



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.  
*H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/04* (2006.01)

(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월26일 10-0686783 2007년02월16일
-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2006-0004415	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년01월16일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년01월16일	

(73) 특허권자  
 엘에스전선 주식회사  
 서울특별시 강남구 삼성동 159

(주)카보닉스  
 경상북도 포항시 북구 흥해읍 덕장리 694-17

(72) 발명자  
 김호건  
 서울 은평구 수색동 대림e-편한세상아파트 109동 404호

김종성  
 경기 안양시 동안구 호계3동 813번지 대림e-편한세상아파트 104동901  
 호

신동현  
 경기 수원시 영통구 매탄4동 원천주공1단지아파트 103동 1806호

염철  
 경기 안양시 동안구 호계동 명도 상아빌라 2동 301호

오정훈  
 경기 안양시 동안구 부림동 공작부영아파트 308동 806호

(74) 대리인  
 김상우

(56) 선행기술조사문헌  
 KR1020040081132 A  
 \* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이대원

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 2차 전지용 음극재, 그 제조방법 및 이를 이용한 2차 전지

(57) 요약

본 발명은 2차 전지용 음극재, 그 제조방법 및 이를 이용한 2차 전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 2차 전지용 음극재는, 고결정성 심재탄소재료를 피복탄소재료로 피복한 후 소성시켜 제조되며, 상기 2차 전지용 음극재의 전체 포어의 비체적이 0.002 cc/g 이하이며, 직경이 40nm 미만의 포어(마이크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경이 40 내지 180nm의 포어(마크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르는 2차 전지용 음극재는 고결정성 심재탄소재료에 피복탄소재료를 피복시킨 후, 일정한 소성 과정을 거쳐서 제조되며, 그 제조된 음극재의 마이크로 포어의 부피 비율이 증가함을 알 수 있으며, 이러한 2차 전지용 음극재를 이용하여 전지를 제조하는 경우 음극재의 리튬 이온의 흡장기능이 개선되어 전지의 충방전 용량 및 그 효율이 향상시킬 수 있다.

## 내용

### 도 1

#### 특허청구의 범위

##### 청구항 1.

상기 2차 전지용 음극재는 고결정성 심재탄소재료를 피복탄소재료로 피복한 후 소성시켜 제조된 2차 전지용 음극재에 있어서,

상기 2차 전지용 음극재의 전체 포어의 비체적이 0.002 cc/g 이하이며, 직경이 40nm 미만의 포어(마이크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경이 40 내지 180nm의 포어(마크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 심재탄소재료를 피복시키기 위해 사용된 피복탄소재료는 소성전 5중량% 이상인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 2차 전지용 음극재는, 그 탭밀도가 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이상인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

##### 청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 2차 전지용 음극재는, 그 BET 비표면적이 4m<sup>2</sup>/g 이하인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

##### 청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 고결정성 심재탄소재료는, 천연흑연인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

## 청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 천연흑연은 구상화된 천연흑연으로 그 탭밀도가  $0.8\text{g/cm}^3$  이상인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

## 청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 피복탄소재료는 연화점이  $100^\circ\text{C}$  이상인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

## 청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 선택된 어느 한 항에 따른 2차 전지용 음극재를 전지의 음극으로 이용하여 제조된 2차 전지.

## 청구항 9.

제8항에 있어서,

상기 2차 전지의 음극재의 방전용량이  $340\text{ mAh/g}$  이상이고, 그 충방전효율이 90% 이상인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

## 청구항 10.

2차 전지용 음극재의 제조 방법에 있어서,

(S1) 탭밀도가  $0.8\text{ g/cm}^3$  이상이며 그 함량이 95중량% 이하인 심재탄소재료와 그 연화점이  $100^\circ\text{C}$  이상이며, 그 함량이 5 중량% 이상인 피복탄소재료를 준비하는 단계;

(S2) 상기 재료를 습식 교반을 통해 혼합하여 상기 심재탄소재료에 상기 피복탄소재료가 피복된 혼합물을 얻는 단계; 및

(S3)상기 혼합물을 소성하여 상기 심재탄소재료에 상기 피복탄소재료가 피복된 음극재를 얻는 단계; 를 포함하며,

상기 2차 전지용 음극재 내부에 포함된 전체 포어의 비체적이  $0.002\text{cc/g}$  이하이며, 직경이  $40\text{nm}$  미만의 포어(마이크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경이  $40$  내지  $180\text{nm}$ 의 포어(마크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재 제조방법.

## 청구항 11.

제10항에 있어서,

상기 (S1)단계의 심재탄소재료는, 천연흑연인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재 제조방법.

## 청구항 12.

제10항에 있어서,

상기 (S3)단계에서 진행하는 소성은, 1,000 내지 2,500°C의 온도에서 진행하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재 제조방법.

### 청구항 13.

제10항에 있어서,

상기 (S3)단계에서 진행하는 소성은, 서로 다른 온도 조건하에서 순차적으로 진행하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재 제조방법.

### 청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 서로 다른 온도 조건하에서 순차적으로 진행하는 소성단계는, 앞 단계의 소성온도보다 뒷 단계의 소성온도를 상대적으로 더 높게하여 진행하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재 제조방법.

**명세서**

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 2차 전지용 음극재, 그 제조방법 및 이를 이용한 2차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고결정성 심재탄소재료를 피복탄소재료로 피복한 후 소성시켜 제조되는 것으로서, 그 내부에 포함되는 마이크로 포어의 양을 조절함으로써 전지의 방전용량과 충방전 효율을 향상시킬 수 있는 2차 전지 제조에 사용될 수 있는 2차 전지용 음극재, 그 제조방법 및 이를 이용한 2차 전지에 관한 것이다.

최근 휴대전화, 휴대형 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여, 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 2차 전지에 대한 수요가 증대하고 있으며, 이러한 추세는 더욱 가속화되고 있다.

2차 전지의 음극재로서 금속 리튬을 사용하는 리튬 이온 2차 전지의 경우에는 높은 충방전 효율을 실현할 수 있으나, 충전시 리튬이온이 금속 리튬 표면으로 석출할때 덴트라이트가 형성되면서, 내부단락 현상이 발생하는 문제점이 지적되고 있다. 이러한 문제점으로 인해 리튬 금속을 대신하여 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금을 사용하는 것에 대한 대안 기술이 제시되고 있으나, 충방전 사이클이 오랫동안 반복되는 경우에는 합금의 편석이 일어나 장기간 사용시에는 안정적인 전기적 특성이 확보되지 않는 문제점이 있다. 한편, 흑연화도가 높은 탄소재료는 충방전 효율이 높고 방전시의 전압 변화가 작기 때문에 충방전 사이클 특성이나 전지의 안정성 등에서 장점을 갖고 있는 유망한 소재이다. 그러나, 탄소 재료는 흑연으로부터 무정형 탄소까지 다양한 구조와 형태를 가지고 있으며, 이러한 물성의 차이 및 탄소의 다양한 미세 조직이 전지의 전극 성능을 좌우하기 때문에 탄소 재료의 물성치 또는 미세 조직에 따른 장점을 갖는 다양한 형태의 탄소 재료가 제시되고 있다. 현재 사용되고 있는 리튬 2차 전지용 음극재는 1,000°C 내외에서 소성된 탄소계 재료와 2,800°C 내외에서 소성된 흑연계 재료가 있다. 전자의 탄소계 재료를 음극재로 이용하는 경우 전해액과의 반응성이 작아 전해액을 분해시키지 않는 장점이 있지만, 리튬 이온의 방출에 수반한 전위의 변화가 크게 발생되는 단점이 있으며, 후자의 흑연계 재료는 리튬 이온의 방출에 수반한 전위 변화가 작은 장점이 있지만, 전해액과 반응하여 전해액을 분해시키며, 더 나아가서는 전극 재료가 파괴되며, 그 결과 충방전 효율이 저하되고, 사이클 특성이 저하되며, 전지의 안정성을 해치게 되는 문제점이 발생되고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로서 탄소재료의 표면을 개질화시키는 방법이 제안되고 있으며, 그 결과로서 얻어진 일정한 물성치를 갖는 표면 개질화된 탄소재료는 전해액과의 반응이 억제되면서 전지용량이 증가되고 사이클 특성이 개선되는 것을 알게 되었다. 이러한 기술적 배경에 기초하여, 최적의 전지 특성을 보장할 수 있는 2차 전지의 음극 재로 활용될 수 있는 탄소재료의 개발과정에서 본 발명이 안출되었다.

### **발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전술한 바와 같은 종래의 2차 전지의 음극재로 활용되는 탄소재료가 갖는 여러 문제점, 즉 전해액과의 반응을 통해 전해액이 분해되고 그로 인하여 발생되는 전지 특성이 저하되는 현상을 방지하고자 함에 있으며, 이러한 기술적 과제를 달성할 수 있는 2차 전지용 음극재, 그 제조방법 및 이를 이용한 2차 전지를 제공함에 본 발명의 목적이 있다.

### **발명의 구성**

본 발명이 이루고자 하는 하나의 기술적 과제를 달성하기 위해 제공되는 본 발명에 따르는 상기 2차 전지용 음극재는 고결 정성 심재탄소재료를 피복탄소재료로 피복한 다음 이를 소성하여 제조한 2차 전지용 음극재는, 상기 2차 전지용 음극재의 전체 포어의 비체적이 0.002 cc/g 이하이며, 직경이 40nm 미만의 포어(마이크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경이 40 내지 180nm의 포어(마크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하인 것을 특징으로 한다.

상기 피복탄소재료는 심재탄소재료와 피복탄소재료의 전체 혼합물 중량 대비 5중량% 이상이면 바람직하다. 상기 2차 전지용 음극재는, 그 텁밀도가 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이상인 값을 가지면 바람직하다. 상기 2차 전지용 음극재는, 그 BET 비표면적이 4 m<sup>2</sup>/g 이하인 값을 가지면 바람직하다. 상기 고결정성 심재탄소재료는 천연흑연이면 바람직하다. 상기 천연흑연은 구상화된 천연흑연으로 그 텁밀도가 0.8 g/cm<sup>3</sup> 이상이면 바람직하다. 상기 피복탄소재료는 그 연화점이 100°C 이상이면 바람직하다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제를 달성하기 위해 제공되는 본 발명에 따르는 2차 전지는 전술한 바에 따른 조건을 만족하는 2차 전지용 음극재를 전지의 음극으로 이용하는 것을 특징으로 한다. 상기 2차 전지의 음극재는, 방전용량이 340 mAh/g 이상이고, 그 충방전효율이 90% 이상인 값을 가지면 바람직하다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제를 달성하기 위해 제공되는 본 발명에 따르는 2차 전지용 음극재 제조 방법은, (S1) 텁밀도가 0.8 g/cm<sup>3</sup> 이상이며 그 함량이 95중량% 이하인 심재탄소재료와 그 연화점이 100°C 이상이며, 그 함량이 5 중량% 이상인 피복탄소재료를 준비하는 단계; (S2) 상기 재료를 습식 교반을 통해 혼합하여 상기 심재탄소재료에 상기 피복탄소재료가 피복된 혼합물을 얻는 단계; (S3) 상기 혼합물을 소성하여 상기 심재탄소재료에 상기 피복탄소재료가 피복된 음극재를 얻는 단계; 를 포함하며, 상기 음극재 내부에 포함된 전체 포어의 비체적이 0.002 cc/g 이하이며, 직경이 40nm 미만의 포어(마이크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경이 40 내지 180nm의 포어(마크로 포어)의 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하인 것을 특징으로 한다.

이때, 상기 (S1)단계의 심재탄소재료는 천연흑연이면 바람직하다. 상기 (S3)단계에서 진행하는 소성은, 1,000 내지 2,500°C의 온도에서 진행하면 바람직하며, 이러한 소성은 서로 다른 온도 조건하에서 순차적으로 진행하면 바람직하고, 특히 온도 조건을 달리하여 진행하는 순차적 소성단계는, 앞 단계의 소성온도보다 뒷 단계의 소성온도를 상대적으로 더 높게하여 진행하면 더욱 바람직하다. 상기 소성 온도조건을 벗어나는 경우에는 요구되는 물성을 발현하기 어려우므로 온도 유지에 주의가 요망된다.

이하, 본 발명에 대한 이해를 돋기 위해 구체적인 실시예를 들어 설명하고, 필요한 경우에는 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않아야 한다. 본 발명의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

### **<실시예 1, 2 및 비교예 1, 2>**

음극재로서, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2로 구분설정된 바에 따르는 탄소재료를 사용하였다. 상기 탄소재료와 테트라하이드로퓨란(THF)으로 녹인 피치의 중량비는 하기 표 1과 같이 각각 구분하여 실시하였다. 그 이외의 사항은 실시예 1에 준하여 하기에서 설명되는 바와 같은 방법에 따라 각각의 전극을 제조하였다.

[표 1]

구분	실시예(1,2)		비교예(1,2)	
	1	2	1	2
탄소재료의 종류	구상의 흑연질 탄소재료	구상의 흑연질 탄소재료	구상의 흑연질 탄소재료	구상화 정도가 덜한 천연흑연 탄소재료
탄소 재료의 탭밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.92	0.92	0.92	0.76
피치의연화점(°C)	275	275	-	-
탄소재료 : 피치 (중량비)	9 : 1	9.5 : 0.5	10 : 0	10 : 0

### 음극재를 이용한 전지 제조

본 발명에 따른 2차 전지용 음극재를 이용하여 전극을 제조하는 과정을 하기와 같이, (S1)단계 내지 (S5)단계를 순차적으로 진행하여 본 발명에 따르는 2차 전지용 음극재의 전지특성을 평가하기 위한 전극을 제조하였다.

#### 재료 준비단계(S1)

심재탄소재료로서 인조흑연, 천연흑연 모두가 사용될 수 있으나, 용량이 높은 천연흑연이 더욱 바람직하다. 천연 흑연의 경우 구상화 단계를 거쳐 탭밀도가  $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$  이상으로 가공된 천연흑연을 준비하는 것이 바람직하다. 피복 재료로 쓰이는 피치는 그 연화점이  $100^\circ\text{C}$  이상이면 바람직하다. 연화점이 높은 물질일수록, 탄화수율이나 탄소함량이 높게 나타나기 때문에 소성시에 피치의 분해가 적어서 바람직한 피복 정도를 제어 할 수 있으며, 그 연화점이  $100^\circ\text{C}$  내지  $400^\circ\text{C}$ 인 경우에는 더욱 바람직하다. 피복탄소재료는 결정성 심재탄소재료와 피복탄소재료 전체의 중량비 대비 5중량% 이상 사용하는 것이 유효한 피복 정도를 얻을 수 있어 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5중량% 내지 30중량%이다. 30중량% 이상의 피복탄소재료를 이용할 경우 소성 후 분쇄가 필요할 수 있으며, 피복 정도를 제어하기가 어렵다.

#### 피복단계(S2)

상기 준비된 재료를 습식 교반을 통해 혼합하여 상기 심재탄소재료에 상기 피복탄소재료가 피복된 혼합물을 얻는다. 구체적으로 살펴보면, 상기 준비된 피복탄소재에 고결정성 흑연으로 이루어진 심재탄소재를 첨가하여 상온에서 2시간 이상 습식 교반한 후, 감압하에서 4시간 이상 교반하면서  $80^\circ\text{C}$  내지  $150^\circ\text{C}$ 에서 건조하면 바람직하다.

#### 소성단계(S3)

상기 피복된 혼합물을 1차로  $1,100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1시간 동안, 2차로  $1,500^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 단계적으로 소성시켰다. 소성 온도는 상기  $1,000^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 소성하는 것이 바람직하다. 소성 온도가  $1,000^\circ\text{C}$ 에 미달하면 피치의 탄화 정도가 미흡하여 피복 정도를 제어하기 어렵다. 바람직하게 소성온도는  $1,000^\circ\text{C}$  내지  $2,500^\circ\text{C}$ 이면 바람직하다. 소성 단계는 한번 또는 여러 번 이루어 질 수 있으나, 바람직한 피복 정도 제어를 위하여 가능한 범위 내에서 다양한 패턴으로 진행할 수 있다. 이러한 소성은 서로 다른 온도 조건하에서 순차적으로 진행하면 바람직하고, 특히 온도 조건을 달리하여 진행하는 순차적 소성단계는, 앞 단계의 소성온도보다 뒷 단계의 소성온도를 상대적으로 더 높게하여 진행하면 더욱 바람직하다. 바람직하게 상기 2단계의 소성과정을 진행한 후, 분급을 하여, 미분을 제거하여 2차 전지용 음극재를 얻었다.

#### 혼련단계(S4)

상기 미분이 제거된 혼합물 100g을  $500\text{mL}$ 의 바이알(vial)에 넣고 소량의 N-메틸피톨리돈(NMP)를 이용하여 혼련하였다.

#### 전극제조단계(S5)

상기 혼련된 결과물을 구리 메시상에 압착시킨 후, 이를 건조시켜 전지에 사용될 수 있는 전극을 제조하였다. 이후, 전해액으로는 1몰/리터의 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 그 부피비가 1:1을 갖는 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합 용액을 이용하였다.

상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 2차 전지용 음극재에 대해 다음과 같은 방법으로 여러 가지 물리적 특성, 예컨대 비표면적, 텁밀도, 및 전지특성(방전용량 및 충방전효율) 등을 측정하였다. 한편, 그 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다. 한편, 포어 부피 관련 물성치, 구체적으로 포어 부피 비율 및 포어 전체 부피를 측정하여 하기 표 2에 동시에 나타내었다.

### 비표면적 측정

심재 탄소의 재료로서, 천연 흑연 등을 사용하는 경우에 높은 비표면적을 가지며, 심재 탄소의 세공이 파 치 등에서 유래되는 탄소의 부착 또는 피복에 의해 막히게 되면 비표면적이 감소되는 경향을 보인다.

비표면적 측정기(Brunauer, Emmett, Teller, 이하 'BET'라 약함)는 분말의 비표면적이나 다공성 덩어리에 존재하는 기공의 크기 및 크기분포를 측정하는 기기로서, 측정 재료의 표면 및 기공에 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 하기 수학식 1로 표현되는 BET식에 따라 계산하면 표면적, 기공의 크기 등을 구할 수 있다.

#### 수학식 1

$$q = \frac{V_m A_m C}{(C_s - C)[1 + (A_m - 1)(C/C_s)]}$$

이때, 상기 수학식 1에서, q는 흡착량을 나타내며, V<sub>m</sub>, A<sub>m</sub>은 일정한 값을 갖는 상수이고, C는 평형농도이며, C<sub>s</sub>는 포화농도를 나타낸다.

한편, 본 발명에서는 마이크로 메리텍스사(社)의 ASAP2400 비표면적 측정장치를 이용하여, 측정 대상 재료에 대한 비표면적을 측정하였다.

2차 전지에 사용되는 음극재의 경우에는 그 BET 비표면적이 4 m<sup>2</sup>/g 이하이면 바람직하다. BET 비표면적이 4 m<sup>2</sup>/g 이상일 경우, 비가역용량이 커지게 되어 감소된 용량을 나타낸다.

### 템밀도 측정

탄소재료의 텁밀도는 분말의 직경, 형상 또는 표면 형상 등에 관계하며, 입자의 평균 입경이 동일하다 하더라도 입도 분포에 따라 다르게 나타난다. 일반적으로 텁밀도는 피복에 의하여 증가되며, 비늘조각 형상의 입자가 많거나 미분이 많은 경우에는 텁밀도는 높아지지 않게 된다. 본 발명에서 사용된 흑연 분말은 미분을 가능한 적게하여 텁밀도가 높기 때문에 전해액의 침투를 방해하지 않게 하여, 충전밀도를 높게 할 수 있다.

템밀도는 측정 샘플이 충진된 용기에 일정조건의 진동을 준 후 그 밀도를 구한 값을 말하며, 본 발명에서는 JIS-K5101에 준하여 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 먼저, 호소카와 마이크론사(社)의 '파우더 테스터 PT-R'의 장치를 사용하였으며, 측정 샘플이 입자 크기는 눈금간격 200μm의 체를 사용하여 조절하였다. 20cc의 충진 용기(tapping cell)에 측정용 샘플인 흑연 분말을 낙하시켜, 충진 용기를 가득 채운 후, 타격진동을 초당 1회씩 인가하며, 타격거리가 18mm인 타격(tapping)을 3,000회 가한 후, 텁밀도를 측정하였다. 한편, 본 발명에 따른 2차 전지에 사용되는 음극재에 있어서 텁밀도가 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 나타내어 높은 방전용량과 효율을 나타낸다. 텁밀도가 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이하의 경우 감소된 용량을 나타낸다.

### 포어 부피 측정(포어 부피 비율, 포어 전체 부피)

포어 부피는 미국의 콘타크롬사(社)의 오토소브(Autosorb)-1를 사용하였으며, 액체 질소 온도로서의 질소 가스 흡착을 행하여 BET 플롯(plot)을 구하였다. 그 결과물을 호어배트-카와조(Horvat-Kawazoe) 법으로 해석하여 포어의 음극재에 포함된 포어의 전체 부피 및 소정의 직경을 갖는 포어가 차지하는 부피의 비를 각각 측정하여 하기 표 2에 나타내었으며, 이에 대한 이해를 돋기 위해 도면을 통해 보다 구체적으로 나타내었다.

도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그래프이며, 도 2는 본 발명에 따른 실시예 2의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그래프이다. 이에 대비되는 비교예 1에 대해서는 도 3에 도시하였다. 도 3은 본 발명의 실시예에 대비되는 비교예 1의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그래프이다.

본 발명에서 포어 전체 부피라 함은 상기와 같이 얻어진 프로파일 그래프에서 포어 직경 180 nm 이하를 적분하여 얻은 것이다. 상기와 같은 포어 부피는 음극재의 재료, 피복 조건과 온도에 따라 음극재 고유한 물성을 나타낸다.

도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄소 재료를 피치로 피복시키면 음극재 표면에 형성된 포어의 전체 부피가 감소하게 되며, 이로 인해 전체 부피를 제어할 수 있음으로서 음극재의 특성을 개선할 수 있다. 더불어 이러한 전지용 음극재는 다양한 직경의 포어를 포함하고 있으며, 그 직경이 40nm 이상의 마크로 포어(macro pore) 부피의 비율과 그 직경이 40nm 미만의 마이크로 포어(micro pore)의 부피 비율이 달라짐에 따라 전지의 충방전 용량 및 효율 증대에 기여할 수 있게 됨을 알게되었다. 즉, 마이크로 포어가 증가할수록 탄소재료 제조된 음극재가 리튬 이온을 흡장하는 기능이 개선되어 전지 특성을 향상된다. 한편, 비교예 1에 관한 도 3과 같이, 직경이 40nm 미만의 포어 부피가 전체 포어 부피의 10% 이하이고, 직경 40 내지 180nm의 포어 부피가 전체 포어 부피의 90% 이상인 경우에 전지의 충방전 효율이 저하되어 바람직하지 못하다.

#### 전지특성(방전용량 및 충방전 효율) 측정

피치가 피복된 구상 흑연질 탄소재료의 충방전 시험은 전위를 0 내지 1.5V의 범위로 규제하여, 충전 전류 0.5mA/cm<sup>2</sup>로 0.01V 될 때까지 충전하고, 또한 0.01V의 전압을 유지하며, 충전전류가 0.02mA/cm<sup>2</sup> 될 때까지 충전을 계속하였다. 그리고 방전전류는 0.5mA/cm<sup>2</sup>로 1.5V까지 방전을 행하였다. 표에서 충방전 효율은 충전한 전기용량에 대해 방전한 전기용량의 비율을 나타낸다. 한편, 2차 전지의 방전용량은 340 mAh/g 이상이고, 그 충방전 효율이 90% 이상인 경우에는 전지로서 바람직하다.

[표 2]

구분	실시예(1,2)		비교예(1,2)	
	1	2	1	2
비표면적(m <sup>2</sup> /g)	1.6	1.8	7.5	8.7
탭밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.10	1.05	0.92	0.76
40 nm 미만	비체적(cc/g)	0.00029	0.000156	0.00067
	부비피	17	13	9.1
40~180 nm	비체적(cc/g)	0.00141	0.001044	0.00063
	부비피	83	87	91.9
전체부피(cc/g)	0.0017	0.0012	0.0073	0.0092
방전용량(mAh/g)	348.2	342.5	330.4	321.7
충방전 효율(%)	94.2	94.5	81.2	77.4

상기 표 2를 통해 확인해볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1, 2의 경우에는 비교예 1, 2와 대비하여, 측정된 모든 물성값들이 우수한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 특히 실시예 1 및 2에서의 포어 부피비와 관련하여, 직경이 40nm 미만인 포어 부피가 전체 포어 부피의 10% 이상이고, 직경 40 내지 180nm인 포어 부피가 전체 포어 부피의 90% 이하로 측정되었다. 이와 같이 마이크로 포어가 증가하면 탄소 재료로 제조된 음극재가 리튬 이온을 흡장하는 기능이 개선되어 전지의 충방전 용량 및 효율이 향상되어 바람직하다.

이상에서 설명된 본 발명의 최적 실시예들이 개시되었다. 여기서 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 당업자에게 본 발명을 상세히 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위해 사용된 것이 아니다.

#### **발명의 효과**

본 발명에 따르는 2차 전지용 음극재는 고결정성 심재탄소재료에 피복탄소재료를 피복시킨 후, 일정한 소성 과정을 거쳐서 제조되며, 그 제조된 음극재의 마이크로 포어의 포어 비율이 증가함을 알 수 있으며, 이러한 2차 전지용 음극재를 이용하여 전지를 제조하는 경우 음극재의 리튬 이온의 흡장기능이 개선되어 전지의 충방전 용량 및 그 효율이 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

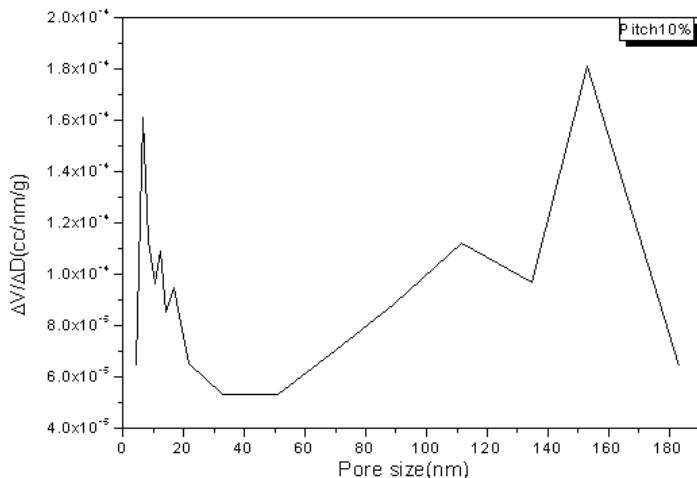
도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 2의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그래프이다.

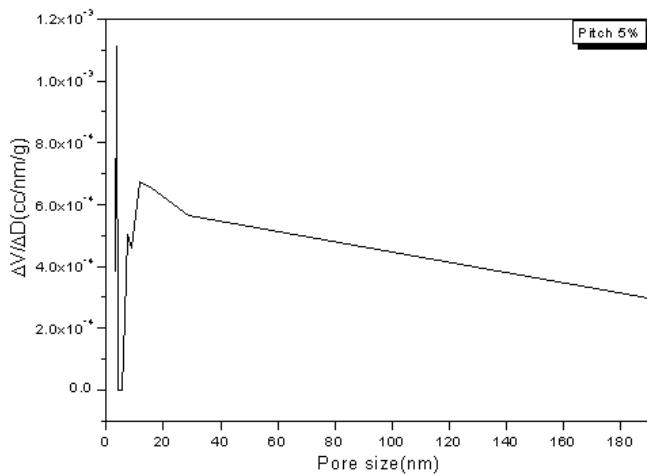
도 3은 본 발명의 실시예에 대비되는 비교예 1의 조성에 의해 제조된 음극재의 포어 크기별 부피의 프로파일을 나타낸 그레프이다.

#### 도면

도면1



도면2



도면3

