(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2009 년 10 월 29 일 (29.10.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/131332 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2009/001966

(22) 국제출원일: 2009 년 4 월 16 일 (16.04.2009)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2008-0038242 2008 년 4 월 24 일 (24.04.2008) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **엘에스엠트론 주식회사 (LS MTRON LTD.)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 호계동 1026-6, 431-080 Gyeonggi-do (KR). **쇼와 덴코 가부시키가이샤 (SHOWA DENKO K.K.)** [JP/JP]; 일본 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1 쵸메 13 반 9 고, 105-8518 Tokyo (JP).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **한경희 (HAN, Kyung-Hee)** [KR/KR]; 경기도 성남시 중원구 상대원동 산 19-4 산호아파트 913 호, 462-120 Gyeonggi-do (KR). **오정훈 (OH, Jeong-Hun)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 부림동 공작부영아파트 311-708, 431-726 Gyeonggi-do (KR). **김종성 (KIM, Jong-Sung)** [KR/KR]; 서울 구로구 구로 6 동 74-30 신구로현대아파트 2 동 901 호, 152-050 Seoul (KR). **염철 (YOUM, Chul)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 율전동 142-9 304 호, 440-320 Gyeonggi-do (KR). **한정민 (HAN, Jung-Min)** [KR/KR]; 경기도 김포시 감정동 무지개희영아파트 101 동 105 호, 415-702 Gyeonggi-do (KR). **타케우치마사타카 (TAKEUCHI, Masataka)** [JP/JP]; 일본 가나가와 가와사키 가와사키쿠 오카와쵸 5-1, 210-0858 Kanagawa (JP). **스도아키노리 (SUDOH, Akinori)** [JP/JP]; 일본 나가노 오마치 오마치 6850, 398-0002 Nagano (JP). **소토와치아키 (SOTOWA, Chiaki)** [JP/JP]; 일본 나가노 오마치 오마치 6850, 398-0002 Nagano (JP).

(74) 대리인: **특허법인필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 8 층, 137-872 Seoul (KR).

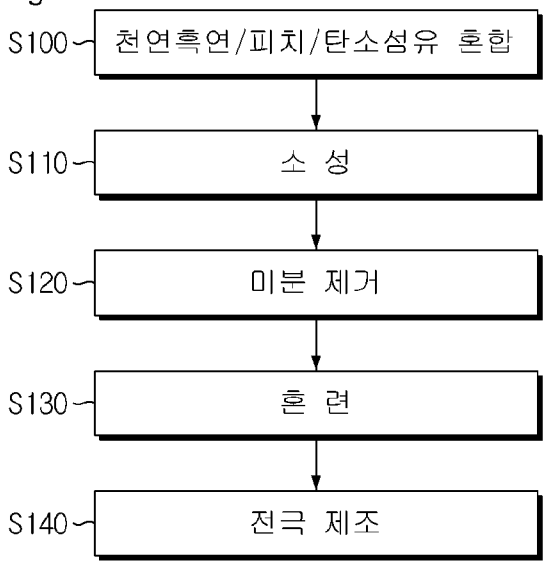
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: CARBON NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, PRODUCTION METHOD THEREOF AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(54) **발명의 명칭**: 리튬 이차전지용 탄소 음극재 및 그 제조방법과 이를 이용한 리튬 이차전지

Fig. 1



S100 ... mix natural graphite, pitch and carbon fiber
S110 ... bake
S120 ... remove fines
S130 ... mix
S140 ... produce electrodes

(57) **Abstract**: A carbon negative electrode material for a lithium secondary battery includes a core carbon material; and a coating layer for covering the core carbon material, and which contains carbon materials for coating and carbon fiber.

(57) **요약서**: 리튬 이차전지용 탄소 음극재는 심재 탄소재료; 및 상기 심재 탄소재료를 감싸고, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 포함하는 피복층;을 구비한 것을 특징으로 한다.

WO 2009/131332 A1

SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

리튬 이차전지용 탄소 음극재 및 그 제조방법과 이를 이용한 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차전지용 탄소 음극재(음극 활물질)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소섬유를 함유하여 전극의 손상을 방지하고 도전성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 및 그 제조방법과 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 휴대전화, 휴대형 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기기의 급속한 보급에 수반하여, 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 리튬 이차전지에 대한 수요가 증대하고 있으며, 이러한 추세는 더욱 가속화되고 있다.

[3] 리튬 이차전지용 음극 활물질의 심재 탄소재료로 널리 사용되는 천연흑연은 초기 방전 용량은 우수하나 충,방전 사이클이 반복되면서 급격하게 충,방전 효율 및 충,방전 용량이 저하되는 문제점이 제기되고 있는 물질이다. 이러한 문제점은 고결정성 천연흑연의 에지(edge) 부분에서 발생되는 전해액 분해 반응에 기인하는 것으로 알려져 있다.

[4] 이를 극복하기 방안으로는 천연흑연에 피치를 피복하는 기술이 널리 사용되고 있다. 아울러, 천연흑연에 피치를 피복하여 음극 활물질을 제조한 이후, 전지의 극판 제조 시에는 전기 전도도의 향상을 위해 Ketjen Black, Super P 등의 도전재를 극판 제조용 슬러리(slurry)에 첨가하는 방법도 사용되고 있다.

[5] 한편, 최근에는 천연흑연을 사용하는 리튬 이차전지용 음극에 탄소섬유 등의 도전성 첨가제를 첨가시켜 도전성을 향상시키는 기술이 소개되고 있다. 이와 관련하여 PCT/JP 2004-019835호에는 탄소질 음극 활물질 제조를 완료한 후에, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 등의 바인더와, 1~1000㎚의 섬유직경을 갖는 탄소섬유를 혼합하여 혼련한 후 금속 집전판에 도포함으로써 리튬 이차전지용 음극을 구성하는 기술이 개시되어 있다.

[6] 그런데, 상기와 같은 종래기술에 의하면 리튬전지용 탄소질 음극 활물질에 탄소섬유가 균일하게 분산되지 않아 탄소섬유의 재응집이 발생하고 전기화학적 특성이 열화되는 문제가 발생하게 된다. 더욱이, 전극 바인더로서 SBR 수분산액을 사용할 경우에는 소수성의 탄소섬유가 음극 활물질에 충분히 분산되기 어려운 것으로 나타나고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 탄소

음극재의 제조 시 탄소섬유를 첨가하여 분산이 충분히 균일하게 이루어지도록 함으로써 전극의 손상을 방지하고 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 및 그 제조방법과 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하는 데 그 목적이 있다.

기술적 해결방법

[8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 심재 탄소재료; 및 상기 심재 탄소재료를 감싸고, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 포함하는 피복층;을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재를 개시한다.

[9] 상기 심재 탄소재료는 천연흑연이고, 상기 피복용 탄소재료는 피치인 것이 바람직하다.

[10] 상기 심재 탄소재료는 그 결정계에 있어서 c축 방향의 결정자 사이즈(Size)가 90㎚ 이상인 것이 바람직하다.

[11] 상기 심재 탄소재료는 전체 입자 중 90% 이상의 입자가 5~50㎛ 범위의 지름을 갖는 것이 바람직하다.

[12] 상기 심재 탄소재료는 BET 비표면적이 0.5~30㎡/g인 것이 바람직하다.

[13] 상기 탄소섬유는 각각의 섬유 필라멘트의 종횡비가 10~15000이고, 2000℃ 이상의 열처리에 의해 흑연화된 기상성장 탄소섬유인 것이 바람직하다. 이 기상성장 탄소섬유의 각각의 섬유 필라멘트는 그 중심축을 따라 연장되는 중공을 포함하며 분기상 탄소 섬유 필라멘트를 포함한다. 이 기상성장 탄소섬유에 있어서 X선 회절법에 의해 측정된 (002) 결정면에서의 평균 층(면)간 거리는 0.344nm 이하이다.

[14] 바람직하게, 상기 탄소섬유는 0.1~100000ppm의 붕소를 함유할 수 있다.

[15] 피복용 탄소재료로 사용되는 피치는 석유계 피치로서 분쇄를 통하여 평균 입경이 1~20㎛ 정도가 되도록 가공되고 하기와 같은 특성을 가질 수 있다.

[16] 1) V.M(Volatile matter) 함량: 20~60 wt%, F.C(Fixed Carbon) 함량: 40~80 wt%, KS방식[KS E 2197-96]

[17] 2) 연화점: 80~300℃, metra법 [ASTM-D3104-77]

[18] 3) QI(quinoline insoulable) 함량: 0.01~6.0 wt%, [ASTM-D2318-98]

[19] 4) TI(toluene insoulble) 함량: 20~70 wt%, [ASTM-D4027-98]

[20] 상기 피복용 탄소재료로 사용되는 피치는 그 내부에 포함된 지방족 화합물에 대한 방향족 화합물의 몰비가 0.5 이상인 것이 바람직하다.

[21] 상기 피치는 그 내부에 포함된 전체 원소 수에 대한 탄소 원소 수의 비율이 60% 이상인 것이 바람직하다.

[22] 상기 피치는 그 전체 중량에 대하여 퀴놀린 불용분(QI)의 함량이 5wt% 이하인 것이 바람직하다.

[23] 상기 피치는 연화점이 100℃ 이상인 것이 바람직하다.

[24] 상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여,

상기 피복용 탄소재료의 양은 0.01~20wt%인 것이 바람직하다.

[25] 상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양이 0.05~15wt%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게 상기 탄소섬유의 양은 0.05~5wt% 일 수 있다.

[26] 상기 피복용 탄소재료 및 탄소섬유는 상기 심재 탄소재료 상에서 저결정성 표면을 이루는 것이 바람직하다.

[27] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 고결정성 심재 탄소재료와, 상기 심재 탄소재료의 표면을 피복하기 위한 저결정성 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 칭량하여 준비하는 단계; (b) 상기 준비된 고결정성 심재 탄소재료에 피복 탄소재료와 탄소섬유를 동시에 혼합하는 단계; 및 (c) 혼합물을 소성하고, 분급하여 미분을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법이 제공된다.

[28] 상기 심재 탄소재료로는 천연흑연을 사용하고, 상기 피복용 탄소재료로는 피치를 사용하는 것이 바람직하다.

[29] 상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 피복용 탄소재료의 양은 0.01~20wt%이 되도록 칭량하는 것이 바람직하다.

[30] 상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양은 0.05~15wt%이 되도록 칭량하는 것이 바람직하다.

[31] 상기 소성 온도는 900℃ 이상인 것이 바람직하다.

[32] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 심재 탄소재료와, 상기 심재 탄소재료에 동시에 피복된 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 포함하는 탄소 음극재를 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[33] 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 아니된다.

[34] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법이 수행되는 과정을 도시한 흐름도이다.

[35] 도 2 내지 도 5는 본 발명의 실시예들에 따라 제공되는 천연흑연/피치/탄소섬유 혼합물의 탄소섬유 분산 정도를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[36] 도 6은 본 발명의 비교예에 따라 제조된 탄소 음극재/탄소섬유 혼합물의 탄소섬유 분산 정도를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그

자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 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.

[38] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 탄소 음극재의 제조 과정을 도시한 흐름도이다.

[39] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 탄소 음극재 제조방법은 원료 혼합 공정(단계 S100)과, 혼합물 소성 공정(단계 S110)과, 미분 제거 공정(단계 S120)을 포함한다.

[40] 원료 혼합 공정(단계 S100)에서는 고결정성의 심재 탄소재료와, 심재 탄소재료의 표면을 피복하기 위한 저결정성 피복용 탄소재료와, 탄소섬유를 칭량하여 준비한 후, 상기 고결정성 심재 탄소재료에 상기 피복용 탄소재료와 탄소섬유를 동시에 혼합하는 과정을 수행한다.

[41] 고결정성의 심재 탄소재료로는 천연흑연이 사용되고, 저결정성의 피복용 탄소재료로는 피치가 사용된다. 또한, 탄소섬유로는 소량만으로도 높은 도전성을 제공할 수 있도록 종횡비가 큰 기상성장 탄소섬유가 채용되는 것이 바람직하다.

[42] 상기 심재 탄소재료로 사용되는 흑연은 그 결정계에 있어서 c축 방향의 결정자 사이즈(Size)가 90㎚ 이상이고, 레이저 회절법에 의해 측정되는 입도는 전체 입자 중 90% 이상의 입자가 5~50㎛ 범위의 지름을 갖도록 분포하고, 통상의 BET(Brunauer & Emmett & Teller) 장비에 의해 측정되는 BET 비표면적이 0.5~30㎡/g인 것이 바람직하다.

[43] 기상성장 탄소섬유는 각각의 섬유 필라멘트의 종횡비가 10~15000이고, 2000℃ 이상의 열처리에 의해 흑연화된 탄소섬유이다. 이 흑연계 탄소섬유에는 바람직하게 0.1~100000ppm의 붕소가 함유된다.

[44] 이 기상성장 탄소섬유의 각각의 섬유 필라멘트는 그 중심축을 따라 연장되는 중공을 포함하며 분기상 탄소 섬유 필라멘트를 포함한다. 이 기상성장 탄소섬유에 있어서 X선 회절법에 의해 측정된 (002) 결정면에서의 평균 층(면)간 거리는 0.344nm 이하이다.

[45] 피복용 탄소재료인 피치로는 석유계 피치로서 분쇄를 통하여 평균 입경이 1~20㎛ 정도가 되도록 가공되고 하기와 같은 특성을 갖는 것이 사용될 수 있다.

[46] 1) V.M(Volatile matter) 함량: 20~60 wt%, F.C(Fixed Carbon) 함량: 40~80 wt%, KS방식[KS E 2197-96]

[47] 2) 연화점: 80~300℃, metra법 [ASTM-D3104-77]

[48] 3) QI(quinoline insoulable) 함량: 0.01~6.0 wt%, [ASTM-D2318-98]

[49] 4) TI(toluene insoulble) 함량: 20~70 wt%, [ASTM-D4027-98]

[50] 피치는 그 내부에 포함된 지방족 화합물에 대한 방향족 화합물의 몰비가 0.5

이상이고, 그 내부에 포함된 전체 원소 수에 대한 탄소 원소 수의 비율로 표현되는 탄소함량이 60% 이상이고, 그 전체 중량에 대한 퀴놀린 불용분(QI)의 함량이 5wt% 이하이며, 연화점은 100℃ 이상인 것이 바람직하다.

[51] 본 발명에 따라 제공되는 효과를 극대화하기 위해서는 천연흑연, 피치 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 피치의 양은 0.01~20wt%인 것이 바람직하며, 탄소섬유의 양은 0.05~15wt%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게 상기 탄소섬유의 양은 0.05~5wt%로 정해진다.

[52] 원료 혼합 공정(단계 S100)이 완료되면 천연흑연의 상에 피치와 탄소섬유로 구성된 피복층이 형성되어 저결정성의 표면을 가진 혼합물이 얻어진다.

[53] 이후, 혼합물을 소성한 후, 분급하여 미분을 제거하면 리튬 이차전지용 탄소 음극재가 제조된다(단계 S110 및 S120). 이때 소성 공정은 탄소섬유를 함유한 혼합물의 조성을 감안하여 900℃ 이상의 온도로 수행하는 것이 바람직하다.

[54] 이렇게 제조된 리튬 이차전지용 탄소 음극재를 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액 등의 전극 바인더와 함께 혼련한 후 구리호일 상에 도포하고 건조 및 성형하면 리튬 이차전지용 탄소 전극을 제조할 수 있다(단계 S130 및 S140).

[55] 이하에서는 리튬 이차전지용 탄소 음극재의 보다 구체적인 제조방법과 그에 따라 제조된 탄소 음극재를 채용한 전지의 전기화학적 특성을 설명하기로 한다.

[56] 실시예 1

[57] 구상의 천연흑연, 소정 중량비의 피치 및 소정량의 탄소섬유(일본 showa denko사의 VGCF)를, 역원추형의 케이싱과 다차원 운동방식으로 자전 및 공전을 동시에 진행하는 스크류를 구비한 nauta mixer에 투입하여 1시간 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 소량 채취하여 주사전자현미경(SEM)으로 탄소섬유의 분포를 관찰하였다. 그리고 남은 혼합물은 1100℃로 소성하였고, 분급을 거쳐 미분을 제거하여 음극 활물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 탄소 음극재 100g을 500ml 반응기에 넣고 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 수용액과 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액을 투입한 후, 믹서를 이용하여 혼련하고, 약 100㎛ 두께로 구리호일상에 도포하였다. 이후, 결과물을 건조하고 롤압축을 통해 성형하였다. 제조된 전극의 부피당 밀도는 1.6g/㎤가 되도록 하였다. 제조된 전극을 평가하기 위해 코인전지(coincell)를 제조하고 충,방전 효율과 사이클 특성을 평가하였다.

[58] 실시예 2

[59] 구상의 천연흑연, 소정 중량비의 피치 및 소정량의 탄소섬유를 nauta mixer를 이용하여 1시간 동안 혼합한 후 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 고속으로 10분 동안 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다.

[60] 실시예 3

[61] 구상의 천연흑연, 소정 중량비의 피치 및 소정량의 탄소섬유를 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 속도로 10분 동안 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다.

[62] 실시예 4

[63] 구상의 천연흑연, 소정 중량비의 피치 및 소정량의 탄소섬유를 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 속도로 20분 동안 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였다.

[64] 비교예 1

[65] 구상의 천연흑연과 소정 중량비의 피치를 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 고속으로 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 1100℃로 소성하였고, 분급을 거쳐 미분을 제거하여 음극 활물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 탄소 음극재와 소정량의 탄소섬유를 건식 혼합없이 동시에 500ml 반응기에 넣고 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 수용액과 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액을 투입하고, 믹서를 이용하여 혼련한 후 약 100㎛ 두께로 구리호일 상에 도포하였다.

[66] 이후, 결과물을 건조하고 롤압축을 통해 성형하였다. 제조된 전극의 부피당 밀도는 1.6g/㎤가 되도록 하였다. 제조된 전극을 평가하기 위해 코인전지(coincell)를 제조하고 충,방전 효율과 사이클 특성을 평가하였다.

[67] 비교예 2

[68] 구상의 천연흑연과 소정 중량비의 피치를 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 고속으로 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 1100℃로 소성하였고, 분급을 거쳐 미분을 제거하여 음극 활물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 탄소 음극재와 소정량의 탄소섬유를 stirrer mixer를 이용하여 200rpm으로 30분 간 건식으로 혼합한 후, 소량을 채취해 주사전자현미경(SEM)으로 탄소섬유의 분포를 관찰하였다. 그리고, 남은 혼합물 100g을 500ml 반응기에 넣고 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 수용액과 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액을 투입하고, 믹서를 이용하여 혼련한 후 약 100㎛ 두께로 구리호일 상에 도포하였다.

[69] 이후, 결과물을 건조하고 롤압축을 통해 성형하였다. 제조된 전극의 부피당 밀도는 1.6g/㎤가 되도록 하였다. 제조된 전극을 평가하기 위해 코인전지(coincell)를 제조하고 충,방전 효율과 사이클 특성을 평가하였다.

[70] 비교예 3

[71] 구상의 천연흑연과 소정 중량비의 피치를 원통형 용기 하부에 교반날이 장착된 혼합기를 이용하여 25m/s의 고속으로 10분 동안 혼합하였다. 이 혼합물을 1100℃로 소성하였고, 분급을 거쳐 미분을 제거하여 음극 활물질을 제조하였다. 이렇게 제조된 탄소 음극재를 탄소섬유의 혼합 없이 100g을 500ml 반응기에 넣고 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 수용액과 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액을 투입하고, 믹서를 이용하여 혼련한 후 약 100㎛ 두께로 구리호일 상에 도포하였다.

[72] 이후, 결과물을 건조하고 롤압축을 통해 성형하였다. 제조된 전극의 부피당 밀도는 1.6g/㎤가 되도록 하였다. 제조된 전극을 평가하기 위해

코인전지(coincell)를 제조하고 충,방전 효율과 사이클 특성을 평가하였다.

[73] 탄소섬유 분산 특성 평가

[74] 이상의 실시예 1 내지 4와 비교예 2에 따라 제조된 혼합물에 대하여 일본 Hitachi사의 주사전자현미경(SEM)을 이용해 1000배율과 3000배율로 이미지를 촬영하여 탄소섬유의 분산 정도를 확인하였다.

[75] 도 2 내지 도 5(실시예1~4)와 도 6(비교예2)을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 탄소 음극재는 비교예와는 달리 탄소섬유의 응집이 적고(화살표 부분 참조) 충분히 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[76] 전지특성 평가

[77] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 코인전지에 대하여 충,방전 시험을 수행하였다. 코인 전지 테스트에서 EC(에틸렌 카보네이트)(3질량부)와 DEC(디에틸 카보네이트(7질량부)의 혼합물에 전해질로서 LiPF6(1mol/L)이 용해된 전해액을 사용하였다.

[78] 전위를 0 내지 1.5V의 범위로 규제하고, 충전전류 0.5㎃/㎠로 0.01V가 될 때까지 충전하였으며, 또한 0.01V의 전압을 유지하면서 충전전류가 0.02㎃/㎠로 될 때까지 충전을 계속하였다. 방전시험은 방전전류 0.5㎃/㎠로 1.5V까지 방전을 행하였다. 아래의 표 1은 이러한 과정을 반복하여 사이클 특성을 확인한 결과를 나타낸다. 표 1에서 충,방전효율(Cycle 효율 참조)은 첫번째 과정 중에 충전한 전기용량에 대한 방전 전기용량의 비율을 나타낸다.

[79] 표 1

구 분	1st Cycle 방전용량 (mAh/g)	1st Cycle 효율 (%)	Cycle retention (%) 1st /25th cycle
실시예 1	356.2	94.3	98.9
실시예 2	355.5	94.2	97.0
실시예 3	357.7	93.9	97.9
실시예 4	354.4	94.1	98.3
비교예 1	351.2	91.9	87.6
비교예 2	352.1	93.0	94.4

[80] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 코인전지가 비교예들에 따른 코인전지에 비해 방전용량이 높아 충,방전효율이 좋고, 우수한 사이클 특성(Cycle retention 참조)을 제공함을 확인할 수 있다. 이러한 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 그 방전용량이 340 ㎃h/g 이상이고, 그 충,방전효율이 90% 이상이면 바람직한 것으로 평가된다.

[81] 이상의 설명과 같이 본 발명은 심재 탄소재료 상에 피복용 탄소재료와 탄소섬유가 동시에 피복된 구조를 가진 탄소 음극재를 제공한다. 이러한 본 발명은 분산이 어려운 탄소섬유가 음극 활물질 내에 충분히 균일하게 분산되고, 충,방전효율과 사이클 특성을 개선하는 성능을 발현시킬 수 있는 점에서 그

특징을 명확하게 확인할 수 있다.

[82] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

산업상 이용가능성

[83] 본 발명에 따르면 종래기술에 비해 탄소섬유가 음극 활물질 내에서 균일하게 분산될 수 있고, 전극 제조를 위한 프레스(press) 공정에서 전극의 도전 경로와 전해질 용액 침투 경로가 손상되는 현상을 방지하여 전극의 도전성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

청구범위

[1] 리튬 이차전지용 탄소 음극재에 있어서,
심재 탄소재료; 및
상기 심재 탄소재료를 감싸고, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 포함하는 피복층;을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[2] 제1항에 있어서,
상기 심재 탄소재료는 천연흑연인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[3] 제2항에 있어서,
상기 심재 탄소재료는 그 결정계에서 c축 방향의 결정자 사이즈가 90㎚ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[4] 제2항에 있어서,
상기 심재 탄소재료는 전체 입자 중 90% 이상의 입자가 5~50㎛ 범위의 지름을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[5] 제2항에 있어서,
상기 심재 탄소재료는 BET 비표면적이 0.5~30㎡/g인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[6] 제1항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 피치인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[7] 제6항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 그 내부에 포함된 지방족 화합물에 대한 방향족 화합물의 몰비가 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[8] 제6항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 그 내부에 포함된 전체 원소 수에 대한 탄소 원소 수의 비율이 60% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[9] 제6항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 그 전체 중량에 대하여 퀴놀린 불용분(QI)의 함량이 5wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[10] 제6항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 연화점이 100℃ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[11] 제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는 기상성장 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[12] 제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 2000℃ 이상으로 열처리된 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[13] 제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는 0.1~100000ppm의 붕소를 함유하는 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[14] 제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는 그 결정계에서 (002)면의 평균 면간격이 0.344㎚ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[15] 제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는 내부에 중공이 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 피복용 탄소재료의 양이 0.01~20wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[17] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양이 0.05~15wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[18] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료 및 탄소섬유는 상기 심재 탄소재료 상에서 저결정성 표면을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[19] 리튬 이차전지용 탄소 음극재의 제조방법에 있어서,
(a) 고결정성 심재 탄소재료와, 상기 심재 탄소재료의 표면을 피복하기 위한 저결정성 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 칭량하여 준비하는 단계;
(b) 상기 준비된 고결정성 심재 탄소재료에 피복 탄소재료와 탄소섬유를 동시에 혼합하는 단계; 및
(c) 혼합물을 소성하고, 분급하여 미분을 제거하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법.

[20] 제19항에 있어서,
상기 심재 탄소재료로는 천연흑연을 사용하고, 상기 피복용 탄소재료로는 피치를 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법.

[21] 제19항에 있어서, 상기 단계 (a)에서,
상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 피복용 탄소재료의 양이 0.01~20wt%이 되도록 칭량하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법.

[22] 제19항에 있어서, 상기 단계 (a)에서,

상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양이 0.05~15wt%이 되도록 칭량하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법.

[23] 제19항에 있어서, 상기 단계 (c)에서,
900℃ 이상의 온도로 상기 소성 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 탄소 음극재 제조방법.

[24] 제19항 내지 제23항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 탄소 음극재.

[25] 리튬 이차전지에 있어서,
심재 탄소재료와, 상기 심재 탄소재료에 동시에 피복된 피복용 탄소재료 및 탄소섬유를 포함하는 탄소 음극재를 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[26] 제25항에 있어서,
상기 심재 탄소재료는 천연흑연인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

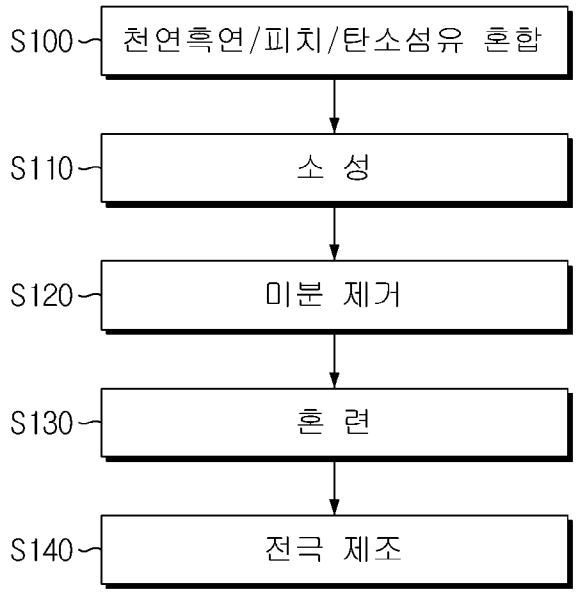
[27] 제25항에 있어서,
상기 피복용 탄소재료는 피치인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[28] 제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 피복용 탄소재료의 양이 0.01~20wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

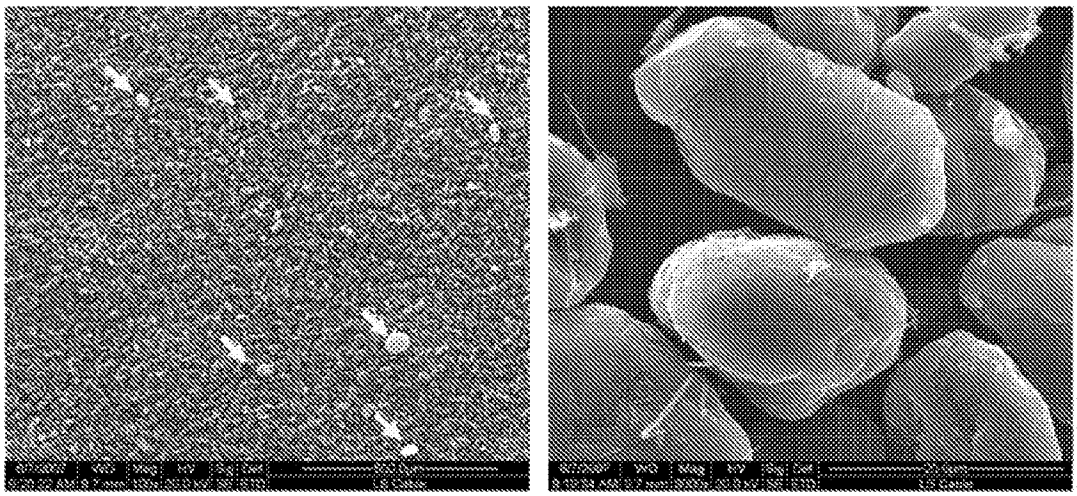
[29] 제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 심재 탄소재료, 피복용 탄소재료 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양이 0.05~15wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[30] 제25항에 있어서,
충,방전효율이 90% 이상이고, 방전용량이 340㎃h/g 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

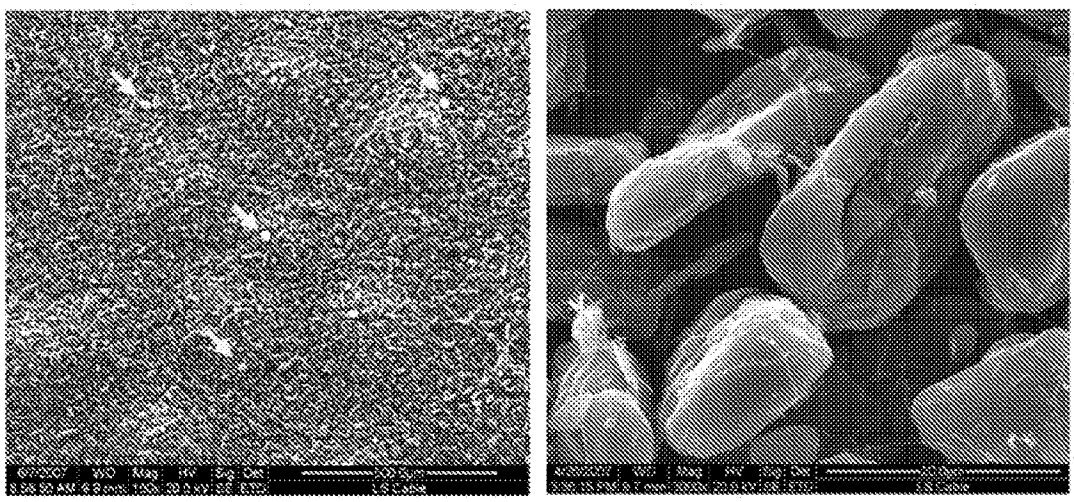
[Fig. 1]



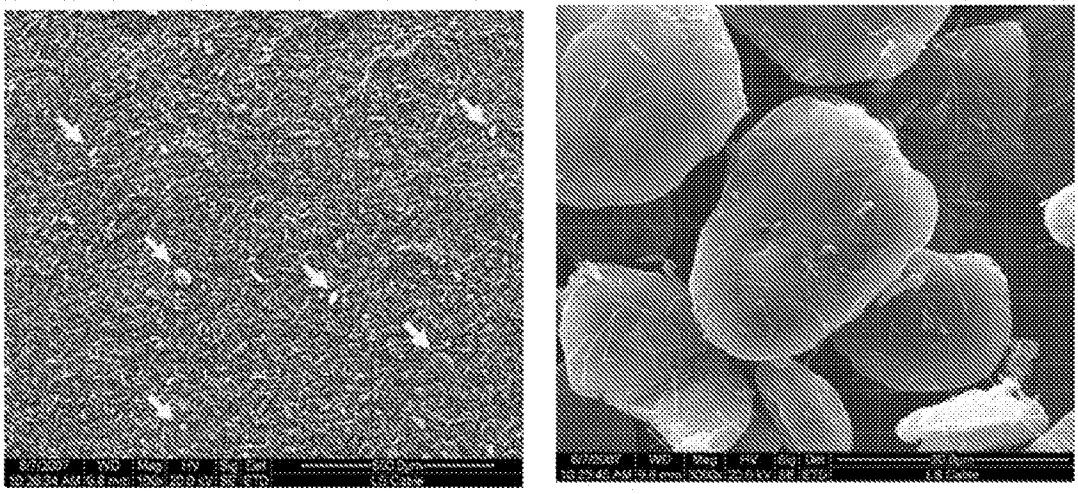
[Fig. 2]



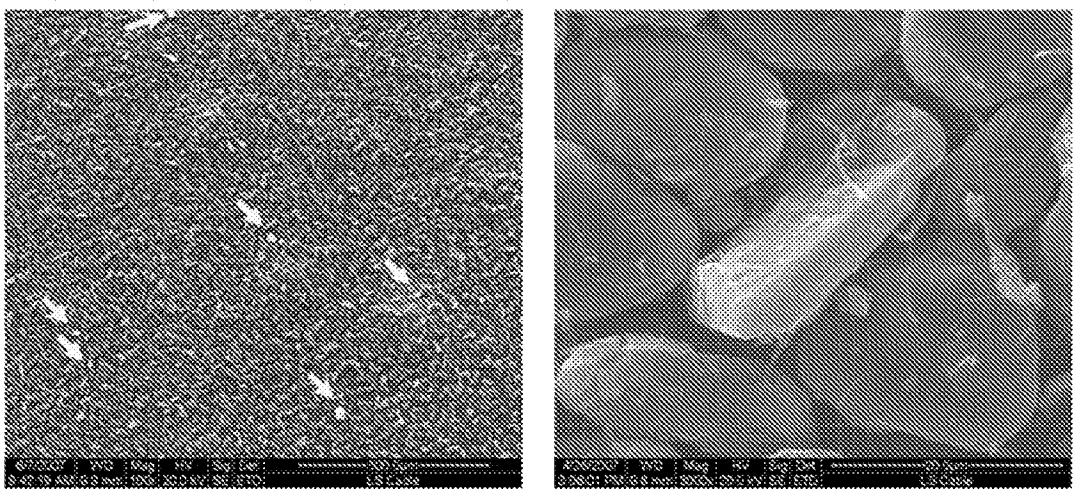
[Fig. 3]



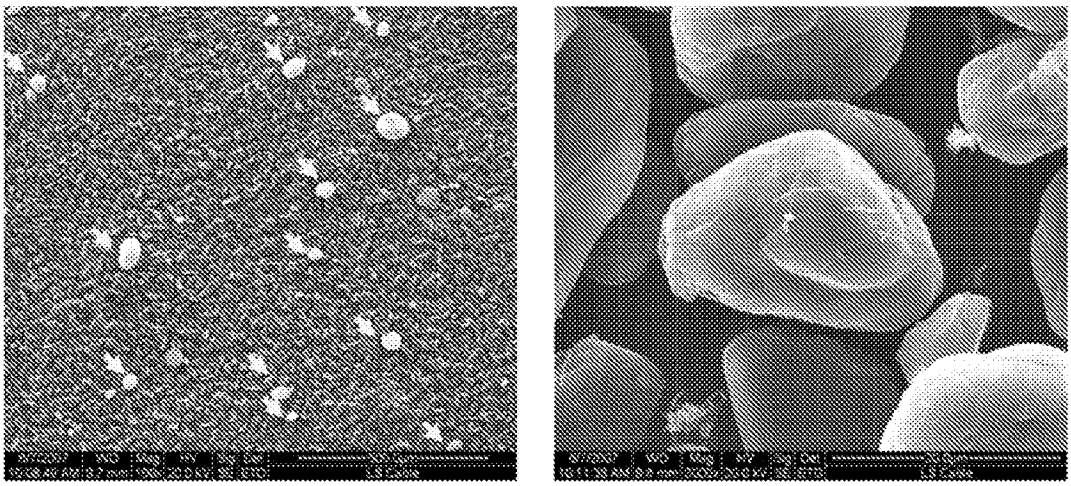
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2009/001966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)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)

IPC H01M 4, C01B 31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKIPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, negative electrode active material, carbon, graphite, coating, pitch, and similar terms

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0069738 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 June 2006 abstract, constitution and effect of the invention, claim 16	1-6, 11, 12, 14-30
Y		7-10, 13
Y	KR 10-2007-0087866 A (LS CABLE LTD., CARBONIX INC.) 29 August 2007 abstract, constitution and effect of the invention, embodiment, claims 1-8	7-10
A		1-6, 11-30
X	KR 10-2004-0040473 A (SHOWA DENKO K.K.) 12 May 2004 abstract, claims 1-53	1-5, 11, 12, 14-18, 21-26, 28-30
Y		13
A		6-10, 19, 20, 27

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 MAY 2009 (29.05.2009)	**01 JUNE 2009 (01.06.2009)**
Name and mailing address of the ISA/ Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2009/001966

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20060069738 A	22.06.2006	CN 1790779 A	21.06.2006
		JP 2006-173121 A	29.06.2006
		US 2006-134516 A1	22.06.2006
KR 20070087866 A	29.08.2007	None	
KR 10-2004-0040473 A	12.05.2004	AU 2002-337497 A8	07.04.2003
		CN 101016153 A	15.08.2007
		CN 1316650 C	16.05.2007
		CN 1559092 A	29.12.2004
		EP 1442490 A2	04.08.2004
		JP 2003-100293 A	04.04.2003
		JP 2003-226510 A	12.08.2003
		TW 583153 B	11.04.2004
		TW 583153 A	11.04.2004
		US 2004-0247872 A1	09.12.2004
		WO 0302-8128A2	03.04.2003
		WO 0302-8128A3	04.09.2003

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2009/001966

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류**(IPC)**)

H01M 4/36(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
IPC H01M 4, C01B 31

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
e-KIPASS (특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬이차전지, 음극활물질, 탄소, 흑연, 피복, 피치, 및 유의어

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2006-0069738 A (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.22 요약, 발명의 구성 및 작용, 청구항 16	1-6, 11, 12, 14-30
Y		7-10, 13
Y	KR 10-2007-0087866 A (엘에스전선 주식회사, (주)카보닉스) 2007.08.29 요약, 발명의 구성 및 작용, 실시예, 청구항 1-8	7-10
A		1-6, 11-30
X	KR 10-2004-0040473 A (쇼와 덴코 가부시키가이샤) 2004.05.12 요약, 청구항 1-53	1-5, 11, 12, 14-18, 21-26, 28-30
Y		13
A		6-10, 19, 20, 27

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 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
2009년 05월 29일 (29.05.2009)	**2009년 06월 01일 (01.06.2009)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
박진
전화번호 82-42-481-8274

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2009/001966

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 20060069738 A	2006.06.22	CN 1790779 A	2006.06.21
		JP 2006-173121 A	2006.06.29
		US 2006-134516 A1	2006.06.22
KR 20070087866 A	2007.08.29	없음	
KR 10-2004-0040473 A	2004.05.12	AU 2002-337497 A8	2003.04.07
		CN 101016153 A	2007.08.15
		CN 1316650 C	2007.05.16
		CN 1559092 A	2004.12.29
		EP 1442490 A2	2004.08.04
		JP 2003-100293 A	2003.04.04
		JP 2003-226510 A	2003.08.12
		TW 583153 B	2004.04.11
		TW 583153 A	2004.04.11
		US 2004-0247872 A1	2004.12.09
		WO 0302-8128A2	2003.04.03
		WO 0302-8128A3	2003.09.04