

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 2월 21일 (21.02.2019) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2019/035580 A1

(51) 국제특허분류:

C04B 35/52 (2006.01) **C04B 35/626** (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) **H01M 4/587** (2010.01)
C04B 35/622 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008762

(22) 국제출원일: 2018년 8월 1일 (01.08.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0104302 2017년 8월 17일 (17.08.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동),
Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연
구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL

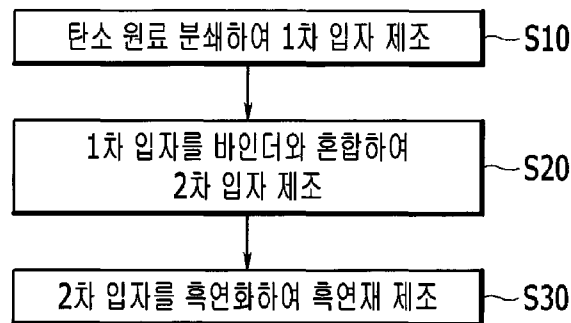
SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북
도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR). (주)
포스코켄텍 (POSCO CHEMTECH) [KR/KR]; 37918 경
상북도 포항시 남구 신항로 110 (청림동), Gyeongsang-
buk-do (KR).

(72) 발명자: 안정철 (AN, Jung-Chul); 37671 경상북도 포
항시 남구 지곡로 319, 361동 303호, Gyeongsang-
buk-do (KR). 박세민 (PARK, Sei Min); 37655 경상북
도 포항시 남구 연일읍 유강길 10번길 49, 101동 803
호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이재은 (LEE, Jae Eun);
37695 경상북도 포항시 북구 득량길 38, 102동 905
호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김병주 (KIM, Byoung Ju);
37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 337, 326동 303
호, Gyeongsangbuk-do (KR). 유승재 (YOU, Seung Jae);
37655 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 103동
1512호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김형근 (KIM, Hyoung
Geun); 37918 경상북도 포항시 남구 신항로 110 (청림

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BAT-
TERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

【도 1】



S10 ... Produce primary particles by crushing carbon raw material

S20 ... Produce secondary particles by mixing primary particles with binder

S30 ... Produce graphite material by graphitizing secondary particles

(57) Abstract: Presented is a method for producing a negative electrode active material which has a high discharge capacity, a high charge-discharge efficiency, and excellent high-output characteristics, and which experiences only a small volume change during charging/discharging. A method for producing a negative electrode active material for a lithium secondary battery according to an embodiment of the present invention comprises: a step for producing primary particles by crushing a carbon raw material containing 4 to 10 wt% of volatile components; a step for producing secondary particles by mixing the primary particles with a binder; and a step for producing a graphite material by graphitizing the secondary particles.



WO 2019/035580 A1



동) 포스코케미칼, Gyeongsangbuk-do (KR). 이상은 (LEE, Sang Eun); 37918 경상북도 포항시 남구 신행로 110 (청림동) 포스코케미칼, Gyeongsangbuk-do (KR). 이찬우 (LEE, Chan Woo); 31156 충청남도 천안시 서북구 불당 19로 200, 116동 1204호, Chungcheongnam-do (KR). 조현철 (JO, Hyun-Chul); 37759 경상북도 포항시 남구 새천년대로 460번길 9-8, Gyeongsangbuk-do (KR). 김명기 (KIM, Myung Ki); 37835 경상북도 포항시 남구 효성로 88, 302동 306호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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 제21조(3))

(57) 요약서: 높은 방전 용량, 높은 충방전 효율 및 우수한 고출력 특성, 충방전 중 체적 변화가 작은 음극 활물질의 제조 방법을 제시한다. 본 발명의 일 구현예에 의한 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은 휘발분을 4 내지 10 중량 % 포함하는 탄소 원료를 분쇄하여 1 차 입자를 제조하는 단계; 1 차 입자를 바인더와 혼합하여 2 차 입자를 제조하는 단계; 및 2 차 입자를 흑연화하여 흑연재를 제조하는 단계를 포함한다.

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

5 【기술분야】

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

최근 휴대전화, 태블릿피씨 등의 포터블 전자기기의 고성능화 및
10 기능 집적화에 따른 소비전력의 증가 등에 의해 전지의 고용량화가
진행되고, 전동 공구, 특히 HEV(하이브리드 자동차), EV(전기자동차)용
고출력 전원이 필요함에 따라 충방전 속도가 우수한 고출력 특성을 지닌
2차 전지의 필요성이 크게 증가하고 있다. 또한 사용 시간의 증대에 따라
전지의 충전/방전 주기가 감소하여 전지 사이클 수명의 대폭적인 향상이
15 요구되고 있으며 전지 소재의 열화에 의한 전지의 부피 변화(팽창 및
수축)의 최소화 또한 주요한 필요 특성으로 부각되고 있다.

2차 전지 중 고에너지 밀도, 고전압 등의 장점으로 인해 리튬
2차전지가 폭넓게 사용되고 있으며, 상용 리튬 2차전지는 일반적으로
금속산화물계의 양극활물질 및 흑연 등의 탄소계 음극활물질이 채용되고
20 있다.

음극활물질인 흑연은 광산에서 채굴하여 물리적 선별 및 고순도화를
거쳐 가공된 천연흑연과 석탄 혹은 석유 잔사(residue) 등의 유기물을
열처리하여 얻어진 탄소체인 코크스(coke)를 가공 및 고온 열처리하여 얻은
인조흑연으로 구분된다.

25 천연흑연계 음극재는 인조흑연에 비해서 고용량의 전지 구성에
유리하나 충전/방전 사이클 진행에 따른 용량 감소 정도가 열위한 문제점을
지니고 있다. 천연흑연은 일반적으로 인상(판상)의 형태를 지니기 때문에
전극 제조 시 충전밀도의 증가, 출력 특성의 개선을 위해 일반적으로
구상화(spheroidization)한 형태로 가공하여 사용되고 있다. 인상흑연을
30 구상화 가공 시 일반적으로 밀링(milling) 등을 사용하는 데, 해당 공정에

기인하여 발생하는 흑연 입자 내부의 응력 증대 및 결함(defect)으로 인해 반복되는 전지의 충방전 과정 중 용량이 감소하여 수명 특성이 열화되는 것으로 알려져 있다.

한편 인조흑연은 용량이 천연흑연에 비해 다소 열위하고 제조 공정
 5 비용으로 인해 가격이 높은 단점이 있지만 수명 특성이 상대적으로 우수한 장점이 있어, 장수명 특성이 강조되는 포터블 전자기기용 전지의 소재로 각광받으며, 빠른 속도로 천연흑연을 대체하고 있다. 일반적으로 인조흑연 음극재를 제조하기 위해 석탄 혹은 석유계 잔사 혹은 가공품인 핏치를 탄화 및 고온열처리(흑연화) 공정을 통해 제조하며, 용량 증가를 위해 촉매
 10 흑연화 반응이 가능한 물질을 소량 첨가하여 흑연화 열처리 하는 공정을 적용하고 있다. 응용 목적에 따라 양 소재가 지닌 단점을 보완하기 위해 천연흑연과 인조흑연을 혼합한 형태의 복합 음극재가 사용되기도 한다.

예를 들어 구상화 천연흑연과 인조흑연 분말을 복합한 후 첨가한 촉매물질을 이용한 촉매 흑연화 열처리를 통해 고용량, 고출력, 장수명
 15 특징을 지닌 음극재를 제조하는 공정이 제안되었다. 또한, 인조흑연의 원료가 되는 코크스 및 구상화된 천연흑연을 혼합한 후 복합화하고 최종 흑연화 열처리를 통해 음극재를 제조하는 공정이 제안되었다. 천연흑연과 인조흑연을 각각 핏치 물질로 코팅한 후 탄화하여 표면에 탄소질 층을 형성하고 촉매를 첨가하여 혼합한 후 최종 흑연화 열처리를 통해 복합
 20 음극재를 제조하는 방법이 제안되었다.

일반적으로 인조흑연 소재의 고용량화를 위해서는 흑연화 열처리 온도를 높게 유지하여 흑연화도를 증가시키거나 촉매흑연화 반응 유도를 위해 촉매 물질을 첨가하여 열처리한다. 충방전 효율 개선을 위해서는 인조흑연 표면 코팅 혹은 입자 마쇄 (grinding)등을 통해 입자 표면의 흑연
 25 edge부의 노출을 최소화하여 전해액의 분해 등을 통해 생성되는 부동태막(passivated film)의 과도한 형성을 억제하는 방법을 사용하기도 한다. 고속 충방전 성능 개선을 위해서 인조흑연 가공품 내 흑연 입자들의 상호간 배향을 불규칙하게 조절하거나, 입자 표면에 탄소질 코팅을 도입하는 경우도 있다. 충방전에 따른 인조흑연 소재 및 전극 부피 변화를
 30 감소시키기 위해서 인조흑연 가공품 내 흑연 입자들의 상호간 배향이

불규칙적 형태로 제조하거나 소재 자체의 강도를 높여 충방전 반응 시 치수 안정성을 개선하는 방법을 사용하기도 한다. 언급한 사례 외에도 인조흑연의 전지소재 성능을 개선하기 위한 다양한 기술 개발이 이뤄지고 있으나, 일반적으로 성능 간에 trade-off 관계가 존재하여 특정 성능을 개선할 경우, 다른 성능이 감소하는 문제가 생기게 된다. 예를 들어 용량 증대를 위해 촉매를 제조 공정 중 도입하여 촉매 흑연화 열처리를 하는 경우 촉매의 열분해 시 생성되는 기공 등에 의해 인조흑연 내부 및 표면의 기공 분율이 증가하고 이로 인한 소재 비표면적 및 전해액과의 부반응성 증대로 인해 전지 수명 특성의 열화가 진행되는 부작용이 발생하게 된다.

10 인조흑연 입자의 크기를 감소시켜 리튬 이온의 확산거리를 단축시키는 경우 고속 충방전 특성을 개선할 수 있으나 작은 입자 크기에서 유래한 비표면적 증가로 인해 전지 수명이 역시 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 충방전 중 발생하는 소재 및 전극 부피의 변화를 억제하기 위해서 입경이 작은 입자를 일정한 크기로 응집 및 복합화한 2차 입자 형태의 음극재를 형성하는 경우

15 2차 입자 내의 불규칙한 배향성을 지닌 1차 입자들로 인하여 충방전에 따른 소재 부피 변화가 상쇄되어 전극 전체 부피 변화가 감소하는 장점이 있다. 하지만 단위 1차 입자의 가공 형태나 2차 입자화 공정 조건에 따라 입자의 불규칙한 배향도가 충분하지 않고, 비표면적이 증가하거나 2차 입자 형상이 고르지 않아 충방전에 따른 소재 및 전극 팽창률의 감소가 충분하지 않고,

20 전지 수명이 감소하는 등의 부작용이 생길 수 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

높은 방전 용량, 높은 충방전 효율 및 우수한 고출력 특성, 충방전 중 체적 변화가 작은 음극 활물질의 제조 방법을 제시한다.

25 【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에 의한 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은 휘발분을 4 내지 10 중량% 포함하는 탄소 원료를 분쇄하여 1차 입자를 제조하는 단계; 1차 입자를 바인더와 혼합하여 2차 입자를 제조하는 단계; 및 2차 입자를 흑연화하여 흑연재를 제조하는 단계를 포함한다.

30 탄소 원료는 그린 코크스 또는 생 코크스를 포함할 수 있다.

1차 입자의 D50 입경은 10 μm 이하일 수 있다.

1차 입자의 구형화도는 0.75 내지 1일 수 있다.

1차 입자를 제조하는 단계 이후, 1차 입자를 마쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- 5 1차 입자를 제조하는 단계 이후, 1차 입자를 1 내지 10 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 승온하는 단계를 더 포함할 수 있다.

1차 입자를 제조하는 단계 이후, 1차 입자를 열처리하여 1차 입자 내의 휘발분을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- 10 1차 입자 내의 휘발분을 제거하는 단계에서, 열처리 온도는 800 내지 1500 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

2차 입자를 제조하는 단계에서, 1차 입자 100 중량부에 대하여 바인더를 2 내지 20 중량부 혼합할 수 있다.

바인더는 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 포함할 수 있다.

바인더는 연화점이 80 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

- 15 2차 입자를 제조하는 단계는 110 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 전단력을 활용하여 1 내지 5시간 동안 수행할 수 있다.

2차 입자의 D50 입경은 14 내지 25 μm 일 수 있다.

2차 입자를 제조하는 단계 이후에, 2차 입자를 탄화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- 20 탄화하는 단계는 800 내지 1500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다.

흑연재를 제조하는 단계는 2800 내지 3200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다.

제조된 흑연재는 비표면적이 1.7 m^2/g 이하가 될 수 있고, 탭밀도가 0.7g/cc 이상이 될 수 있다.

- 25 본 발명의 일 구현예에 의한 리튬 이차 전지는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 음극은, 전술한 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함한다.

【발명의 효과】

- 30 본 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법을 통해 제조한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 사용하면 방전 용량 및 초기 충방전 효율이 높다.

동시에 충전 방전에 따른 전극 팽창율이 낮으며 고속 방전 특성이 향상된다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.

5 도 2는 실시예 1에서 분쇄 및 마쇄된 1차 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 음극 활물질의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

10 도 4는 실시예 3에서 분쇄된 1차 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 비교예 1에서 분쇄 및 마쇄된 1차 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

15 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

20 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

30 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에

부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

아울러, 본 명세서에서 D50 입경은 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자를 부피비로 50%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미한다.

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법의 순서도를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법의 순서도는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 다양하게 변형할 수 있다.

도 1에 도시한 바와 같이, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은 휘발분을 4 내지 10 중량% 포함하는 탄소 원료를 분쇄하여 1차 입자를 제조하는 단계(S10), 1차 입자를 바인더와 혼합하여 2차 입자를 제조하는 단계(S20), 및 2차 입자를 흑연화하여 흑연재를 제조하는 단계(S30)를 포함한다. 이외에, 필요에 따라 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은 다른 단계들을 더 포함할 수 있다.

먼저, 단계(S10)에서는 휘발분을 4 내지 10 중량% 포함하는 탄소 원료를 분쇄하여 1차 입자를 제조한다. 여기서, 휘발분 (volatile matter)이란 일반적으로 탄소 원료 중에 잔존하는 고형 탄소화 되지 않은 저분자량 유기화합물을 칭하는 것으로 불활성 분위기에서 가열할 경우 기상으로 전환되어 탄소 원료에서 분리될 수 있는 성분을 의미한다. 본 발명의 일 실시예에서 휘발분을 적당량 포함하는 탄소 원료를 시작물질로 한다. 휘발분을 포함하지 않거나, 적게 포함하는 탄소 원료 예컨대, 하소 (calcination) 또는 탄화 (carbonization)된 코크스를 탄소 원료로 사용할 경우, 분쇄 단계(S10)에서 입자 표면이 거칠어지고, 파단면의 노출이 증가한다. 궁극적으로 최종 제조된 음극 활물질의 비표면적은 커지고,

탭밀도는 작아져, 전극 팽창율이 커지고, 고속 방전 특성이 열악해지게 된다. 반면, 탄소 원료 내의 휘발분이 너무 많을 경우, 2차입자 제조 시 입자표면과 바인더 물질과의 친화성이 감소하여 제조된 2차입자의 입경을 증가시키는데 한계가 있을 수 있으며, 2차 입자 제조 후 열처리 단계에서

 5 과도한 휘발분의 발생에 따른 입자 내부 및 표면 기공의 생성으로 인해 입자 기공율 및 비표면적이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

구체적으로 탄소 원료는 그린 코크스 또는 생 코크스를 포함할 수 있다. 그린 코크스 또는 생 코크스는 석탄 또는 석유계 잔사, 또는 가공품인 핏치를 고압 및 고온 조건에서 코킹 반응을 통하여 제조할 수

 10 있다. 원료의 조성 및 코킹 공정 조건에 따라서 일축 방향으로 탄소질 조직 배향성도가 높은 이방성 또는 침상 코크스 (anisotropic or needle coke)가 얻어지거나 또는 탄소질 조직 배향도가 낮은 등방성 혹은 핏치 코크스 (isotropic or pitch coke)가 얻어진다. 그린 또는 생이란 코킹 공정 직후 얻어진 상태로 하소 (calcination) 또는 탄화 (carbonization) 등의

 15 열처리를 거치지 않아 일정한 분율의 휘발분을 포함하고 있는 상태를 의미한다. 본 명세서에서 그린 코크스 또는 생 코크스를 하소 또는 탄화하여 휘발분을 제거한 열처리 제품은 하소 코크스 (calcined coke)로 구분하여 명명한다.

단계(S10)에서 분쇄된 1차 입자의 D50 입경은 10 μm 이하일 수 있다.

 20 1차 입자의 D50 입경이 너무 크면, 이를 이용해 제조한 2차 입자의 입경이 과도하게 증가하거나 단위 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 개수가 너무 작아지는 문제가 발생할 수 있다. 더욱 구체적으로 1차 입자의 D50 입경이 3 내지 8 μm 일 수 있다.

전술하였듯이, 단계(S10)에서 휘발분을 포함하는 탄소 원료를 분쇄하기

 25 때문에 거칠기가 낮은 1차 입자를 제조할 수 있다. 또한, 단계(S10)에서 휘발분을 포함하는 탄소 원료를 분쇄하기 때문에 구형도가 높은 1차 입자를 제조할 수 있다. 이 때 구형도란 입자가 구형에 가까운지를 수치적으로 표현한 것이며, 1에 가까울수록 구형과 유사함을 의미한다. 구체적으로 구형도가 0.75 내지 1인 1차 입자를 제조할 수 있다. 단계(S10)에 의해

 30 제조한 1차 입자의 구형도가 충분치 않은 경우, 1차 입자를 마쇄하는

단계를 더 포함할 수 있다. 1차 입자의 구형도가 적절한 범위를 만족할 경우, 탭밀도가 커져, 전극 팽창율이 작아지고, 고속 방전 특성이 우수해지게 된다. 마쇄 공정을 위한 장치는 특별히 제한되지 아니하며, 일반 분쇄 장비 (pulverizer) 또는 구상화 효과 개선 및 미분 분급이
5 가능한 개조 분쇄 장비 (modified pulverizer)를 사용할 수 있다.

단계(S10)에서 탄소 원료를 분쇄하기 위한 분쇄기는 특별히 제한되지 아니한다. 구체적으로 jet-mill, roller mill 또는 분쇄와 동시에 기상 분급 (air classification)을 할 수 있는 일반적인 형태의 연속식 혹은 batch식의 분쇄 장치(pulverizer)를 사용할 수 있다.

10 단계(S10) 이후, 1차 입자를 1 내지 10℃/분의 속도로 승온하는 단계를 더 포함할 수 있다. 단계(S10)을 거친 1차 입자는 상온(10 내지 30℃)의 상태로 존재하게 된다. 이를 1차 입자 내의 휘발분 제거를 위한 열처리 온도로 승온하기 위해서는 단계(S10) 이후, 승온하는 단계를 거칠 필요가 있다. 본 발명의 일 실시예에서 승온하는 단계에서의 승온 속도를
15 조절함으로써, 음극 활물질의 방전 용량을 더욱 높일 수 있다. 구체적으로 승온 속도는 1 내지 10℃/분이 될 수 있다. 승온 속도가 너무 빠른 경우, 흑연망면이 규칙적으로 적층하는 정도 또는 결정화도가 감소하게 되어 방전 용량이 떨어질 수 있다.

단계(S10) 이후, 1차 입자를 열처리하여 1차 입자 내의 휘발분을
20 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

열처리 온도는 800 내지 1500℃일 수 있다. 열처리 온도가 너무 낮으면 휘발분이 적절히 제거되지 않을 수 있다. 열처리 온도가 너무 높으면, 휘발분의 제거 효과는 동일하지만 설비 구성 및 운전 비용이 과하게 증가할 수 있다.

25 열처리 단계를 통해 1차 입자는 휘발분을 0.5 중량% 이하로 포함할 수 있다.

다음으로, 단계(S20)에서는 1차 입자를 바인더와 혼합하여 2차 입자를 제조한다. 2차 입자란 1차 입자끼리 응집하여 형성한 입자를 의미한다.

30 구체적으로 단계(S20)에서 1차 입자 100 중량부에 대하여 바인더를 2

내지 20 중량부 혼합할 수 있다. 바인더의 양이 너무 작으면, 결착 효과가 작아 원활한 2차 입자화가 이뤄지지 않을 수 있다. 바인더의 양이 너무 많으면, 전지의 용량 및 수명 특성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 바인더는 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 포함할 수 있다. 핏치계 물질은 일반적으로 고분자계 바인더에 비하여 원료 탄소 물질 표면과의 젖음성(wettability)이 우수하여 치밀한 접촉 계면을 형성하기 쉬운 장점이 있으며, 열처리 후 탄소화 혹은 흑연화 되는 수율이 높으며, 공업적으로 쉽고 저렴하게 구할 수 있는 장점이 있다. 바인더는 연화점이 80 내지 300℃ 일 수 있다. 연화점이 너무 낮으면 결착력이 낮아 원활한 1차 입자 간의 결합 및 2차 입자 형성이 어려우며, 탄화 수율이 낮아 경제적인 제조 공정 구현이 어려울 수 있다. 반대로 연화점이 너무 높으면 바인더 물질의 용융을 위한 장비의 운전 온도가 높아 설비 제작 비용이 증가하고 고온 사용에 따른 일부 시료의 열변성 및 탄소화가 진행되는 문제를 일으킬 수 있다.

단계(S20)은 110 내지 500℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 수행할 수 있다. 온도가 너무 낮거나, 시간이 너무 짧으면, 1차 입자와 바인더 간의 균일한 혼합이 어려워 질 수 있다. 온도가 너무 높거나, 시간이 너무 길면, 과도한 과열로 인해 핏치의 변성(산화 및 열변성)이 진행되어 최종적으로 열처리 공정을 마친 후에 생성된 흑연질이 발현하는 용량 및 효율 특성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

단계(S20)을 통해 제조된 2차 입자의 D50 입경은 14 내지 25 μm 일 수 있다. 2차 입자의 D50 입경이 너무 작을 경우, 음극 활물질의 비표면적이 과도하게 증가하여 전지 효율이 감소할 수 있다. 반대로, 2차 입자의 D50 입경이 너무 클 경우는 탭밀도가 과도하게 낮아지고 적절한 전극밀도를 갖는 전극층 형성이 곤란한 문제 등 적절한 전지 성능이 발현되는 이차전지 전극을 형성하기 어려울 수 있다. 더욱 구체적으로 2차 입자의 D50 입경은 16 내지 23 μm 일 수 있다.

D50 입경은 1차 입자와 바인더의 혼합 비율, 단계(S20)의 온도, 시간 및 바인더의 종류를 통해 조절될 수 있다.

단계(S20)을 수행하는 장비는 특별히 제한되지 아니하며, 고점도

페이스트 형태의 혼합물을 고온으로 혼합할 수 있는 장비에 넣고 수행할 수 있다. 보다 구체적으로는 회전하는 한 쌍의 블레이드 등 전단력을 생성하는 장비를 활용하여 1차 입자와 바인더를 균일하게 섞고 결합시켜 고점도 페이스트 형태의 혼합물을 제조할 수 있는 장비에 투입하여 수행할 수 있다.

5 단계(S20)에서 제조된 2차 입자의 D50 입경이 너무 큰 경우, 해쇄를 위해 핀밀 (pin mill) 등을 이용하여 분쇄하여 입도를 조절할 수 있다. 응집 분체의 적절한 입도 조절을 위해서 분쇄기의 회전수 (rpm)를 조절할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니며 목표 입도 달성을 위해서 다양한 분쇄기를 이용할 수 있다.

10 단계(S20) 이후, 2차 입자를 탄화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이를 통해 바인더 중 휘발분을 제거하고, 열분해, 고화 및 탄소질로의 전환을 유도한다. 탄화하는 단계는 800 내지 1500℃의 온도에서 수행할 수 있다. 분위기 가스는 불활성 가스를 사용할 수 있으며, 질소 또는 아르곤 분위기에서 수행할 수 있다. 탄화하는 단계는 30 분 내지 5 시간 동안

15 수행할 수 있다.

다음으로, 단계(S30)에서는 2차 입자를 흑연화하여 흑연재를 제조한다. 단계(S30)은 2800 내지 3200℃의 온도에서 수행할 수 있다. 단계(S30)을 수행하는 장비는 특별히 제한되지 아니하며 에치슨(Acheson)로를 사용할 수 있다. 일반적으로 별도의 분위기 가스 사용 없이

20 에치슨(Acheson)로의 조업 방식에 의거 흑연화를 수행할 수 있으나 분위기 가스를 사용할 경우 불활성 가스를 사용할 수 있으며, 질소 또는 아르곤 분위기에서 수행할 수 있다. 단계(S30)은 30 분 내지 20일 동안 수행할 수 있다.

단계(S30)을 마친 흑연재는 필요에 따라 쉐 혹은 해쇄 공정을 거쳐

25 미분화할 수 있다.

본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 비표면적이 작고, 탭밀도가 높아, 전극층의 고밀도화 및 에너지 밀도가 증가된다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 비표면적이 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 될 수 있고, 탭밀도가

30 $0.7\text{g}/\text{cc}$ 이상이 될 수 있다. 더욱 구체적으로 비표면적이 0.8 내지 $1.6\text{m}^2/\text{g}$,

탭밀도가 0.8 내지 1.0g/cc가 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 전술한 방법으로 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

- 5 구체적으로, 전해질은, 플루오로 에틸렌 카보네이트(fluoro ethylene carbonate, FEC), 비닐렌 카보네이트 (vinylene carbonate, VC), 에틸렌 술포네이트 (ethylene sulfonate, ES), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전해질 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.

- 10 FEC 등 전해질 첨가제를 추가로 적용함으로써 그 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있으며, 상기 전해질 첨가제에 의하여 안정한 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)이 형성될 수 있기 때문이다. 이러한 사실은 후술할 실시예를 통해 뒷받침된다.

- 15 음극 활물질 및 그에 따른 리튬 이차 전지의 특성은 전술한 바와 같다. 또한, 음극 활물질을 제외한 나머지 전지 구성은 일반적으로 알려진 바와 같다. 따라서, 자세한 설명은 생략하기로 한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예 및 이들의 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

- 20 탄소 원료로서, 석탄계 프리미엄 침상 코크스 제품인 그린 코크스(VM 함량 약 5.0중량%)를 사용하였다. 그린 코크스를 air classifying mill 을 이용하여 D50이 7 μ m가 되도록 1차 분쇄하여 1차 입자를 제조하였다. 분쇄 입자는 기류 분급 장치가 달린 pulverizer형의 분쇄장비를 이용하여 추가적인 마쇄를 진행하였으며, 얻어진 1차 입자의 D50은 7.5 μ m 이었다.

- 25 도 2에서는 1차 입자의 SEM 사진을 나타내었다.

- 1차 입자를 승온속도를 분당 5 $^{\circ}$ C/분으로 조절하여 승온한 후, 1200 $^{\circ}$ C의 질소분위기에서 1시간 열처리하여 휘발분을 제거하였다. 얻어진 1차 입자를 연화점이 120 $^{\circ}$ C인 핏치와 100:10의 중량 비율로 혼합 후 가열 가능한 혼합 믹서를 이용하여 2시간 혼합하여 2차 입자를 제조하였다. 이때
30 2차 입자의 D50은 19.5 μ m 이었다. 1200 $^{\circ}$ C의 질소분위기에서 1시간 탄화한

후, 3000℃로 승온하여 1시간 흑연화하여 음극 활물질을 제조하였다. 도 3에서는 최종 제조된 음극 활물질의 SEM 사진을 나타내었다.

실시예 2

실시예 1에서 휘발분을 제거하는 열처리 단계를 생략한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

실시예 3

실시예 1에서 마쇄 공정을 생략하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다. 도 4에서는 실시예 3에서의 제조 공정 중 1차 입자의 SEM 사진을 나타내었다.

10 실시예 4

실시예 1에서 1차 입자와 핏치의 중량 비율이 100: 20인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

실시예 5

실시예 1에서 1차 입자의 분쇄 및 마쇄 후 D50이 10 μ m인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

실시예 6

실시예 1에서 1차 입자의 분쇄 및 마쇄 후 D50이 5.5 μ m인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

실시예 7

실시예 1에서 1차 입자의 분쇄 및 마쇄 후 승온 속도를 20℃/분으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

비교예 1

원료 코크스를 실시예 1에 사용된 그린 코크스가 아닌 하소 코크스 (calcined coke)로 사용(VM 함량 약 0.25 중량%)하고 1차 입자를 탄화하는 단계를 생략한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다. 도 5에서 분쇄 및 마쇄된 1차 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 도 2, 도 4 및 도 5에서 나타나듯이, 실시예 1 및 실시예 3에서의 1차 입자가 비교예 1의 1차 입자에 비해 파쇄된 입자 면이
30 날카롭지 않고 비교적 완만한 타원형과 유사한 1차 입자의 형상을 지니고

있음을 확인할 수 있다. 실시예 3과 같이 분쇄만 시행한 1차 입자에 비해, 분쇄 및 마쇄를 거친 실시예 1의 1차 입자의 거칠기가 더욱 감소했음을 확인할 수 있다.

비교예 2

- 5 비교예 1에서 하소 코크스와 핏치의 중량 비율이 100: 20인 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

비교예 3

비교예 1에서 1차 입자의 분쇄 및 마쇄 후 D50이 10 μ m인 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

10 실험예 1 : 비표면적 및 D50 입경 측정

실시예 1 내지 실시예 7 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 음극 활물질의 비표면적(BET) 및 D50 입경을 측정하여 하기 표 1에 정리하였다. 비표면적은 질소 흡착법에 의하여 측정하였다.

【표 1】

	비표면적(m ² /g)	탭밀도(g/cc)	D50 입경(μ m)
실시예 1	1.38	0.9	19.5
실시예 2	1.46	0.87	19.1
실시예 3	1.68	0.83	18.7
실시예 4	1.21	0.85	20.6
실시예 5	1.26	0.85	22.1
실시예 6	2.13	0.98	15.3
실시예 7	1.57	0.89	19.2
비교예 1	2.05	0.83	18.6
비교예 2	1.88	0.83	19.9
비교예 3	1.58	0.8	21.8

15

실시예 1 및 실시예 2에서와 같이 1차 입자 수득 시, 분쇄 및 마쇄 단계를 모두 거쳐 만들어진 음극 활물질의 탭밀도가 대체로 높고 비표면적이 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한 1차 입자의 입경이 증가할수록 제조된 음극 활물질의 비표면적이 대체로 감소하고 2차 입자화된 음극

활물질의 입경이 비례하여 증가함을 확인할 수 있다. 음극 활물질의 탭밀도는 높을수록 전극층의 고밀도화 및 에너지 밀도의 증가를 기대할 수 있으므로 본 결과는 고용량의 음극 활물질을 제조하는 데 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

5 실험예 2 : 리튬 이차 전지(Half-cell)의 제작 및 초기 방전용량, 효율 측정

실시예 1 내지 실시예 7 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 음극 활물질, 바인더(Carboxy Methyl Cellulose 및 styrene Butadiene Rubber), 도전재(Super P)의 중량 비율이 97:2:1(기재순서는, 음극 활물질: 바인더: 도전재)이 되도록 증류수를 용매로 사용하여 균일하게 혼합하였다.

상기의 혼합물을 구리(Cu) 집전체에 고르게 도포한 후, 롤프레스에서 압착한 뒤, 100℃ 진공오븐에서 12시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 이때, 전극 밀도가 1.4 내지 1.6g/cc를 가지도록 하였다.

상대 전극으로는 리튬 금속(Li-metal)을 사용하고, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC, Ethylene Carbonate): 디메틸 카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate)의 부피 비율이 1:1인 혼합 용매에 1몰의 LiPF₆용액을 용해시킨 것을 사용하였다.

상기 각 구성 요소를 사용하고, 통상적인 제조 방법에 따라 CR 2032 반쪽 전지(half coin cell)를 제작하였다.

0.1C, 5mV, 0.005C cut-off 충전 및 0.1C 1.5V cut-off 방전의 조건으로 전지를 구동하고, 초기 방전용량, 효율을 측정하여 하기 표 2에 정리하였다.

【표 2】

	방전용량(mAh/g)	효율(%)
실시예 1	354	93.1
실시예 2	353	92.9
실시예 3	352	92.9
실시예 4	348	92.5
실시예 5	354	93.2
실시예 6	354	91.2

실시예 7	348	93
비교예 1	353	92
비교예 2	347	92.2
비교예 3	353	92.8

표 2를 참조하면, 실시예 1에서와 같이 그린 코크스를 원료로 사용하여, 1차 입자 수득 시 분쇄 및 마쇄 단계를 모두 거치고, 승온 속도가 상대적으로 낮은 탄화 조건에서 휘발분의 제거를 거친 조건에서 전지의 방전 용량 및 효율이 우수하였다.

이에 반하여 실시예 7과 같이 승온 속도가 상대적으로 빠른 탄화 조건에서 휘발분의 제거를 거친 음극 활물질은 방전 용량이 상대적으로 낮아졌다.

실시예 4에서와 같이 2차 입자화 시 사용한 바인더 물질의 양이 증가했을 때, 제조된 음극 활물질의 방전 용량이 감소하였다.

실시예 6에서와 같이 1차 입자의 크기가 감소하였을 때 전지의 효율이 감소하였으며, 이는 음극 활물질의 비표면적이 상대적으로 높아 부동태막의 형성이 보다 활발하게 이루어졌기 때문이다.

실험예 3 : 팽창율 및 고속 방전 특성 측정

실험예 2에서 기재된 방법으로 전지를 제조하였다.

팽창율은 0.1C, 5mV, 0.005C cut-off 충전 및 0.1C, 1.5V cut-off 방전의 조건으로 전지를 10 사이클 구동하고, 전지를 해체하여 측정된 전극의 두께 변화율을 계산하여 측정하였다.

방전 속도는 3C와 0.2C의 조건에서 전지 용량을 측정하여 상대적인 값을 나타내었다.

팽창율 및 고속 방전 특성을 하기 표 3에 정리하였다.

【표 3】

	팽창율(%)	고속 방전 특성 (%)
실시예 1	45	87
실시예 2	39	88
실시예 3	48	84

실시예 4	51	88
실시예 5	43	77
실시예 6	56	93
실시예 7	46	87
비교예 1	58	80
비교예 2	49	74
비교예 3	50	70

표 3을 참조하면 분쇄된 1차 입자 크기 및 2차 입자의 크기가 작을수록 고속 방전 특성이 우수함을 확인할 수 있으며, 전극 팽창율은 입자의 크기가 클수록 대체로 감소함을 확인할 수 있다.

실험예 4 : 고속 충전 특성 측정

5 실험예 2에서 기재된 방법으로 전지를 제조하였다.

고속 충전 특성은 0.1C, 5mV, 0.005C cut-off 충전 및 0.1C, 1.5V cut-off 방전의 조건으로 초기 방전 용량을 확인한 후, 충전 속도(C-rate)를 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C의 조건 순으로 변화하여 각각 3회 충전 및 방전 사이클을 반복하고, 2C와 0.1C의 조건에서 전지 충전 용량을
10 측정하여 상대적인 값을 나타내었다.

고속 충전 특성을 하기 표 4에 정리하였다.

【표 4】

	고속 충전 특성 (%)
실시예 1	39.2
실시예 2	41.5
실시예 3	37.5
실시예 4	41.9
실시예 5	31.1
실시예 6	45.3
실시예 7	40.8
비교예 1	35.2
비교예 2	36.4
비교예 3	30.5

표 4을 참조하면 분쇄된 1차 입자 크기 및 2차 입자의 크기가 작을수록 고속 충전 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

- 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.
- 5

【청구범위】**【청구항 1】**

휘발분을 4 내지 10 중량% 포함하는 탄소 원료를 분쇄하여 1차 입자를 제조하는 단계;

- 5 상기 1차 입자를 바인더와 혼합하여 2차 입자를 제조하는 단계; 및
상기 2차 입자를 흑연화하여 흑연재를 제조하는 단계
를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 2】

- 제1항에 있어서,
10 상기 탄소 원료는 그린 코크스 또는 생 코크스를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 3】

- 제1항에 있어서,
상기 1차 입자의 D50 입경은 10 μm 이하인 리튬 이차 전지용 음극
15 활물질의 제조 방법.

【청구항 4】

- 제1항에 있어서,
상기 1차 입자의 구형화도는 0.75 내지 1인 리튬 이차 전지용 음극
활물질의 제조 방법.

20 **【청구항 5】**

제1항에 있어서,
상기 1차 입자를 제조하는 단계 이후, 상기 1차 입자를 마쇄하는
단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 6】

- 25 제1항에 있어서,
상기 1차 입자를 제조하는 단계 이후, 상기 1차 입자를 1 내지
10℃/분의 속도로 승온하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극
활물질의 제조 방법.

【청구항 7】

- 30 제1항에 있어서,

상기 1차 입자를 제조하는 단계 이후, 상기 1차 입자를 열처리하여 상기 1차 입자 내의 휘발분을 제거하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 8】

5 제7항에 있어서,

상기 1차 입자 내의 휘발분을 제거하는 단계에서, 열처리 온도는 800 내지 1500℃인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

10 상기 2차 입자를 제조하는 단계에서, 상기 1차 입자 100 중량부에 대하여 상기 바인더를 2 내지 20 중량부 혼합하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

15 상기 바인더는 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

20 상기 바인더는 연화점이 80 내지 300℃인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

25 상기 2차 입자를 제조하는 단계는 110 내지 500℃의 온도에서 전단력을 활용하여 1 내지 5시간 동안 수행하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 2차 입자의 D50 입경은 14 내지 25 μ m인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

30 【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 2차 입자를 제조하는 단계 이후에, 상기 2차 입자를 탄화하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 15】

5 제14항에 있어서,

상기 탄화하는 단계는 800 내지 1500℃의 온도에서 수행하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 16】

제1항에 있어서,

10 상기 흑연재를 제조하는 단계는 2800 내지 3200℃의 온도에서 수행하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 17】

제1항에 있어서,

15 상기 흑연재는 비표면적이 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고, 탭밀도가 0.7g/cc 이상인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 18】

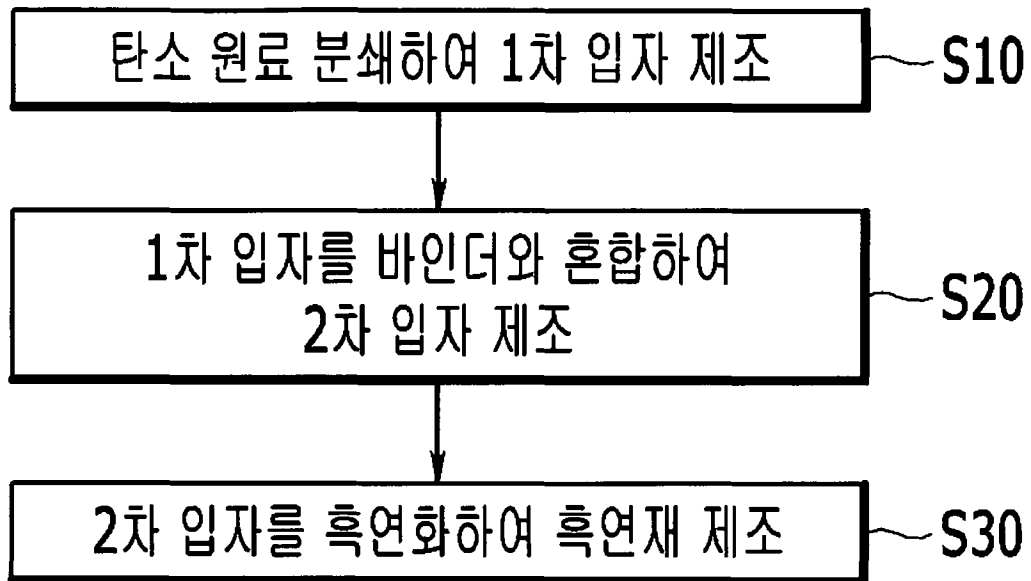
양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

20

【도면】

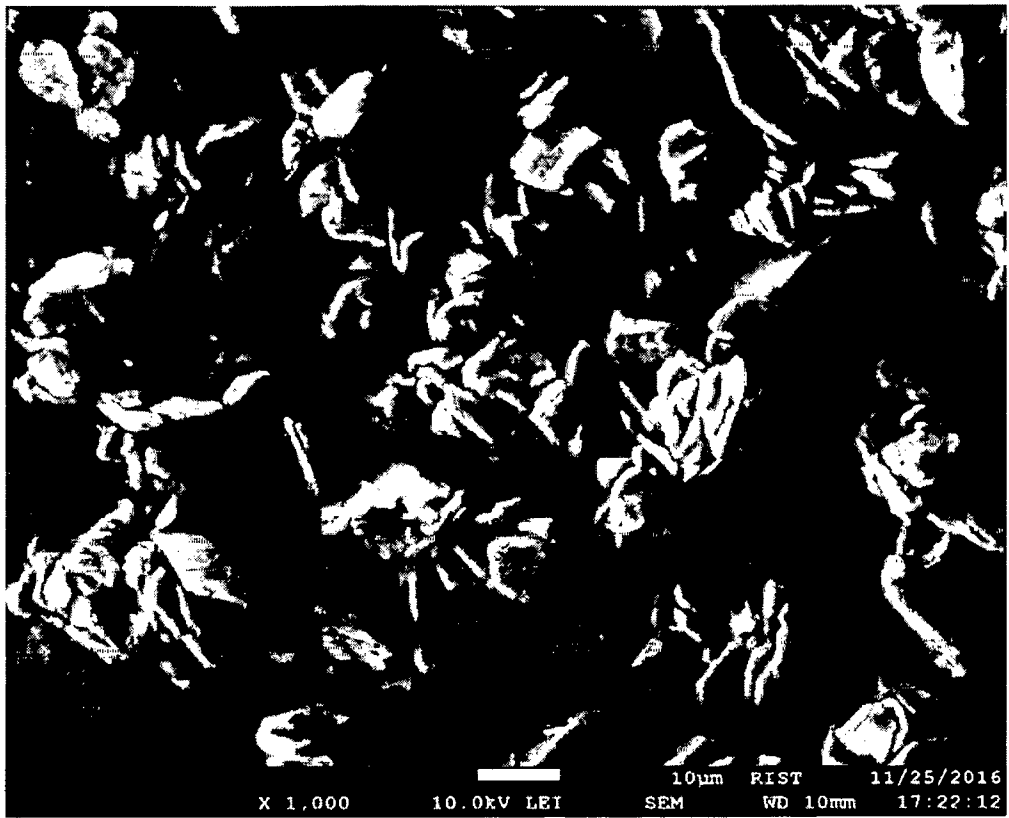
【도 1】



【도 2】



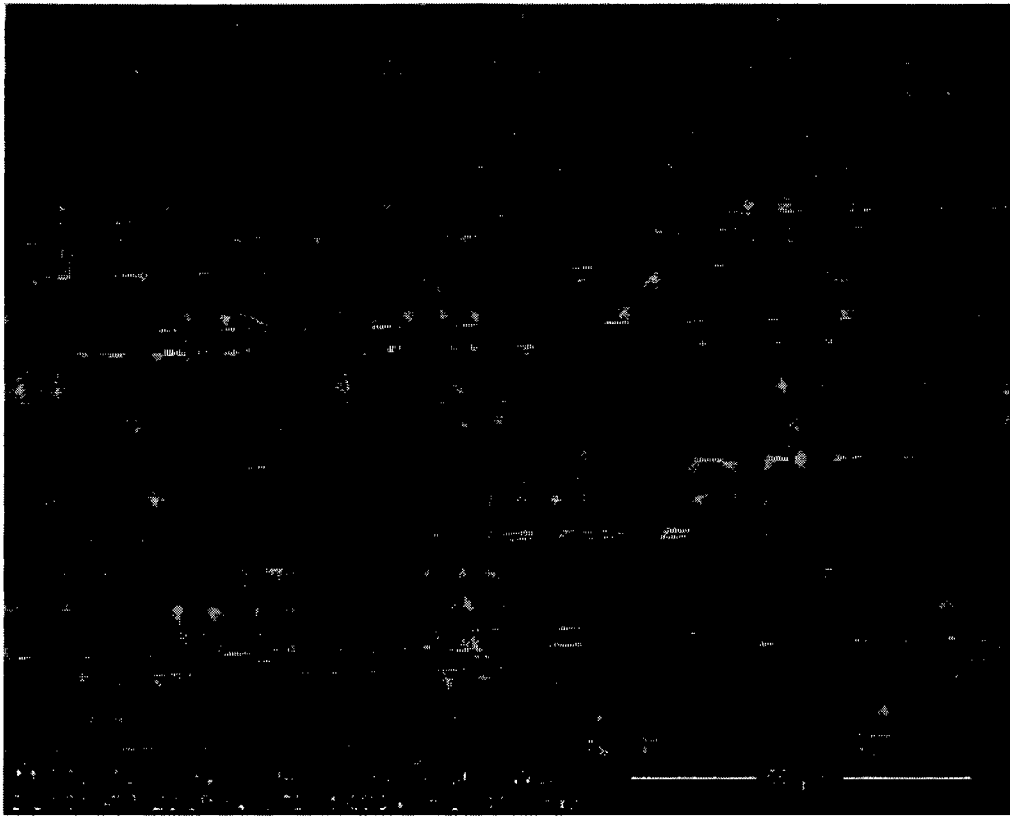
【도 3】



【도 4】



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/52(2006.01)i, C04B 35/634(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/626(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(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)

C04B 35/52; C01B 31/04; H01M 10/0525; H01M 4/1393; H01M 4/36; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; C04B 35/634; C04B 35/622; C04B 35/626

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: lithium secondary battery, anode active material, first particle, second particle, graphite material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 21 June 2007 See paragraphs [0017]-[0024], [0037]; and claims 1-2, 9-10.	1-5, 10-18
Y		6-9
Y	JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 07 July 2011 See paragraph [0063]; and claim 1.	6-8
Y	KR 10-2014-0085767 A (POSCO et al.) 08 July 2014 See paragraph [0050]; and figure 1.	9
A	KR 10-2017-0076501 A (POSCO et al.) 04 July 2017 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2015-0138265 A (MT CARBON CO., LTD.) 09 December 2015 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

08 NOVEMBER 2018 (08.11.2018)

Date of mailing of the international search report

08 NOVEMBER 2018 (08.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-153661 A	21/06/2007	CN 101321695 A	10/12/2008
		CN 101321695 B	04/04/2012
		CN 102070138 A	25/05/2011
		CN 102070138 B	03/04/2013
		CN 102583341 A	18/07/2012
		CN 102583341 B	30/09/2015
		EP 1961700 A1	27/08/2008
		EP 1961700 A4	06/11/2013
		JP 05033325 B2	26/09/2012
		JP 05162092 B2	13/03/2013
		JP 05162093 B2	13/03/2013
		JP 2007-169106 A	05/07/2007
		JP 2007-172901 A	05/07/2007
		KR 10-1348226 B1	07/01/2014
		KR 10-1391217 B1	07/05/2014
		KR 10-2008-0073706 A	11/08/2008
		KR 10-2013-0085450 A	29/07/2013
		US 2009-0242849 A1	01/10/2009
		US 2010-0221543 A1	02/09/2010
		US 8080228 B2	20/12/2011
		US 8747800 B2	10/06/2014
		WO 2007-066673 A1	14/06/2007
JP 2011-519332 A	07/07/2011	CN 101980957 A	23/02/2011
		CN 101980957 B	06/02/2013
		EP 2268574 A1	05/01/2011
		EP 2268574 B1	26/12/2012
		JP 05502850 B2	28/05/2014
		KR 10-1598236 B1	29/02/2016
		KR 10-2011-0004391 A	13/01/2011
		TW 201006761 A	16/02/2010
		TW 201505242 A	01/02/2015
		TW 1458676 B	01/11/2014
		TW 1493780 B	21/07/2015
		US 2009-0242830 A1	01/10/2009
		WO 2009-123984 A1	08/10/2009
KR 10-2014-0085767 A	08/07/2014	KR 10-1459729 B1	10/11/2014
KR 10-2017-0076501 A	04/07/2017	KR 10-1833972 B1	02/03/2018
KR 10-2015-0138265 A	09/12/2015	CN 105144442 A	09/12/2015
		EP 2960972 A1	30/12/2015
		EP 2960972 A4	17/02/2016
		JP 2014-194852 A	09/10/2014
		TW 201445799 A	01/12/2014
		US 2016-0056464 A1	25/02/2016
		WO 2014-156098 A1	02/10/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 35/52(2006.01)i, C04B 35/634(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, C04B 35/626(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 35/52; C01B 31/04; H01M 10/0525; H01M 4/1393; H01M 4/36; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; C04B 35/634; C04B 35/622; C04B 35/626

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: 리튬 이차 전지, 음극 활물질, 1차 입자, 2차 입자, 흑연재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2007-153661 A (SHOWA DENKO K.K.) 2007.06.21 단락 [0017]-[0024], [0037]; 및 청구항 1-2, 9-10 참조.	1-5, 10-18
Y		6-9
Y	JP 2011-519332 A (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2011.07.07 단락 [0063]; 및 청구항 1 참조.	6-8
Y	KR 10-2014-0085767 A (주식회사 포스코 등) 2014.07.08 단락 [0050]; 및 도면 1 참조.	9
A	KR 10-2017-0076501 A (주식회사 포스코 등) 2017.07.04 전체 문헌 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0138265 A (엠티 카본 컴퍼니, 리미티드) 2015.12.09 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, 전지 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 11월 08일 (08.11.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 11월 08일 (08.11.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-153661 A	2007/06/21	CN 101321695 A CN 101321695 B CN 102070138 A CN 102070138 B CN 102583341 A CN 102583341 B EP 1961700 A1 EP 1961700 A4 JP 05033325 B2 JP 05162092 B2 JP 05162093 B2 JP 2007-169106 A JP 2007-172901 A KR 10-1348226 B1 KR 10-1391217 B1 KR 10-2008-0073706 A KR 10-2013-0085450 A US 2009-0242849 A1 US 2010-0221543 A1 US 8080228 B2 US 8747800 B2 WO 2007-066673 A1	2008/12/10 2012/04/04 2011/05/25 2013/04/03 2012/07/18 2015/09/30 2008/08/27 2013/11/06 2012/09/26 2013/03/13 2013/03/13 2007/07/05 2007/07/05 2014/01/07 2014/05/07 2008/08/11 2013/07/29 2009/10/01 2010/09/02 2011/12/20 2014/06/10 2007/06/14
JP 2011-519332 A	2011/07/07	CN 101980957 A CN 101980957 B EP 2268574 A1 EP 2268574 B1 JP 05502850 B2 KR 10-1598236 B1 KR 10-2011-0004391 A TW 201006761 A TW 201505242 A TW 1458676 B TW 1493780 B US 2009-0242830 A1 WO 2009-123984 A1	2011/02/23 2013/02/06 2011/01/05 2012/12/26 2014/05/28 2016/02/29 2011/01/13 2010/02/16 2015/02/01 2014/11/01 2015/07/21 2009/10/01 2009/10/08
KR 10-2014-0085767 A	2014/07/08	KR 10-1459729 B1	2014/11/10
KR 10-2017-0076501 A	2017/07/04	KR 10-1833972 B1	2018/03/02
KR 10-2015-0138265 A	2015/12/09	CN 105144442 A EP 2960972 A1 EP 2960972 A4 JP 2014-194852 A TW 201445799 A US 2016-0056464 A1 WO 2014-156098 A1	2015/12/09 2015/12/30 2016/02/17 2014/10/09 2014/12/01 2016/02/25 2014/10/02