

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2025년 2월 13일 (13.02.2025)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2025/033765 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

C01B 32/21 (2017.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/010560

(22) 국제출원일:

2024년 7월 22일 (22.07.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0102354 2023년 8월 4일 (04.08.2023) KR

(71) 출원인: 포스코홀딩스 주식회사 (POSCO HOLDINGS INC.) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261, Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 이강호 (LEE, Gang-Ho); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 303, 332동 304호, Gyeongsangbuk-do (KR). 박세민 (PARK, Sei-Min); 37655 경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 49, 101동 803호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김용중 (KIM, Yong-Jung); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 6동 302호, Gyeongsangbuk-do (KR). 안정철 (AN, Jung-Chul); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로211번길 100, 361동 503호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김장열 (KIM, Jang-Yul); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 1402호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

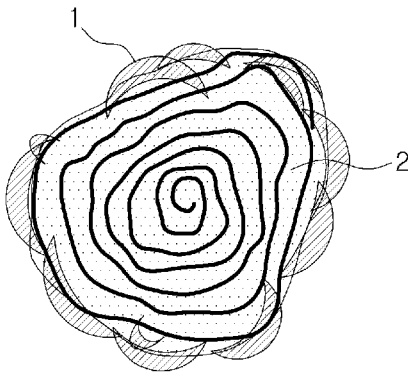
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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))

(54) Title: PRECURSOR FOR NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL MANUFACTURED THEREFROM, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법



(57) Abstract: One aspect of the present invention provides: a precursor for a negative electrode material of a lithium secondary battery having high capacity characteristics, excellent processability, and excellent lifespan characteristics through a structure in which fine natural graphite is distributed in high-hardness artificial graphite; a negative electrode material manufactured therefrom; and a method for manufacturing same.

(57) 요약서: 본 발명의 일 측면은 고정도의 인조 흑연에 미분의 천연흑연을 분포시킨 구조를 통해, 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.



WO 2025/033765 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 인조 흑연 및 천연 흑연 미분의 배합물을 가공함으로써 형성된 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충방전이 이루어지는 이차전지이다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로, 모바일 기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등 다양한 분야에 적용되고 있다.
- [3] 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  또는  $\text{LiCrO}_2$ 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material)과 규산화물( $\text{SiO}_x$ ) 등의 금속계 물질이 사용되고 있다.
- [4] 상기 음극 활물질로서 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시킴으로써 전지가 파손되는 현상이 발생하여, 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다.
- [5] 리튬 이차전지의 음극에서 사용되는 탄소계 음극 활물질은 리튬 금속의 전극 전위에 근접한 전위를 가지기 때문에, 이온 상태 리튬의 삽입 및 탈리 과정 동안 결정구조의 변화가 적다. 따라서, 상기 탄소계 음극 활물질은 전극에서의 지속적인 이고 반복적인 산화환원 반응을 가능하게 함으로써 리튬 이차전지의 고용량 특성 및 우수한 수명 특성에 기여하였다.
- [6] 상기 탄소계 음극 활물질로는 결정질 탄소계 재료인 천연 흑연 및 인조 흑연 또는 비정질 탄소계 재료인 하드 카본 및 소프트 카본 등 다양한 형태의 재료가 사용되고 있다. 이 중에서도 가역성이 뛰어나 리튬 이차전지의 수명 특성에 유리한 흑연계 활물질이 가장 널리 사용되고 있다. 특히, 흑연계 활물질은 리튬 대비 방전 전압이  $-0.2\text{ V}$ 로 낮기 때문에 흑연계 활물질을 이용한 전지는  $3.6\text{ V}$ 의 높은 방전 전압을 나타낼 수 있어 이를 포함하는 리튬 이차전지는 에너지 밀도 면에서 많은 이점을 갖는다.

[7] 그러나, 흑연계 활물질은 이론 용량 값(예를 들면,  $\text{LiC}_6$  음극의 경우 약 372mAh/g)이 상대적으로 낮아, 관련 시장에서 요구하는 전기화학적 특성을 만족시키기에는 아직은 다소 부족한 실정이다.

[8] 따라서, 많은 연구자들이 주기율표 상의 IV족 원소(Si, Ge, Sn)에 관심을 가지고 있으며, 그 중에서도 특히 Si는 매우 높은 이론 용량( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ : 3600mAh/g)과 낮은 작동 전압(~0.1V vs. Li/Li+) 특성으로 인하여 매우 매력적인 재료로 각광받고 있다. 하지만, Si는 충방전시 리튬과의 반응에 의해서 큰 부피 팽창 및 수축이 일어나고, 이로 인해 실리콘 활물질 분말의 미분화 및 실리콘 활물질 분말과 집전체와 전기적 접촉 불량 발생할 수 있다. 이러한 현상으로, Si를 포함하는 리튬 이차전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하될 수 있다는 문제점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[9] 본 발명은 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[10] 본 발명의 과제는 상술한 내용으로 한정되지 않는다.

### 과제 해결 수단

[11] 본 발명의 일 측면은 인조 흑연의 코어와 상기 코어의 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함하며, 상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제공하는 것이다.

[12] 상기 천연 흑연 미분의 중심입도(D50)는  $8\mu\text{m}$  이하일 수 있다.

[13] 상기 천연 흑연 미분은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 포함될 수 있다.

[14] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ )를 추가적으로 포함할 수 있다.

[15] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 하기 [관계식 1]에 의한 커버리지(coverage) 값이 0.3 이상 0.7 이하일 수 있다.

[16] [관계식 1]

[17] 
$$\text{커버리지(coverage)} = \frac{\text{인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적}}{\text{인조 흑연의 전체 겉표면적}}$$

[18] 상기 전구체의 입자 중앙 절단 시, 상기 인조 흑연의 기공률은 파단면의 전체 면적에 대하여 30면적% 이하일 수 있다.

[19] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 비표면적이  $3\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.

- [20] 본 발명의 다른 일측면은 인조 흑연 및 천연 흑연 미분을 준비하는 단계; 상기 인조 흑연을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 3분 이상 7분 이하의 시간동안 구형화시키는 구형화 단계; 상기 구형화된 인조 흑연에 천연 흑연 미분을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 1분 이상 5분 이하의 시간동안 조립 및 구형화시키는 조립구형화 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [21] 상기 구형화 단계 후, 상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상일 수 있다.
- [22] 상기 혼합물을 제조하는 단계에서 천연 흑연 미분은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 혼합될 수 있다.
- [23] 상기 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 혼합할 수 있다.
- [24] 상기 구형화 단계 및 조립구형화 단계는 수평식 또는 수직식 원심력을 이용한 설비를 이용하여 행해지는 것일 수 있다.
- [25] 본 발명의 또다른 일측면은 전술한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법에 따라 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제조하는 단계; 상기 전구체에 바인더를 첨가하는 단계; 및 바인더가 첨가된 전구체를 800°C 이상에서 탄화하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 음극재의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [26] 전술한 음극재의 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지의 음극재는 인조 흑연의 코어와 상기 코어의 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함할 수 있으며, 이때 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분은 비정질 탄소를 통해 결합되어 있을 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 구형화도가 0.83 이상인 것을 그 특징으로 할 수 있다.
- [27] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 구형화도는 0.9 이상인 인조 흑연을 포함할 수 있으며, 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 하기 [관계식 1]에 의한 커버리지(coverage) 값이 0.3 이상 0.7 이하일 수 있다.
- [29] [관계식 1]
- [30] 
$$\text{커버리지(coverage)} = \frac{\text{인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적}}{\text{인조 흑연의 전체 겉표면적}}$$

### 발명의 효과

- [31] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재는 고경도의 인조 흑연의 표면에 미분의 천연 흑연을 마치 섬처럼 분포시킨 섬(island) 구조를 통해, 고용량 특성 및 우수한 가공성을 확보할 수 있다.

- [32] 또한, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재는 전술한 구조를 통해 수명 특성에 유리한 인조 흑연을 천연 흑연으로 보호함으로써 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도이다.  
 [34] 도 2은 SiO<sub>x</sub>가 삽입된 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도이다.  
 [35] 도 3은 SiO<sub>x</sub>가 삽입된 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재의 모식도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [37] 본 명세서에서, "포함"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 나타내도록 사용된다.
- [38] 또한, 본 발명의 명세서에서 특별히 달리 규정하지 아니하는 한, % 단위는 중량%를 의미한다.
- [39] 결정질 탄소계 재료인 인조 흑연은 2,700 °C 이상의 높은 열에너지를 가해서 흑연 결정 구조를 만들기 때문에 천연 흑연보다 결정학적으로 안정된 구조를 갖는다. 그러므로, 상기 인조 흑연은 리튬이온의 반복적인 충방전에도 결정 구조의 변화가 작고, 이로써 천연 흑연에 비해 상대적으로 수명이 길다. 일반적으로, 인조 흑연계 음극 활물질은 천연 흑연계보다 2~3배 정도 긴 수명을 갖는다.
- [40] 그렇지만, 상기 인조 흑연은 천연 흑연에 비해 전극 가공성이 좋지 않아, 천연 흑연을 일정비율 섞어서 쓰는 것이 바람직하다.
- [41] 그러므로, 리튬 이차전지의 용도 및 목적을 고려하여, 인조 흑연과 천연 흑연을 적정한 비율로 혼합함으로써 목적하는 수준의 전기화학적 특성을 확보하는 것이 필요하다.
- [42] 본 발명의 발명자들은 상대적으로 높은 경도를 가진 인조 흑연을 내부 코어에 위치시키고, 상대적으로 전극 가공성이 우수한 천연 흑연 미분을 내부 코어의 표면에 마치 섬처럼 분포시키는 섬(island) 구조를 통해, 음극재 내 리튬 입자의 삽입 및 탈리를 용이하게 하여, 고용량 특성 및 우수한 가공성을 가진 리튬 이차전지의 음극재를 제공할 수 있음을 알았다.
- [43] 이에 더하여, 본 발명의 발명자들은 상기 섬(island) 구조를 통해 수명 특성에 유리한 인조 흑연을 천연 흑연으로 보호하여, 우수한 수명 특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재를 제공할 수 있음을 또한 발견하였다.

- [44] 이러한 견지에서, 본 발명의 한 가지 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 인조 흑연의 코어와 상기 코어 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함할 수 있다.
- [45] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도이다. 이를 살펴보면, 천연 흑연 미분(1)이 인조 흑연(2)의 코어의 표면에 마치 섬(island)처럼 분포하고 있음을 알 수 있다.
- [46] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이차전지의 음극재용 전구체는 상기 인조 흑연의 구형화도가 0.9 이상일 수 있다. 인조 흑연의 구형화도가 0.9 미만인 경우, 인조 흑연과 전해질과의 부반응 사이트가 증대하여 불필요한 화학 반응이 일어날 수 있다. 그 결과, 후술하는 바와 같이, 인조 흑연의 전체 겉표면적 대비 인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연 미분의 겉표면적의 비에 관한 [관계식 1]의 커버리지 값이 일정 수준 이하로 줄어들어 전극 접착력 저하될 수 있다. 상기 인조 흑연의 구형화도는 높으면 높을수록 좋으므로, 본 발명에서는 그 상한을 별도로 한정하지는 않는다.
- [47] 구체적으로, 본 발명의 일 예시에 따른 리튬이차전지의 음극재용 전구체는 하기 [관계식 1]에 의한 커버리지(coverage) 값이 0.3 이상 0.7 이하일 수 있다. 커버리지 값이 0.3 미만인 경우, 전극 가공성 향상에 기여하는 천연 흑연 미분이 코어 전체의 겉표면적에서 차지하는 겉표면적이 충분하지 않아 전극의 접착력이 저하될 수 있다. 또한, [관계식 1]의 커버리지 값이 0.3 이상이라는 것은 천연 흑연 미분의 대부분이 인조 흑연의 표면에 존재하는 것을 의미하므로, 본 발명은 커버리지 값을 0.3 이상으로 함으로써 천연 흑연 미분이 코어 내부에 과다하게 유입되어 전구체의 구조가 붕괴되는 현상을 방지할 수 있다. 보다 바람직하게 커버리지 값은 0.4 이상일 수 있다.
- [48] [관계식 1]
- [49] 
$$\text{커버리지(coverage)} = \frac{\text{인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적}}{\text{인조 흑연의 전체 겉표면적}}$$
- [50] 반면, 커버리지 값이 0.7 초과인 경우, 인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연이 늘어남에 따라 천연 흑연 중 일부가 박리될 경우 천연 흑연 전부가 박리되어버리는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제는 인조 흑연에 비해 상대적으로 접착성이 좋은 천연 흑연의 특성으로부터 기인한다. 또한, 보다 바람직하게 커버리지 값은 0.6 이하인 것이 바람직하다.
- [51] 상기 커버리지 값을 적절한 수준으로 확보하기 위해, 본 발명은 천연 흑연 미분을 전체 흑연의 중량인, 인조 흑연과 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 예시로, 상기 전구체의 입자 중앙 절단 시, 상기 인조 흑연의 기공률은 과단면의 전체 면적에 대하여 30면적% 이하일 수 있다.

- [53] 상기 기공률이 파단면의 전체 면적에 대하여 30면적% 초과인 경우, 천연 흑연 미분이 인조 흑연 코어 내부로 혼입되어, 비표면적이 과도하게 커지는 문제가 생길 수 있다. 또한, 이처럼 천연 흑연 미분이 혼입되는 경우, 음극재 전구체 내 입자들의 스판(span)이 넓어져 입자 붕괴의 위험이 있다. 이때, 스판은 하기 식에 의해 도출될 수 있으며, 하기 식에서 D90, D50 및 D10이란 각각 입도 분포의 체적 누적 90%, 50% 및 10%에 상당하는 입경을 의미한다. 입자 붕괴 시 전극 수명 특성이 저하될 수 있으므로, 본 발명의 음극재는 기공률을 파단면의 전체 면적에 대하여 30면적% 이하로 할 수 있다. 보다 바람직하게 상기 인조 흑연의 기공률은 파단면의 전체 면적에 대하여 25면적% 이하일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 20면적% 이하일 수 있다. 상기 인조 흑연의 기공률은 작으면 작을수록 좋으므로, 본 발명은 상기 기공률의 하한을 따로 한정하지는 않으나, 일 예시로, 상기 인조 흑연의 기공률은 10면적% 이상일 수 있다.
- [54]  $\text{스판}(\text{span}) = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$
- [55] 상기 인조 흑연은 흑연화된 침상 코크스 또는 피치 코크스, 고온 열처리된 페코크스 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 페코크스는 애치슨(Acheson) 흑연화로 또는 LWG(Lengthwise Graphitization) 흑연화로에서 패킹재로 사용된 코크스일 수 있다.
- [56] 또한, 본 발명의 음극재 전구체에 포함되는 천연 흑연 미분의 중심입도(D50)는  $8\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 이러한 천연 흑연 미분은 인조 흑연과 바인더 간의 친밀도를 높여 밀집(dense)한 전구체 구조를 형성하는 데에 기여할 수 있다. 그 뿐만 아니라, 천연 흑연은 상대적으로 전극 집전체와의 친밀도가 높으므로, 집전체와의 전극 접촉력을 향상시켜 전구체 구조 내에서 앵커링(anchoring) 기능을 수행할 수 있다. 한편, 상기 천연 흑연 미분의 중심입도가 과도하게 작아지는 경우, 전극 가공성이 안좋아질 수 있는 바, 일 예시로, 천연 흑연 미분의 중심입도(D50)는  $3\mu\text{m}$  이상일 수 있다.
- [57] 전술한 바와 같이, 본 발명은 패킹재로 사용된 페코크스를 음극재로 활용할 수 있으며, 천연 흑연의 미분을 음극재에 활용할 수 있으므로, 재활용이 가능하다는 점에서 환경친화적이라는 장점을 갖는다.
- [58] 한편, 본 발명의 또다른 일 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여, 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x (0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [59] 즉, 본 발명은 흑연계 활물질에 비해 높은 이론 용량을 갖는 Si를 전구체 단계에서 산화물 형태로 투입함으로써 전극의 용량을 증대시킬 수 있다. 다만,  $\text{SiO}_x$ 가 5중량%를 초과하여 첨가되는 경우, 지속적인 충방전에서 기인한  $\text{SiO}_x$ 의 팽창으로, 입자 크랙킹(cracking) 문제나 전기적 접촉이 상실되는 문제가 발생하여, 방전 용량이 낮아질 수 있다. 따라서, 본 발명의 비제한적인 일 실시예는  $\text{SiO}_x$ 의 중량 범위를 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 5중량% 이하로 할 수 있다.

- [60] 또한, 상기  $\text{SiO}_x$ 는 상기 인조 흑연과 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 이는 고경도의 인조 흑연을 통해  $\text{SiO}_x$  팽창에서 비롯하는 구조상의 팽창을 억제하기 위함이다.
- [61]  $\text{SiO}_x$ 가 삽입된 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도인 도 2을 살펴보면, 인조 흑연(2)의 표면에 천연 흑연 미분(1)이 분포한 섬 구조에  $\text{SiO}_x(3)(0 \leq x \leq 2)$ 가 추가적으로 인조 흑연(2)에 결합되어 있는 것을 알 수 있다.
- [62] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 BET 법에 의해 측정된 비표면적이  $3\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다. 비표면적이  $3\text{m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, 전구체 내부에 공극이 생겨 인조 흑연의 일부가 외부에 노출됨에 따라 인조 흑연과 전해액이 접촉하여 용량이 저하될 수 있다.
- [63] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 인조 흑연을 내부 코어로 하고, 그 표면에 천연 흑연 미분을 위치시키는 구조를 통해, 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.
- [64] 이하 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재에 대해 자세히 설명한다.
- [65] 상술한 음극재용 전구체에 바인더를 첨가하고 탄화함으로써 제조된 리튬 이차전지의 음극재는 인조 흑연의 코어와 상기 코어 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함할 수 있으며, 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분은 비정질 탄소를 통해 결합되어 있는 것을 그 특징으로 할 수 있다. 이때, 비정질 탄소는 첨가된 바인더가 탄화되어 형성된 것일 수 있다.
- [66] 도 3는 본 발명의 일 실시예의 음극재에 관한 모식도이다. 해당 모식도를 통해 천연 흑연 미분(1)과 인조 흑연(2)이 비정질 탄소(4)를 통해 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [67] 또한, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 구형화도가 0.83 이상일 수 있다. 만일 제조된 음극재의 구형화도가 0.83 미만인 경우, 비표면적이 증가하여 부반응 사이트가 증가함에 따라 불필요한 부반응들이 수반될 수 있다. 보다 바람직한 하한은 0.85이며, 보다 더 바람직한 하한은 0.90이다.
- [68] 한편, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여, 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기  $\text{SiO}_x$ 는 인조 흑연과 접촉하고 있는 것이 바람직하다.
- [69] 이에 대해서는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체와 관련하여 전술한 내용과 동일하므로, 생략하기로 한다.
- [70] 이하에서는 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [71] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법은 인조 흑연 및 천연 흑연 미분을 준비하는 단계; 상기 인조 흑연을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여  $55\text{m/s}$  이상  $70\text{m/s}$  이하의 선속도로 3분 이상 7분 이하의 시간동안 구

형화시키는 단계; 상기 인조 흑연에 천연 흑연 미분을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 1분 이상 5분 이하의 시간동안 조립 및 구형화시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [72] 상기 혼합물을 제조하는 단계에서 천연 흑연 미분은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 혼합될 수 있는데, 이는 전술한 바와 같이 적절한 수준의 커버리지 값을 갖는 음극재 전구체를 제조하기 위함이다.
- [73] 한편, 전술한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법은 인조 흑연을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 3분 이상 7분 이하의 시간동안 구형화시킬 수 있다. 만일 선속도가 55m/s 미만이거나 지속시간이 3분 미만인 경우, 구형화에 필요한 원심력이 충분하지 않아 대부분의 인조 흑연 입자가 구형화된 상태를 확보할 수 없는 문제가 생길 수 있다. 보다 바람직하게 구형화 시 선속도는 60m/s 이상일 수 있으며, 지속시간은 5분 이상일 수 있다.
- [74] 반면, 만일 선속도가 70m/s 초과이거나 지속시간이 7분 초과인 경우, 구형화된 인조 흑연 입자가 오히려 분쇄되어 입도 분포상의 스팬(span)이 넓어질 수 있다. 특히, 미분 인조 흑연의 함량이 증가함에 따라 전극의 용량 특성이 저하될 수 있다. 보다 바람직하게 구형화 시 선속도는 65m/s 이하일 수 있고 보다 더 바람직하게 60m/s 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게 구형화 지속시간은 5분 이하일 수 있다.
- [75] 상기 구형화 단계 후, 상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상일 수 있고, 이에 대해서는 본 발명의 음극재 전구체에서 상술한 내용과 동일하므로 생략하기로 한다.
- [76] 마지막으로, 상기 구형화 단계 및 상기 조립 구형화 단계는 수평식 또는 수직식 원심력을 이용한 설비를 이용하여 행해질 수 있으며, 상기 설비의 일 예시로 나가기계의 NHS 시리즈 또는 호소카와미크론의 메카노퓨전(Mechanofusion) 또는 Faculty가 있을 수 있다.
- [77] 한편, 본 발명의 또다른 일 실시예에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법에 의하면, 구형화된 인조 흑연에 천연 흑연 미분을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여, 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ )를 추가적으로 함께 혼합할 수 있다.
- [78] 이는 전술한 바와 같이,  $\text{SiO}_x$ 를 5중량% 이하로 포함함으로써 지속적인 충방전에서 기인한 Si 입자의 팽창을 억제하면서도 전극의 용량을 증대시킬 수 있기 때문이다.
- [79] 본 발명의 일 예시에 따른 리튬 이차전지의 음극재 제조방법은 상술한 음극재용 전구체에 바인더를 첨가하고 800°C 이상에서 탄화함으로써 제조할 수 있다. 본 발명은 음극재용 전구체를 800°C 이상에서 탄화하여 기존 전구체 내부에 존재

했던 휘발 성분을 증발시킬 수 있을 뿐만 아니라, 바인더를 굳혀 목적하는 음극재의 내부 구조를 확보할 수 있다.

- [80] 이때 바인더는 반드시 이에 제한되는 것은 아니나, 비정질 탄소계 물질로 소프트카본계 또는 하드카본계일 수 있다.
- [81] 구체적으로, 소프트카본계 바인더로는 콜타르, 석유계 잔사유 및 이들로부터 유래된 피치 등이 있을 수 있고, 하드카본계 바인더로는 PVC, 페놀레진 및 PET 등이 있을 수 있다.
- [82] 이하 본 발명의 리튬 이차전지의 음극의 제조방법에 대하여 자세히 설명한다.
- [83] 상기 음극은 본 발명 일 구현예에 따라 제조된 음극재, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 음극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [84] 상기 음극 집전체는 예를 들면, 구리 박, 니켈 박, 스테인리스 강, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [85] 상기 바인더로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스/스티렌-부타디엔러버, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 총량에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.
- [86] 상기 도전재로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [87] (실시예)
- [88] (실시예 1)
- [89] **(1) 음극재의 제조**
- [90] 먼저, 인편상 천연 흑연 미분과 애치슨(Acheson) 흑연화로에서 흑연화시킨 패킹재 페코크스인 인조 흑연을 준비하였다. 그 후, 상기 천연 흑연과 상기 인조 흑연을 ACM(Air Classifier Mill)을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄 후 인조 흑연의 중심 입도(D50)는 10 $\mu$ m였으며, 스펀((D90-D10)/D50) 값은 1.29였다. 또한, 분쇄 후 제조된 천연 흑연 미분의 중심 입도(D50)는 5 $\mu$ m였고, D100은 9 $\mu$ m였다. 상기 분쇄

후, 인조 흑연을 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하여 60m/s의 선속도로 5분간 구형화시켰으며, 이후 인조 흑연의 구형화도를 각각 측정하여 표 1에 나타내었다. 그 다음, 구형화된 인조 흑연 및 천연 흑연 미분을 전체 흑연 중량에 대하여 각각 95중량% 및 5 중량% 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 그 후, 제조된 혼합물을 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하여 선속도 60m/s로 3분간 조립 및 구형화시켰다. 이러한 과정을 통해 제조된 음극재 전구체의 커버리지 값을 계산하여 표 1에 나타내었다.

- [91] 인조 흑연의 전체 겉표면적에 대한 인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적의 비인 커버리지 값은 Jeol 사의 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정하였다. 이때, 해당 설비를 이용하여 3000배율의 음극재 전구체의 SEM 이미지를 얻은 후, 해당 이미지에서 인조 흑연의 전체 겉표면적 대비 인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적의 비를 측정하였다. 이러한 작업을 50회 반복하여 측정된 값들의 평균 값을 계산하였고, 이를 [관계식 1]의 커버리지 값으로 산정하였다.
- [92] 그 다음, 상기 음극재 전구체에 전체 흑연 중량에 대하여 3중량%의 피치 바인더를 투입하였다. 상기 혼합물에 상기 바인더를 추가적으로 혼합하기 위해 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하였다. 이때, 혼합은 60m/s 선속도로 5분동안 이루어졌다. 그 후, 상기 전구체를 1200°C에서 30분간 탄화시켜 리튬 이차전지의 음극재를 제조하였다.
- [93] 해당 과정 중, 구형화된 인조 흑연만으로 이루어진 음극재를 종래예로 표 1에 나타내었으며, 비교예 1 및 2와 발명예 1 및 2의 경우, 인조 흑연의 코어에 천연 흑연 미분이 분포하는 구조를 형성하고 있는 것으로 확인되었다.
- [94] **(2) 물리적 성질 평가**
- [95] 그 후, 제조된 음극재 97중량%, 카복시 메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔 러버를 포함하는 바인더 2중량%, 카본블랙 도전재인 Super P 도전재 1중량%를 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [96] 상기 음극 활물질 슬러리를 구리(Cu) 집전체에 도포한 후, 100°C에서 10분 동안 건조하여 롤 프레스에서 압착하였다. 이후, 100°C 진공 오븐에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 이때, 음극 활물질이 구리(Cu) 집전체에서 분리되는 현상인 탈리 현상이 일어나는 시점을 측정하였다. 해당 시점을 표 1에 전극 접착력(시간)으로 나타내었다. 그리고, 제조된 음극 활물질과 구리(Cu) 집전체와의 접착력(gf)를 측정하여 표 1에 또한 나타내었다.

- [97] [표1]

샘플명	인조 흑연 구형화도	커버리지 값	전극접착력(h)	접착력(gf)
종래예 1	0.88	-	3	120
비교예 1	0.84	0.18	9	540

비교예 2	0.89	0.27	10	770
발명예 1	0.91	0.32	12	970
발명예 2	0.93	0.38	12	1020

- [98] 상기 실험 결과, 발명예 1 및 2는 인조 흑연을 코어에 천연 흑연 미분이 분포하는 섬(island) 구조를 형성함과 동시에 본 발명에서 제시하는 커버리지 값의 범위를 만족함으로써 우수한 전극 접착력을 나타냈다.
- [99] 반면, 종래에는 인조 흑연으로만 이루어진 구조로서, 전극 가공성을 향상시킬 수 있는 천연 흑연 미분의 부재로, 목적하는 수준의 전극 접착력을 확보할 수 없었다.
- [100] 또한, 비교예 1 및 2는 인조 흑연 코어에 천연 흑연 미분이 분포하는 섬(island) 구조를 형성하였으나, 인조 흑연의 구형화도가 0.9 미만이어서, 인조 흑연과 전해질과의 부반응 사이트가 증대하여 불필요한 화학 반응이 일어난 결과, 천연 흑연 미분이 인조 흑연 코어를 충분히 감싸지 못해 전극 접착력이 저하되었다.
- [101] **(실시예 2)**
- [102] **(1) 음극재의 제조**
- [103] (발명예 1)과 동일한 입도 분포를 가지는 인편상 천연 흑연 미분과 애치슨(Acheson) 흑연화로에서 흑연화시킨 패킹재 페코크스인 인조 흑연을 준비하였다. 인조 흑연을 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하여 표 2에 나타난 선속도와 구형화 시간 동안 구형화시켰다. 이후, 인조 흑연의 구형화도를 측정하여 표 2에 나타내었다. 그 다음, 구형화된 인조 흑연, 천연 흑연 미분을 전체 흑연 중량을 기준으로 각각 표 2에 나타난 중량 범위로 첨가하여 혼합물을 제조하였고, SiO<sub>x</sub>를 첨가하는 경우에는 SiO<sub>x</sub>를 전체 흑연 중량을 기준으로 표 2에 나타난 중량 범위만큼 해당 단계에서 추가적으로 첨가하였다. 그 후, 제조된 혼합물에 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하여 선속도 60m/s로 3분 동안 조립 및 구형화시켰다. 제조된 음극재 전구체의 기공률을 측정하여 표 2에 나타내었다.
- [104] 음극재 전구체의 기공률은 비표면적 분석기를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, D40 내지 D60 사이의 입도를 갖는 입자를 추출하여, FIB(Focused Ion Beam)로 이들의 입자 중앙을 절단하였다. 그 후, 크랙 파단면에서 전체 면적에 대하여 기공(crack)이 차지하는 면적분율을 측정하였다. 이러한 과정을 20회 반복하였고, 이들의 평균 값을 계산하여 표 2에 나타내었다.
- [105] 그 다음, 제조된 음극재 전구체에 전체 흑연 중량에 대하여 3중량%의 피치 바인더를 투입하였다. 상기 음극재 전구체와 상기 바인더의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 Nara kikai-Hybridizer 설비를 이용하였다. 이때, 혼합은 60m/s 선속도로 5분 동안 이루어졌다. 그 후, 상기 전구체를 1200°C에서 30분간 탄화시켜 리튬 이차전지의 음극재를 제조하였다. 제조된 음극재의 구형화도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[106] 인조 흑연 및 음극재의 구형화도의 경우, FlowCAM PV를 이용하여 분석하였다. 구체적으로, 에탄올(Ethanol)에 음극재 분말을 분산시킨 후 대물렌즈를 통해 광학적 이미지를 획득하여 해당 설비 내에 내재된 알고리즘에 따라 구형화도를 측정하였다.

[107] (2) 음극의 제조

[108] 제조된 음극재 97중량%, 카복시 메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔 러버를 포함하는 바인더 2중량%, Super P 도전재 1중량%를 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[109] 상기 음극 활물질 슬러리를 구리(Cu) 집전체에 도포한 후, 100°C에서 10분 동안 건조하여 롤 프레스에서 압착하였다. 이후, 100°C 진공 오븐에서 12시간 동안 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 진공 건조 후 음극의 전극 밀도는 1.5~1.7g/cc가 되도록 하였다.

[110] (3) 전기 화학 평가

[111] 전기화학적 특성을 평가하기 위해 리튬 이차전지를 제조하였다. 구체적으로, 상기 방법으로 제조한 음극, 리튬 금속(Li-metal)의 상대 전극 및 에틸렌 카보네이트(EC, Ethylene Carbonate): 디메틸 카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate)의 부피 비율이 1:1인 혼합 용매에 1몰의  $\text{LiPF}_6$  용액을 용해시킨 전해액을 이용하여 통상적인 제조방법에 따라 2032코인 셀 타입의 반쪽 전지(half coin cell)를 제조하였다.

[112] 상기 전지의 3차 방전 용량 및 초기효율을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[113] [표2]

구분	인조 흑연 함량 (중 량%)	천연 흑연 함량 (중 량%)	SiO <sub>x</sub> 함량 (중 량%)	구형화 단계		인 조 흑 연 구 형 화 도	기공 률 (면 적%)	음극재 구형 화도	3차 방전 용량 (mA h/g)	초 기 효 율 (%)
				선 속도 (m /s)	구 형화 시간 (min)					
발명 예 3	97	3	0	60	5	0.92	23	0.89	347	92
비교 예 3	97	3	0	50	5	0.86	35	0.72	337	87
발명 예 4	97	3	0	70	5	0.92	28	0.85	351	93

발명 예 5	97	3	5	60	5	0.92	19	0.83	1015	88
비교 예 4	97	3	7	60	5	0.92	32	0.75	953	79
비교 예 5	97	3	0	80	5	0.88	33	0.77	884	77

- [114] 비교예 3의 경우, 인조 흑연의 구형화 단계에서의 선속도가 50m/s에 불과하여 인조 흑연의 구형화가 제대로 이루어지지 않았고, 인조 흑연의 기공률도 30면적%를 초과하였다. 이로써, 비교예 3은 고용량 특성을 확보할 수 없었다.
- [115] 비교예 4는 음극재의 구형화도가 0.83 미만으로, 해당 전극은 1000mAh 미만의 3차 방전 용량과 85% 미만의 초기효율을 나타내며 전기화학적 특성이 저하하는 양상을 보여주었다.
- [116] 비교예 5의 경우, 인조 흑연의 구형화 단계에서의 선속도가 70m/s를 초과하여 전기화학적 특성이 저하하는 양상이 저하되었다.
- [117] 반면, 발명예 3 내지 5는 본 발명이 제안하는 구조 및 제조방법을 모두 만족함에 따라 해당 음극재를 포함하는 전극은 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 나타내었다.
- [118] 특히, 발명예 5을 통해, 5 중량% 이하의 SiO<sub>x</sub>를 음극재 내에 포함시키는 경우, 구조의 붕괴 없이 전극의 용량을 증대시킬 수 있음을 확인하였다.

## 청구범위

- [청구항 1] 인조 흑연의 코어와  
상기 코어의 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함하며,  
상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 천연 흑연 미분의 중심입도(D50)는  $8\mu\text{m}$  이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 천연 흑연 미분은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 포함되는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 포함하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
하기 [관계식 1]에 의한 커버리지(coverage) 값이 0.3 이상 0.7 이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.  
[관계식 1]  

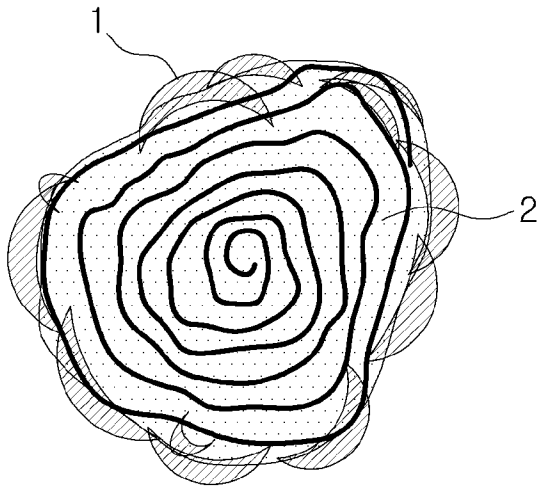
$$\text{커버리지(coverage)} = \frac{\text{인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적}}{\text{인조 흑연의 전체 겉표면적}}$$
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 전구체의 입자 중앙 절단 시, 상기 인조 흑연의 기공률은 파단면의 전체 면적에 대하여 30면적% 이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
비표면적이  $3\text{m}^2/\text{g}$  이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.
- [청구항 8] 인조 흑연 및 천연 흑연 미분을 준비하는 단계;  
상기 인조 흑연을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 구형화시키는 단계;  
상기 인조 흑연에 상기 천연 흑연 미분을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및  
상기 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 조립 및 구형화시키는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
상기 조립 및 구형화시키는 단계 후, 상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.

- [청구항 10] 제8항에 있어서,  
상기 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 천연 흑연 미분은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분의 합계 중량에 대하여 2중량% 이상 7중량% 이하로 혼합되는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,  
상기 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 혼합하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,  
상기 구형화시키는 단계 및 상기 조립 및 구형화시키는 단계는 수평식 또는 수직식 원심력을 이용한 설비를 이용하여 행해지는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,  
상기 구형화시키는 단계는 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 3분 이상 7분 이하의 시간동안 구형화시키는 것인, 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 14] 제8항에 있어서,  
상기 조립 및 구형화시키는 단계는 55m/s 이상 70m/s 이하의 선속도로 1분 이상 5분 이하의 시간동안 조립 및 구형화시키는 것인, 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법.
- [청구항 15] 제8항 내지 제14항 중 적어도 어느 한 항에 따라 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제조하는 단계;  
상기 전구체에 바인더를 첨가하는 단계; 및  
바인더가 첨가된 상기 전구체를 800°C 이상에서 탄화하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 음극재의 제조방법.
- [청구항 16] 인조 흑연의 코어와  
상기 코어의 표면에 분포하는 천연 흑연 미분을 포함하고,  
상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연 미분은 비정질 탄소를 통해 결합되어 있으며,  
구형화도가 0.83 이상인 리튬 이차전지의 음극재.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,  
상기 인조 흑연의 구형화도는 0.9 이상인 리튬 이차전지의 음극재.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,  
상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연 미분의 전체 중량에 대하여 5중량% 이하의  $\text{SiO}_x(0 \leq x \leq 2)$ 를 추가적으로 포함하는 리튬 이차전지의 음극재.
- [청구항 19] 제16항에 있어서,  
하기 [관계식 1]에 의한 커버리지(coverage) 값이 0.3 이상 0.7 이하인 리튬 이차전지의 음극재.

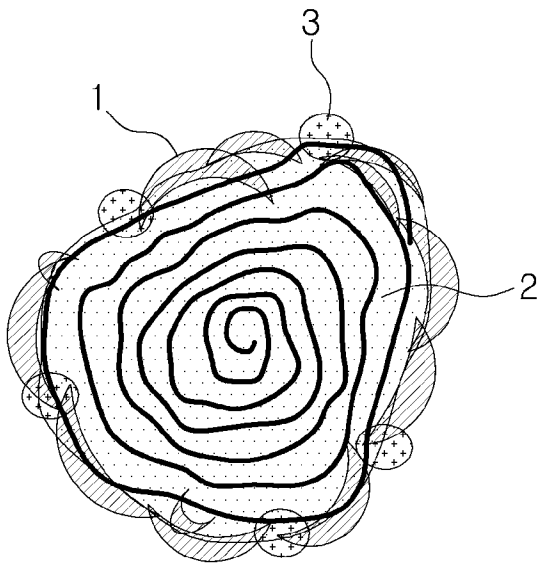
[관계식 1]

$$\text{커버리지(coverage)} = \frac{\text{인조 흑연과 접촉하고 있는 천연 흑연의 겉표면적}}{\text{인조 흑연의 전체 겉표면적}}$$

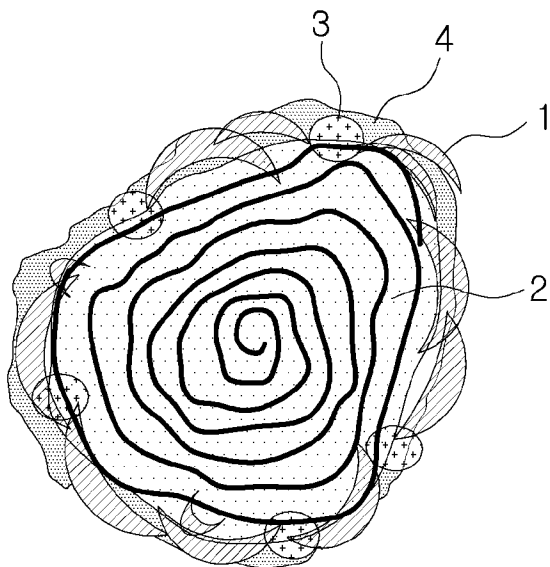
[도1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/010560**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 4/36</b> (2006.01)i; <b>H01M 4/583</b> (2010.01)i; <b>C01B 32/21</b> (2017.01)i; <b>H01M 4/38</b> (2006.01)i; <b>H01M 4/1393</b> (2010.01)i; <b>H01M 4/02</b> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); C01B 32/20(2017.01); C01B 32/205(2017.01); C01B 32/21(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01)		
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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 음극재(anode material), 전구체 (precursor), 코어(core), 인조흑연(artificial graphite), 천연흑연(natural graphite), 구형화도(sphericity)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2023-0075257 A (POSCO HOLDINGS INC. et al.) 31 May 2023 (2023-05-31) See claims 3, 13, 15 and 17; paragraphs [0042], [0046], [0060], [0066] and [0077]-[0081]; and table 2, example 1.	1-19
Y	KR 10-2021-0037412 A (LG CHEM, LTD.) 06 April 2021 (2021-04-06) See claim 1; and paragraphs [0036], [0038], [0043] and [0054]-[0057].	1-19
Y	KR 10-2013-0037090 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 April 2013 (2013-04-15) See claims 1 and 9; and paragraphs [0049]-[0052].	4,11,18
A	JP 4428623 B2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 March 2010 (2010-03-10) See claims 1-23; and paragraphs [0024]-[0030], [0034] and [0035].	1-19
A	CN 111533120 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 14 August 2020 (2020-08-14) See claims 1-10.	1-19
<input checked="" 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 <b>25 October 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 October 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/010560**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2221105 B1 (EUROCELL, INC.) 26 February 2021 (2021-02-26) See claims 1-4, 6 and 8-10; and paragraphs [0048]-[0067] and [0084]-[0089].	1-19
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2024/010560**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0075257	A	31 May 2023	None			
KR	10-2021-0037412	A	06 April 2021	CN	114424361	A	29 April 2022
				EP	4020637	A1	29 June 2022
				EP	4020637	A4	10 April 2024
				JP	2022-551432	A	09 December 2022
				JP	7391454	B2	05 December 2023
				US	2022-0352499	A1	03 November 2022
				WO	2021-060813	A1	01 April 2021
KR	10-2013-0037090	A	15 April 2013	CN	103107335	A	15 May 2013
				EP	2579365	A1	10 April 2013
				EP	2579365	B1	28 November 2018
				JP	2013-084601	A	09 May 2013
				JP	6207143	B2	04 October 2017
				KR	10-1708360	B1	21 February 2017
				US	2013-0089784	A1	11 April 2013
JP	4428623	B2	10 March 2010	CN	100355128	C	12 December 2007
				CN	100516305	A	28 July 2004
				JP	2004-214192	A	29 July 2004
				KR	10-0477970	B1	23 March 2005
				KR	10-2004-0057416	A	02 July 2004
				US	2004-0137328	A1	15 July 2004
				US	7485395	B2	03 February 2009
CN	111533120	A	14 August 2020	None			
KR	10-2221105	B1	26 February 2021	None			

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); C01B 32/20(2017.01); C01B 32/205(2017.01); C01B 32/21(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01)		
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 이차전지(lithium secondary battery), 음극재(anode material), 전구체(precursor), 코어(core), 인조흑연(artificial graphite), 천연흑연(natural graphite), 구형화도(sphericity)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2023-0075257 A (포스코홀딩스 주식회사 등) 2023.05.31 청구항 3, 13, 15, 17; 단락 [0042], [0046], [0060], [0066], [0077]-[0081]; 표 2; 실시예 1	1-19
Y	KR 10-2021-0037412 A (주식회사 엘지화학) 2021.04.06 청구항 1; 단락 [0036], [0038], [0043], [0054]-[0057]	1-19
Y	KR 10-2013-0037090 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.04.15 청구항 1, 9; 단락 [0049]-[0052]	4,11,18
A	JP 4428623 B2 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2010.03.10 청구항 1-23; 단락 [0024]-[0030], [0034], [0035]	1-19
A	CN 111533120 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 2020.08.14 청구항 1-10	1-19
<input checked="" 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 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 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	국제조사보고서 발송일	
2024년 10월 25일 (25.10.2024)	2024년 10월 27일 (27.10.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2221105 B1 (주식회사 유로셀) 2021.02.26 청구항 1-4, 6, 8-10; 단락 [0048]-[0067], [0084]-[0089]	1-19
<hr/>		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0075257 A	2023/05/31	없음	
KR 10-2021-0037412 A	2021/04/06	CN 114424361 A EP 4020637 A1 EP 4020637 A4 JP 2022-551432 A JP 7391454 B2 US 2022-0352499 A1 WO 2021-060813 A1	2022/04/29 2022/06/29 2024/04/10 2022/12/09 2023/12/05 2022/11/03 2021/04/01
KR 10-2013-0037090 A	2013/04/15	CN 103107335 A EP 2579365 A1 EP 2579365 B1 JP 2013-084601 A JP 6207143 B2 KR 10-1708360 B1 US 2013-0089784 A1	2013/05/15 2013/04/10 2018/11/28 2013/05/09 2017/10/04 2017/02/21 2013/04/11
JP 4428623 B2	2010/03/10	CN 100355128 C CN 100516305 A JP 2004-214192 A KR 10-0477970 B1 KR 10-2004-0057416 A US 2004-0137328 A1 US 7485395 B2	2007/12/12 2004/07/28 2004/07/29 2005/03/23 2004/07/02 2004/07/15 2009/02/03
CN 111533120 A	2020/08/14	없음	
KR 10-2221105 B1	2021/02/26	없음	