정 배향지수 및 전극 밀도를 갖는 음극, 및 이로 인해 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명이 해결하려는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 천연 흑연과 모자이크 코크스(Mosaic cokes)계 인조 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
- [15] 나아가, 본 발명은 상기 음극을 사용하여 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 설퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 포함하는 음극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이차전지에 적용할 경우 리튬 이온의 삽입/탈리를 더욱 용이하게 하며, 도전재를 사용하지 않거나, 적은 양을 사용하여도 전극의 도전성을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 도전성 증가에 의해 리튬 이차전지의 율속 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 계면 저항을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 모식도를 나타낸 것이다.

- [19] 도 2는 흑연 입자의 구조를 나타내는 도면이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 사용된 모자이크 코크스계 인조 흑연의 XRD 측정 결과 그래프이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 3 및 비교예 4에서 제조된 리튬 이차전지의 율속 특성 측정 결과 그래프이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 3 및 비교예 4에서 제조된 리튬 이차전지에 있어서, 음극에 대한 전극의 저항 측정 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [24] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.
- [25]
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 천연 흑연 및 모자이크 코크스(Mosaic cokes)계 인조 흑연을 포함할 수 있다.
- [27] 더욱 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 도 1에 나타낸 모식도와 같이, 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연이 함께 혼합되어 포함됨으로써, 천연 흑연을 단독으로 사용하였을 때에 비해 활물질과 활물질간의 빈 공간을 모자이크 코크스계 인조 흑연이 채워줌으로써, 도전성이 증가될 수 있고, 이로 인해 이차전지의 율속 특성이 향상되며, 계면 저항이 감소될 수 있다.
- [28] 또한, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 모자이크 코크스계 인조 흑연만이 갖는 랜덤한 결정구조로 인해, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 더욱 용이하여 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 천연 흑연과 함께 음극 활물질에 포함됨으로써 도전재의 역할을 할 수 있으므로, 도전재를 사용하지 않거나, 그 사용량을 줄여도 종래의 도전재를 사용한 음극 활물질과 동등 이상의 도전성을 나타낼 수 있다.
- [29] 나아가, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 모자이크상이 갖는 상기와 같은 랜덤한 결정 구조로 인해 특성이 발현될 수 있기 때문에, 일반적으로 사용될 수 있는 판상 또는 침상의 형상을 갖는 니들 코크스계 인조 흑연으로는 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 용이하게 해 주기 어려울 수 있으며, 그에 따라 율속 특성의 향상 또는 계면 저항의 감소라는 장점을 얻기 어려울 수 있다.
- [30] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 포함되는 모자이크 코크스계 인조 흑연은, 예를 들어 석탄 코크스를 원료로 한 것으로서, 탄화 시료의 연마면을 편광 현미경으로 관찰하였을 경우 모자이크상(mosaic

texture)으로 보이는 이방성 조직을 가질 수 있다. 또한, 상기 모자이크상의 이방성 조직은 그 결정 구조가 랜덤(random)하므로, 리튬 이차전지에 적용할 경우, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 더욱 용이할 수 있다.

[31] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 모자이크 코크스계 인조 흑연의 평균 장축길이는 예를 들어, 5 μm 내지 30 μm , 바람직하게는 10 μm 내지 25 μm 일 수 있다.

[32] 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 장축길이가 5 μm 미만인 경우, 비표면적 증가로 인해 전지의 초기 효율이 감소하여 전지 성능이 저하될 수 있고, 30 μm 를 초과할 경우 이들이 세퍼레이터를 관통하여 단락을 일으킬 우려가 있으며, 충전 밀도가 낮으므로 용량 보유율이 낮을 수 있다.

[33] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 3.0 /g 내지 4.0 /g의 비표면적을 갖고, 8 mPa 내지 25 mPa의 압력하에서 1.5 g/cc 내지 2.1 g/cc의 압축 밀도를 갖는 것이 바람직하다.

[34] 상기 압축 밀도가 1.5 g/cc 미만이면 단위 부피당 에너지 밀도가 감소할 수 있으며, 2.1 g/cc를 초과하는 경우 초기 효율의 감소와 고온 특성의 열화를 야기할 수 있으며, 전극의 접착력 감소도 있을 수 있다.

[35] 또한, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 XRD 측정시 C축 방향의 결정자의 크기인 Lc(002)가 21.6 nm 내지 21.9 nm이고, (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.3377 nm 이하, 바람직하게는 0.3357 nm 내지 0.3377 nm, 가장 바람직하게는 0.3376 nm인 결정성상인 것이 바람직하다.

[36] 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 d_{002} 는 XRD를 이용하여 측정한 2값의 그래프를 얻어 그래프의 피크 위치를 적분법에 의해 구하여 Bragg 공식에 의해 하기 수학식 1에 의해 계산할 수 있다.

[37] <수학식 1>

[38] $d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$

[39] 또한, 모자이크 코크스계 인조 흑연의 결정자 크기(Lc)는 하기 수학식 2의 Scherrer의 식에 의해 입자의 C축 방향의 결정자 크기 Lc(002)를 계산할 수 있다.

[40] <수학식 2>

[41]

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

[42] K = Scherrer 상수 (K=0.9)

[43] β = 반가폭

[44] λ = 파장 (0.154056nm)

[45] θ = 최대 피크에서의 각

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 CuK를 이용하여 XRD 측정시 C축 방향의 결정자 크기인 Lc(002)가 21.6 nm 내지 21.9

nm일 수 있다. 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 Lc가 상기 범위 내에 있을 경우, 전기 전도도가 우수하여 리튬 이온의 확산 속도가 보다 빨라, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 보다 용이하게 일어날 수 있다. 만약, Lc가 21.9 nm를 초과하는 경우, 리튬 이온의 이동 거리가 멀어져 저항으로 작용하여 출력 특성 저하가 발생할 수 있고, 21.6 nm 미만인 경우 흑연 고유의 용량을 발현하기 어려울 수 있다.

- [47] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연과 함께 천연 흑연을 포함하는 것이 바람직하다.
- [48] 인조 흑연의 경우, 충방전 효율은 높지만 비용이 고가일 뿐만 아니라, 수계 슬러리 내에서는 분산성이 매우 낮아 공정성 면에서 어려움이 있고, 용량이 낮아 원하는 수준의 전지의 물성 특성을 얻기 어렵다.
- [49] 이에 반해, 천연 흑연은 저가이면서도 우수한 전압 평탄성 및 이론 용량에 가까운 고용량을 나타내므로 활물질로서의 효용성이 높다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 천연 흑연은 판상 또는 구형 모두를 사용할 수 있지만, 구형의 천연 흑연이 바람직할 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연의 함량비는 1 : 0.1 내지 1 : 1 중량비, 바람직하게는 1 : 0.3 내지 1 : 1 중량비인 것이 바람직하다.
- [52] 이때, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 중량이 상기 범위를 초과할 경우, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연이 천연 흑연에 과량으로 덮여있어 비표면적이 증가하여 전해액의 분해 반응이 커지는 문제가 있을 수 있고, 상기 범위 미만일 경우 천연 흑연 사이의 빈 공간을 전체적으로 채울 수 없기 때문에 도전성이 저하될 수 있다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 천연 흑연은 평균 입경(D_{50})이 5 내지 30, 바람직하게는 20 내지 25 인 것을 사용할 수 있다. 상기 구형의 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})이 5 미만인 경우, 비표면적 증가로 인해 이차전지의 초기 효율이 감소하여 전지 성능이 저하될 수 있고, 평균 입경(D_{50})이 30 를 초과할 경우 이들이 세퍼레이터를 관통하여 단락을 일으킬 우려가 있으며, 충전 밀도가 낮으므로 용량 보유율이 낮을 수 있다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따른 천연 흑연의 평균 입경은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다. 상기 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따른, 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은 예를 들면, 천연 흑연을 에탄올/물의 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력

60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 천연 흑연의 평균 입경 범위를 만족하는 구형의 천연 흑연은 천연 흑연 입자를 구형화 장치(Nara Hybridization System, NHS-2)에 도입하여, 예를 들어 로터 속도(rotor Speed) 약 30 m/초 내지 100 m/초, 10분 내지 30분 정도 동안 구형화 시킴으로써 얻을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[57] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 천연 흑연은 비표면적(BET-SSA)이 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다. 상기 천연 흑연의 비표면적이 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 경우, 전극간의 접촉력이 저하될 수 있으며, $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하는 경우 충방전시에 있어서의 초기 비가역 용량의 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.

[58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[59]

[60] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극 활물질의 제조방법은 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

[61] 본 발명의 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 음극 활물질을 제조하기 위한 혼합 방법은 당 분야에서 공지된 통상의 방법을 이용하여 단순 혼합 또는 기계적 밀링에 의해 혼합 할 수 있다. 예를 들어, 단순히 모르타르(mortar)를 이용하여 혼합하거나, 블레이드 또는 볼밀을 사용하여 회전수 100 내지 1000rpm으로 회전시켜 기계적으로 압축응력을 가하여 탄소 복합체를 형성할 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질을 사용하여, 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공할 수 있다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 음극 활물질에 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 함께 포함함으로써, 1.40 g/cc 내지 1.85 g/cc 의 압축 밀도에서 배향 지수(I_{110}/I_{004})가 0.08 내지 0.086, 바람직하게는 0.0819 내지 0.0836일 수 있다.

[64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 사용으로 인해 음극의 배향 지수를 조절함으로써, 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 사용으로 인해 음극의 배향 지수를 조절함으로써, 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극의 배향 지수는 상기 음극 활물질을 음극 집전체에 도포압연할 때 가하여 지는 압축력에 의존할 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극에 있어서, 상기 배향 지수는 예를 들어, X-선 회절(XRD)로 측정될 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극의 배향 지수는 음극, 보다 구체적으로 음극에 포함된 음극 활물질의 (110)면과 (004)면을 XRD로 측정한 후 (110)면과 (004)면의 피크 강도를 적분하여 얻어진 면적비((110)/(004))이다. 더욱 구체적으로, XRD 측정 조건은 다음과 같다.
- [69] - 타겟: Cu(K α -선) 흑연 단색화 장치
- [70] - 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 1도, 수신 슬릿 = 0.1, 산란 슬릿 = 1도
- [71] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:
- [72] (110) 면: 76.5 도 < 2 θ < 78.5도, 0.01도 / 3초
- [73] (004) 면: 53.5 도 < 2 θ < 56.0도, 0.01도 / 3초, 여기서 2 θ 는 회절 각도를 나타낸다. 상기 XRD 측정은 하나의 예로서, 다른 측정 방법 또한 사용될 수 있으며, 상기과 같은 방법으로 음극의 배향 지수를 측정할 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질 슬러리는 도전재를 더 포함할 수 있다. 사용 가능한 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노튜브, 풀러렌, 탄소 섬유, 금속 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙일 수 있다.
- [76] 또한, 본 발명에 따른 양극도 상기 음극과 마찬가지로 당 분야의 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.
- [77] 예를 들면, 본 발명의 양극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.
- [78] 본 발명에 사용되는 바인더로는 양극 활물질 및 음극 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용되는 것으로서, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber; SBR) 등과 같은 바인더가 사용된다. 바인더는 폴리비닐리덴(PVdF)으로 대표되는 용제계 바인더(즉, 유기용제를 용매로 하는 바인더)와, 아크릴로나이트릴-부타디엔고무, 스티렌-부타디엔 고무 및 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 수계 바인더(즉, 물을 용매로 하는 바인더)로

나뉜다. 수계 바인더는 용제계 바인더와 달리 경제적, 친환경적이고, 작업자의 건강에도 무해하며, 용제계 바인더에 비하여 결착효과도 크므로 동일체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능하다. 수계 바인더로는 스티렌-부타디엔 고무인 것이 바람직하다.

- [79] 양극 활물질로는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [80] 전극이 제조되면, 이를 사용하여 당분야에 통상적으로 사용되는, 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해액을 구비하는 리튬 이차전지가 제조될 수 있다.
- [81] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [82] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다.
- [83] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [84] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [85] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[86]

[87] 실시예

- [88] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [89]
- [90] <음극 활물질의 제조>
- [91] 실시예 1
- [92] 평균 입경 $100\ \mu\text{m}$ 의 천연 흑연 입자를 구형화 장치(Nara Hybridization System, NHS-2)에 도입하여, 로터 속도(rotor Speed) 65 m/초로 10 분간 구형화 처리하여, 평균 입경(D_{50}) $20\ \mu\text{m}$, FWHM $7.0\ \mu\text{m}$, BET 비표면적 $2.60\ \text{m}^2/\text{g}$ 의 구형의 천연 흑연 입자를 얻었다.
- [93] 장축길이가 $20\ \mu\text{m}$ 내외이고, 비표면적이 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 내지 $4\ \text{m}^2/\text{g}$, 12 mPa 내지 16 mPa의 압력하에서 압축 밀도가 $1.7\ \text{g/cc}$ 내지 $1.8\ \text{g/cc}$ 인 모자이크 코크스계 인조 흑연(히타치 케미칼, MAGE3)을 사용하였다.
- [94] 상기 구형의 천연 흑연 및 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 0.3 중량비로 혼합하여, 모르타르를 이용하여 균일하게 교반하여 음극 활물질을 제조하였다.
- [95]
- [96] 실시예 2
- [97] 상기 구형의 천연 흑연 및 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 1 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.
- [98]
- [99] 비교예 1
- [100] 모자이크 코크스계 인조 흑연을 사용하지 않고, 구형의 천연 흑연을 100% 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.
- [101]
- [102] 비교예 2
- [103] 상기 구형의 천연 흑연 및 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 0.05 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.
- [104]
- [105] 비교예 3
- [106] 상기 구형의 천연 흑연 및 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 1.2 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.
- [107]
- [108] <리튬 이차전지의 제조>
- [109] 실시예 3
- [110] 음극의 제조

[111] 상기 실시예 1에서 얻은 음극 활물질, 바인더로 SBR(styrene-butadiene rubber), 증점제로 CMC(carboxy methyl cellulose) 및 도전재로 아세틸렌 블랙을 95:2:2:1의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 물(H_2O)와 함께 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 $65\ \mu m$ 의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 필요한 크기로 펀칭(punching)하여 음극을 제조하였다.

[112]

[113] 리튬 이차전지의 제조

[114] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합하고, 상기 비수전해액 용매에 $LiPF_6$ 를 첨가하여 1M $LiPF_6$ 비수전해액을 제조하였다.

[115] 또한, 상대전극, 즉 양극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[116]

[117] **실시예 4**

[118] 상기 실시예 2에서 제조된 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[119]

[120] **비교예 4 내지 6**

[121] 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[122]

[123] **실시예 5**

[124] 상기 실시예 2에서 제조된 음극 활물질을 사용하고 음극 제조시 도전재를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[125]

[126] **비교예 7**

[127] 모자이크 코크스계 인조 흑연 대신 니들 코크스계 인조 흑연을 천연 흑연과 1:1의 중량비로 혼합한 것을 음극 활물질로 사용하고 음극 제조시 도전재를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[128]

[129] **실험예 1: 배향 지수 측정**

[130] 실시예 3 및 비교예 4에서 제조된 음극에 대하여 Cu(K-선)을 이용한 XRD 회절 측정을 하였다. 배향 지수는 음극에 포함된 음극 활물질의 (110)면과 (004)면을 XRD로 측정한 후 (110)면과 (004)면의 피크 강도를 적분하여 얻어진

면적비((110)/(004))로 계산하였다. 더욱 구체적으로, XRD 측정 조건은 다음과 같다.

- [131] - 타겟: Cu(K α -선) 흑연 단색화 장치
- [132] - 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 1도, 수신 슬릿 = 0.1, 산란 슬릿 = 1도
- [133] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:
- [134] (110) 면: 76.5 도 < 2 θ < 78.5도, 0.01도 / 3초
- [135] (004) 면: 53.5 도 < 2 θ < 56.0도, 0.01도 / 3초, 여기서 2 θ 는 회절 각도를 나타낸다.
- [136] 또한, 실시예 1과 2에서 사용한 모자이크 코크스계 인조 흑연을 XRD 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 모자이크 코크스계 인조 흑연의 Lc(002) 및 d₀₀₂는 하기 수학적 식 1과 2를 이용하여 계산하였다:

[137] <수학적 식 1>

[138] $d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$

[139] 또한, 모자이크 코크스계 인조 흑연의 결정자 크기(Lc)는 하기 수학적 식 2의 Scherrer의 식에 의해 입자의 C축 방향의 결정자 크기 Lc(002)를 계산할 수 있다.

[140] <수학적 식 2>

[141]

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

[142] K = Scherrer 상수 (K=0.9)

[143] β = 반가폭

[144] λ = 파장 (0.154056nm)

[145] θ = 최대 피크에서의 각

[146] 도 3에 나타낸 바와 같이, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 XRD 측정시 C축 방향의 결정자의 크기인 Lc(002)가 21.6 nm 내지 21.9 nm이고, (002)면의 면간격 d₀₀₂가 0.3376 nm인 결정성상을 나타내었다.

[147]

[148] **실험예 2: 율속 특성 평가 A**

[149] 실시예 3과 4, 및 비교예 4 내지 6에서 얻은 리튬 이차전지를 상온에서 0 V에서 1.5 V의 전압 범위에서 율속 특성을 측정하였다. 전지의 충전은 1.5V까지 0.1 C 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 충전한 후, 5 mV에서 전류가 0.1 C에 도달할 때까지 정전류 모드로 방전한 후 종료하였다.

[150] 도 4에 나타낸 바와 같이, 상온에서 0 V에서 1.5 V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C, 1C의 각각 율속 특성을 비교 분석한 결과, 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 혼합한 실시예 1의 음극 활물질을 사용한 실시예 3의 리튬 이차전지가, 모자이크 코크스계를 사용하지 않은 비교예 1의 음극 활물질을 사용한 비교예 4의 리튬 이차전지에 비해 약 5 내지 10% 정도 율속 특성이 개선되었음을 알 수 있다.

[151]

[152] 또한, 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연의 혼합 중량비에 따른 율속 특성을 알아보기 위해, 실시예 3과 4, 및 비교예 5와 6의 리튬 이차전지를 상온에서 0 V에서 1.5 V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C, 1C의 각각 율속 특성을 비교하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[153] 표 1

[Table 1]

	음극 활물질(천연흑연:모자이크 코크스계 인조흑연의 중량비)	율속 특성		
		0.2C	0.5C	1C
실시예 3	1 : 0.3	100%	97.5%	81.2%
실시예 4	1 : 1	100%	98.6%	89.7%
비교예 6	1 : 0.05	100%	95.9%	76.7%
비교예 7	1 : 1.2	100%	94.8%	75.8%

[154] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 구형의 천연 흑연 및 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 0.3 내지 1 중량비의 범위로 혼합한 음극 활물질을 사용한 실시예 3 및 4는, 천연 흑연 : 모자이크 코크스계 인조 흑연을 1 : 0.05 중량비로 모자이크 코크스계 인조 흑연을 소량 사용한 비교예 5 및 1 : 1.2 중량비로 모자이크 코크스계 인조 흑연을 과량 혼합한 비교예 6에 비해 율속 특성, 특히 0.5C 및 1C의 율속 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[155]

[156] 실험예 3: 율속 특성 평가 B

[157] 천연 흑연과 혼합되는 인조 흑연의 형태에 따른 율속 특성을 알아보기 위해, 실시예 5 및 비교예 8의 리튬 이차전지의 충전 및 방전시의 율속 특성을 평가하였다. 충전은 각각 0.2C 정전류/정전압(CC/CV), 0.2C 정전류, 0.5C 정전류 및 1.0C 정전류 조건에서 0.005 V까지 충전시의 율속을 측정하고, 방전은 상온에서 0.005 V부터 1.5 V의 전압 범위에서 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C 각각의 방전시의 율속을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[158] 표 2

[Table 2]

	충전 율속				방전 율속			
	0.2C	0.2C	0.5C	1.0C	0.2C	0.5C	1C	2C
실시예 5	100	76.0	39.3	15.1	100	99.6	94.6	70.8
비교예 8	100	70.0	33.6	10.0	100.0	86.5	86.5	56.8

[159] 상기 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 구형의 천연 흑연 및 모자이크

코크스계 인조 흑연을 1 : 1 중량비의 범위로 혼합한 음극 활물질을 사용한 실시예 5는, 천연 흑연 : 니들 코크스계 인조 흑연을 1 : 1 중량비로 혼합한 비교예 8에 비해 충전시의 율속 특성이 약 5 내지 10% 가량 우수함을 확인할 수 있고, 방전시의 율속 특성은 약 10 내지 15% 가량 우수함을 확인할 수 있다.

[160]

[161] **실험예 4: 전극 저항 평가**

[162] 구형의 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 포함한 음극을 사용한 실시예 3의 리튬 이차전지와 구형의 천연 흑연만을 포함하는 음극을 사용한 비교예 4의 리튬 이차전지를 장기간 충방전 한 후, 전극의 저항을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다. 측정 조건은 다음과 같다.

[163] - 샘플 준비: 실시예 3 및 비교예 4의 리튬 이차전지를 200 회 사이클 충방전 후, 전지를 분해하여 음극만 얻은 후, 이것을 음극으로 대칭 전지(symmetric cell)를 만든 뒤, 임피던스를 측정

[164] - 임피던스 진동수 범위: 100,000 ~ 0.005 Hz

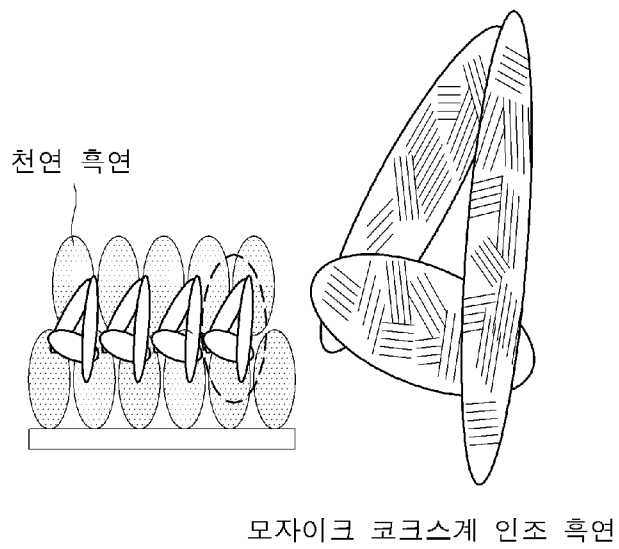
[165]

[166] 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 3의 리튬 이차전지를 장기간 충방전 과정을 거쳤을 때, 실시예 3과 같이 구형의 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연을 포함한 음극을 사용한 경우, 구형의 천연 흑연만을 포함하는 음극을 사용한 비교예 4에 비해 그래프의 반원이 더 작으므로, 계면 저항이 감소하였다는 것을 알 수 있다.

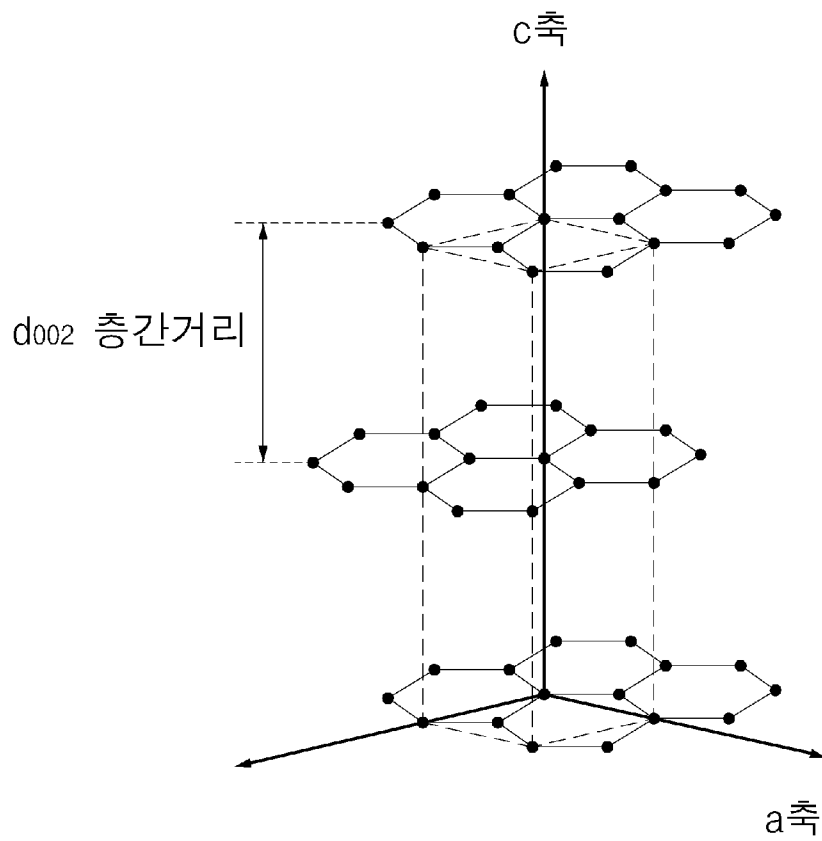
청구범위

- [청구항 1] 천연 흑연과 모자이크 코크스(Mosaic cokes)계 인조 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 천연 흑연과 모자이크 코크스계 인조 흑연의 함량비는 1:0.1 내지 1:1 중량비인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연의 평균 장축 길이는 5 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 XRD 측정시 C축 방향의 결정자의 크기인 Lc(002)가 21.6 nm 내지 21.9 nm인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.3377 nm 이하인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 모자이크 코크스계 인조 흑연은 3.0 m^2/g 내지 4.0 m^2/g 의 비표면적을 갖고, 8 mPa 내지 25 mPa의 압력하에서 1.5 g/cc 내지 2.1 g/cc의 압축 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 천연 흑연은 구형인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 천연 흑연의 비표면적(BET)은 2 m^2/g 내지 8 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 10] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 제 1 항의 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 1.40 g/cc 내지 1.85 g/cc의 압축 밀도에서 배향 지수(I110/I004)가 0.08 내지 0.086인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 12] 제 10 항의 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

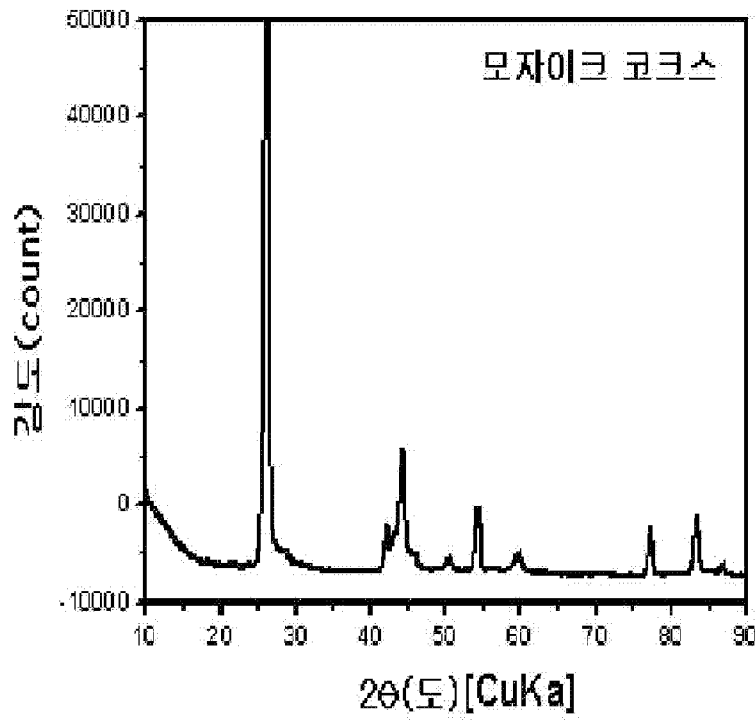
[Fig. 1]



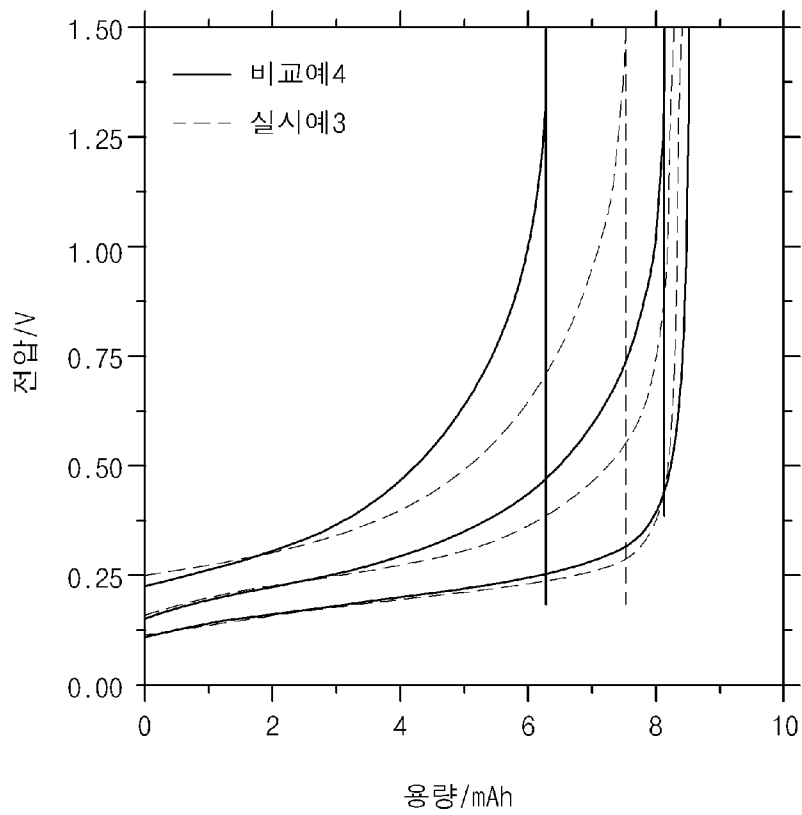
[Fig. 2]



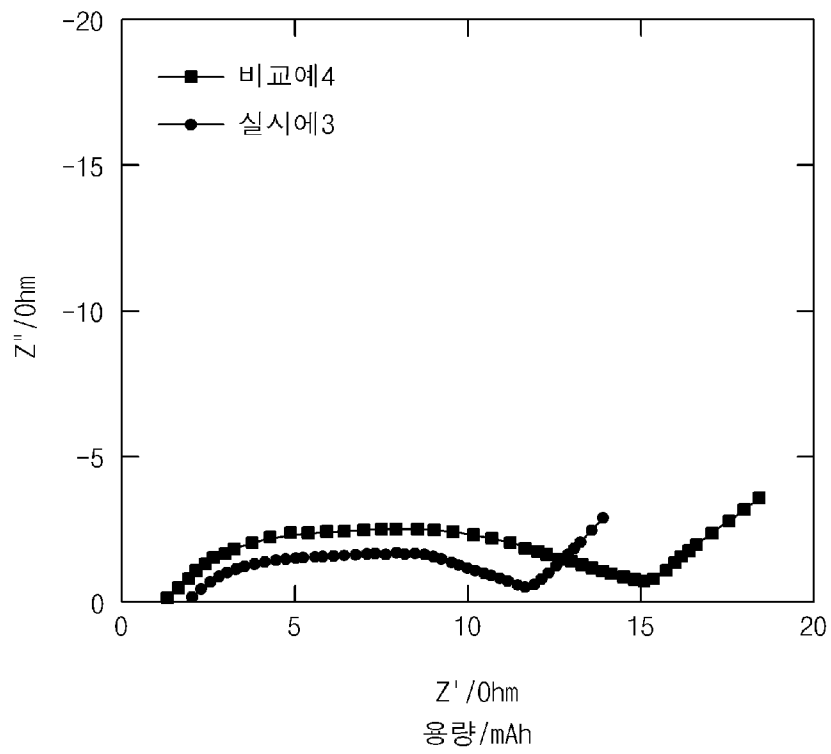
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012585**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, HOIM 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 4/583; H01M 4/60; H01M 10/40; H01M 4/36; H01M 4/02; C01B 31/04; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/133; H01M 10/052

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: natural graphite, artificial graphite, mosaic cokes, anode**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2004-0012541 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 11 February 2004 See abstract; claim 1; pages 2-6, 8, 9, 11, 17; and tables 1-3.	1-12
Y	JP 2009-187924 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 20 August 2009 See abstract; claims 1-4; paragraphs [0012]-[0017], [0023], [0045], [0046] ; and table 1.	1-12
A	JP 07-037618 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 February 1995 See abstract; claims 1, 6; and paragraphs [0013]-[0020].	1-12
A	JP 07-296814 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 10 November 1995 See abstract; claim 1; and paragraphs [0009]-[0021].	1-12
A	KR 10-2009-0016462 A (NIPPON CARBON CO., LTD.) 13 February 2009 See abstract; claims 1, 2; and paragraphs [0017]-[0043].	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

27 MARCH 2015 (27.03.2015)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2015 (30.03.2015)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/012585

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0012541 A	11/02/2004	CN 1228872 C	23/11/2005
		CN 1481041 A	10/03/2004
		JP 2004-127913 A	22/04/2004
		JP 4252846 B2	08/04/2009
		KR 10-0567113 B1	31/03/2006
		US 2004-0023115 A1	05/02/2004
		US 7052803 B2	30/05/2006
JP 2009-187924 A	20/08/2009	NONE	
JP 07-037618 A	07/02/1995	NONE	
JP 07-296814 A	10/11/1995	EP 0646978 A1	05/04/1995
		EP 0646978 B1	29/12/1997
		JP 07-069611 A	14/03/1995
		JP 2948097 B2	13/09/1999
		JP 3568563 B2	22/09/2004
		US 5527643 A	18/06/1996
KR 10-2009-0016462 A	13/02/2009	CN 101485017 A	15/07/2009
		CN 101485017 B	28/03/2012
		EP 2037515 A1	18/03/2009
		EP 2037515 A4	16/12/2009
		EP 2037515 B1	13/07/2011
		JP 2007-324067 A	13/12/2007
		JP 4989114 B2	01/08/2012
		KR 10-1310300 B1	23/09/2013
		US 2010-0297500 A1	25/11/2010
		US 8728668 B2	20/05/2014
		WO 2007-141905 A1	13/12/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/583; H01M 4/60; H01M 10/40; H01M 4/36; H01M 4/02; C01B 31/04; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/133; H01M 10/052 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: 천연 흑연, 인조 흑연, 모자이크 코크스, 음극																				
C. 관련 문헌 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">카테고리*</th> <th style="width: 70%;">인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th style="width: 20%;">관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>KR 10-2004-0012541 A (마쯔시다덴기산교 가부시키키가이샤) 2004.02.11 요약; 청구항 1; 페이지 2-6, 8, 9, 11, 17; 및 표 1-3 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP 2009-187924 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2009.08.20 요약; 청구항 1-4; 단락 [0012]-[0017], [0023], [0045], [0046]; 및 표 1 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 07-037618 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1995.02.07 요약; 청구항 1, 6; 및 단락 [0013]-[0020] 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 07-296814 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 1995.11.10 요약; 청구항 1; 및 단락 [0009]-[0021] 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-2009-0016462 A (니폰 카본 컴퍼니 리미티드) 2009.02.13 요약; 청구항 1, 2; 및 단락 [17]-[43] 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2004-0012541 A (마쯔시다덴기산교 가부시키키가이샤) 2004.02.11 요약; 청구항 1; 페이지 2-6, 8, 9, 11, 17; 및 표 1-3 참조.	1-12	Y	JP 2009-187924 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2009.08.20 요약; 청구항 1-4; 단락 [0012]-[0017], [0023], [0045], [0046]; 및 표 1 참조.	1-12	A	JP 07-037618 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1995.02.07 요약; 청구항 1, 6; 및 단락 [0013]-[0020] 참조.	1-12	A	JP 07-296814 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 1995.11.10 요약; 청구항 1; 및 단락 [0009]-[0021] 참조.	1-12	A	KR 10-2009-0016462 A (니폰 카본 컴퍼니 리미티드) 2009.02.13 요약; 청구항 1, 2; 및 단락 [17]-[43] 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2004-0012541 A (마쯔시다덴기산교 가부시키키가이샤) 2004.02.11 요약; 청구항 1; 페이지 2-6, 8, 9, 11, 17; 및 표 1-3 참조.	1-12																		
Y	JP 2009-187924 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2009.08.20 요약; 청구항 1-4; 단락 [0012]-[0017], [0023], [0045], [0046]; 및 표 1 참조.	1-12																		
A	JP 07-037618 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1995.02.07 요약; 청구항 1, 6; 및 단락 [0013]-[0020] 참조.	1-12																		
A	JP 07-296814 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 1995.11.10 요약; 청구항 1; 및 단락 [0009]-[0021] 참조.	1-12																		
A	KR 10-2009-0016462 A (니폰 카본 컴퍼니 리미티드) 2009.02.13 요약; 청구항 1, 2; 및 단락 [17]-[43] 참조.	1-12																		
☐ 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 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 03월 27일 (27.03.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 03월 30일 (30.03.2015)																			
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82 42 472 7140	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 																			

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/012585

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0012541 A	2004/02/11	CN 1228872 C CN 1481041 A JP 2004-127913 A JP 4252846 B2 KR 10-0567113 B1 US 2004-0023115 A1 US 7052803 B2	2005/11/23 2004/03/10 2004/04/22 2009/04/08 2006/03/31 2004/02/05 2006/05/30
JP 2009-187924 A	2009/08/20	없음	
JP 07-037618 A	1995/02/07	없음	
JP 07-296814 A	1995/11/10	EP 0646978 A1 EP 0646978 B1 JP 07-069611 A JP 2948097 B2 JP 3568563 B2 US 5527643 A	1995/04/05 1997/12/29 1995/03/14 1999/09/13 2004/09/22 1996/06/18
KR 10-2009-0016462 A	2009/02/13	CN 101485017 A CN 101485017 B EP 2037515 A1 EP 2037515 A4 EP 2037515 B1 JP 2007-324067 A JP 4989114 B2 KR 10-1310300 B1 US 2010-0297500 A1 US 8728668 B2 WO 2007-141905 A1	2009/07/15 2012/03/28 2009/03/18 2009/12/16 2011/07/13 2007/12/13 2012/08/01 2013/09/23 2010/11/25 2014/05/20 2007/12/13