

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 12월 9일 (09.12.2021)

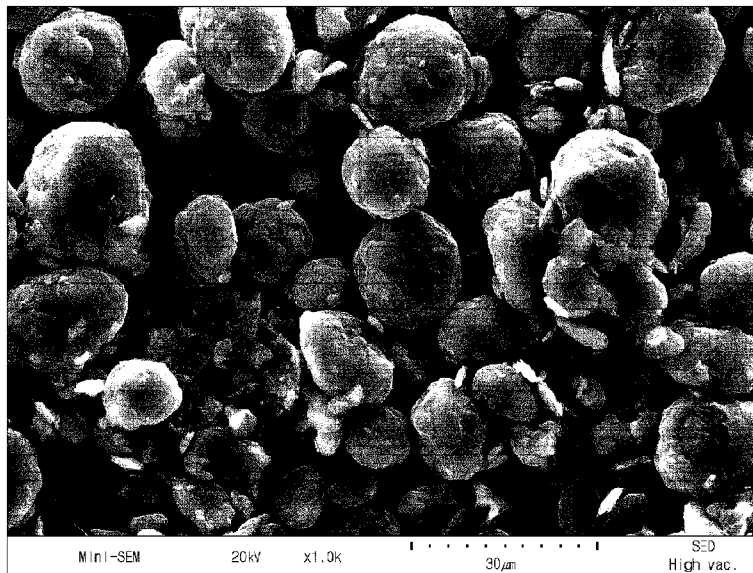


(10) 국제공개번호
WO 2021/246571 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 32/21* (2017.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010578
- (22) 국제출원일: 2020년 8월 11일 (11.08.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0067265 2020년 6월 3일 (03.06.2020) KR
- (72) 발명자; 겸
- (71) 출원인: 정영운 (JEONG, Young Woon) [KR/KR]; 17870 경기도 평택시 용죽1로13, 2006-2001, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 오정훈 (OH, Jeong Hun); 18501 경기도 화성시 동탄대로8길 35, 2566-601, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김현숙 (KIM, Hyun Sook); 08389 서울시 구로구 디지털로26길 5, 319, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: NOVEL METHOD FOR PRODUCING ROUGH SPHERICAL GRAPHITE

(54) 발명의 명칭: 신규한 조립구상흑연의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing rough spherical graphite, whereby rough spherical graphite can be mass-produced at low cost with high efficiency. The method comprises: a) a step for pulverizing natural flake-shaped graphite; b) a step for mixing the pulverized natural graphite of step a) and a liquid pitch including a solvent and pitch; c) a step for removing the entirety or a portion of the solvent from the mixture of step b) for which mixing has been completed; d) a step for producing a rough spherical graphite by rough spheroidizing the mixture of step c) from which the solvent has been removed; e) a step for heat-treating the rough spheroidized graphite of step d); and f) a step for classifying the heat-treated rough spherical graphite of step e).



WO 2021/246571 A1

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: 본 발명은 고효율에 의한 저비용으로 대량 생산이 가능한 조립구상흑연의 제조방법을 제공하는 것으로, a) 인편상의 천연 흑연을 미분화하는 단계; b) 상기 a) 단계의 미분화된 천연 흑연을 용매와 피치를 포함하는 액상 피치와 혼합하는 단계; c) 상기 b) 단계의 혼합이 완료된 혼합물 중 용매의 전부 또는 일부를 제거하는 단계; d) 상기 c) 단계의 용매가 제거된 혼합물을 조립 구상화하여 조립 구상화된 흑연을 제조하는 단계; e) 상기 d) 단계의 조립 구상화된 흑연을 열처리하는 단계; 및 f) 상기 e) 단계의 열처리된 조립구상흑연을 분급하는 단계;를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 신규한 조립구상흑연의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 조립구상흑연의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 인편상 천연 흑연으로부터 기계적 과정으로 얻어지는 수십 nm 입径의 구상흑연 제조 시, 상기 기계적 과정에서 폐기되는 천연 흑연으로부터 복합구상흑연을 제조하는 신규한 조립구상흑연의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 근래, 노트북형 퍼스널컴퓨터, 5G 통신 등의 등장에 따른 휴대 전화기와 같은 휴대용 정보 기기의 발달에 따라, 전지의 수요가 급속하게 늘어나고 있으며, 또 전지의 용도도 확대되고 있다. 이러한 상황에 따라 요구되는 전지가 전지의 소형화와 경량화를 만족하는 리튬 이온 2차 전지이다. 이러한 리튬 2차 전지의 높은 성능을 위하여 전지의 음극 활성 물질로 흑연과 같은 탄소질 재료가 이용되고 있다.
- [3] 상기 2차 전지용 음극 활성 물질로 사용되는 탄소질 재료의 흑연은 전지의 충방전 효율을 위하여 구상의 형태로 사용되어야 하고, 더욱 바람직하게는 결정성의 구상 형태로 사용되어야 한다. 2차 전지용 음극 활성 물질로 사용되는 구상흑연의 제조는 다양한 방법이 알려져 있다.
- [4] 한편, 일반적으로 결정성이 높은 흑연일수록 결정성이 규칙적으로 성장하여 인편상을 나타낸다. 이에 따라 2차 전지용 음극 활성 물질로 바람직한 결정성의 구상흑연을 얻는 하나의 방법으로는 천연자원으로부터 채취된 인편상의 천연 흑연을 파쇄, 정제, 분쇄, 선별 등의 기계적 방법을 통하여 구상 형태로 가공하는 방법이 이용된다. 이러한 기계적 방법으로 인편상의 천연 흑연으로부터 결정성의 구상흑연이 얻어지는 수율은 약 30% 이하이며, 나머지 70% 이상은 상기 기계적 과정에서 폐기된다.
- [5] 인편상의 천연 흑연은 저렴하게 구매할 수 있으나, 인편상의 천연 흑연으로부터 결정성의 구상흑연 제조 효율이 상기와 같이 약 30%로 낮아 결국, 결정성의 구상흑연 제조에 고비용이 소요되는 것이다.

[6]

- [7] 따라서, 폐기되는 인편상의 천연 흑연의 효율성을 높이고, 고효율로 제조가 비교적 용이하여 대량 생산이 가능한 조립구상흑연을 제조할 수 있는 새로운 제조방법의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은, 폐기되는 천연 흑연을 이용하여 고효율로 저비용이면서도 제조가 용이하여 대량 생산이 가능한 조립구상흑연의 제조방법을 제공하고자 하는

것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 신규한 조립구상흑연의 제조방법은,
- [10] a) 인편상의 천연 흑연을 미분화하는 단계(‘천연 흑연 미분화 단계’);
- [11] b) 상기 a) 단계의 미분화된 천연 흑연을 용매와 피치를 포함하는 액상 피치와 혼합하는 단계(‘혼합 단계’);
- [12] c) 상기 b) 단계의 혼합이 완료된 혼합물 중 용매의 전부 또는 일부를 제거하는 단계(‘용매 제거 단계’);
- [13] d) 상기 c) 단계의 용매가 제거된 혼합물을 조립 구상화하여 조립 구상화된 흑연을 제조하는 단계(‘조립 구상화 단계’);
- [14] e) 상기 d) 단계의 조립 구상화된 흑연을 열처리하는 단계(‘열처리 단계’); 및
- [15] f) 상기 e) 단계의 열처리된 조립구상흑연을 분급하는 단계(‘분급 단계’);를 포함한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 신규한 조립구상흑연의 제조방법은 저비용 및 고효율, 그리고 제조의 용이성에 의한 대량 생산이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 조립구상흑연 제조방법 실시예 1의 a) 단계로 제조된 천연 흑연 미분의 SEM이다.
- [18] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 조립구상흑연 하나의 SEM이다.
- [19] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 조립구상흑연 집합체의 SEM이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에서 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[21]

- [22] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[23]

- [24] 본 발명은 고효율에 의한 저비용으로 대량 생산이 가능한 조립구상흑연의

제조방법을 제공하는 것이다.

[25]

[26] 본 발명 일 실시예의 조립구상흑연의 제조방법은,

[27] a) 인편상의 천연 흑연을 미분화하는 단계(‘천연 흑연의 미분화 단계’);

[28] b) 상기 a) 단계의 미분화된 천연 흑연을 용매와 피치를 포함하는 액상 피치와 혼합하는 단계(‘혼합 단계’);

[29] c) 상기 b) 단계의 혼합이 완료된 혼합물 중 용매의 전부 또는 일부를 제거하는 단계(‘용매 제거 단계’);

[30] d) 상기 c) 단계의 용매가 제거된 혼합물을 조립 구상화하여 조립 구상화된 흑연을 제조하는 단계(‘조립 구상화 단계’);

[31] e) 상기 d) 단계의 조립 구상화된 흑연을 열처리하는 단계(‘열처리 단계’); 및

[32] f) 상기 e) 단계의 열처리된 조립구상흑연을 분급하는 단계(‘분급 단계’);를 포함한다.

[33]

[34] 아래에서는 상기 a) 내지 f) 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.

[35] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 a) 단계의 ‘인편상의 천연 흑연’은 그 평균 입경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 일 수 있고, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 평균 입경이 $500\mu\text{m}$ 을 넘으면 전체적인 제조 시간이 늘어나 경제적으로 바람직하지 아니하다.

[36] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 a) 단계의 천연 흑연의 미분화는 고속 기계적 밀링장치인 합마밀, 제트밀, 비드밀, 또는 이들의 혼합으로 이루어지며, 바람직하게는 제트밀을 사용한다. 이때 상기 합마밀, 제트밀, 비드밀의 사용압력은 각각 사용되는 밀에 필요한 압력으로 사용되며, 제트밀을 사용하여 미분화하는 경우의 압력은 5.5bar 내지 9.9bar 이다.

[37] 또한, 상기와 같은 인편상의 천연 흑연으로부터 제트밀 등으로 미분화 과정을 거쳐 천연 흑연의 분쇄품은 Turbo 등의 초미세분급기를 이용하여 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 이하 및 Tap Density 0.2g/cc 내지 0.3g/cc 의 천연 흑연 입자만을 선별 분급한다. 이렇게 분급 선별된 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 이하의 천연 흑연 입자를 ‘미분화된 천연 흑연’이라 한다.

[38] 상기 ‘미분화된 천연 흑연’의 SEM은 도면 1에서 나타내고 있는 바와 같이 그 표면에 예각인 부분을 가진다.

[39]

[40] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 b) 단계의 ‘혼합 단계’에서 ‘용매와 피치를 포함하는 액상 피치’ 중 용매 및 피치의 사용량은 중량% 비율로 80:20 내지 50:50의 범위이다.

[41] 상기 용매는 피치를 용해할 수 있는 용매는 모두 가능하고, 바람직하게는 등유, 중유 경유 등의 광물유; 톨루엔, 데칸 등의 탄화수소 용매; 아세톤, 테트라히드로푸린, 피리딘 등의 헤테로원자 함유 용매; 및 이들의 혼합물로

이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이며, 더욱 바람직하게는 등유, 경유, 중유 등의 광물유이다.

[42] 상기 피치는 석유 피치계, 석탄계 피치, 또는 고분자 수지이며, 바람직하게는 석유계 피치이다.

[43] 상기 액상 피치의 점도는 2,000 내지 20,000 cP이다.

[44] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 b) 단계의 ‘혼합 단계’에서 ‘미분화된 천연 흑연과 액상 피치’의 사용량은 중량% 비율로 80:20 내지 50:50의 범위이다.

[45] 상기 범위의 혼합비율에서 대부분 인편상 형태를 나타내는 미분화된 천연 흑연의 구상화가 잘 이루어진다. 액상 피치의 사용량 비율이 상기 20중량%보다 적으면 미분화된 천연 흑연의 구상화가 부분적으로 이루어지지 않게 되어 조립화되지 못한 천연 흑연 미분이 많아질 수 있어 조립구상흑연의 제조 효율이 떨어질 수 있으며, 또한 액상 피치의 사용량 비율이 상기 50중량%보다 많으면 제조되는 조립구상흑연들의 평균 입경에 차이가 커지게 되어 2차 전지용 음극 활성 물질 등과 같은 이용될 수 있는 입자 직경의 조립구상흑연 입자의 제조 수율에 문제가 발생 될 수 있다.

[46] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 b) 단계의 ‘혼합 단계’에서의 혼합은 액상 피치와 미분화된 천연 흑연의 혼합물을 스크루 믹서와 같은 혼합기를 이용하여 50°C 내지 200°C의 온도에서 2시간 내지 8시간 동안 100 내지 800rpm의 속도로 교반하여 혼합한다.

[47] 상기 혼합시간을 벗어나면 조립구성흑연의 제조 효율이 저하되고, 또한 아래 비교예 1, 2에서 보는 바와 같이 b) 단계를 거치지 않은 경우에도 조립구성흑연의 제조 효율이 크게 낮아진다(비교예 1, 2 참조).

[48] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 c) 단계의 ‘용매 제거 단계’에서의 용매 제거는 감압하에서 이루어진다. 상기 사용되는 감압 정도는 사용되는 상기 용매의 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상을 제거할 수 있는 감압일 수 있고, 이때 걸리는 시간은 상기 감압과 연계되어 결정될 수 있다. 바람직한 예로 50torr의 감압하에서 1시간 동안 80% 이상의 용매를 제거하였다. 상기 진공압을 이용하여 용매의 제거는 상온에서 이루어진다.

[49]

[50] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 d) 단계의 ‘조립 구상화 단계’는 상기 c) 단계에서의 감압 처리된 혼합물을 조립 구상화기를 이용하여 조립 구상화된 흑연을 제조하는 단계이다.

[51] 상기 조립 구상화기는 당업계에 알려진 회전이 가능한 장치로서 로터에 블레이드가 형성되어 회전시 마찰과 전단 응력을 상기 감압 처리된 혼합물에 가해주는 구상화 장치가 바람직하다. 이러한 감압 처리된 혼합물에 가해진 마찰과 전단 응력으로 인하여 미립화된 흑연의 구상화가 이루어지는 것으로

보인다.

[52] 상기 조립 구상화기는 3,000rpm 내지 8,000rpm의 회전력으로 작동하며, 바람직하게는 4,500rpm 내지 6,000rpm의 회전력으로 작동된다. 또한, 상기 회전력에서의 작동시간은 100초 내지 600초이고, 바람직하게는 150초 내지 400초이다. 상기 회전력 및 작동시간의 범위를 벗어나면 조립구상흑연의 제조 효율이 낮아지게 된다.

[53]

[54] 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 e) 단계의 ‘열처리 단계’는 상기 d) 단계의 조립 구상화 단계로 제조된 조립구상화흑연을 열처리하는 단계로서, 이를 통해 사용된 피치 및/또는 용매를 탄화하고, 불순물을 제거하며, 조립 구상화된 흑연의 표면성을 개선하게 된다.

[55] 상기 열처리 온도는 200°C 내지 500°C이고, 바람직하게는 300°C 내지 400°C이고, 더욱 바람직하게는 350°C 내지 400°C이다.

[56] 열처리를 위한 시간은 0.5시간 내지 2.5시간이며, 바람직하게는 1시간 내지 2시간이다.

[57]

[58] 마지막으로 상기 본 발명의 조립구상흑연의 제조방법 중 상기 f) 단계의 ‘분급 단계’는 상기 e) 단계에서 열처리를 통하여 탄화, 불순물 제거 및 제조된 조립구상흑연의 표면성이 개선된 조립구상흑연을 분급하는 단계이다.

[59] 상기 분급 단계에서는 상기 e) 단계의 ‘열처리 단계’에서 제조가 완료된 조립구상흑연 입자 중 특정 크기 이하의 미분을 제거하기 위한 것이다. 이때 상기 특정 크기는 입도 (D50) 5 μ m 내지 30 μ m의 범위일 수 있고, 바람직하게는 8 μ m 내지 25 μ m이다. 이러한 입도 크기는 각 산업에 사용될 수 있는 크기로서, 예를 들어 2차 전지의 음극재 산업에 사용될 수 있다.

[60] 상기 분급은 당업계에 알려진 에어분급기를 이용하며, 분급하여 얻어진 입도(D50)가 5 μ m보다 작거나 30 μ m보다 큰 조립구상흑연은 다시 상기 a) 단계의 ‘천연 흑연의 미분화 단계’로 진행되거나, 또는 다른 산업용으로 사용될 수 있다.

[61]

[62] 이상 a) 단계 내지 f) 단계를 포함하는 본 발명의 조합구상흑연의 제조방법으로 제조된 조합구상흑연 하나 입자의 SEM을 도면 2에서 도시하고 있으며, 도면 3은 제조된 조립구상흑연 집합체의 SEM을 나타내는 것이다. 이들 도면 2 및 3의 SEM에서 보듯이 본 발명의 조합구상흑연의 제조방법으로 제조된 조합구상흑연은 구상의 형태를 나타내고 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[63] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하거나, 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들에 의하여 제한 되는 것이 아니다.

- [64] 또한, 여기서 기재되지 않은 내용은 이 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- [65] <실시예 1>
- [66] 5~100 μ m 크기의 인편상 천연 흑연 원료를 분쇄 압력 5.5bar 내지 9.9bar로 셋팅을 한 제트밀로 분쇄하여 초미세분급기인 Turbo 분급기를 이용하여 평균 입경 1 μ m 이하의 천연 흑연 입자를 선별 분급하였다('a' 단계'). 등유 700 중량부와 석유계 피치 300 중량부를 스크루 믹서에 넣고 1시간 동안 피치를 용해시켜 액상 피치를 제조하였다. 상기 제조한 액상 피치 300 중량부와 평균 입경 1 μ m 이하의 천연 흑연 입자 700 중량부를 스크루 믹서에 넣고 200rpm 속도로 온도 150°C에서 5시간 동안 혼합하였다('b' 단계'). 혼합이 완료되면, 진공펌프를 이용하여 50torr 진공압으로 1시간 동안 처리하여 등유 성분을 80% 이상 제거하였다('c' 단계'). 감압 처리된 혼합물을 조립구상화기에 넣고 4,500rpm에서 260초 동안 가공하여 조립구상흑연을 완료하였다('d' 단계'). 가공이 완료된 조립구상흑연은 350°C에서 1시간 동안 열처리를 하였다('e' 단계'). 열처리가 완료된 조립구상흑연을 에어 분급기를 통해 가공 중 발생된 미분을 제거하여('f' 단계) 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.
- [67] <실시예 2>
- [68] 상기 실시예 1의 d) 단계를 '감압 처리된 혼합물을 조립 구상화기에 넣고 4,500rpm에서 150초 동안 가공하여 조립구상흑연을 완료한 것'으로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.
- [69] <실시예 3>
- [70] 상기 실시예 1의 d) 단계를 '감압 처리된 혼합물을 조립구상화기에 넣고 4,500rpm에서 350초 동안 가공하여 조립구상흑연을 완료한 것'으로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.
- [71] <실시예 4>
- [72] 상기 실시예 1의 d) 단계를 '감압 처리된 혼합물을 조립구상화기에 넣고 6,000rpm에서 170초 동안 가공하여 조립구상흑연을 완료한 것'으로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.
- [73] <실시예 5>
- [74] 상기 실시예 1의 d) 단계를 '감압 처리된 혼합물을 조립구상화기에 넣고 3,500rpm에서 600초 동안 가공하여 조립구상흑연을 완료한 것'으로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.
- [75]
- [76] <비교예 1>

[77] 상기 실시예 1의 b) 단계를 ‘등유 700 중량부와 석유계 피치 300 중량부를 스크루 믹서에 넣고 1시간 동안 피치를 용해시켜 액상 피치를 제조하였다. 상기 제조한 액상 피치 300 중량부와 평균 입경 $1\mu\text{m}$ 이하의 천연 흑연 입자 700 중량부를 스크루 믹서에 넣고 200rpm 속도로 온도 150°C 에서 0.5시간 동안 혼합하였다’로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.

[78] <비교예 2>

[79] 상기 실시예 1의 b) 단계와 c) 단계를 ‘평균 입경 $1\mu\text{m}$ 이하 미립화된 천연 흑연 900 중량부와 평균 입경 $4\mu\text{m}$ 크기의 석유계 피치 100 중량부를 조립 구상화기에 넣고 4,500rpm에서 260초 동안 가공한다’라는 하나의 단계로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 최종의 조립구상흑연을 제조하였다.

[80]

[81] 아래의 표 1에 상기 실시예 1 내지 5, 비교예 1, 및 비교예 2의 공정 조건으로 제조한 조립구상흑연의 수율, 구형화도, 입도(D50), Tap 밀도, 비표면적을 나타내었다.

[82] 수율은 에어분급 전/후 중량비로 측정하였고, 구형화도는 SEM 분석을 통해 측정하였으며, 입도(D50), Tap 밀도, 비표면적을 각각 분석하였다.

[83] [표1]

	조립구상흑연				
	수율(%)	입도 (D50), μm	구형화도(장 /단)	Tap 밀도, g/cc	비표면적, m^2 /g
실시예 1	71	15	1.1	0.82	6.2
실시예 2	85	8	1.3	0.85	6.5
실시예 3	60	23	1.2	0.77	5.9
실시예 4	68	15	1.2	0.86	5.8
실시예 5	18	12	1.4	0.76	8.6
비교예 1	12	14	1.3	0.75	9.1
비교예 2	7	15	1.3	0.74	9.3

[84] 상기 표 1의 실시예 1 내지 5는 본 발명의 a) 단계 내지 f) 단계를 포함하는 본 발명 조립구상흑연의 제조방법으로 제조된 것이며, 비교예 1은 본 발명 조립구상흑연의 제조방법 ‘b) 단계인 혼합 단계’의 미분화된 천연 흑연과 액상 피치의 혼합물의 혼합시간인 ‘2시간 내지 8시간’범위를 벗어난 “0.5 시간”으로 미분화된 천연 흑연과 액상 피치의 혼합물을 혼합한 것이며, 비교예 2는 본 발명 조립구상흑연의 제조방법의 ‘b) 단계인 혼합 단계’를 생략하여 제조한 것이다.

- [85] 상기 표 1로부터 조립구상흑연의 제조방법에 관한 실시예 1 내지 5는 비교예 1 및 2에 비하여 조립구상흑연의 제조 효율이 월등히 높은 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

- [86] 이와 같이 본 발명의 신규한 조립구성흑연의 제조방법은, 저렴하나 종래의 인편상 천연 흑연으로부터 조립구성흑연을 제조하는 제조공정 중 폐기되는 인편상의 천연 흑연을 미분화하여 액상 피치와 혼합하는 단계를 발명의 필수 구성으로 하여 저가의 인편상의 천연 흑연으로부터 조립구성흑연의 제조 효율을 높임으로써, 제조단가가 낮아져 결정성 조립구상흑연의 대량 생산에 유리한 효과가 있다.

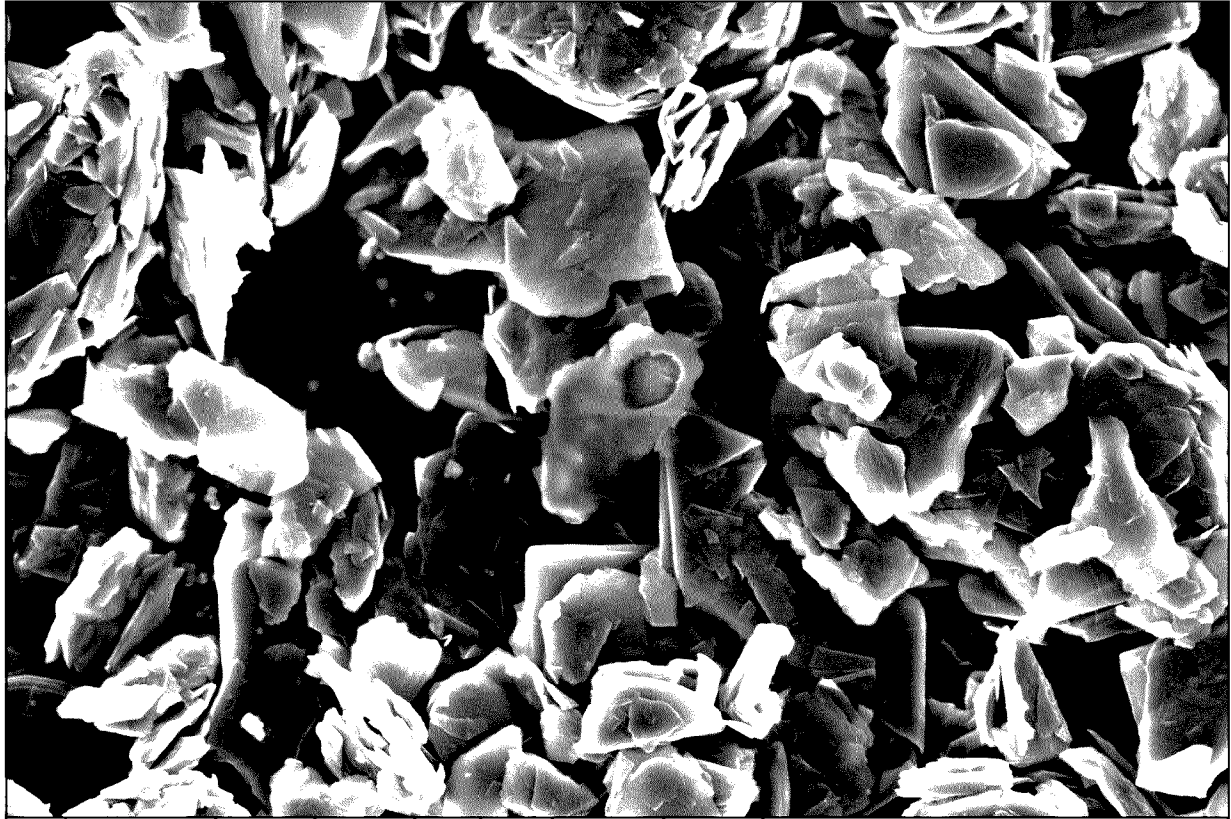
청구범위

- [청구항 1] a) 인편상의 천연 흑연을 미분화하는 천연 흑연의 미분화 단계;
 b) 상기 a) 단계의 미분화된 천연 흑연을 용매와 피치를 포함하는 액상 피치와 혼합하는 단계;
 c) 상기 b) 단계의 혼합이 완료된 혼합물 중 용매의 전부 또는 일부를 제거하는 단계;
 d) 상기 c) 단계의 용매가 제거된 혼합물을 조립 구상화하여 조립 구상화된 흑연을 제조하는 단계;
 e) 상기 d) 단계의 조립 구상화된 흑연을 열처리하는 단계; 및
 f) 상기 e) 단계의 열처리된 조립구상흑연을 분급하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 a) 천연 흑연의 미분화 단계는 5 내지 500 μm 의 인편상 천연 흑연을 1 μm 이하의 천연 흑연으로 미분화하는 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 3] 제1항에 있어서, b) 단계의 액상 피치 중 용매 및 피치의 사용량은 중량% 비율로 80:20 내지 50:50의 범위이며, 상기 용매는 등유, 중유 경유 등의 광유; 톨루엔, 데칸 등의 탄화수소 용매; 아세톤, 테트라히드로푸린, 피리딘 등의 헤테로원자 함유 용매; 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고, 피치는 석유 피치계, 석탄계 피치, 또는 고분자 수지인 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 b) 단계에서 ‘미분화된 천연 흑연과 액상 피치’의 사용량은 중량% 비율로 80:20 내지 50:50의 범위인 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 b) 단계에서의 혼합은 액상 피치와 미분화된 천연 흑연의 혼합물을 혼합기를 이용하여 50°C 내지 200°C의 온도에서 2시간 내지 8시간 동안 100 내지 800rpm의 속도로 교반하여 혼합하는 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 c) 단계의 용매 제거는 b) 단계에서 사용된 용매의 50% 이상을 제거하는 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 d) 단계의 조립 구상화는 3,000rpm 내지 8,000rpm의 회전력으로 작동하는 조립 구상화기를 이용하며, 작동시간은 100초 내지 600초인 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 e) 열처리 단계의 열처리 온도는 200°C 내지 500°C이고, 열처리 시간은 0.5시간 내지 2.5시간인 것을 특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 f)의 분급 단계에서 분급으로 얻어지는 조립구상흑연의 입경(D50)은 5 μm 내지 30 μm 의 범위이며, 상기 5 μm 내지

30 μ m의 범위를 벗어난 조립구상흑연은 상기 a) 단계로 진행되는 것을
특징으로 하는, 조립구상흑연의 제조방법

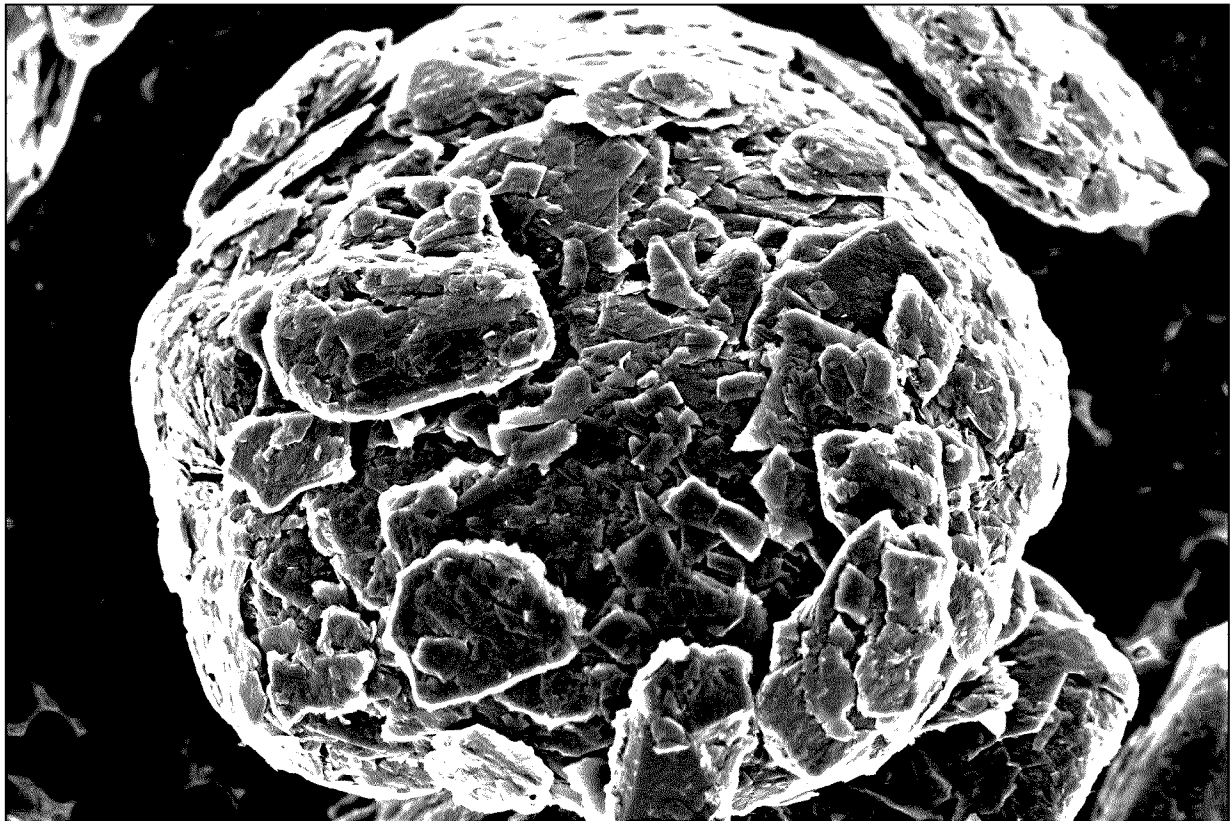
[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따라 제조된 조립구상흑연

[도1]



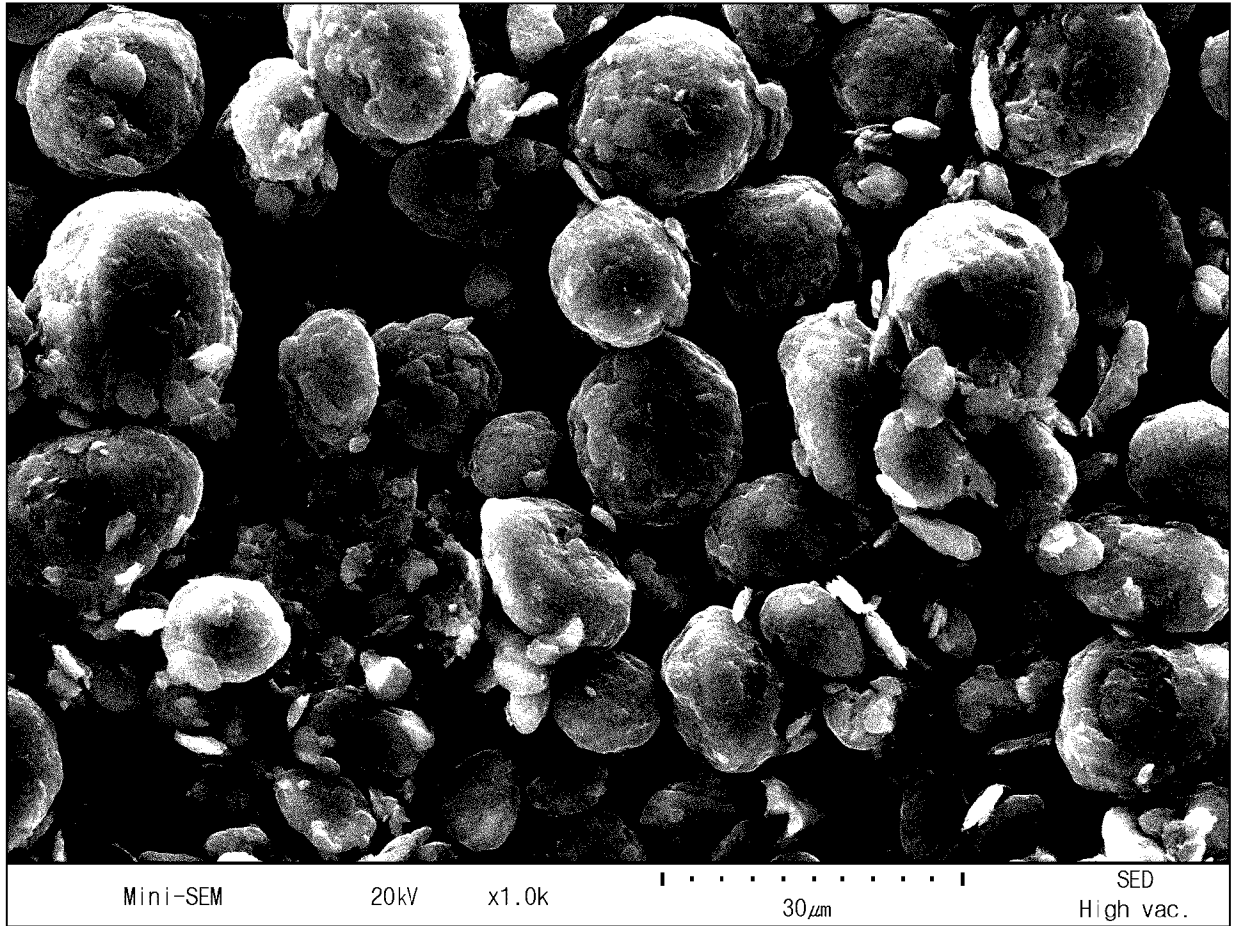
11/29/2017 2:53:05 PM	HV 3.00kV	curr 0.80nA	det TLD	mode SE	mag□ 50,000x	WD 4.1mm	2μm
							UNIST

[도2]



11/29/2017 3:11:16 PM	HV 3.00kV	curr 0.80nA	det TLD	mode SE	mag□ 20,000	WD 4.2mm	5μm
							UNIST

[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 32/21(2017.01)j		
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) C01B 32/21; B01J 6/00; C01B 31/02; C04B 35/52; H01M 4/1393; H01M 4/583		
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: 조립구상흑연(assembled spherical graphite), 혼합(mixing), 액상 피치(liquid pitch), 열처리(heating)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-1426195 B1 (GS ENERGY CORP.) 01 August 2014. See paragraphs [0043], [0047]-[0048], [0055]-[0056], [0058], [0065] and [0090]; and claims 1 and 5.	1-4,6-10 5
A	KR 10-2014-0085767 A (POSCO et al.) 08 July 2014. See paragraphs [0025]-[0044]; and claims 1 and 5-7.	1-10
A	KR 10-2003-0087986 A (DAI BECK CO., LTD.) 15 November 2003. See claims 7-14.	1-10
A	JP 2013-001576 A (IBIDEN CO., LTD.) 07 January 2013. See entire document.	1-10
A	KWON, Ou Jung et al. A simple preparation method for spherical carbons and their anodic performance in lithium secondary batteries. Journal of Power Sources. 2004, vol. 125, pp. 221-227. See entire document.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 02 March 2021		Date of mailing of the international search report 02 March 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/010578

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
KR	10-1426195	B1	01 August 2014	None		
KR	10-2014-0085767	A	08 July 2014	KR	10-1459729 B1	10 November 2014
KR	10-2003-0087986	A	15 November 2003	KR	10-2002-0042586 A	05 June 2002
				KR	10-0527603 B1	09 November 2005
JP	2013-001576	A	07 January 2013	KR	10-2012-0137276 A	20 December 2012
				KR	10-1400478 B1	28 May 2014
				US	8980787 B2	17 March 2015
				US	2012-0315213 A1	13 December 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 32/21(2017.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 32/21; B01J 6/00; C01B 31/02; C04B 35/52; H01M 4/1393; H01M 4/583 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: 조립구상흑연(assembled spherical graphite), 혼합(mixing), 액상 피치(liquid pitch), 열처리(heating)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1426195 B1 (지에스에너지 주식회사) 2014.08.01 단락 [0043], [0047]-[0048], [0055]-[0056], [0058], [0065], [0090]; 청구항 1, 5 참조.	1-4,6-10
A		5
A	KR 10-2014-0085767 A (주식회사 포스코 등) 2014.07.08 단락 [0025]-[0044]; 청구항 1, 5-7 참조.	1-10
A	KR 10-2003-0087986 A (대백신소재주식회사) 2003.11.15 청구항 7-14 참조.	1-10
A	JP 2013-001576 A (IBIDEN CO., LTD.) 2013.01.07 전체 문헌 참조.	1-10
A	KWON, OU JUNG 등, 'A simple preparation method for spherical carbons and their anodic performance in lithium secondary batteries', Journal of Power Sources, 2004, 125권, 페이지 221-227 전체 문헌 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년 03월 02일 (02.03.2021)	국제조사보고서 발송일 2021년 03월 02일 (02.03.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1426195 B1	2014/08/01	없음	
KR 10-2014-0085767 A	2014/07/08	KR 10-1459729 B1	2014/11/10
KR 10-2003-0087986 A	2003/11/15	KR 10-0527603 B1 KR 10-2002-0042586 A	2005/11/09 2002/06/05
JP 2013-001576 A	2013/01/07	KR 10-1400478 B1 KR 10-2012-0137276 A US 2012-0315213 A1 US 8980787 B2	2014/05/28 2012/12/20 2012/12/13 2015/03/17