



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0091331
(43) 공개일자 2018년08월16일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/182 (2017.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 32/20 (2017.08)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0016327
(22) 출원일자 2017년02월06일
심사청구일자 2017년02월06일</p> | <p>(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
506동 901호(엑스포 아파트)
김성수
대전광역시 유성구 지족북로 33, 209동 3103호(지
족동, 한화꿈에그린 1블럭)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
이동희</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

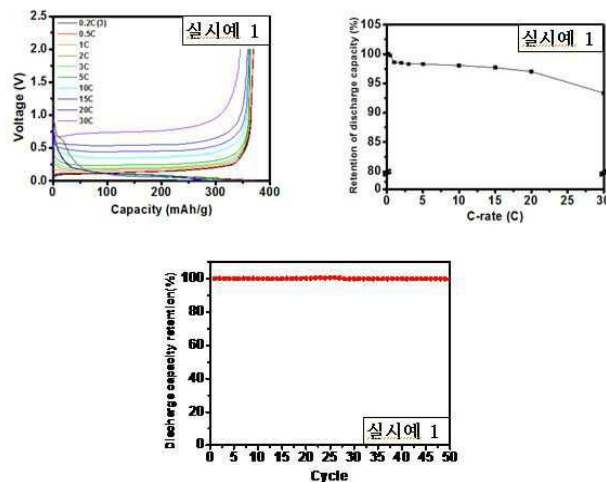
(54) 발명의 명칭 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 흑연을 이용한 리튬이온 배터리 전극의 제조방법

(57) 요약

리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 흑연을 이용한 리튬이온 배터리 전극의 제조방법이 개시된다.

본 발명의 일례에 의한 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법은 (a) 하이드로겔 용액을 준비하는 단계; (b) 불산용액에 탄소전구체를 혼합하고, 초음파를 가하여 반응시키는 단계; (c) 상기 (a)단계에서 준비된 하이드로겔 용액에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 혼합하여 반응시키는 단계; (d) 상기 (c)단계를 통하여 반응이 완료된 혼합물을 탄화시키는 단계; 및 (e) 상기 (d)단계를 통하여 탄화된 혼합물을 흑연화시키는 단계를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

김지현

대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-4, 313호 (봉명동, 신영 미소랑 도시형생활주택)

임성현

대구광역시 달서구 장기로 127, 301동 1101호 (성당동, 성당 래미안 e-편한세상)

김도영

대전광역시 동구 대전로542번길 78-1, 203동 903호 (천동, 휴먼시아2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20164010201070

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2016.07.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 하이드로겔 용액을 준비하는 단계;
- (b) 불산용액에 탄소전구체를 혼합하고, 초음파를 가하여 반응시키는 단계;
- (c) 상기 (a)단계에서 준비된 하이드로겔 용액에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 혼합하여 반응시키는 단계;
- (d) 상기 (c)단계를 통하여 반응이 완료된 혼합물을 탄화시키는 단계; 및
- (e) 상기 (d)단계를 통하여 탄화된 혼합물을 흑연화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b)단계와 (c)단계 사이에는 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 분말화하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 하이드로겔 용액은 상기 하이드로겔 용액 내에 10 내지 35 중량%의 고분자 전구체를 포함하며,

상기 고분자 전구체는 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리락틱엑시드(polylactic acid, PLA) 및 아크릴산(acylic acid, AAc) 중에서 선택되거나 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c)단계에서, 상기 탄소전구체는 상기 하이드로겔 용액 100중량부 대비 20 내지 40 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 (c)단계에서는 가교제 및 개시제가 더 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 가교제는 글루타르알데히드(glutar aldehyde, GA) 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethylene glycol demethacrylate) 중에서 선택되며, 상기 가교제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 개시제는 과황화칼륨(Potassium persulfate)이며, 상기 개시제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 0.01 내지 1 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리용 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (d)단계의 탄화시키는 단계는 1,000 내지 1,500℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (e)단계의 흑연화시키는 단계는 2,500 내지 3,000℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법,

청구항 10

제1항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 하나의 청구항에 의한 제조방법에 의하여 제조된 흑연을 분말화하는 단계;

상기 분말화된 흑연 및 바인더를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계;

상기 분산용액을 구리(Cu) 호일에 코팅하고 건조시키는 단계를 포함하여 이루어지는 리튬이온 배터리 전극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)이며, 상기 바인더는 상기 흑연 100 중량부 대비 5 내지 15 중량의 비율로 투입되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 흑연을 이용한 리튬이온 배터리 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 긴 반응시간과 많은 비용이 소요되는 산화안정화 공정 없이 리튬이온 배터리 음극재용 흑연을 제조하고 이를 이용하여 방전효율이 우수한 리튬이온 배터리 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 리튬이온 배터리(lithium-ion batteries, LIBs)는 간편하며 휴대가 가능한 스마트 폰, 노트북 등의 전기장치의 사용을 가능하게 하였다. 또한, 최근 LIBs는 전기자동차(electric vehicle, EV)와 대규모 에너지 저장 시스템(large scale energy storage system, ESS)에서도 사용되고 있다.
- [0004] 리튬이온 배터리에서 양극재로는 전이 산화금속(LiCoO_2 , LiMnO_4)이 쓰이며, 음극재로는 흑연이 주로 사용된다. 흑연은 에너지 밀도가 높고, 전압이 낮으며, 전압에 대한 히스테리시스(hysteresis)가 낮은 것으로 알려져 있어, 음극재로 주로 사용되어 왔다. 양극의 리튬이온이 음극을 구성하는 흑연 층간으로 삽입 및 탈리됨에 따라 리튬이온 배터리의 충전 및 방전이 진행된다.
- [0005] 한편, 리튬이온 배터리의 음극재로 사용되는 흑연의 전기화학적 성능은 리튬이온의 계면이동, 확산계수 및 전극의 전도성에 영향을 받는다. 특히, 흑연의 전기화학적 성능은 층간에 삽입되는 리튬이온의 화학적 확산계수에 크게 영향을 받는다. 이는 흑연이 리튬이온이 삽입되기에 좁은 층간 간격과 리튬이온의 확산거리가 긴 단점을 갖고 있기 때문이다. 이에 따라 리튬이온의 충/방전 속도가 증가될 경우 흑연 표면에 리튬 수지상 결정(lithium dendrite)이 형성되어 전극 용량 효율이 감소될 수 있다.
- [0006] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 결정질 탄소인 흑연 대신에 비결정질의 탄소의 사용이 제시되었다. 비결정질의 탄소는 층간 간격이 넓으며, 결정자간의 미세기공이 존재하여 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이하기 때문이다. 그러나 비결정질의 탄소는 초기의 충/방전 손실이 크고 열화가 심한 문제점이 있다.
- [0007] 한편, 대부분의 탄소전구체로부터 얻어지는 탄소물질은 탄소 수율을 높이기 위하여 산화안정화 공정이 필수적이다. 산화안정화 공정은 후속으로 진행되는 고온 열처리 공정(탄소화, 흑연화)에서 탄소전구체가 열에 의해 용융되는 것을 방지한다. 그러나 이러한 공정은 긴 반응시간과 많은 비용이 소요된다.
- [0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 다양한 산화안정화 공정이 제시되고 있으며, 그 예로 미국특허 제 4,031188호에서는 안정화 속도를 증가시키기 위해 황산, 산화질소(NO_x) 등의 산화성 가스를 사용하고 있고, 대한민국 공개특허 제10-2002-0058372호에서는 공기를 공급하면서 열풍을 가하는 방식등을 취하고 있다.
- [0009] 그러나 상기와 같은 공정들 역시 긴 반응시간과 많은 비용이 소요되는 문제점을 여전히 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 긴 반응시간과 많은 비용이 소요되는 산화안정화 공정 없이 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명의 또 다른 목적은 산화안정화 공정 없이 제조된 흑연을 이용하여 방전효율이 우수한 리튬이온 배터리 전극을 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해되어질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 하이드로겔 용액을 준비하는 단계; (b) 불산용액에 탄소전구체를 혼합하고, 초음파를 가하여 반응시키는 단계; (c) 상기 (a)단계에서 준비된 하이드로겔 용액에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 혼합하여 반응시키는 단계; (d) 상기 (c)단계를 통하여 반응이 완료된 혼합물을 탄화시키는 단계; 및 (e) 상기 (d)단계를 통하여 탄화된 혼합물을 흑연화시키는 단계를 포함하여 이루어지는 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법이 제공된다.
- [0016] 상기 (b)단계와 (c)단계 사이에는 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 분말화하는 단계를 추가

로 포함할 수 있다.

- [0017] 상기 하이드로겔 용액은 상기 하이드로겔 용액 내에 10 내지 35 중량%의 고분자 전구체를 포함하며, 상기 고분자 전구체는 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리락틱엑시드(poly-lactic acid, PLA) 및 아크릴산 (acrylic acid, AAc) 중에서 선택되거나 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 (c)단계에서, 상기 탄소전구체는 상기 하이드로겔 용액 100중량부 대비 20 내지 40 중량부로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 상기 (c)단계에서는 가교제 및 개시제가 더 혼합될 수 있다.
- [0020] 상기 가교제는 글루타르알데히드(glutar aldehyde, GA) 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethylene glycol demethacrylate) 중에서 선택될 수 있으며, 상기 가교제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 개시제는 과황화칼륨(Potassium persulfate)일 수 있으며, 상기 개시제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 0.01 내지 1 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 (d)단계의 탄화시키는 단계는 1,000 내지 1,500℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어질 수 있으며, 상기 (e)단계의 흑연화시키는 단계는 2,500 내지 3,000℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명은 리튬이온 배터리 전극의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이온 배터리 전극의 제조방법은, 상기와 같은 제조방법에 의하여 제조된 흑연을 분말화하는 단계; 상기 분말화된 흑연 및 바인더를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 상기 분산용액을 구리(Cu) 호일에 코팅하고 건조시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 오랜 반응시간 및 많은 비용이 소요되는 산화안정화 공정 없이도 안정화되면서도 리튬이온 배터리 음극재용으로 최적화된 흑연을 제조할 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명에 의하여 얻어진 흑연을 이용하여 제조된 리튬이온 배터리 전극은 종래 대비 우수한 방전효율을 갖는다.
- [0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예를 통하여 제조된 흑연의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 의한 흑연을 이용하여 제조된 리튬이온 배터리의 방전전류에 따른 정전용량-전압 곡선 및 방전효율, 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예에 의한 흑연을 이용하여 제조된 리튬이온 배터리의 방전전류에 따른 정전용량-전압 곡선 및 방전효율, 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 의한 흑연과 순수한 흑연의 단위자 확산계수를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 의한 흑연 단위자를 이용한 충/방전, 방전전류에 따른 정전용량-전압 곡선, 측정된 전하이동 저항 및 교환전류의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 이하에서 개시되는 실시예들은 본 발

명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

- [0031] 본 발명의 일례에 따른 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법(이하 '흑연의 제조방법'이라 한다)은 종래 만드시 요구되던 산화안정화 공정을 거치지 않고서도 안정화되며, 리튬이온 배터리 음극재용으로 적합한 흑연을 제조할 수 있도록 하기 위한 것이다.
- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0033] 본 발명의 일례에 따른 리튬이온 배터리 음극재용 흑연의 제조방법은, (a) 하이드로겔 용액을 준비하는 단계; (b) 불산용액에 탄소전구체를 혼합하고, 초음파를 가하여 반응시키는 단계; (c) 상기 (a)단계에서 준비된 하이드로겔 용액에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 혼합하여 반응시키는 단계; (d) 상기 (c)단계를 통하여 반응이 완료된 혼합물을 탄화시키는 단계; 및 (e) 상기 (d)단계를 통하여 탄화된 혼합물을 흑연화시키는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0034] 먼저 상기 하이드로겔 용액은 고분자 전구체를 포함한다.
- [0035] 상기 고분자 전구체는 하이드로겔을 제조할 수 있는 고분자라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 일 예로 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리메틸메타 아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리락티드(poly lactic acid, PLA) 및 아크릴산(acylic acid, AAc) 중에서 선택되거나 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0036] 상기 고분자 전구체는 하이드로겔 용액 내에 10 내지 35 중량%로 혼합되는 것이 바람직한데, 고분자 전구체의 혼합 비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 하이드로겔의 형태를 유지할 정도의 점도를 갖지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 상기 상한치를 초과하는 경우 적절한 점도를 기준으로 할 때, 하이드로겔 용액 대비 고분자 전구체에 맞추어져 있는 후술하는 가교제 및 개시제의 양이 감소하여 반응시간 및 반응온도가 증가하거나, 하이드로겔 용액의 점도가 지나치게 증가하여 수분흡수가 용이한 투명한 겔의 형태보다는 불투명한 고분자 덩어리의 형태를 가질 수 있는 단점이 있어 바람직하지 않다.
- [0037] 다음으로 (b)단계에서는 불산용액에 탄소전구체를 혼합하고, 초음파를 가하여 반응시키게 된다. 상기 탄소전구체는 후술하는 (c)단계에서 상기 하이드로겔 용액내에 혼합되어 반응하게 되는데, 본 발명에서는 상기 탄소전구체를 불산용액내에서 초음파를 가하여 반응시켜, 탄소전구체내에 불소 관능기를 도입한 후 하이드로겔 용액에 혼합하게 된다. 이와 같이 탄소전구체를 불산용액내에서 초음파를 가하여 반응시키는 것은 종래 만드시 요구되던 산화안정화 공정 없이도, 안정화되면서도 리튬이온 배터리 음극재용으로 적합한 흑연을 제조하기 위하여 수행된다. 종래 만드시 요구되던 산화안정화 공정은 예컨대, 공기 분위기, 300 내지 400℃의 온도범위, 2 내지 5 시간의 반응시간이 요구되어, 과도한 에너지 및 비용이 소모되고, 반응시간이 긴 문제점이 있었다. 그러나 본 발명에 의한 경우, 불산용액내에서 10 내지 40분 동안 초음파를 가하여 반응시키는 것만으로도, 종래의 산화안정화 공정의 효과를 거둘 수 있으며, 따라서 에너지 및 비용의 절감과 반응시간을 단축시킬 수 있게 된다.
- [0038] 상기와 같이 초음파를 가하여 반응시키는 것은 불산용액에 탄소전구체를 혼합한 다음 10 내지 40분 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 초음파를 가하여 반응시키는 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 탄소전구체가 안정화되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 초음파 처리시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 탄소전구체가 과불화되어 제조되는 흑연의 결정구조가 무너지거나 열전도도 및 압축강도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0039] 다음으로 (c)단계에서는 상기 (a)단계에서 준비된 하이드로겔 용액에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 혼합하여 반응시키게 된다.
- [0040] 상기 탄소전구체는 흑연화될 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 일례로 등방성 피치, 이방성 피치, 석탄 및 폐놀 중에서 선택되거나 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0041] 이때 상기 탄소전구체는 분말화되어 혼합되는 것이 바람직한데, 이는 (c)단계의 반응을 통하여 겔화될 때, 탄소전구체를 전 영역에 걸쳐 고르게 분포시키기 위함이다. 이를 위하여 상기 (c)단계 이전에 상기 (b)단계를 통하여 반응이 완료된 탄소전구체를 분말화하는 단계가 추가로 수행될 수 있다. 분말화의 정도는 목적하는 흑연의 물성 등에 따라 다양하게 선택될 수 있다.
- [0042] 본 (c)단계에서 상기 탄소전구체는 상기 하이드로겔 용액 100 중량부 대비 20 내지 40 중량부가 혼합되는 것이 바람직한데, 탄소전구체의 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 목적에 적합한 즉, 리튬 이온 배터리 음극재용으로 적합한 흑연을 얻기 어려울 수 있어 바람직하지 않고, 탄소전구체의 혼합비율이 상기 상한치를 초과하

는 경우에는 하이드로겔 용액내에서 탄소전구체가 고르게 분산되지 않고, 탄소전구체가 뭉치거나 탄소전구체가 하이드로겔 용액에서 분리되어 제조되는 흑연의 물성이 고르지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다.

- [0043] 또한 본 (c)단계의 반응은 가교제 및 개시제가 혼합된 상태에서 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 가교제 및 개시제는 탄소전구체가 고르게 분산된 하이드로겔 용액을 효율적으로 가교 결합하기 위하여 첨가된다.
- [0044] 상기 가교제는 일례로 글루타르알데히드(glutar aldehyde, GA) 및 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(Ethylene glycol demethacrylate) 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 가교제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0045] 또한 상기 개시제는 일례로 과황화칼륨(Potassium persulfate)이 사용될 수 있으며, 상기 개시제는 상기 고분자 전구체 100 중량부 대비 0.01 내지 1 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 가교제 및 개시제의 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 겔화가 충분히 이루어지지 못하거나, 반응시간이 길어지는 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않고, 가교제 및 개시제의 혼합비율이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 후술하는 탄화 및 흑연화 과정에서 가교제 및 개시제의 성분들이 휘발하면서 흑연에 과도한 보이드(void)를 형성할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0047] 본 (c)단계의 반응이 완료되면 불소 관능기가 도입된 탄소전구체가 전 영역에 걸쳐 고르게 분산된 형태의 겔을 수득할 수 있다. 본 (c)단계의 반응시간 및 반응온도 등의 조건은 첨가되는 탄소전구체의 크기 및 혼합비율 등에 따라 적절하게 조절될 수 있다.
- [0048] 상기 (c)단계를 통하여 겔화된 혼합물은 (d)단계의 탄화, (e) 단계의 흑연화를 거쳐 리튬이온 배터리 음극재용으로 적합한 흑연으로 제조된다.
- [0049] 상기 (d)단계의 탄화는 1,000℃ 내지 1,500℃에서 이루어지며, 이 과정에서 고분자 전구체, 결정성이 약한 탄소 전구체, 가교제 및 개시제가 휘발되면서 (c)단계를 통하여 겔화된 혼합물은 탄소화된다. 또한 본 (d)단계의 탄화시키는 과정은 상기 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0050] 탄화시키는 과정에서의 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 상기 고분자 전구체, 결정성이 약한 탄소 전구체, 가교제 및 개시제의 휘발이 충분히 이루어지지 않고 이들이 탄소에 잔류할 우려가 있어 바람직하지 않고, 탄화시키는 과정의 온도가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 탄소의 결정화가 급하게 이루어져 불안정한 형태를 가질 우려가 있어 바람직하지 않다. 상기 온도범위에서 반응시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상기 상한치에서의 효과와 별반 차이가 없으며, 불필요한 에너지만을 낭비할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0051] 상기 (e)단계의 탄소화시키는 과정은 상기 (d)단계의 탄화시키는 과정과 달리 상당한 고온인 2,500℃ 내지 3,000℃의 온도범위에서 이루어진다.
- [0052] 흑연화시키는 과정에서의 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 흑연의 구조, 즉 채널 구조 및 층간 간격 등이 불안정하게 형성될 우려가 있어 바람직하지 않고, 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상기 상한치에서의 효과와 별반 차이가 없으며, 불필요한 에너지만을 낭비할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0053] 본 발명에서 상기 (d)단계의 탄화시키는 과정 및 상기 (e)단계에서의 흑연화시키는 과정은 비활성가스 분위기 하에서 이루어지는 것이 바람직하다. 이는 원하지 않는 부반응을 최소화하기 위함이다. 이때 상기 (d)단계의 탄화시키는 과정은 질소 가스와 같이 알려진 비활성가스 중 어느 것을 사용하여도 무방하나, 상기 (e)단계에서의 흑연화시키는 과정은 아르곤 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 상기 (e)단계에서의 흑연화시키는 과정은 2,500℃ 내지 3,000℃의 고온에서 이루어지는데, 이 경우 질소 가스를 사용할 경우 약 1,500℃ 이상의 고온에서는 질소 가스의 분해가 일어나 재료와 표면반응이 발생할 우려가 있어, 1,500℃ 이상의 고온에서도 안정한 아르곤 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 흑연을 이용하여 리튬이온 배터리 전극을 제조하는 방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 리튬이온 배터리 전극의 제조방법은, 상술한 방법에 의하여 제조된 흑연을 분말화하는 단계; 상기 분말화된 흑연 및 바인더를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 및 상기 분산용액을 구리(Cu) 호일에 코팅하고 건조시키는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0055] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)가 사용될 수 있으며, 상기 바인더는 상기 흑연 100 중량부 대비 5 내지 15 중량의 비율로 투입될 수 있다.

[0057] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0059] 실시예 : 초음파 불소처리 과정을 거친 흑연의 제조

[0060] 고분자 전구체로인 폴리비닐알코올 6g 및 아크릴산 14g을 1M NaOH 수용액 60g에 넣은 후, 10분 동안 교반하여 하이드로겔 용액을 준비하였다.

[0061] 다음으로 이방성 핏치(Mitsubishi gas chemical company, softening point(SP) 275-295℃) 30g을 불산용액 100mL에 넣고 30분 동안 초음파(750W, 20 kHz)를 가하여 반응시킨 후, 반응이 완료된 이방성 핏치를 증류수로 세척하고, 오븐에 넣어 100 ℃에서 1시간 동안 건조하였다.

[0062] 이후, 상기 하이드로겔 용액에 상기 건조된 이방성 핏치 28g을 가하고, 가교제로서 글루타르알데히드 0.5g와 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 1g를 혼합하였으며, 개시제로서 과황화칼륨 0.01 g을 혼합하고, 이들을 알루미늄 컵(87×61×57 mm)에 수용시키고 교반하였다.

[0063] 다음으로 상기 혼합물을 60℃에서 3시간 동안 겔화 반응시킨 후, 100℃에서 1시간 동안 건조시켰다.

[0064] 다음으로 질소 가스 분위기, 1,100 ℃에서 1.5시간 동안 탄화반응을 진행한 후, 아르곤 가스 분위기, 2,700 ℃에서 1시간 동안 흑연화 반응을 진행하여 리튬이온 배터리 음극재용 흑연을 제조하였고, 이를 실시예 1로 명명하였다.

[0066] 비교예 : 종래의 산화안정화 공정을 거친 흑연의 제조

[0067] 상기 실시예에서 불산용액내에서 초음파 처리를 하여 반응시키는 대신에 공기분위기, 300℃에서 4시간 동안 산화안정화 공정을 거친 이방성 핏치를 사용하여 흑연을 제조하였으며, 이를 비교예 1로 명명하였다.

[0069] 표면 형상

[0070] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 표면형상을 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-8230)을 이용하여 촬영하였고, 이를 도 1에 나타내었다.

[0071] 도 1의 좌측 이미지를 살펴보면 흑연 입자의 크기는 $8.79 \pm 0.41 \mu\text{m}$ 를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 2의 우측 이미지는 흑연 입자의 확대된 표면을 나타낸 것으로서, 내부에 흑연구조의 특징인 슬릿-구조(slit-structure)가 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 또한 공극 및 채널이 잘 형성된 것이 확인되었다. 이러한 형태 및 구조는 리튬이온의 확산 거리 감소와 이동경로를 증가시킬 것으로 판단된다.

[0073] 원소 함량

[0074] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의하여 제조된 흑연의 원소 함량과 순수한 이방성 핏치의 원소 함량을 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectra, XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Corporation, UK)를 사용하여 분석하였으며, 얻어진 결과를 하기의 표에 나타내었다.

구 분	C(at%, 284.30 eV)	O(at%, 529.66 eV)	F(at%, 684.22 eV)
실시예 1	58.94	19.88	21.18
비교예 1	84.21	15.79	-
이방성 핏치	94.41	5.59	-

[0075]

[0076] 상기 표에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연은 산소원소 및 불소원소 함량이 각각 19.88%와 21.18%로 측정되었으며, 비교예 1에 의한 흑연 및 이방성 핏치에 비하여 산소원소 함량이 높게 나타나

고, 비교예 1에 의한 흑연 및 이방성 핏치에서는 나타나지 않던 불소원소의 함량이 21.18%로 높게 나타났다.

[0077] 이는 본 발명의 실시예 1에 의한 흑연의 경우, 초음파를 가한 상태에서 이방성 핏치를 불산용액과 반응시킨 것에 기인한다.

[0078] 일반적으로 불소관능기는 소수성이고 표면에너지가 낮은 것으로 알려져 있지만 상기와 같이 산소원소와 불소원소가 동시에 도입되는 경우, 탄소전구체의 표면에 형성된 불소가 탄소와 수소의 결합을 용이하게 하여 탄소전구체간의 계면결합정도를 증가시키며, 산소는 수소와의 결합을 용이하게 한다. 이로 인해 탄화과정에서 탄소전구체간의 결합반응이 증가하게 되고, 따라서 종래와 같은 산화안정화 반응 없이도 안정화된 리튬이온 배터리용 흑연을 제조할 수 있게 된다.

[0080] 비표면적

[0081] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 비표면적과 순수한 이방성 핏치의 비표면적을 측정하여 이를 하기의 표에 나타내었다.

구 분	비표면적(m^2/g)
실시예 1	6.75
이방성 핏치	0.63

[0082]

[0083] 상기 표에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 경우, 순수한 이방성 핏치에 비하여 비표면적이 약 10배 증가하였음을 알 수 있었다. 이러한 구조형태는 리튬이온의 확산거리 감소와 이동경로 증가에 있어서 매우 효과가 클 것으로 판단된다.

[0085] 열적 및 기계적 특성

[0086] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의하여 제조된 흑연의 열적 특성 및 기계적 특성을 측정하여 이를 하기의 표에 나타내었다.

구 분	압축강도 (MPa)	열전도도 (W/mK)	겉보기밀도 (g/cm^3)	진밀도 (g/cm^3)
실시예 1	1.35 ± 0.86	53.41 ± 0.00	0.59	2.31
비교예 1	0.97 ± 0.28	44.69 ± 0.16	0.36	2.09

[0087]

[0088] 상기 표에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연은 비교예 1에 의하여 제조된 흑연에 비해 압축강도 및 열전도도 값이 각각 39.18% 및 19.51% 증가되었다. 즉, 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 경우, 종래와 같은 산화안정화 공정을 거친 비교예 1에 의하여 제조된 흑연보다 압축강도 및 열전도도 값이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0090] 흑연 입자의 결정구조

[0091] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의하여 제조된 흑연 입자의 결정구조를 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD,

Bruker AXS, D8 DISCOVER)을 통하여 분석하였고 이의 결과를 하기의 표에 나타내었다

구 분	층간간격 (intralayer spacing, d_{002} , Å)	결정두께 (crystalline thickness, L_c , Å)
실시예 1	3.380	323.79
비교예 1	3.384	292.15

[0092]

[0093]

상기 표에 나타난 것처럼, 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 층간간격은 3.380Å 및 3.384Å으로 얻어졌으며, 결정두께는 각각 323.79Å 및 292.15Å으로 얻어졌다. 즉, 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 경우 층간간격이 감소하고, 결정두께가 증가함을 알 수 있었고, 이는 결정구조의 발달이 보다 용이함을 나타내는 것으로 판단된다.

[0095]

전극의 제조 및 전극 특성 평가

[0096]

본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 의하여 제조된 흑연을 이용하여 리튬이온 배터리를 전극을 제조하였다.

[0097]

구체적으로 실시예 1에 의하여 제조된 흑연을 볼밀을 이용하여 44 μ m 이하의 크기를 갖는 입자로 분말화한 후, 분말화된 흑연(90 wt%)과 바인더 PVDF(10 wt% dissolved in NMP, 10wt%)를 용매 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다.

[0098]

다음으로 구리(Cu) 호일에 닥터블레이드를 사용하여 상기 슬러리를 21 μ m의 두께로 코팅 및 건조하여 리튬이온 배터리의 전극을 제조하였고 이를 실시예 1로 명명하였다.

[0099]

또한 비교예 1에 의하여 제조된 흑연을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방식에 의하여 리튬이온 배터리 전극을 제조하였으며, 이를 비교예 1로 명명하였다.

[0100]

상기 리튬이온 배터리를 전극을 이용하여 리튬이온 배터리를 제조하여 이의 성능실험을 진행하였다.

[0101]

상기 리튬이온 배터리는, 음극은 흑연 입자가 코팅된 Cu 호일(실시예 1 및 비교예 1에 의하여 제조된 전극), 기준전극은 리튬호일의 디스크 형태(지름 : 16mm), 분리막은 나노기공의 폴리프로필렌의 디스크 형태(지름 : 19 mm)를 사용하였으며, 전해질은 1M LIPF₆(에틸렌 카르보네이트(ethylene carbonate(EC) : 에틸메틸카르보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC) = 3 : 7)를 사용하였고, 코인 셀(coin-cell)의 형태로 제조하였다.

[0102]

도 2는 상기 실시예 1의 전극을 이용하여 제조된 리튬이온 배터리의 정전용량-전압 곡선 및 방전효율, 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

[0103]

도 2의 상단 좌측에는 방전전류에 따른 정전용량-전압 곡선을 나타내었다. 완전충전에 대한 전극의 속도 성능을 측정하기 위하여 전극의 방전용량을 다양한 방전전류(0.5-30C)에서 수행하였으며, 0.2C에서 3번 반복으로 측정하였다. 이때 방전용량은 0.2C에서 369.91mAh/g으로 얻어졌으며, 3번 반복에 따른 방전효율은 98%로 나타났다. 이후, 30C에서 345.3 mAh/g의 용량을 갖는 것을 확인하였으며, 이때의 방전효율은 98%(20C/0.2C), 92%(30C/0.2C)로 나타났다. 전극의 수명 특성은 도 2의 아래쪽에 나타내었으며, 방전용량 유지율은 0.5C에서 50 사이클 이후에도 100% 유지되는 것을 확인하였다.

[0104]

도 3은 상기 비교예 1의 전극을 이용하여 제조된 리튬이온 배터리의 정전용량-전압 곡선 및 방전효율, 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

[0105]

도 3의 상단 좌측에는 방전전류에 따른 정전용량-전압 곡선을 나타내었다. 완전충전에 대한 전극의 속도 성능을 측정하기 위하여 전극의 방전용량을 다양한 방전전류(0.5-20C)에서 수행하였으며, 0.2C에서 3번 반복으로 측정하였다. 이때 방전용량은 0.2C에서 321.43mAh/g으로 얻어졌으며, 3번 반복에 따른 방전효율은 98%로 나타났다. 이후, 20C에서 309.82 mAh/g의 용량을 갖는 것을 확인하였으며, 이때의 방전효율은 96%(20C/0.2C)로 나타났다.

[0106]

상기의 결과로부터 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 흑연을 이용하여 제조된 전극을 사용한 리튬이온 배터리

는 흑연의 제조과정에서 종래와 같이 산화안정화 공정이 없음에도 불구하고, 종래에 비하여 우수한 방전용량, 방전효율을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0108] 단입자 실험

[0109] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 흑연이 음극 활물질로 사용되는 경우, Li이 표면에서 입자내(bulk)로 이동하는 전하이동 반응과 삽입된 리튬이 흑연 물질 내부에서의 확산을 분석하기 위해서 단입자 실험을 진행 하였다.

[0110] 단입자 실험은 합제 전극 제작을 통하여 평가되는 기존의 방법과 달리 첨가되는 바인더 및 도전제 없이 오직 활 물질을 비커 형태의 셀에 전해액(1M LiPF₆, EC : PC = 1:1)과 같이 넣고 전해액 상에 상대전극은 Li foil로 설치 한 후 미세 전극을 연결한 Manipulator와 설치된 전자 현미경을 통하여 Cu로 코팅된 미세전극을 흑연 폼 활 물질에 접촉시켜 수 nA 크기의 전류로 충전 및 방전을 통하여 상술한 전하이동 및 활물질 내부에서의 확산을 평가하였다. 이때 충전 및 방전은 오직 활물질 입자만으로 진행되고, 인가되는 전류는 수 nA 형태의 전류로서, 이때 발생하는 과전압은 표면에서의 Li 이온의 전하이동과 활물질 내부에서의 Li 이온의 이동에 대한 과전압이 주를 이룬다. 따라서 발생하는 과전압을 tafel plot과 GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)를 통하여 흑연의 리튬함량 상태에 따른 전하이동 및 물질 내부 확산계수를 평가하였다.

[0111] 전하이동에 대한 분석은 완전 충전된 상태의 입자에 다양한 전류로의 방전을 통하여 인가된 전류에 따른 과전압 크기를 도시하여 각 입자의 방전 상태별로 교환전류와 전하이동 저항을 구하였다. 그리고 물질 내부 확산계수는 GITT를 통하여 평가하였다. 인가된 전류는 10nA로 진행되었고, 구간은 20구간, 그리고 각 충전상태에 따른 물질의 OCV(open circuit voltage)를 구하기 위해 휴지 기간은 3분을 주었고, 이의 결과를 도 4 및 도 5에 나타 내었다.

[0112] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연과 순수 흑연(Hitachi chemical company, MAG, 8m²/g)의 개방 회로전압(open circuit voltage, OCV)에서 $\delta\text{Li}_x\text{C}_6$ 의 확산계수를 나타낸 것이다.

[0113] 도면에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 흑연은 확산계수가 $3.2 \times 10^{-12} \sim 2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 얻어 졌다. 즉, 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연의 경우, 리튬이온의 충전상태에 따른 확산계수가 순수한 흑연(Hitachi chemical company, MAG, 8 m²/g)에 비교하여 상대적으로 안정한 것으로 관찰되었다.

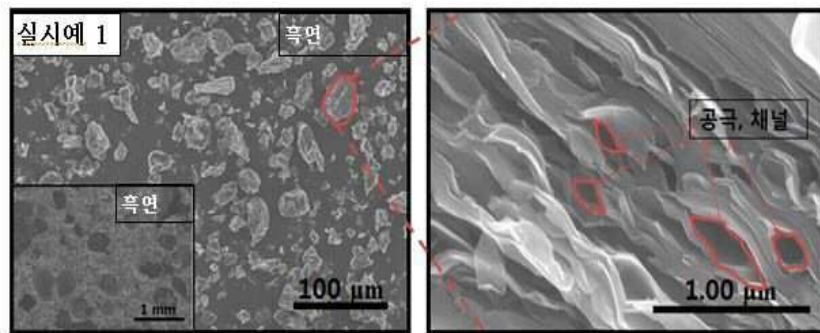
[0114] 즉, 본 발명의 실시예 1에 의한 흑연은 리튬이온의 확산 거리 감소와 이동경로 증가에 따라서 리튬이온의 확산 이 매우 용이한 것으로 판단되며, 이로부터 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연을 이용하여 제조된 리튬 이온 배터리의 전극이 높은 전극용량을 가지면서 높은 충/방전속도를 나타내는 것이 설명될 수 있다.

[0115] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 흑연 단입자로 충방전을 진행하여 이의 결과를 나타낸 것이다. (a)는 10nA 전류로 3cycle을 측정한 결과이고, (b)는 완전 충전된 입자로 10nA부터 1,000nA까지의 다양한 방전 전류로 방전 실험을 한 결과이다. 이 결과를 통해 흑연에 리튬 삽입 상태별로 인가된 전류에 따른 과전압을 (c),(d)의 tafel plot 도시를 통하여 방전 심도(DOD: discharge of depth)에 따른 (e)전하이동 저항 및 교환 전류와 해당 상태의 속도 결정단계의 대칭인자(f)를 나타내었다. 측정한 단입자의 크기는 지름 23 μm 로 10nA로 충전 및 방전을 진행하여 4.9nAh의 가역용량이 확인되었다. 이때의 10nA인가 전류는 코인셀의 충전속도(C-rate)와 비교하면 10nA는 2C에 해당하는 전류이다. 10nA로 완전 충전된 상태에서 인가된 방전전류에 따른 방전 용량은 1,000nA 방전시 4.3nAh로 측정이 되었는데, 이는 10nA에서의 방전 용량의 89%에 해당하는 양이다. 즉 200C에서도 완전 충전된 입자용량의 89%에 해당하는 양을 방전할 수 있는 것을 확인하였다. 각 인가 전류에 따른 동일한 방전상태의 전압을 tafel 도시를 통하여 이 상태의 대칭인자(f) 및 이 방전상태의 교환전류와 전하이 동저항을 계산하였다. 측정된 전하이동 저항은 120~200 Ωcm^2 로, 교환전류는 0.15~0.2 mA/cm²로 확인되었다.

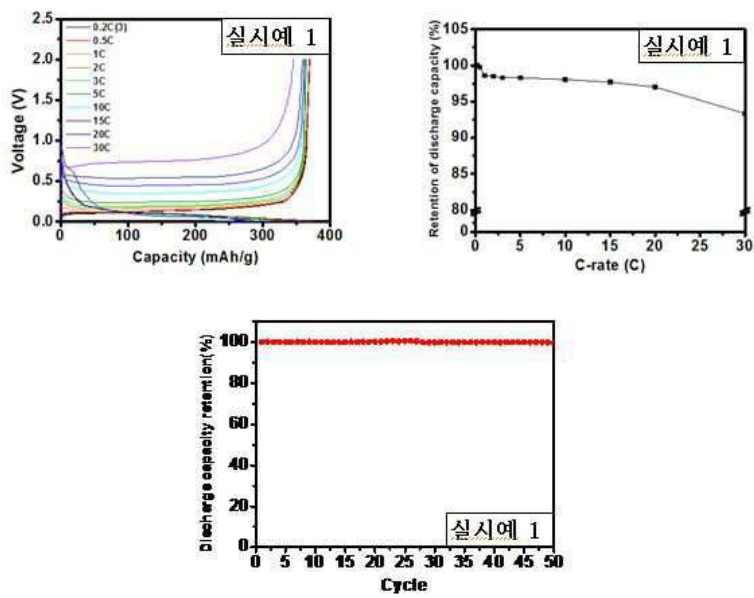
[0117] 지금까지 본 발명을 첨부한 도면과 바람직한 실시예 및 시험예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정 되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후 술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있 다.

도면

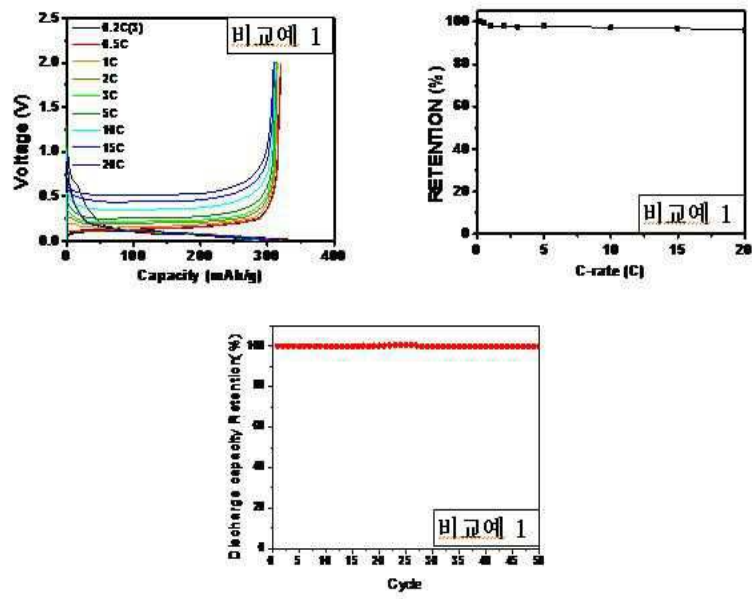
도면1



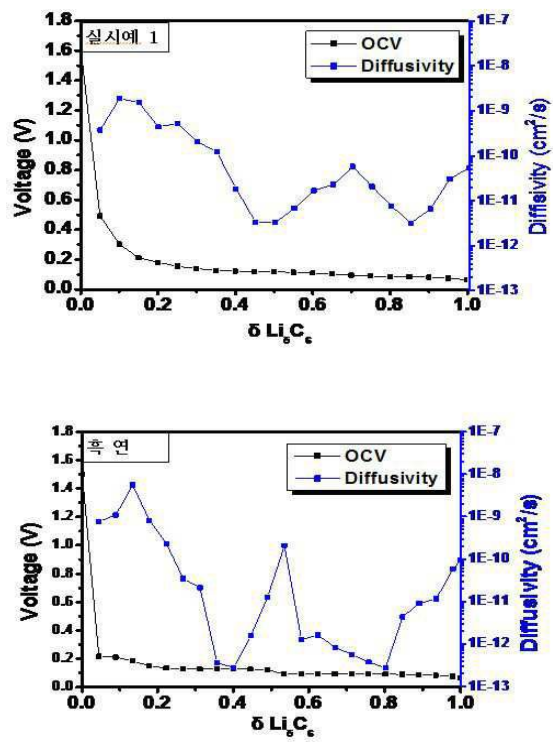
도면2



도면3



도면4



도면5

