



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월27일  
(11) 등록번호 10-0960139  
(24) 등록일자 2010년05월19일

(51) Int. Cl.

*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/57* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0118811

(22) 출원일자 2007년11월20일

심사청구일자 2007년11월20일

(65) 공개번호 10-2009-0052220

(43) 공개일자 2009년05월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR100477970 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

강원대학교산학협력단

강원 춘천시 효자동 192-1 강원대학교로 42

(주)카보닉스

전라북도 정읍시 북면 태곡리 938-3

(72) 발명자

이성만

강원 춘천시 퇴계동 916-2 퇴계 현대 1차 아파트 103동 608호

이종혁

경기 남양주시 삼패동 246-1

이경목

강원 홍천군 홍천읍 연봉7리 현대아파트 103동 308호

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 하승규

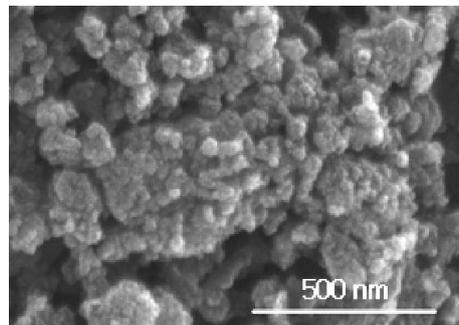
(54) 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 음극 활물질은 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 저결정성 흑연 개질 입자, 및 저결정성 탄소재를 포함한다.

상기 음극 활물질은 종래 결정성의 흑연계 탄소재를 사용하여 전극 설계시 방전 출력에 비해 낮은 충전 출력 문제를 해소하고, 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 충방전 시 높은 전류 밀도 및 출력 특성을 가진다.

대표도 - 도1b



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 다수의 저결정성 흑연 개질 입자, 및

상기 각각의 저결정성 흑연 개질 입자를 둘러싸고, 각각 둘러싸인 다수의 저결정성 흑연 개질 입자를 구형 조립화하는 저결정성 탄소재

를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.5 이상인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.6 내지 2 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 0.01 내지 0.9  $\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 0.03 내지 0.1  $\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은 평균 입경이 1.0 내지 40  $\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부에 대하여 저결정성 탄소재를 0.1 내지 60 중량부를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

**청구항 8**

결정성 흑연 개질 입자를 산소 분위기 하에 분쇄하여 저결정성 흑연 개질 입자를 제조하는 단계;

상기 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소 전구체를 혼합하여 구형 조립화하고, 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 저결정성 탄소 전구체는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 석탄계 피치, 석유계 피치, 메조페이스 피치, 저분자량 중질유, 슈크로오스(sucrose), 페놀 수지(phenol resin), 퓨란 수지(furan resin), 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 스티렌(styrene), 폴리이미드(polyimide), 에폭시 수지(epoxy resin) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1 종을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 결정성 흑연 입자는 천연 흑연, 인조 흑연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 분쇄는 볼밀(ball mill), 어트리션 밀(attrition mill), 진동 밀(vibration mill), 디스크 밀(disk mill), 제트 밀(jet mill), 또는 로터 밀(rotor mill) 등의 밀링 장치를 이용하여 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 분쇄는 산소, 또는 산소를 포함하는 공기를 주입하여 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 700 내지 2000 °C에서 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 14**

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 900 내지 1500 °C에서 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 15**

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 질소, 아르곤, 수소 및 이들의 혼합 가스를 주입하여 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 16**

제8항에 있어서,

추가로 상기 저결정성 흑연 개질 입자를 저결정성 탄소 전구체와 구형 조립화하는 단계에서 구형 조립화 공정을 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

상기 음극 및 양극 사이에 위치한 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

**청구항 18**

평균 입경이 1 μm 이하인 다수의 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부, 및

상기 다수의 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부에 대하여, 상기 각각의 저결정성 흑연 개질 입자를 둘러싸고, 각각 둘러싸인 다수의 저결정성 흑연 개질 입자를 구형 조립화하는 저결정성 탄소재 0.1 내지 60 중량부를 포함

하고,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.5 이상이고,

상기 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 0.01 내지 0.9  $\mu\text{m}$ 인 것인

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 충방전 시 높은 전류 밀도 및 출력 특성을 가지는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 사용되는 탄소계 재료는 결정성계 탄소재와 비결정성계 탄소재로 분류되고, 상기 결정성계 탄소재는 흑연계와 카본계로 더욱 세분화된다.

[0003] 상기 흑연계는 천연 흑연 및 인조 흑연이 있다. 그중 천연 흑연은 저가이면서도 인조 흑연과 유사한 전기 화학적 특성을 나타내기 때문에 음극 활물질로서의 효용성이 높다. 그러나 천연 흑연은 판상의 형상을 갖기 때문에 이를 극판으로 제조할 경우 흑연 활물질이 집전체 상에 납작하게 압착 배향되어 전해액의 함침이 용이하지 않아 고율 충방전 특성이 저하된다.

[0004] 이러한 판상의 입자 형상에 따른 천연 흑연이 지닌 문제점을 해결하기 위해, 인편상의 천연 흑연 입자를 구형으로 조립화하여 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서의 충방전 특성을 향상시킬 수 있다(대한민국 공개특허 제 2003-87986호, 대한민국 공개특허 제1999-76535호, 대한민국 공개특허 제2005-9245호).

[0005] 또한, 한국특허공개 2000-0019113에서 천연 흑연 및 인조흑연으로 된 결정질 탄소입자를 비정질 탄소를 구형 조립화하여 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서의 충방전 특성이 양호하고 프로필렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 프로필 아세테이트 등을 포함하는 전해액을 사용함으로써 저온 특성 및 안전성이 우수한 음극 활물질을 제안하였다.

[0006] 그러나 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 결정질 흑연계 탄소재 및 한국특허공개 제2000-0019113호의 경우 리튬 전극 대비 낮은 전압 평탄성으로 인해 고율 충방전을 위한 전극 설계시 방전 출력에 비해 충전 출력이 매우 낮게 나타나는 문제가 있고, 저온 특성이 우수한 프로필렌 카보네이트(PC) 전해액을 높은 비율로 사용하게 되면 탄소층의 박리 현상이 일어나 리튬이온의 삽입, 탈리가 어려워져 전극으로서 사용하기가 힘들다.

[0007] 따라서 하드카본과 같은 비정질 구조를 갖는 탄소재가 프로필렌 카보네이트(PC) 전해액의 사용이 가능하고 고출력 특성이 우수하지만 하드카본의 경우 제조 비용이 비싸고 대기중 수분에 민감한 특성을 나타낸다. 이에 하드카본과 유사한 충방전 특성을 나타내는 새로운 비정질 탄소재 개발이 필요하다.

### 발명의 내용

#### 해결하고자하는 과제

[0008] 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량과 고율 충방전 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

#### 과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[0011] 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 저결정성 흑연 개질 입자, 및

- [0012] 상기 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소재를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0013] 상기 저결정성 흑연 개질 입자는 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.5 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2 를 가진다.
- [0014] 상기 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.9  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.1  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0015] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부에 대하여 저결정성 탄소재를 0.1 내지 60 중량부로 포함한다.
- [0016] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 1  $\mu\text{m}$  이하의 평균 입경을 가지는 저결정성 흑연 개질 입자가 저결정 탄소재에 의하여 구형 조립화되어 평균 입경이 1.0 내지 40  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가진다.
- [0017] 또한 본 발명은
- [0018] 결정성 흑연 입자를 분쇄하여 1  $\mu\text{m}$  이하의 평균 입경을 가지는 저결정성 흑연 개질 입자를 제조하는 단계;
- [0019] 상기 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소 전구체를 혼합하여 구형 조립화하고, 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

**효 과**

- [0021] 본 발명에 의해 종래 결정성의 흑연계 탄소재를 사용하여 전극 설계시 방전 출력에 비해 낮은 충전 출력 문제를 해소하고, 저온특성이 우수한 프로필렌 카보네이트(PC)계 전해액에서의 사용이 가능하고, 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 충방전 시 높은 전류 밀도 및 출력 특성을 가진다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 발명에 따른 음극 활물질은 종래 흑연계 탄소재를 사용하여 전극 설계시 방전 출력에 비해 낮은 충전 출력 문제를 해소하여, 이를 포함하는 리튬 이차 전지가 충방전 시 높은 전류 밀도 및 출력 특성을 가지도록 한다.
- [0023] 상기 음극 활물질은 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하인 저결정성 흑연 개질 입자, 및 상기 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소재를 포함한다.
- [0024] 상기 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.9  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.1  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 미세한 크기의 저결정성 흑연 개질 입자는 비표면적이 증가하여 리튬의 이동 거리를 단축시켜 전지의 출력 특성을 향상시킨다. 상기 흑연 개질 입자의 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 충방전 시 리튬이온의 확산 거리증가로 인하여 출력특성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0025] 상기 저결정성 흑연 개질 입자는 결정질 부분과 비정질 부분이 존재하고, 저결정성 정도를 알 수 있는 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 내지 2 를 가진다. 이때 상기 라만 피크 강도비에서 IG는 결정질 부분의 피크(G-peak, 1573  $\text{cm}^{-1}$ )를 의미하고, ID는 비정질 부분의 피크(D-peak, 1309  $\text{cm}^{-1}$ )를 의미하며, 이때 ID/IG 값이며 이 값이 클수록 저결정성을 가진다.
- [0026] 만약 라만 피크 강도비(ID/IG)가 0.5 미만이면 흑연의 낮은 전압평탄성이 유지되기 때문에 출력특성 개선효과를 기대하기 어렵고, 이와 반대로 만약 라만 피크 강도비(ID/IG)가 2 를 초과하는 것은 저결정성 흑연 개질입자를 제조하는데 매우 강한 밀링 에너지 및 장시간의 개질 시간이 요구되기 때문에 제조하기에 용이하지 않다.
- [0027] 본 발명에 따른 음극 활물질은 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부에 대하여 저결정성 탄소재를 0.1 내지 60 중량부를 포함한다. 만약, 상기 저결정성 탄소재의 함량이 상기 범위 미만이면 저결정성 흑연 개질 입자의 표면을 충분히 코팅하기가 어려워 초기 효율 개선에 따른 표면 개질 효과를 기대하기 어렵다. 이와 반대로 그 함량이 상기 범위를 초과하면 저결정성 탄소재가 과도하게 저결정성 흑연 개질 입자에 코팅되어 전지의 가역 용량 특성 및 출력 특성이 저하된다.
- [0028] 이러한 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소재를 포함하는 음극 활물질은 평균 입경이 1.0 내지 40  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지 30  $\mu\text{m}$  의 크기를 가진다. 만약 상기 음극 활물질의 평균 입경이 상기 범위 미만이면, 음극 활물질 입자의 비표면적 증가로 인하여 초기충전 반응시 SEI 막이 생성되는 면적이 증가하여 결과적으로 초기 비가역 용량을 증가시키며, 전류 집전체에 결착시키기 위한 결착제(binder)의 사용량 증가를 초래하여 전극의

단위 부피당 전류밀도를 저하시키는 문제가 있다. 이와 반대로 그 평균 입경이 상기 범위를 초과하면 전극 제조 시 입자 사이의 공극이 커져 전지의 단위 부피당 전류밀도가 저하되고, 큰 입자 사이즈로 인하여 리튬 이온의 확산 거리가 길어져 출력 특성이 저하되는 문제점이 발생한다.

- [0029] 상기 저결정성 탄소재는 비정질 탄소 전구체로부터 열처리에 의해 탄화된 것을 의미한다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 저결정성 흑연 개질 입자 100 중량부에 대해 0.1 내지 60 중량부의 저결정성 탄소재를 포함한다. 만약 저결정성 탄소의 함량이 상기 범위 미만인 경우 저결정성 흑연 개질 입자의 표면을 충분히 코팅하기 어려워 비가역용량 감소 등의 표면 개질 효과를 기대하기 어렵다. 이와 반대로 그 함량이 상기 범위를 초과하면 음극 활물질에 용량이 작은 저결정성 탄소가 많이 포함되게 되므로, 전지의 가역 용량이 저하되는 문제점이 발생할 뿐더러, 음극활물질 내부 및 표면에 저결정성 탄소층이 두껍게 형성되어 출력 특성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0030] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은,
- [0031] 결정성 흑연 입자를 산소 분위기 하에 분쇄하여 저결정성 흑연 개질 입자를 제조하는 단계;
- [0032] 상기 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소 전구체를 혼합하여 구형 조립화하고, 열처리하는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0033] 먼저, 결정성의 흑연 입자를 산소 분위기 하에서 분쇄하여 저결정성의 개질 흑연 개질 입자를 제조한다.
- [0034] 상기 흑연 입자는 결정성계 탄소재 원료로, 천연 흑연, 인조 흑연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 이때 상기 흑연 입자의 형태는 본 발명에서 한정하지 않으며, 대표적으로 섬유상, 인편상 또는 구형상 흑연이 가능하며, 바람직하게는 가격이 저렴하여 경제적으로 유리한 인편상 천연 흑연을 사용한다.
- [0035] 상기 결정성의 흑연 입자는 분쇄에 의해 저결정성 흑연 개질 입자로 전환되는데, 흑연 입자의 결정 구조는 분쇄 조건에 의해 영향을 받게 되며, 분쇄를 통해 흑연 입자의 결정 구조가 결정성에서 저결정성으로 전환된다.
- [0036] 상기 분쇄는 통상의 밀링 공정에 의해 수행하고, 일례로 볼밀(ball mill), 어트리션 밀(attrition mill), 진동 밀(vibration mill), 디스크 밀(disk mill), 제트 밀(jet mill), 또는 로터 밀(rotor mill) 등의 밀링 장치를 이용하여 수행한다. 이때 분쇄를 위한 분쇄 속도(rpm) 및 분쇄 시간은 밀링 장치의 유형, 처리하고자 하는 물질의 함량 등에 따라 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 적절히 조절이 가능하다.
- [0037] 특히 본 발명에서 결정성 흑연 입자의 분쇄는 산소 분위기 하에서 수행하며, 일례로 산소, 또는 산소를 포함하는 공기를 주입하여 수행한다. 산소 분위기 하에서 분쇄되어 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자는 산소가 파괴된 흑연 구조 사이에 강하게 흡착하여 후속의 열처리 공정시 상기 저결정성 흑연 개질 입자의 재결정화가 억제된다.
- [0038] 그러나 상기 분쇄를 비활성 분위기 하에서 수행하는 경우, 후속의 열처리 공정시 저결정성 흑연 입자의 불완전한 재결정화가 발생한다. 그 결과 이를 전지의 음극 활물질로 이용하는 경우 전지의 충방전 시 표면에 불완전한 재결정화가 발생하여 저결정성 흑연 개질 입자에 전해질이 리튬과 코인터칼레이션 되어 흑연 입자가 박리되거나, SEI 막과 관련된 비가역 반응이 증가하여 전지의 초기 비가역 용량이 늘어난다.
- [0039] 일례로 볼밀기를 이용하여 분쇄를 수행하는 경우 상기 볼밀기를 이용한 분쇄는 고 에너지 밀링 공정으로, 흑연 분말을 다수의 볼과 함께 용기 내에 장입하여 높은 기계적 에너지로 교반하는 건식 볼밀링 공정을 의미한다.
- [0040] 이때 볼 밀링 공정 중 각 흑연 분말은 볼 사이에서 반복적인 압축 및 전단 응력을 받아 흑연 분말 입자가 미세해지고 탄소 원자의 재배열 현상이 진행되어 서브미크론(submicron) 크기의 입도를 갖는 나노 결정성(nano-crystalline) 영역과 무질서한(disordered) 영역이 존재하는 입자의 제조가 가능하다.
- [0041] 상기 볼밀기의 볼은 스테인레스 및 합금 공구강(예, SKD-11)의 금속 합금과, 지르코니아와 알루미늄 등의 세라믹 재질의 볼을 이용하여 수행한다.
- [0042] 이렇게 분쇄를 거쳐 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자는 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.9  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.1  $\mu\text{m}$ 을 가진다. 상기 흑연 개질 입자의 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 리튬 이온의 확산 거리가 증가되어 전지의 출력 특성이 저하된다.
- [0043] 다음으로, 상기 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소 전구체를 혼합하여 구형 조립화한 다음, 열처리하여 음극 활물질을 제조한다.
- [0044] 상기 비정질 탄소재 전구체는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 대표적으로 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐

클로라이드(PVC), 석탄계 피치, 석유계 피치, 메조페이스 피치, 저분자량 증질유 등의 소프트 카본 전구체 및 수크로오스(sucrose), 페놀 수지(phenol resin), 퓨란 수지(furan resin), 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 스티렌(styrene), 폴리이미드(polyimide), 에폭시 수지(epoxy resin) 등의 고분자 수지 중에서 선택된 적어도 하나의 탄소 전구체가 가능하다.

[0045] 그러나 탄소전구체 각각의 탄화 후 탄소 수율이 다르기 때문에 탄소전구체의 종류 및 수율을 고려하여 탄화 후 저결정성 탄소재의 양이 전체의 0.1 내지 60 중량부가 되도록 첨가량을 조절하여야 한다. 만약 저결정성 탄소재의 함량이 상기 범위 미만인 경우 저결정성 흑연 개질 입자의 표면을 충분히 코팅하기 어려워 비가역용량 감소 등의 표면 개질 효과를 기대하기 어렵다. 이와 반대로 그 함량이 상기 범위를 초과하면 음극 활물질에 용량이 작은 저결정성 탄소가 많이 포함되게 되므로, 전지의 가역 용량이 저하되는 문제점이 발생할 뿐더러, 음극 활물질 내부 및 표면에 저결정성 탄소층이 두껍게 형성되어 출력 특성이 저하되는 문제점이 있다.

[0046] 이때 열처리온도는 700 내지 2000 °C, 바람직하게는 900 내지 1500 °C의 온도에서 수행한다. 만약 열처리 온도가 상기 범위 미만이면 불순 이종 원소의 제거가 충분하지 못하게 된다. 이와 반대로 상기를 초과하면 저결정성 흑연 개질 입자의 재결정화가 발생하거나, 저결정성 탄소 전구체의 흑연화가 진행되는 문제가 발생한다.

[0047] 이때 열처리는 질소, 아르곤, 수소 및 이들의 혼합 가스를 주입하여 불활성 분위기 하에 수행하며, 경우에 따라 진공 하에서 수행할 수 있다.

[0048] 추가로 상기 저결정성 흑연 개질 입자를 저결정성 탄소전구체와 혼합 후 구형 조립화 단계에서 구상화 공정을 수행한다. 상기 구상화 공정은 블레이드 로터 밀 등의 장비로 회전 마찰력을 가하는 방법으로 수행하고, 이러한 구형 조립화를 통해 음극 활물질이 구형의 형상을 갖추고 일정한 크기의 입자 사이즈를 갖도록 한다. 그 결과 이를 이용하여 음극 활물질로 도입시 음극 형성용 조성물의 분산도가 증가되고, 음극 내 탭 밀도를 높일 수 있다.

[0049] 이렇게 제조된 음극 활물질은 리튬 이차 전지의 음극에 도입된다.

[0050] 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극과, 상기 양극 및 음극 사이에 위치한 전해질을 포함한다. 이때 상기 음극 활물질로 본 발명에 따라 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소재를 포함하는 활물질을 사용한다. 이러한 음극 활물질은 주 활성 입자가 나노 결정성 혹은 무질서한 배열의 미세구조를 갖기 때문에 하드카본과 유사한 경사진 전압 곡선을 나타내므로 충방전 시 높은 출력 특성을 얻을 수 있으며, 충방전 시 높은 전류 밀도를 구현한다. 이로써, 종래 흑연계 탄소재의 경우 리튬 전극 대비 낮은 전압 평탄성으로 인해 고율 충방전을 위한 전극 설계시 방전 출력에 비해 충전 출력이 매우 낮게 나타나는 문제점을 해소한다.

[0051] 천연흑연, 인조흑연 등의 결정성계 탄소재 원료를 음극 활물질로 사용할 경우 저온 특성이 우수한 프로필렌 카보네이트(PC) 전해액을 사용하게 되면 탄소층의 박리 현상이 일어나 리튬이온의 삽입, 탈리가 어려워져 전극으로서 사용하기가 힘들다. 한국특허공개 제2000-0019113호에서 천연 흑연 및 인조흑연으로 된 결정질 탄소입자를 비정질 탄소로 구형 조립화하여 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 제조한 전지의 경우 프로필렌 카보네이트(PC)가 제한된 범위에서 포함된 전해액에서만 특성을 보여준다. 그러나 본 발명에 따라 저결정성 흑연 개질 입자와 저결정성 탄소재를 포함하는 활물질을 사용하는 경우 주 활성 입자가 나노 결정성 혹은 무질서한 배열의 미세구조를 갖기 때문에 프로필렌 카보네이트(PC)가 100 Vol%인 전해액을 사용하더라도 탄소층의 박리 현상이 일어나지 않고 초기효율 및 용량의 감소가 없기 때문에 저온특성이 우수한 전지의 제조가 가능하다는 것을 보여준다.

[0052] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] (실시예 1)

[0054] 입경이 200 μm인 천연 흑연을 대기 중에서 흑연 입자와 불 입자를 1:20의 중량비로 1300 rpm에서 2 시간 동안 플래너터리 밀링(planetary milling)을 실시하여 평균입경이 0.19 μm인 저결정성 흑연 개질 입자를 제조하였다.

[0055] 상기 저결정성 흑연 개질 입자와 비정질 탄소계 전구체로 석유계 피치를 탄화 후 건식 밀링 방법으로 혼합하고 구형 조립화하였다. 이어서 Ar 가스를 주입하면서 1,200 °C에서 1 시간 동안 열처리한 후 분쇄하여 평균 입경이 20 μm인 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질에서 저결정성 흑연 개질입자와 저결정성 탄소재의 중량비는 70:30였다.

- [0056] (실시예 2)
- [0057] 전해액으로서 프로필렌 카보네이트(PC)(100 vol.%)에  $\text{LiClO}_4$ 가 1(몰/L)의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0058] (실시예 3)
- [0059] 저결정성 흑연 개질 입자에 폴리비닐알코올(PVA)을 탄화 후 97:3의 탄소재 무게비로 습식 밀링한 후 Ar 가스를 주입하면서 600℃에서 1시간 동안 수행하고, 이를 다시 석유계 피치와 건식 밀링 방법으로 혼합하고 구형 조립화한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 제조된 음극 활물질에서 저결정성 흑연 개질입자와 저결정성 탄소재의 중량비는 70:30였다.
- [0060] (실시예 4)
- [0061] 전해액으로서 프로필렌 카보네이트(PC)(100 vol.%)에  $\text{LiClO}_4$ 가 1(몰/L)의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0062] (비교예 1)
- [0063] 입경이 10  $\mu\text{m}$ 인 하드카본 입자를 가지고 음극활물질로 이용하였다.
- [0064] (실험예 1)
- [0065] 불 밀링 처리에 의한 입자의 형상 변화를 알아보기 위해, 실시예 1에서 출발 원료로 사용된 천연 흑연 입자와, 불 밀링 후 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자를 주사전자현미경을 이용하여 측정하였고, 얻어진 결과를 하기 도 1a 및 도 1b에 나타내었다.
- [0066] 도 1a는 출발 원료로 사용된 천연 흑연 입자의 주사전자현미경 사진이고, 도 1b는 저결정성 흑연 개질 입자의 주사전자현미경 사진이다. 도 1a 및 1b를 참조하면, 개질 전의 전자현미경 사진인 도 1a와 비교하였을 때 입자의 사이즈가 매우 미세해졌음을 알 수 있다.
- [0067] (실험예 2)
- [0068] 상기 실시예 1의 불 밀링 후 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자의 입자 크기를 알아보기 위해, 입도 분석기를 이용하여 측정하였고, 얻어진 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0069] 도 2는 실시예 1에서 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자의 입도 분석 그래프로, 도 2를 참조하면, 밀링 공정에 의하여 상기 저결정성 흑연 개질 입자가 1  $\mu\text{m}$  이하, 구체적으로 20 nm 및 30 nm의 서브 마이크론(submicron) 수준을 가짐을 알 수 있다.
- [0070] (실험예 3)
- [0071] 저결정성 흑연 개질 입자의 결정 상태를 알아보기 위해, X-선 회절 분석기를 이용하여 출발 원료인 천연 흑연과 저결정성 흑연 개질 입자를 측정하였고, 얻어진 결과를 도 3a 및 3b에 나타내었다.
- [0072] 도 3a는 출발 원료인 천연 흑연의 X-선 회절 패턴이고, 도 3b는 실시예 1의 저결정성 흑연 개질 입자의 X-선 회절 패턴이다.
- [0073] 도 3a 내지 도 3b를 참조하면, 천연 흑연을 보여주는 도 3a와 비교하여, 분쇄 공정을 거친 실시예 1(도 3b)의 저결정성 흑연 개질 입자는 주 피크인 (002) 회절 피크의 강도가 매우 작아졌으며 피크의 넓이도 넓어졌음으로 보아 처리하지 않은 천연 흑연에 비하여 저결정성의 특징을 나타냄을 알 수 있다.
- [0074] (실험예 4)
- [0075] 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 입자의 주사전자현미경을 이용하여 측정하였고, 얻어진 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0076] 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질은 구형 조립화 공정을 통하여 제조되었기 때문에 구형의 형상을 갖추고 일정한 크기의 입자 사이즈를 가짐을 알 수 있다.
- [0077] (실험예 5)

- [0078] 불 밀링 처리에 의한 흑연의 결정성 변화를 알아보기 위해, 실시예 1에서 출발 원료로 사용된 천연 흑연과, 불 밀링 후 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자의 라만 스펙트럼을 측정하였고, 얻어진 결과를 하기 도 5에 나타내었다.
- [0079] 도 5는 실시예 1에서 출발 원료로 사용된 천연 흑연과, 불 밀링 후 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자의 라만 스펙트럼을 비교한 것이며, 불 밀링 처리 후의 흑연은 라만 스펙트럼 D 피크와 G 피크가 넓어지고 D 피크가 커졌으며 ID/IG 값이 커진 것으로 보아 처리하지 않은 천연 흑연에 비하여 저결정성의 특징을 나타냄을 알 수 있다.
- [0080] (실험예 7)
- [0081] (테스트용 셀의 제조)
- [0082] 상기 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 CMC/SBR(카르복시메틸 셀룰로오스/스티렌-부타디엔러버)과 95:5의 중량비로 증류수에서 혼합하여 음극슬러리를 제조하였다.
- [0083] 상기 음극 슬러리를 구리박(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후, 180 °C에서 15 시간 이상 건조시킨 후, 압연(pressing)하여 40 $\mu$ m의 두께를 갖는 음극 극판을 제조하였다.
- [0084] 상기 음극을 작용극으로 하고 금속 리튬박을 대극으로 하여, 작용극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로서 디에틸 카보네이트(DEC)와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 용매(DEC:EC = 1:1)에 LiPF<sub>6</sub>가 1(몰/L)의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하여 2016 코인타입(coin type)의 반쪽셀(half cell)을 제작하였다.
- [0085] (실험예 8)
- [0086] (테스트용 셀의 제조)
- [0087] 상기 실시예 2와 4에서 제조된 음극 활물질을 CMC/SBR(카르복시메틸 셀룰로오스/스티렌-부타디엔 러버)과 95:5의 중량비로 증류수에서 혼합하여 음극슬러리를 제조하였다.
- [0088] 상기 음극 슬러리를 구리박(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후, 180 °C에서 15 시간 이상 건조시킨 후, 압연(pressing)하여 40 $\mu$ m의 두께를 갖는 음극 극판을 제조하였다.
- [0089] 상기 음극을 작용극으로 하고 금속 리튬박을 대극으로 하여, 작용극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로서 프로필렌 카보네이트(PC)(100 vol.%) 용매에 LiClO<sub>4</sub>가 1(몰/L)의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하여 2016 코인타입(coin type)의 반쪽셀(half cell)을 제작하였다.
- [0090] (실험예 9)
- [0091] 상기 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 프로필렌 카보네이트(PC) 전해질에서의 작동여부를 알아보기 위하여 실험예 7 및 실험예 8에 따라 테스트용 반쪽전지를 제조하여 사이클 특성을 평가하여 얻어진 결과를 도 6a 및 도 6b 에 나타내었다.
- [0092] 도 6a는 실험예 7(실시예 1)에 따라 제조된 반쪽전지의 사이클 특성을 나타내며, 도 6b는 실험예 8(실시예 2)에 따라 제조된 반쪽전지의 사이클 특성을 나타낸다.
- [0093] 도 6a 및 도 6b에 따르면, 전해질의 종류와 상관없이 같은 용량과 우수한 사이클 특성을 나타내는 것으로 보아 PC 전해질에 대하여 박리현상 등이 일어나지 않음을 알 수 있다.
- [0094] (충방전 특성 시험)
- [0095] 상기에서 제조된 반쪽셀을 이용하여 충방전 특성을 측정하고, 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

	방전용량[mAh/g]	초기효율 [%]	고율특성[5C용량/0.2C용량× 100](%)
실시예 1	317	81.8	91
실시예 2	316	81.8	92
실시예 3	295	83.8	91.1
실시예 4	290	83	91
비교예 1	310	80.4	78.8

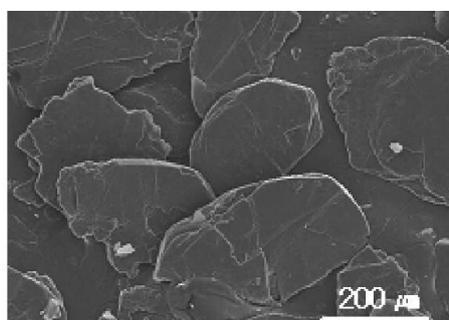
- [0097] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 4 에 의해 제조된 음극 활물질을 포함하는 전지의 경우 비교예 1의 음극 활물질을 포함하는 전지와 비교하여, 초기 효율이 높고, 고율 특성(출력 특성)도 높음을 알 수 있다.
- [0098] 실시예 2와 4에 의해 제조된 음극 활물질을 포함하는 전지의 경우 프로필렌 카보네이트(PC)가 100 Vol%인 전해액에서도 실시예 1과 3의 전지와 비교하여 용량 감소 및 고율 특성(출력 특성)의 차이가 없음을 확인할 수 있다.
- [0099] 실시예에 따른 전지는 프로필렌 카보네이트 전해액의 사용이 가능하므로 저온특성이 우수한 전지의 제조가 가능하다는 것을 보여준다.
- [0100] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

**도면의 간단한 설명**

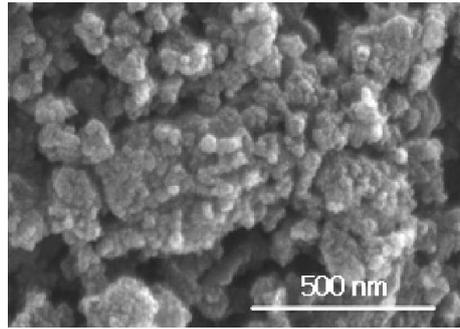
- [0101] 도 1a는 출발 원료로 사용된 천연 흑연 입자의 주사전자현미경 사진.
- [0102] 도 1b는 저결정성 흑연 개질 입자의 주사전자현미경 사진.
- [0103] 도 2는 실시예 1에서 얻어진 저결정성 흑연 개질 입자의 입도 분석 그래프.
- [0104] 도 3a는 출발 원료인 천연 흑연의 X-선 회절 패턴.
- [0105] 도 3b는 실시예 1의 저결정성 흑연 개질 입자의 X-선 회절 패턴.
- [0106] 도 4는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 주사전자현미경 사진.
- [0107] 도 5는 실시예 1의 볼 밀링 전의 원료 천연 흑연과 볼 밀링 후 저결정성 흑연 개질 입자의 라만 스펙트럼 그래프.
- [0108] 도 6a는 실험예 7에 따라 제조된 반쪽전지의 사이클 특성을 보여주는 그래프.
- [0109] 도 6b는 실험예 8에 따라 제조된 반쪽전지의 사이클 특성을 보여주는 그래프.

**도면**

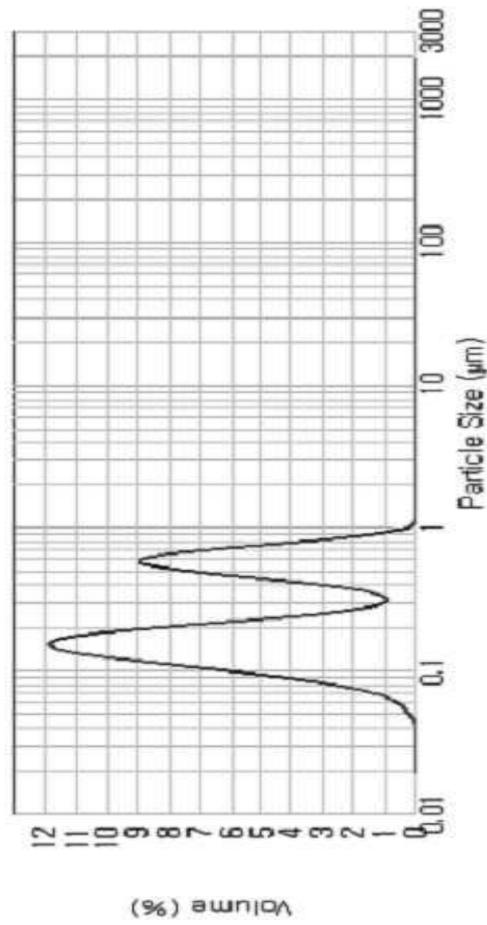
**도면1a**



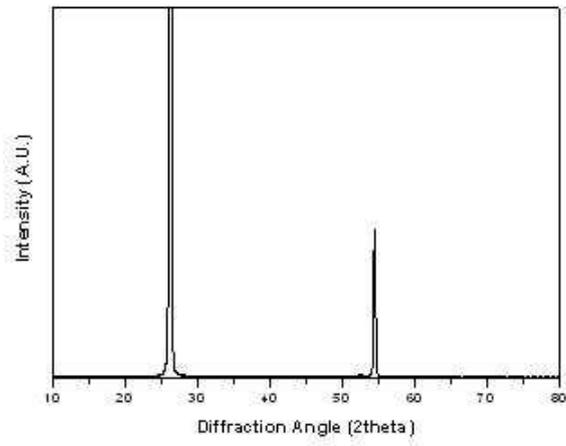
도면1b



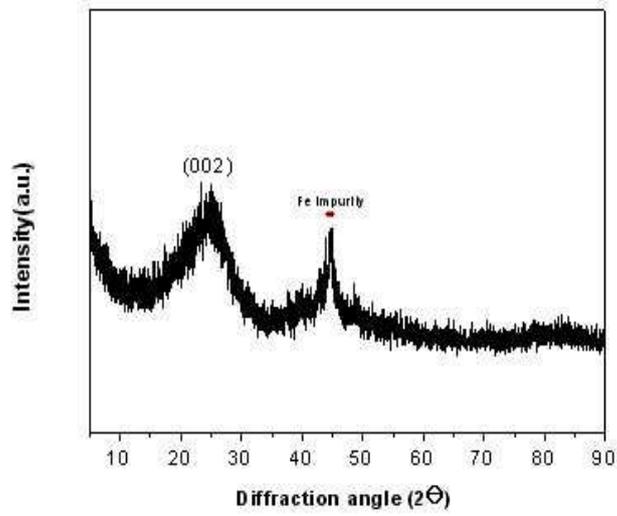
도면2



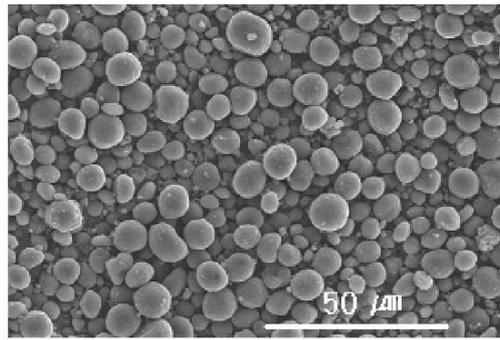
도면3a



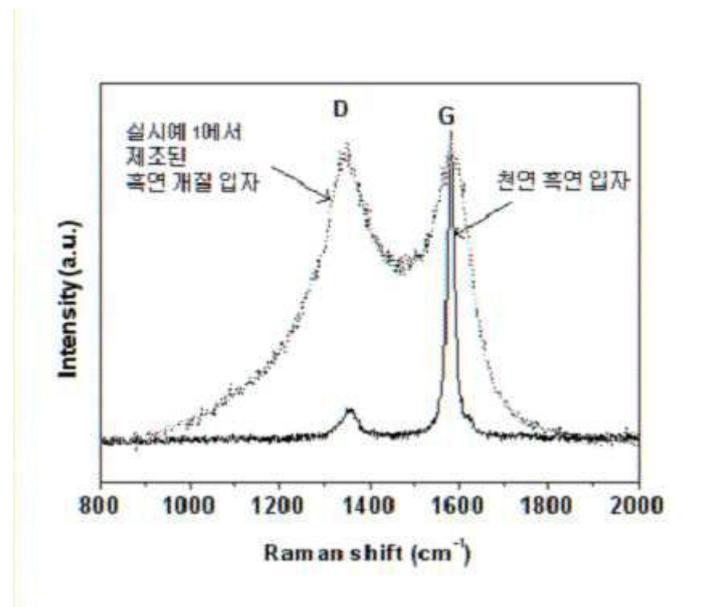
도면3b



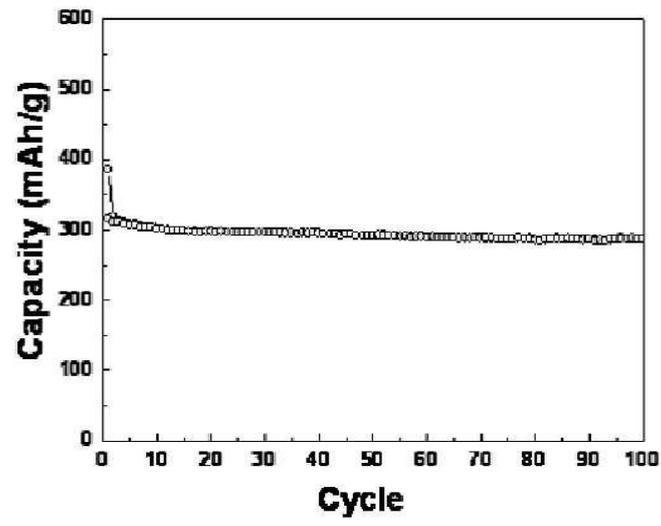
도면4



도면5



도면6a



도면6b

