



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0088766
(43) 공개일자 2023년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/23 (2017.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/23 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2023-7016302
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월18일
심사청구일자 2023년05월12일
- (85) 번역문제출일자 2023년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2022/093671
- (87) 국제공개번호 WO 2023/040319
국제공개일자 2023년03월23일
- (30) 우선권주장
202111079771.0 2021년09월15일 중국(CN)

- (71) 출원인
컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드
중국, 후지양 프로빈스, 닝더 시티, 자오칭 디스트릭트, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
- (72) 발명자
강 멩
중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오칭 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
- 해 리빙
중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오칭 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
- (74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 16 항

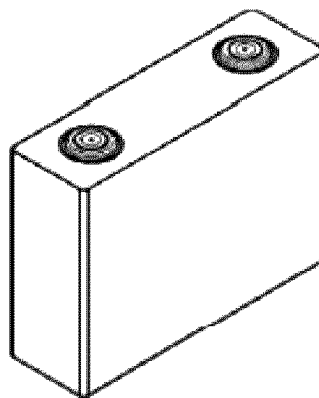
(54) 발명의 명칭 복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치

(57) 요약

본 발명은 복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치를 개시한다. 상기 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하고, 상기 코팅층은 비정질 탄소를 포함하며, 상기 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 630°C 내지 730°C이다. 본 발명의 복합 흑연 재료는 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다.

대표도 - 도4

5



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복합 흑연 재료로서,

벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하고, 상기 코팅층은 비정질 탄소를 포함하며,

상기 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 630℃ 내지 730℃이고, 선택적으로 660℃ 내지 710℃이며,

상기 공기 산화 온도 T_0 은 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500℃ 및 T_1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 점선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 T_1 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min이고 승온 속도가 5℃/min이며 테스트 온도 범위가 35℃ 내지 950℃인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있는 복합 흑연 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 흑연 재료는 동역학적 탄소 재료를 더 포함하고,

선택적으로, 상기 동역학적 탄소 재료는 상기 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부에 위치하거나, 및/또는 상기 코팅층에 위치하며;

선택적으로, 상기 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 상기 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 1% 내지 30%이고, 보다 선택적으로 8% 내지 15%인 복합 흑연 재료.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 상기 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이고, 선택적으로 0.3359nm 내지 0.3366nm인 복합 흑연 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 흑연 재료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3355nm 내지 0.3364nm이고, 선택적으로 0.3356nm 내지 0.3361nm이며; 및/또는,

상기 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 8.5 μm 내지 14.5 μm 이고, 선택적으로 10 μm 내지 12 μm 이며; 및/또는,

상기 벌크 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 7.5 μm 내지 13.5 μm 이고, 선택적으로 9.0 μm 내지 11.5 μm 이며; 및/또는

20000N의 작용력 하에서 상기 복합 흑연 재료의 분말 압밀도는 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 선택적으로 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 인 복합 흑연 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 이들로 형성된 2차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 0.45 내지 0.75이고, 선택적으로 0.55 내지 0.65인 복합 흑연 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 상기 코팅층 중 비정질 탄소의 질량 백분율은 1% 내지 8%이고, 선택적으로 2% 내지 5%인 복합 흑연 재료.

청구항 7

복합 흑연 재료의 제조 방법으로서,

코크스 분말, 또는 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 제공하고, 상기 코크스 분말, 또는 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및

상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스와 혼합하거나 상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스 및 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 상기 복합 흑연 재료를 얻는 단계 S20을 포함하고,

단계 S10 및 단계 S20 중 적어도 하나의 단계에서 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 첨가하되, 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이며, 선택적으로, d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm 이고,

얻은 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 는 630°C 내지 730°C 이고, 상기 공기 산화 온도 T_0 는 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500°C 및 T_1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 T_1 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 $60\text{mL}/\text{min}$ 이고 승온 속도가 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이며 테스트 온도 범위가 35°C 내지 950°C 인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 단계 S10 및 단계 S20에서 첨가된 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 총 질량 백분율은 1% 내지 30%이고, 선택적으로 8% 내지 15%인 방법.

청구항 9

제7항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $6\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $8\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이며; 및/또는,

동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $3\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $4\mu\text{m}$ 내지 $9\mu\text{m}$ 이며;

선택적으로, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 1.05 내지 1.75이고, 보다 선택적으로 1.2 내지 1.5인 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 S10에서 접착제를 첨가하고, 접착제를 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻거나, 또는 접착제를 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻는 단계를 더 포함하고;

선택적으로, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 상기 접착제의 질량 백분율은 3% 내지 12%이고, 보다 선택적으로 5% 내지 8%이며;

선택적으로, 상기 접착제는 피치로부터 선택되고;

선택적으로, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $8\mu\text{m}$ 내지 $14\mu\text{m}$ 이고, 보다 선택적으로 $9.5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 인 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 S20에서, 상기 유기 탄소 소스는 콜타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 코코넛 셸 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 선택적으로 석유 피치이며;

선택적으로, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 상기 유기 탄소 소스의 첨가량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 1% 내지 8%이고, 선택적으로 2% 내지 5%가 되도록 하는 양인 방법.

청구항 12

음극 집전체, 및 음극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치된 음극 필름층을 포함하는 음극편으로서,

상기 음극 필름층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 복합 흑연 재료, 또는 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 복합 흑연 재료를 포함하고,

선택적으로, 상기 음극 필름층은 첨가제를 더 포함하며, 상기 첨가제는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 상기 첨가제의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이고, 선택적으로 0.3359nm 내지 0.3366nm 이며;

선택적으로, 음극 필름층의 총 질량을 기준으로, 첨가제의 질량 백분율은 1% 내지 20%이고, 보다 선택적으로 3% 내지 8%인 음극편.

청구항 13

제12항에 따른 음극편을 포함하는 이차 전지.

청구항 14

제13항에 따른 이차 전지를 포함하는 전지 모듈.

청구항 15

제13항에 따른 이차 전지 및 제14항에 따른 전지 모듈 중 하나를 포함하는 전지 팩.

청구항 16

제13항에 따른 이차 전지, 제14항에 따른 전지 모듈 및 제15항에 따른 전지 팩 중 적어도 하나를 포함하는 전기 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 발명은 2021년 9월 15일에 제출한 발명의 명칭이 "복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지" 인 중국 특허 출원 202111079771.0의 우선권을 주장하는 바, 상기 출원의 모든 내용은 참조로서 본 발명에 인용 된다.

[0003] 본 발명은 전지 기술분야에 속하는 것으로, 특히 복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 이차 전지는 활성 이온이 양극과 음극 사이에서 왕복하면서 탈리 및 삽입하는 것에 의존하여 충전 및 방전을 수행하며, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명, 무공해 및 메모리 효과가 없는 우수한 특징을 가지고 있다. 따라서, 이차 전지는 청정에너지로서 환경과 에너지의 지속 가능한 발전 전략에 적응하기 위해 전자 제품에서 전기 자동차 등과 같은 대형 장치 분야로 점차 대중화되고 있다. 그러나, 기존 연료 차량의 빠르고 적시적인 주유에 비해 전기 자동차는 일반적으로 더 작은 배율로 충전되어 더 긴 충전 시간이 필요한 경우가 많기 때문에 소비자의 순항 범위에 대한 불안을 야기하고 전기 자동차의 급속한 대중화를 제한하고 있다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 이차 전지의 에너지 밀도를 높이는 전제 하에 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 크게 향상 시키기 위한 복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 제1 양태는 복합 흑연 재료를 제공하며, 상기 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하고, 상기 코팅층은 비정질 탄소를 포함하며, 상기 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 630℃ 내지 730℃이다. 공기 산화 온도 T_0 은 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500℃ 및 T_1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 T_1 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min이고 승온 속도가 5℃/min이며 테스트 온도 범위가 35℃ 내지 950℃인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있다.

- [0007] 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 복합 흑연 재료의 공기 산화가 중량 손실을 시작할 때의 온도를 정확하게 나타낼 수 있음으로써, 복합 흑연 재료의 단면과 결합 수를 정확하게 반영할 수 있다. 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 이 630℃ 내지 730℃일 때 복합 흑연 재료에 포함된 단면과 결합 수가 적당하고, 복합 흑연 재료가 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 가지며, 복합 흑연 재료 표면에서 활성 이온과 전자의 전하 교환 속도가 빠르고, 복합 흑연 재료 내부에서 활성 이온의 고상 수송 능력이 높으므로, 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 유지하는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 가질 수 있다.
- [0008] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 660℃ 내지 710℃이다. 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 보다 적합한 단면과 결합 수를 갖도록 하고, 활성 이온과 전자의 수송 성능을 더욱 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0009] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료는 동역학적 탄소 재료를 더 포함한다.
- [0010] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부에 위치한다.
- [0011] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 코팅층에 위치한다.
- [0012] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부와 코팅층 모두에 위치한다.
- [0013] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이다.
- [0014] 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm이다.
- [0015] 상기 동역학적 탄소 재료 원료에 의해 얻은 동역학적 탄소 재료가 복합 흑연 재료의 벌크 입자 및/또는 코팅층에 균일하게 분포되는 경우, 활성 이온의 신속한 삽입 및 탈리에 유리함으로써, 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시키고, 이차 전지의 에너지 밀도 손실을 초래하지 않는다.
- [0016] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 1% 내지 30%이다. 선택적으로, 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 8% 내지 15%이다. 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그램 당 용량을 갖는 전제 하에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력 및 활성 이온과 전자의 높은 전하 교환 속도를 갖도록 할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3355nm 내지 0.3364nm이다. 선택적으로, 복합 흑연 재료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3356nm 내지 0.3361nm이다. 복합 흑연 재료는 큰 층간 거리 d_{002} 를 가짐으로써, 그 내부에서 활성 이온의 고상 수송 능력을 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 8.5 μm 내지 14.5 μm 이다. 선택적으로, 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 10 μm 내지 12 μm 이다. 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 $Dv50$ 이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료는 보다 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능 및 급속 충전 성능을 가질 수 있고, 동시에 복합 흑연 재료는 또한 높은 분말 압밀도를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 벌크 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 7.5 μm 내지 13.5 μm 이다. 선택적으로, 벌크 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 9.0 μm 내지 11.5 μm 이다. 복합 흑연 재료의 벌크 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료는 보다 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 갖는 전제 하에 보다 높은 그램 당 용량을 가질 수 있다.
- [0020] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 1차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 이들로 형성된 2차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 0.45 내지 0.75이다. 선택적으로, 1차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 이들로 형성된 2차 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 0.55 내지 0.65이다. 상기 비율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료의 벌크 입자의 2차 입자 수준이 우수함으로써, 복합 흑연 재료의 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시키는 동

시에 높은 구조적 안정성을 갖도록 하는데 유리하다.

- [0021] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 코팅층 중 비정질 탄소의 질량 백분율은 1% 내지 8%이다. 선택적으로, 코팅층 중 비정질 탄소의 질량 백분율은 2% 내지 5%이다. 비정질 탄소의 함량이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그램 당 용량을 갖는 동시에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력을 갖도록 할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 20000N의 작용력 하에서 복합 흑연 재료의 분말 압밀도는 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 선택적으로, 20000N의 작용력 하에서 복합 흑연 재료의 분말 압밀도는 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 복합 흑연 재료의 분말 압밀도가 적절한 범위 내에 있으면, 음극 필름층이 높은 압밀도를 갖도록 하여 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖도록 할 수 있고; 또한, 복합 흑연 재료는 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 강하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지의 사이클 성능의 향상에도 유리하다.
- [0023] 본 발명의 제2 양태는 복합 흑연 재료의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은, 코크스 분말, 또는 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 제공하고, 상기 코크스 분말, 또는 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및 상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스와 혼합하거나 상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스 및 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 상기 복합 흑연 재료를 얻는 단계 S20을 포함한다. 단계 S10 및 단계 S20 중 적어도 하나의 단계에서 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 첨가하되, 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이다.
- [0024] 얻은 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 은 630°C 내지 730°C 이고, 상기 공기 산화 온도 T_0 은 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500°C 및 T_1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 T_1 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 $60\text{mL}/\text{min}$ 이고 승온 속도가 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이며 테스트 온도 범위가 35°C 내지 950°C 인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 복합 흑연 재료의 제조 방법은 조작이 간단하고 비용이 제어 가능하며 대규모 산업 생산을 진행할 수 있다. 본 발명의 방법은 단면 및 결합 함량이 적당한 복합 흑연 재료를 얻을 수 있음으로써, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전차 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm 이다.
- [0027] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 단계 S10 및 단계 S20에서 첨가된 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 총 질량 백분율은 1% 내지 30%이다. 선택적으로, 단계 S10 및 단계 S20에서 첨가된 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 총 질량 백분율은 8% 내지 15%이다.
- [0028] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $6\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $8\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이다.
- [0029] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $3\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $4\mu\text{m}$ 내지 $9\mu\text{m}$ 이다.
- [0030] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 1.05 내지 1.75이다. 선택적으로, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율은 1.2 내지 1.5이다. 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 의 비율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 방법은, 단계 S10에서 접착제를 첨가하고, 접착제를 코크스 분말과 혼합

한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻거나, 또는 접착제를 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻는 단계를 더 포함한다. 접착제를 첨가하면 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 할 수 있음으로써, 복합 흑연 재료의 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시키는 동시에 높은 구조적 안정성을 갖도록 하는데 유리하다.

- [0032] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 접착제의 질량 백분율은 3% 내지 12%이다. 선택적으로, 접착제의 질량 백분율은 5% 내지 8%이다. 접착제의 함량이 적절한 범위 내에 있으면, 입자의 과도한 응집을 방지할 수 있어 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 한다.
- [0033] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 접착제는 피치로부터 선택된다.
- [0034] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $8\mu\text{m}$ 내지 $14\mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 $9.5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다.
- [0035] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 단계 S20에서, 유기 탄소 소스는 콜타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 코코넛 셸 중 하나 또는 복수로부터 선택된다. 선택적으로, 유기 탄소 소스는 석유 피치로부터 선택된다.
- [0036] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 유기 탄소 소스의 첨가량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 1% 내지 8%가 되도록 하는 양이다. 선택적으로, 유기 탄소 소스의 첨가량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 2% 내지 5%가 되도록 하는 양이다. 유기 탄소 소스의 첨가량이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그램 당 용량을 갖는 동시에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력을 갖도록 할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 제3 양태는 음극편을 제공하며, 상기 음극편은 음극 집전체, 및 음극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치된 음극 필름층을 포함하고, 상기 음극 필름층은 본 발명의 제1 양태에 따른 복합 흑연 재료, 또는 본 발명의 제2 양태에 따른 방법으로 제조된 복합 흑연 재료를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 음극 필름층은 첨가제를 더 포함하며, 첨가제는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 첨가제의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이다. 이러한 첨가제는 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 가짐으로써, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 첨가제의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm 이다.
- [0040] 본 발명의 임의의 실시형태에서, 음극 필름층의 총 질량을 기준으로, 첨가제의 질량 백분율은 1% 내지 20%이다. 선택적으로, 첨가제의 질량 백분율은 3% 내지 8%이다. 첨가제의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다. 동시에, 첨가제의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 더 우수하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지는 우수한 사이클 성능도 견비할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 제4 양태는 본 발명의 제3 양태에 따른 음극편을 포함하는 이차 전지를 제공한다.
- [0042] 본 발명의 제5 양태는 본 발명의 제4 양태에 따른 이차 전지를 포함하는 전지 모듈을 제공한다.
- [0043] 본 발명의 제6 양태는 본 발명의 제4 양태에 따른 이차 전지 및 제5 양태에 따른 전지 모듈 중 하나를 포함하는 전지 팩을 제공한다.
- [0044] 본 발명의 제7 양태는 본 발명의 제4 양태에 따른 이차 전지, 제5 양태에 따른 전지 모듈, 제6 양태에 따른 전지 팩 중 적어도 하나를 포함하는 전기 장치를 제공한다.
- [0045] 본 발명의 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖는다. 본 발명의 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치는 본 발명에 의해 제공되는 이차 전지를 포함하므로, 적어도 상기 이차 전지와 동일한 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 본 발명의 실시예의 기술적 해결수단을 보다 명확하게 설명하기 위해, 아래에서 본 발명의 실시예의 설명에서 사용할 도면을 간단히 설명한다. 아래 설명에서의 도면은 본 발명의 일부 실시형태일 뿐 당업자에게 있어서 진

보성 창출에 힘을 들일 필요 없이 이러한 도면에 따라 다른 도면을 얻을 수도 있음은 자명한 것이다.

도 1은 본 발명의 복합 흑연 재료의 일 실시형태의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 복합 흑연 재료의 다른 실시형태의 모식도이다.

도 3은 본 발명의 복합 흑연 재료의 또 다른 실시형태의 모식도이다.

도 4는 본 발명의 이차 전지의 일 실시형태의 모식도이다.

도 5는 본 발명의 이차 전지의 일 실시형태의 분해 모식도이다.

도 6은 본 발명의 전지 모듈의 일 실시형태의 모식도이다.

도 7은 본 발명의 전지 팩의 일 실시형태의 모식도이다.

도 8은 도 4의 분해도이다.

도 9는 본 발명의 이차 전지를 전원으로 사용하는 전기 장치의 일 실시형태의 모식도이다.

도 10은 실시예 3 및 비교예 2의 복합 흑연 재료의 열중량 곡선 및 미분 열중량 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하, 도면을 적절히 참조하여 본 발명에 구체적으로 개시된 복합 흑연 재료 및 이의 제조 방법, 음극편, 이차 전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치의 실시형태를 상세하게 설명한다. 다만, 경우에 따라 불필요한 상세한 설명은 생략될 수 있다. 예를 들어, 공지된 사항에 대한 상세한 설명이나 동일한 구조에 대한 중복되는 설명은 생략될 수 있다. 이는 아래의 설명이 불필요하게 길어지는 것을 방지하고 당업자의 이해를 돕기 위한 것이다. 이 밖에, 도면 및 아래의 설명은 당업자가 본 발명을 충분히 이해하도록 제공되는 것으로, 특허청구범위에 기재된 요지를 한정하려는 의도는 아니다.
- [0048] 본 발명에 개시된 “범위”는 하한 및 상한의 형태로 한정되고, 주어진 범위는 하나의 하한 및 하나의 상한의 선택에 의해 한정되며, 선택된 하한 및 상한은 특정 범위의 경계를 한정한다. 이러한 방식으로 한정된 범위는 끝점을 포함하거나 포함하지 않을 수 있고, 임의로 조합될 수 있는데, 즉 임의의 하한은 임의의 상한과 조합되어 하나의 범위를 형성할 수 있다. 예를 들어, 특정 매개변수에 대해 60 내지 120 및 80 내지 110의 범위가 나열되면, 60 내지 110 및 80 내지 120의 범위도 예상되는 것으로 이해된다. 이 밖에, 최소 범위 값 1 및 2가 나열되고 최대 범위 값 3, 4 및 5가 나열되면, 1 내지 3, 1 내지 4, 1 내지 5, 2 내지 3, 2 내지 4 및 2 내지 5의 범위가 모두 예상될 수 있다. 본 발명에서, 달리 설명되지 않는 한, 수치 범위 “a 내지 b”는 a와 b 사이의 임의의 실수 조합의 축약된 표현을 나타내고, 여기서, a 및 b는 모두 실수이다. 예를 들어, 수치 범위 “0 내지 5”는 본 명세서에서 “0 내지 5” 사이의 모든 실수를 모두 나열하였음을 나타내고, “0 내지 5”는 이들 수치 조합의 축약된 표현일 뿐이다. 이 밖에, 어느 매개변수가 ≥ 2 인 정수로 표현되면, 상기 매개변수가 예를 들어 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 등의 정수임을 개시한 것과 같다.
- [0049] 특별한 설명이 없는 경우, 본 발명의 모든 실시형태 및 선택적 실시형태는 서로 조합되어 새로운 기술적 해결수단을 구성할 수 있다.
- [0050] 특별한 설명이 없는 경우, 본 발명의 모든 기술특징 및 선택적 기술특징은 서로 조합되어 새로운 기술적 해결수단을 구성할 수 있다.
- [0051] 특별한 설명이 없는 경우, 본 발명의 모든 단계는 순차적으로 또는 무작위로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 순차적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법이 단계 (a) 및 (b)를 포함한다는 것은 상기 방법이 순차적으로 수행되는 단계 (a) 및 (b)를 포함할 수 있거나, 순차적으로 수행되는 단계 (b) 및 (a)를 포함할 수 있음을 나타낸다. 예를 들어, 위에서 언급된 상기 방법이 단계 (c)를 더 포함할 수 있다는 것은 단계 (c)가 임의의 순서로 상기 방법에 추가될 수 있음을 나타내는데, 예를 들어, 상기 방법은 단계 (a), (b) 및 (c)를 포함할 수 있거나, 단계 (a), (c) 및 (b)를 포함할 수 있거나, 단계 (c), (a) 및 (b)를 포함할 수 있다.
- [0052] 특별한 설명이 없는 경우, 본 발명에서 언급된 “포함” 및 “함유”는 개방형을 나타내거나 또는 폐쇄형을 나타낼 수도 있다. 예를 들어, 상기 “포함” 및 “함유”는 나열되지 않은 다른 성분을 더 포함 또는 함유할 수 있음을 나타낼 수 있고, 나열된 성분만 포함 또는 함유함을 나타낼 수도 있다.
- [0053] 특별한 설명이 없는 경우, 본 발명에서, 용어 “또는”은 포괄적이다. 예를 들어, 문구 “A 또는 B”는 “A, B,

또는 A와 B 모두”를 나타낸다. 보다 구체적으로, A가 참(또는 존재)이고 B가 거짓(또는 부재); A가 거짓(또는 부재)이고 B가 참(또는 존재); 또는 A 및 B가 모두 참(또는 존재) 중 임의의 하나의 조건은 모두 조건 “A 또는 B”를 충족한다.

- [0054] 본 발명에서, “미세 팽창 흑연”은 팽창 전후의 느슨한 부피 변화(즉 팽창 배수)가 80 내지 200인 흑연을 의미하고; “팽창 흑연”은 팽창 전후의 느슨한 부피 변화(즉 팽창 배수)>200인 흑연을 의미한다.
- [0055] 본 발명에서, “코크스 원료”는 처리하여 얻은 “코크스”의 성분, 즉 코크스를 제조하기 위한 원료를 의미하고; “코크스”는 코크스 원료를 코킹 처리하여 얻은 생성물을 의미하며, “코크스 분말”과 “코크스”의 구성은 완전히 일치하고, “코크스 분말”은 일정한 크기의 분말 형태로 존재하는 “코크스”를 의미하며, “코크스”를 분쇄 등 처리한 후 “코크스 분말”을 얻는다.
- [0056] 본 발명에서, “동역학적 탄소 재료 원료”와 “동역학적 탄소 재료 원료 분말”의 구성은 완전히 일치하고, “동역학적 탄소 재료 원료 분말”은 일정한 크기의 분말 형태로 존재하는 “동역학적 탄소 재료 원료”를 의미한다. “동역학적 탄소 재료”는 “동역학적 탄소 재료 원료” 또는 “동역학적 탄소 재료 원료 분말”을 흑연화 처리 및/또는 탄화 처리하여 얻은 생성물을 의미한다.
- [0057] 본 발명에서, “비정질 탄소”는 흑연화 및 결정화 정도가 매우 낮은 대략 비정질 형태(또는 고정된 형태 및 주기적 구조 규칙을 갖지 않음)의 전이 상태 탄소 재료를 의미한다. 본 발명에서, “비정질 탄소”는 유기 탄소 소스를 탄화 처리하여 얻은 생성물을 의미한다.
- [0058] 이차 전지의 급속 충전 성능 향상의 핵심은 음극편 및 음극 활물질의 성능을 향상시키는 것이다. 선행기술에서는 이차 전지의 급속 충전 성능을 향상시키기 위해 일반적으로 음극 활물질로서 경질 탄소를 선택하지만, 경질 탄소의 그램 당 용량 및 압밀도가 낮으므로, 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 갖기 어렵고, 전기 자동차의 순항 범위가 크게 감소된다. 음극 활물질로서 흑연을 사용하면, 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 가질 수 있지만 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능이 떨어진다.
- [0059] 발명자들은 많은 연구 끝에 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있는 신규 복합 흑연 재료를 제출하였다.
- [0060] 복합 흑연 재료
- [0061] 본 발명의 실시형태의 제1 양태는 복합 흑연 재료를 제공하며, 상기 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하고, 상기 코팅층은 비정질 탄소를 포함하며, 상기 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0은 630℃ 내지 730℃이다. 공기 산화 온도 T0은 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500℃ 및 T1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 T1 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 10±0.05mg이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min이고 승온 속도가 5℃/min이며 테스트 온도 범위가 35℃ 내지 950℃인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있다.
- [0062] 공기 산화 온도 T0은, 칭량 질량이 10±0.05mg이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min이고 승온 속도가 5℃/min이며 테스트 온도 범위가 35℃ 내지 950℃인 조건에서 복합 흑연 재료에 대해 열중량 테스트를 수행하여 열중량 곡선(TG 곡선이라고도 함) 및 미분 열중량 곡선(DTG 곡선이라고도 함)을 획득하고, 미분 열중량 곡선으로부터 최대 면적 피크의 피크 정점 온도 T1을 읽으며, 열중량 곡선에서 500℃ 및 T1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점을 결정하는 단계를 포함하는 열중량 분석에 따라 결정할 수 있되, 상기 열중량 곡선에서 상기 교차점에 대응되는 온도가 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0이다.
- [0063] 흑연의 단면과 결합 수가 많을수록 흑연에서 활성 이온이 탈리 및 삽입될 수 있는 부위 수가 더 많고, 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능이 더 우수하다. 발명자들은 흑연의 단면과 결합 수가 흑연의 공기 산화가 중량 손실을 시작할 때의 온도와 밀접한 관련이 있음을 우연히 발견하였다. 흑연의 공기 산화가 중량 손실을 시작할 때의 온도가 낮을수록 흑연의 단면과 결합 수가 더 많음으로써, 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능이 더 우수하다.
- [0064] 발명자들은 열중량 곡선에서 500℃ 및 최대 면적 피크의 피크 정점 온도 T1에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도, 즉 흑연의 공기 산화 온도 T0이 흑연의 공기 산화가 중량 손실을 시작할 때의 온도를 정확하게 나타낼 수 있음으로써, 흑연의 단면과 결합 수를 정확하게 반영할 수 있음을 우연히 발견하였다.

본 발명의 제1 양태에 따른 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0이 630℃ 내지 730℃일 때 복합 흑연 재료에 포함된 단면과 결합 수가 적당하고, 복합 흑연 재료가 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 가지며, 복합 흑연 재료 표면에서 활성 이온과 전자의 전하 교환 속도가 빠르고, 복합 흑연 재료 내부에서 활성 이온의 고상 수송 능력이 높으므로, 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 유지하는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 가질 수 있다. 발명자들은 또한 기존의 흑연의 층간 거리가 작고 단면과 결합 수도 적으며 공기 산화 온도 T0이 모두 매우 높아 이차 전지가 보다 우수한 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖기 어려움을 발견하였다.

- [0065] 일부 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0은 630℃ 내지 730℃, 640℃ 내지 730℃, 650℃ 내지 730℃, 660℃ 내지 730℃, 670℃ 내지 730℃, 680℃ 내지 730℃, 690℃ 내지 730℃, 700℃ 내지 730℃, 710℃ 내지 730℃, 720℃ 내지 730℃, 630℃ 내지 720℃, 640℃ 내지 720℃, 650℃ 내지 720℃, 660℃ 내지 720℃, 670℃ 내지 720℃, 680℃ 내지 720℃, 690℃ 내지 720℃, 700℃ 내지 720℃, 710℃ 내지 720℃, 630℃ 내지 710℃, 640℃ 내지 710℃, 650℃ 내지 710℃, 660℃ 내지 710℃, 670℃ 내지 710℃, 680℃ 내지 710℃, 690℃ 내지 710℃, 700℃ 내지 710℃, 630℃ 내지 700℃, 640℃ 내지 700℃, 650℃ 내지 700℃, 660℃ 내지 700℃, 670℃ 내지 700℃, 680℃ 내지 700℃, 690℃ 내지 700℃, 630℃ 내지 690℃, 640℃ 내지 690℃, 650℃ 내지 690℃, 660℃ 내지 690℃, 670℃ 내지 690℃, 680℃ 내지 690℃, 630℃ 내지 680℃, 640℃ 내지 680℃, 650℃ 내지 680℃, 660℃ 내지 680℃, 또는 670℃ 내지 680℃이다.
- [0066] 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 보다 적합한 단면과 결합 수를 갖도록 하고, 활성 이온과 전자의 수송 성능을 더욱 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 일부 실시형태에서, 상기 복합 흑연 재료는 동역학적 탄소 재료를 더 포함하고, 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부에 위치한다. 이때, 음극 활물질의 벌크 입자는 인조 흑연 1차 입자, 및 1차 입자 사이에 위치하는 동역학적 탄소 재료를 포함한다.
- [0068] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 코팅층에 위치한다. 이때, 상기 코팅층은 비정질 탄소 및 동역학적 탄소 재료를 모두 포함한다.
- [0069] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료는 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부와 코팅층 모두에 위치한다.
- [0070] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 복합 흑연 재료의 상이한 실시형태의 모식도이다. 도 1 내지 도 3을 참조하면, 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 위치하는 코팅층(102)을 포함하고, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자(101)가 응집되어 형성된 2차 입자이다. 도 1을 참조하면, 동역학적 탄소 재료(103)는 벌크 입자에서 1차 입자(101)와 1차 입자(101) 사이의 계면의 적어도 일부에 위치할 수 있고; 도 2를 참조하면, 동역학적 탄소 재료(103)는 코팅층(102)에 위치할 수도 있으며; 도 3을 참조하면, 동역학적 탄소 재료(103)는 벌크 입자에서 1차 입자(101)와 1차 입자(101) 사이의 계면의 적어도 일부와 코팅층(102) 모두에 위치할 수도 있다.
- [0071] 일부 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 1% 내지 30%이다. 예를 들어, 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 3% 내지 30%, 3% 내지 25%, 3% 내지 20%, 3% 내지 15%, 5% 내지 30%, 5% 내지 25%, 5% 내지 20%, 5% 내지 15%, 8% 내지 30%, 8% 내지 25%, 8% 내지 20%, 8% 내지 15%, 또는 8% 내지 12%이다. 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율은 벌크 입자에서 1차 입자와 1차 입자 사이의 계면의 적어도 일부에 위치하는 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율과 코팅층에 위치하는 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율의 합이다.
- [0072] 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그램 당 용량을 갖는 전제 하에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력 및 활성 이온과 전자의 높은 전하 교환 속도를 갖도록 할 수 있음으로써, 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖는다. 동시에, 동역학적 탄소 재료의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 더 우수하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지는 우수한 사이클 성능도 견비할 수 있다.
- [0073] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택된다.

- [0074] 선택적으로, 1V 이하에서 경질 탄소의 그램 당 용량 $\geq 320\text{mAh/g}$ 이고, 20000N의 작용력 하에서 경질 탄소의 분말 압밀도 $\geq 1.05\text{g/cm}^3$ 이다.
- [0075] 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료는 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연 중 하나 또는 복수로부터 선택된다. 특히, 동역학적 탄소 재료 원료는 팽창 흑연으로부터 선택된다.
- [0076] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이다. 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm 이다.
- [0077] 상기 동역학적 탄소 재료 원료의 층간 거리 d_{002} 는 모두 통상적인 흑연보다 크고, 이에 의해 얻은 동역학적 탄소 재료가 복합 흑연 재료의 벌크 입자 및/또는 코팅층에 균일하게 분포되는 경우, 활성 이온의 신속한 삽입 및 탈리에 유리함으로써, 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시키고, 이차 전지의 에너지 밀도 손실을 초래하지 않는다.
- [0078] 상기 동역학적 탄소 재료 원료는 또한 내압축 성능이 높고, 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 강하며, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지의 사이클 성능의 향상에도 유리하다.
- [0079] 일부 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3355nm 내지 0.3364nm 이다. 선택적으로, 복합 흑연 재료의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3356nm 내지 0.3361nm 이다.
- [0080] 복합 흑연 재료는 큰 층간 거리 d_{002} 를 가짐으로써, 그 내부에서 활성 이온의 고상 수송 능력을 향상시켜 이차 전지의 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0081] 일부 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 Dv_{50} 은 $8.5\mu\text{m}$ 내지 $14.5\mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 Dv_{50} 은 $10\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 이다.
- [0082] 복합 흑연 재료의 부피 평균 입경 Dv_{50} 이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료는 보다 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능 및 급속 충전 성능을 가질 수 있고, 동시에 복합 흑연 재료는 또한 높은 분말 압밀도를 가질 수 있다.
- [0083] 일부 실시형태에서, 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 은 $7.5\mu\text{m}$ 내지 $13.5\mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 은 $9.0\mu\text{m}$ 내지 $11.5\mu\text{m}$ 이다.
- [0084] 복합 흑연 재료의 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료는 보다 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 갖는 전제 하에 보다 높은 그램 당 용량을 가질 수 있다.
- [0085] 일부 실시형태에서, 1차 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 과 이들로 형성된 2차 입자(즉 벌크 입자)의 부피 평균 입경 Dv_{50} 의 비율은 0.45 내지 0.75 이다. 선택적으로, 1차 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 과 이들로 형성된 2차 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 의 비율은 0.55 내지 0.65 이다.
- [0086] 1차 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 과 이들로 형성된 2차 입자의 부피 평균 입경 Dv_{50} 의 비율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료의 벌크 입자의 2차 입자 수준이 우수함으로써, 복합 흑연 재료의 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시키는 동시에 높은 구조적 안정성을 갖도록 하는데 유리하다. 동시에, 벌크 입자는 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 강하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지의 사이클 성능의 향상에도 유리하다.
- [0087] 일부 실시형태에서, 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 코팅층 중 비정질 탄소의 질량 백분율은 1% 내지 8% 이다. 선택적으로, 코팅층 중 비정질 탄소의 질량 백분율은 2% 내지 5% 이다.
- [0088] 비정질 탄소의 함량이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그램 당 용량을 갖는 동시에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력을 갖도록 할 수 있다.
- [0089] 일부 실시형태에서, 벌크 입자 표면의 적어도 일부는 코팅층으로 코팅된다. 선택적으로, 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 80% 에 코팅된 코팅층을 포함한다. 특히, 복합 흑연 재료는 벌크 입자, 및 벌크 입자 표면의 적어도 90% 에 코팅된 코팅층을 포함한다.
- [0090] 일부 실시형태에서, 20000N의 작용력 하에서 복합 흑연 재료의 분말 압밀도는 1.45g/cm^3 내지 1.75g/cm^3 이다. 선택적으로, 20000N의 작용력 하에서 복합 흑연 재료의 분말 압밀도는 1.55g/cm^3 내지 1.65g/cm^3 이다.
- [0091] 복합 흑연 재료의 분말 압밀도가 적절한 범위 내에 있으면, 음극 필름층이 높은 압밀도를 갖도록 하여 이차 전

지가 높은 에너지 밀도를 갖도록 할 수 있다. 복합 흑연 재료의 분말 압밀도가 적절한 범위 내에 있으면, 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 강하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차 전지의 사이클 성능의 향상에도 유리하다.

[0092] 본 발명에서, 재료의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 당업계에 공지된 의미를 가지며, 재료의 누적 부피 백분율이 50%에 도달할 때 대응되는 입경을 나타내고, 당업계에 공지된 기기 및 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어 GB/T 19077-2016 입도 분포 레이저 회절 방법을 참조하여 영국 MALVERN INSTRUMENTS LTD.의 Mastersizer 2000E형 레이저 입도 분석기와 같은 레이저 입도 분석기를 사용하여 편리하게 측정할 수 있다.

[0093] 본 발명에서, 재료의 층간 거리 $d002$ 는 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 기기 및 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어 JIS K 0131-1996, JB/T 4220-2011을 참조하여 X선 분말 회절계(예를 들어 PANalytical X' pert PRO)를 사용하여 $d002$ 를 측정할 수 있다.

[0094] 본 발명에서, 재료의 분말 압밀도는 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 기기 및 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어 표준 GB/T24533-2009를 참조하여 전자 압력 시험기(예를 들어 UTM7305형)로 측정할 수 있다. 예시적인 측정 방법은 다음과 같은 바, 1g의 재료를 칭량하여 바닥 면적이 1.327cm^2 인 금형에 넣고, 2000kg(20000N에 해당됨)으로 가압하며, 30s 동안 압력을 유지한 다음 압력을 해제하고, 10s 동안 압력을 유지한 다음 20000N의 작용력 하에서 재료의 분말 압밀도를 기록하고 계산한다.

[0095] 본 발명에서, 재료의 그램 당 용량은 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예시적인 테스트 방법은 다음과 같은 바, 측정할 재료, 도전체인 카본 블랙(Super P), 접착체인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 91.6:1.8:6.6의 질량비에 따라 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)에 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하고; 제조된 슬러리를 동박 집전체에 코팅하며, 오븐에서 건조시켜 준비한다. 금속 리튬 시트를 상대 전극으로 사용하고, 폴리에틸렌(PE) 필름을 분리막으로 사용한다. 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 1:1:1의 부피비에 따라 혼합한 다음, LiPF_6 을 상기 용액에 균일하게 용해시켜 전해액을 얻되, LiPF_6 의 농도는 1mol/L 이다. 아르곤 보호 글러브 박스에서 CR2430형 버튼 전지로 조립한다. 얻은 버튼 전지를 12시간 동안 정치한 후, 25°C 에서, 0.05C 의 정전류로 0.005V 까지 방전하고, 10분 동안 정치하며, $50\mu\text{A}$ 의 정전류로 0.005V 까지 다시 방전하고, 10분 동안 정치하며, $10\mu\text{A}$ 의 정전류로 0.005V 까지 다시 방전하고; 그 다음, 0.1C 의 정전류로 2V 까지 충전하고, 충전 용량을 기록한다. 충전 용량과 재료 질량의 비율이 상기 재료의 그램 당 용량이다.

[0096] 복합 흑연 재료의 제조 방법

[0097] 본 발명의 실시형태의 제2 양태는 복합 흑연 재료의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은, 코크스 분말, 또는 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 제공하고, 상기 코크스 분말, 또는 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및 상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스와 혼합하거나 상기 벌크 입자를 유기 탄소 소스 및 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 상기 복합 흑연 재료를 얻는 단계 S20을 포함한다.

[0098] 단계 S10 및 단계 S20 중 적어도 하나의 단계에서 상기 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 첨가하되, 동역학적 탄소 재료 원료는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 $d002 \geq 0.3358\text{nm}$ 이다.

[0099] 얻은 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 $T0$ 은 630°C 내지 730°C 이고, 상기 공기 산화 온도 $T0$ 은 상기 복합 흑연 재료의 열중량 곡선에서 500°C 및 $T1$ 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점에 대응되는 온도이며, 상기 $T1$ 온도는 상기 복합 흑연 재료의 미분 열중량 곡선에서 최대 면적 피크의 피크 정점 온도이고, 상기 열중량 곡선 및 상기 미분 열중량 곡선은 샘플 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min 이고 승온 속도가 5°C/min 이며 테스트 온도 범위가 35°C 내지 950°C 인 조건에서 열중량 분석에 의해 획득할 수 있다.

[0100] 구체적으로, 공기 산화 온도 $T0$ 은, 칭량 질량이 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 이고 퍼지 가스가 공기이며 기류 속도가 60mL/min 이고 승온 속도가 5°C/min 이며 테스트 온도 범위가 35°C 내지 950°C 인 조건에서 복합 흑연 재료에 대해 열중량 테스트를 수행하여 열중량 곡선 및 미분 열중량 곡선을 획득하고, 미분 열중량 곡선으로부터 최대 면적 피크의 피크 정점 온도 $T1$ 을 읽으며, 열중량 곡선에서 500°C 및 $T1$ 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점을

결정하는 단계를 포함하는 열중량 분석에 따라 결정할 수 있되, 상기 열중량 곡선에서 상기 교차점에 대응되는 온도가 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0이다.

- [0101] 본 발명의 복합 흑연 재료의 제조 방법은 조작이 간단하고 비용이 제어 가능하며 대규모 산업 생산을 진행할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 방법은 단면 및 결합 함량이 적당한 복합 흑연 재료를 얻을 수 있음으로써, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖는다.
- [0103] 일부 실시형태에서, 1V 이하에서 경질 탄소의 그램 당 용량 $\geq 320\text{mAh/g}$ 이고, 20000N의 작용력 하에서 경질 탄소의 분말 압밀도 $\geq 1.05\text{g/cm}^3$ 이다.
- [0104] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료는 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연 중 하나 또는 복수로부터 선택된다. 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료는 팽창 흑연으로부터 선택된다.
- [0105] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료의 (002) 결정면의 층간 거리 d002는 0.3359nm 내지 0.3366nm이다.
- [0106] 일부 실시형태에서, 코크스 분말을 제공하는 방법은, 코크스 원료를 코킹 처리하여 코크스를 얻고, 얻은 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 코크스 분말을 얻는 단계를 포함한다.
- [0107] 일부 실시형태에서, 코크스는 상업적으로 직접 얻을 수 있다.
- [0108] 선택적으로, 상기 코크스 원료는 석유계 원료, 석탄계 원료 중 하나 또는 복수로부터 선택될 수 있다. 예시로서, 석유계 원료는 중유, 잔사유, 감압 잔사유 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 석탄계 원료는 주로 폴타르 피치로부터 선택된다. 중유, 잔사유, 감압 잔사유는 일반적으로 석유 정제 공정에서 생성되고, 폴타르 피치는 일반적으로 석탄 건류 공정에서 생성된다.
- [0109] 일부 실시형태에서, 코크스는 석유계 비-침상 코크스, 석유계 침상 코크스, 석탄계 비-침상 코크스, 석탄계 침상 코크스 중 하나 이상을 포함한다. 선택적으로, 코크스는 석유계 비-침상 코크스(예를 들어 석유 소성 후 코크스, 석유계 그린 코크스), 석유계 침상 코크스 중 하나 이상을 포함한다. 특히, 코크스는 석유계 그린 코크스를 포함한다. 적합한 코크스를 사용하면 제조된 복합 흑연 재료가 적절한 수의 단면 및 결합을 갖도록 하여 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능 및 높은 구조적 안정성을 갖도록 할 수 있으므로, 이차 전지의 급속 충전 성능, 저온 전력 성능 및 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0110] 선택적으로, 코크스 원료의 코킹 처리는 지연 코킹 장치에서 수행된다. 지연 코킹 장치는 가열로 및 코크스 탭을 포함하고, 지연 코킹 공정은, 코크스 원료를 먼저 가열로에서 필요한 코킹 처리 온도로 급속 가열시킨 다음 코크스 탭으로 진입시켜 코크스 탭에서 예열, 코크스 냉각 등 공정을 거쳐 코크스를 생성하는 것을 의미한다.
- [0111] 제트 밀, 기계식 밀, 롤러 밀 또는 다른 분쇄 장비와 같은 당업계에 공지된 장비 및 방법을 사용하여 코크스를 분쇄할 수 있다.
- [0112] 분쇄 후 얻은 코크스 분말의 형태는 블록형, 구형 및 구형과 유사한 형태 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 분쇄가 완료된 후 코크스 분말의 가장자리와 모서리를 연마하기 위해 성형한다. 성형 정도가 클수록 분말 입자가 구형에 가까워져 복합 흑연 재료 표면에서의 활성 이온의 탈리 및 삽입 부위를 증가시킬 수 있다. 성형 처리는 또한 후속 펠릿화 공정에 유리하므로, 얻은 복합 흑연 재료의 2차 입자가 높은 구조적 안정성을 갖도록 한다.
- [0113] 성형기 또는 다른 성형 장비와 같은 당업계에 공지된 장비 및 방법을 사용하여 코크스 분말을 성형 처리할 수 있다.
- [0114] 분쇄 및 성형 과정에서 종종 너무 작은 입자가 많이 생성되고 때로는 너무 큰 입자도 존재하기 때문에 분말에서 너무 작은 입자와 너무 큰 입자를 제거하기 위해 필요에 따라 분급 처리를 수행할 수 있다. 분급 처리 후 입경 분포가 우수한 코크스 분말을 얻을 수 있어 후속 펠릿화 및 코팅 고정에 편리하다. 분급 체, 중력 분급기, 원심 분급기 등과 같은 당업계에 공지된 장비 및 방법을 사용하여 분급 처리를 수행할 수 있다.
- [0115] 일부 실시형태에서, 코크스 분말의 부피 평균 입경 Dv50은 6 μm 내지 12 μm 이다. 선택적으로, 코크스 분말의 부피 평균 입경 Dv50은 8 μm 내지 10 μm 이다.
- [0116] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 제공하는 방법은, 동역학적 탄소 재료 원료를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 얻는 단계를 포함한다. 분쇄, 성형, 분급 처리 방법은 상기 코크스의 분쇄, 성형, 분급 방법과 동일하다.

- [0117] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 Dv50은 3 μ m 내지 12 μ m이다. 선택적으로, 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 Dv50은 4 μ m 내지 9 μ m이다.
- [0118] 일부 실시형태에서, 코크스 분말의 부피 평균 입경 Dv50과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 Dv50의 비율은 1.05 내지 1.75이다. 선택적으로, 코크스 분말의 부피 평균 입경 Dv50과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 Dv50의 비율은 1.2 내지 1.5이다. 코크스 분말의 부피 평균 입경 Dv50과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 Dv50의 비율이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 할 수 있다.
- [0119] 일부 실시형태에서, 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말에서, 코크스 분말과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 질량비는 1 내지 20:99 내지 80이다. 선택적으로, 코크스 분말과 동역학적 탄소 재료 원료의 질량비는 3 내지 12:97 내지 88이다. 코크스 분말과 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 질량비가 적절한 범위 내에 있으면, 단면 및 결합 함량이 적절한 복합 흑연 재료를 얻는데 유리함으로써, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에, 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 가질 수 있다.
- [0120] 일부 실시형태에서, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 단계 S10 및 단계 S20에서 첨가된 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 총 질량 백분율은 1% 내지 30%이다. 예를 들어, 3% 내지 30%, 3% 내지 25%, 3% 내지 20%, 3% 내지 15%, 5% 내지 30%, 5% 내지 25%, 5% 내지 20%, 5% 내지 15%, 8% 내지 30%, 8% 내지 25%, 8% 내지 20%, 8% 내지 15%, 또는 8% 내지 12%이다.
- [0121] 일부 실시형태에서, 상기 방법은, 단계 S10에서 접착제를 첨가하는 단계를 더 포함한다. 접착제를 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻거나, 또는 접착제를 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻는다.
- [0122] 접착제를 첨가하면 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 할 수 있음으로써, 복합 흑연 재료의 활성 이온과 전자의 수송 성능을 향상시키는 동시에 높은 구조적 안정성을 갖도록 하는데 유리하다.
- [0123] 선택적으로, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 접착제의 질량 백분율은 3% 내지 12%이다. 보다 선택적으로, 접착제의 질량 백분율은 5% 내지 8%이다. 접착제의 함량이 적절한 범위 내에 있으면, 입자의 과도한 응집을 방지할 수 있어 복합 흑연 재료의 벌크 입자가 우수한 2차 입자 수준을 갖도록 한다.
- [0124] 선택적으로, 상기 접착제는 피치로부터 선택된다. 선택적으로, 상기 피치의 연화점은 200 $^{\circ}$ C 이상이다.
- [0125] 선택적으로, 상기 피치는 콜타르 피치, 석유 피치 중 하나 또는 복수로부터 선택된다.
- [0126] 선택적으로, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 8 μ m 내지 14 μ m이다. 특히, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 9.5 μ m 내지 12 μ m이다.
- [0127] 과립기와 같은 당업계에 공지된 장비 및 방법을 사용하여 펠릿화할 수 있다. 과립기는 일반적으로 교반 반응기와 반응기 온도 제어용 모듈을 포함한다. 펠릿화 과정에서 교반 속도, 승온 속도, 펠릿화 온도, 냉각 속도 등을 조절함으로써, 펠릿화 정도 및 입자의 구조적 강도를 조절할 수 있고, 최종적으로 제조된 복합 흑연 재료의 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv50이 필요한 범위 내에 있도록 할 수 있다.
- [0128] 일부 실시형태에서, 단계 S10에서, 흑연화 처리 온도는 2800 $^{\circ}$ C 내지 3200 $^{\circ}$ C일 수 있다. 선택적으로, 흑연화 처리 온도는 2900 $^{\circ}$ C 내지 3100 $^{\circ}$ C일 수 있다. 흑연화 처리는 벌크 입자가 적합한 흑연화 정도를 갖도록 할 수 있음으로써, 복합 흑연 재료는 높은 그램 당 용량을 가지며, 흑연화 처리는 또한 활성 이온의 탈리 및 삽입 과정에서 벌크 입자의 격자 팽창을 낮추고, 흑연화 처리는 또한 벌크 입자의 벌크 상 구조적 결함을 효과적으로 제거함으로써 이차 전지의 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0129] 일부 실시형태에서, 단계 S10에서, 흑연화 처리 시간은 10일 내지 15일이다.
- [0130] 흑연화로, 특히 애치슨(Acheson) 흑연화로와 같은 당업계에 공지된 장비 및 방법을 사용하여 흑연화할 수 있다. 흑연화 처리 후, 펠릿화 생성물이 흑연화 처리 과정에서 응집되어 형성된 소량의 너무 큰 입자를 체질에 의해 제거할 수도 있음으로써, 너무 큰 입자가 음극 슬러리의 안정성, 코팅 성능 등과 같은 복합 흑연 재료의 가공 성능에 영향을 미치는 것을 방지할 수 있다.
- [0131] 일부 실시형태에서, 단계 S10에서, 얻은 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 7.5 μ m 내지 13.5 μ m이다. 선택적으로, 얻은 벌크 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 9.0 μ m 내지 11.5 μ m이다.

- [0132] 일부 실시형태에서, 단계 S20에서, 유기 탄소 소스는 콜타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 코코넛 셸 중 하나 또는 복수로부터 선택된다. 선택적으로, 유기 탄소 소스는 석유 피치로부터 선택된다. 선택적으로, 상기 콜타르 피치, 석유 피치의 연화점은 250℃ 이하이다.
- [0133] 일부 실시형태에서, 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 유기 탄소 소스의 첨가량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 1% 내지 8%가 되도록 하는 양이다. 선택적으로, 유기 탄소 소스의 첨가량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 2% 내지 5%가 되도록 하는 양이다. 유기 탄소 소스의 첨가량이 적절한 범위 내에 있으면, 복합 흑연 재료가 높은 그래프 당 용량을 갖는 동시에 활성 이온의 높은 고상 수송 능력을 갖도록 할 수 있다.
- [0134] 일부 실시형태에서, 단계 S20에서, 탄화 처리 온도는 700℃ 내지 1800℃이다. 선택적으로, 탄화 처리 온도는 1000℃ 내지 1300℃이다. 탄화 처리 온도가 적절한 범위 내에 있으면, 유기 탄소 소스(및 선택적인 동역학적 탄소 재료 원료)를 탄화시켜 인조 흑연 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0135] 일부 실시형태에서, 단계 S20에서, 탄화 처리 시간은 1h 내지 6h이다.
- [0136] 일부 실시형태에서, 상기 복합 흑연 재료의 제조 방법은, 코크스 분말 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 제공하고, 접착제를 코크스 분말 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및 벌크 입자를 유기 탄소 소스와 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻은 단계 S20을 포함한다.
- [0137] 일부 실시형태에서, 상기 복합 흑연 재료의 제조 방법은, 코크스 분말을 제공하고, 접착제를 코크스 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및 벌크 입자를 유기 탄소 소스 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻은 단계 S20을 포함한다.
- [0138] 일부 실시형태에서, 상기 복합 흑연 재료의 제조 방법은, 코크스 분말 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말을 제공하고, 접착제를 코크스 분말 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합한 후 펠릿화한 다음 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻되, 상기 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 상기 벌크 입자는 인조 흑연을 포함하는 단계 S10; 및 벌크 입자를 유기 탄소 소스 및 동역학적 탄소 재료 원료 분말과 혼합하고, 탄화 처리 후 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻은 단계 S20을 포함한다.
- [0139] 본 발명의 제조 방법에서, 코크스 분말, 또는 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 흑연화 처리 후 벌크 입자를 얻되, 벌크 입자는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이다. 분쇄 및 성형 등 처리를 거쳐 얻은 코크스 분말은 주로 단일 입자이며, 외관상 코크스 분말은 1차 입자(또는 1차 과립)이고; 코크스 분말, 또는 동역학적 탄소 재료 원료 분말이 첨가된 코크스 분말을 펠릿화하고 흑연화 처리하여 얻은 벌크 입자는 다수의 상기 1차 입자의 응집체이므로, 외관상 벌크 입자는 2차 입자이다.
- [0140] 본 발명의 제조 방법에서, 코크스 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 및 이의 첨가량, 동역학적 탄소 재료 원료 분말의 부피 평균 입경 $Dv50$ 및 이의 첨가량, 접착제의 첨가량, 유기 탄소 소스의 첨가량 등을 조절함으로써, 상이한 공기 산화 온도 $T0$ 을 갖는 복합 흑연 재료를 얻을 수 있다.
- [0141] 이차 전지
- [0142] 충전지 또는 축전지라고도 하는 이차 전지는 전지가 방전된 후 충전 방식을 통해 활물질을 활성화시켜 계속 사용할 수 있는 전지를 의미한다.
- [0143] 일반적으로, 이차 전지는 양극편, 음극편, 분리막 및 전해질을 포함한다. 전지의 충전 과정에서는, 활성 이온은 양극편과 음극편 사이에서 왕복하면서 삽입 및 탈리된다. 분리막은 양극편과 음극편 사이에 설치되어 주로 양극과 음극의 단락을 방지하는 역할을 하는 동시에 활성 이온을 통과시킬 수 있다. 전해질은 양극편과 음극편 사이에서 활성 이온을 전도하는 역할을 한다.
- [0144] [음극편]
- [0145] 본 발명의 이차 전지에서, 음극편은 음극 집전체, 및 음극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치되는 음극 필름

층을 포함한다. 예를 들어, 음극 집전체는 그 자체의 두께 방향에서 대응되는 2개의 표면을 갖고, 음극 필름층은 음극 집전체의 대응되는 2개의 표면 중 임의의 하나 또는 둘 모두에 설치된다.

- [0146] 음극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 금속 박편의 예시로서, 동박을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 기층, 및 고분자 재료 기층의 적어도 하나의 표면에 형성된 금속 재료층을 포함할 수 있다. 예시로서, 금속 재료는 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은, 은 합금 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다. 예시로서, 고분자 재료 기층은 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE) 등으로부터 선택될 수 있다.
- [0147] 음극 필름층은 일반적으로 음극 활물질, 선택적인 접착제, 선택적인 도전재 및 다른 선택적인 보조제를 포함한다. 음극 필름층은 일반적으로 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하고, 건조, 냉간 압착에 의해 형성된다. 음극 슬러리는 일반적으로 음극 활물질, 선택적인 도전재, 선택적인 접착제, 다른 선택적인 보조제를 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 탈이온수일 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0148] 일부 실시형태에서, 음극 활물질은 본 발명의 실시형태의 제1 양태에 따른 복합 흑연 재료, 및 본 발명의 실시형태의 제2 양태에 따른 방법에 따라 제조된 복합 흑연 재료 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0149] 일부 실시형태에서, 음극 활물질은 당업계에 공지된 이차 전지용 다른 음극 활물질을 더 포함할 수 있다. 예시로서, 다른 음극 활물질은 천연 흑연, 연질 탄소, 경질 탄소, 실리콘계 재료, 주석계 재료, 티탄산리튬 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 실리콘계 재료는 단체 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘-탄소 복합체, 실리콘-질소 복합체, 실리콘 합금 재료 중 하나 또는 복수를 포함할 수 있다. 주석계 재료는 단체 주석, 주석 산화물, 주석 합금 재료 중 하나 또는 복수를 포함할 수 있다. 본 발명은 이러한 재료에 한정되지 않으며, 이차 전지의 음극 활물질로 사용될 수 있는 다른 기존의 공지된 재료를 사용할 수도 있다. 이러한 다른 음극 활물질은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0150] 일부 실시형태에서, 도전재는 초전도 탄소, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본닷, 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 접착제는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 수용성 불포화 수지(SR-1B), 수성 아크릴 수지(예를 들어, 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMAA), 폴리아크릴산나트륨(PAAS)), 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리비닐알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 카르복시메틸키토산(CMCS) 중 하나 또는 복수를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 다른 선택적인 보조제는 증점제(예를 들어, 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(CMC-Na)), PTC 서미스터 재료를 포함할 수 있다.
- [0151] 일부 실시형태에서, 상기 음극 필름층은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이때, 첨가제, 복합 흑연 재료, 선택적인 도전재, 선택적인 접착제 및 다른 선택적인 보조제를 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 음극 슬러리를 형성한 다음, 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하고, 건조, 냉간 압착을 통해 음극 필름층을 형성할 수 있다. 첨가제는 경질 탄소, 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연, 그래핀 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, 첨가제의 (002) 결정면의 층간 거리 $d_{002} \geq 0.3358\text{nm}$ 이다. 이러한 첨가제는 우수한 활성 이온과 전자의 수송 성능을 가짐으로써, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다.
- [0152] 선택적으로, 1V 이하에서 경질 탄소의 그램 당 용량 $\geq 320\text{mAh/g}$ 이고, 2000N의 작용력 하에서 경질 탄소의 분말 압밀도 $\geq 1.05\text{g/cm}^3$ 이다.
- [0153] 선택적으로, 첨가제는 미세 팽창 흑연, 팽창 흑연 중 하나 또는 복수로부터 선택된다. 특히, 첨가제는 팽창 흑연으로부터 선택된다.
- [0154] 선택적으로, 첨가제의 (002) 결정면의 층간 거리 d_{002} 는 0.3359nm 내지 0.3366nm이다.
- [0155] 선택적으로, 음극 필름층의 총 질량을 기준으로, 첨가제의 질량 백분율은 1% 내지 20%이다. 예를 들어, 첨가제의 질량 백분율은 1% 내지 20%, 1% 내지 18%, 1% 내지 15%, 1% 내지 12%, 1% 내지 10%, 1% 내지 8%, 1% 내지 5%, 2% 내지 20%, 2% 내지 18%, 2% 내지 15%, 2% 내지 12%, 2% 내지 10%, 2% 내지 8%, 2% 내지 5%, 3% 내지 20%, 3% 내지 18%, 3% 내지 15%, 3% 내지 12%, 3% 내지 10%, 3% 내지 8%, 또는 3% 내지 5%이다. 첨가제의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다. 동시에, 첨가제의 질량 백분율이 적절한 범위 내에 있으면, 사이클 동안 음극 필름층의 기공 구조를 유지하는 능력이 더 우수하고, 음극편의 전해액 침윤성이 더 우수하므로, 이차

전지는 우수한 사이클 성능도 겸비할 수 있다.

- [0156] 일부 실시형태에서, 음극 필름층의 표면 밀도는 0.035kg/m² 내지 0.125kg/m²이다. 선택적으로, 음극 필름층의 표면 밀도는 0.078kg/m² 내지 0.107kg/m²이다.
- [0157] 음극 필름층의 표면 밀도가 상기 범위 내에 있으면, 음극편이 높은 가역 용량을 갖도록 하는 동시에 활성 이온 및 전자의 낮은 수송 저항을 갖도록 할 수 있으므로, 이차 전지의 에너지 밀도, 급속 충전 성능, 저온 전력 성능 및 사이클 성능을 더욱 개선한다.
- [0158] 본 발명에서, 음극 필름층의 표면 밀도는 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 테스트될 수 있다. 예를 들어 단일면이 코팅되고 냉간 압착을 거친 음극편(양면이 코팅된 음극편이면, 그 중 한 면의 음극 필름층을 먼저 닦아낼 수 있음)을 취하여 면적이 S1인 작은 디스크로 펀칭하고, 중량을 측정하여 M1로 기록한다. 그 다음, 상기 칭량된 음극편의 음극 필름층을 닦아내고, 음극 집전체의 중량을 측정하여 M0으로 기록한다. 음극 필름층의 표면 밀도=(M1-M0)/S1이다.
- [0159] 일부 실시형태에서, 음극 필름층의 압밀도는 1.2g/cm³ 내지 1.75g/cm³이다. 선택적으로, 음극 필름층의 압밀도는 1.4g/cm³ 내지 1.6g/cm³이다.
- [0160] 음극 필름층의 압밀도가 상기 범위 내에 있으면, 음극편이 높은 가역 용량을 갖도록 하는 동시에 낮은 사이클 팽창 및 우수한 동역학적 성능을 갖도록 할 수 있으므로, 이차 전지의 에너지 밀도, 급속 충전 성능, 저온 전력 성능 및 사이클 성능을 더욱 개선한다.
- [0161] 본 발명에서, 음극 필름층의 압밀도는 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 테스트될 수 있다. 음극 필름층의 압밀도=음극 필름층의 표면 밀도/음극 필름층의 두께이다. 본 발명에서, 음극 필름층의 두께는 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 테스트될 수 있다. 예를 들어 4자리 정밀도의 나선형 마이크로미터가 사용된다.
- [0162] 일부 실시형태에서, 음극 필름층의 공극률은 25% 내지 45%이다. 선택적으로, 음극 필름층의 공극률은 28% 내지 35%이다.
- [0163] 음극 필름층의 공극률이 상기 범위 내에 있으면, 음극편이 적절한 전해액 침윤성 및 우수한 반응 계면을 갖도록 할 수 있어 큰 배율에서의 음극의 충방전 성능을 향상시킴으로써, 이차 전지의 급속 충전 성능을 향상시킬 수 있다. 동시에, 음극 필름층은 또한 적절한 전해액 유지량을 가져 이차 전지의 질량을 감소시킴으로써, 이차 전지가 높은 질량 에너지 밀도를 갖도록 하는데 유리하다.
- [0164] 본 발명에서, 음극 필름층의 공극률은 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어 GB/T24586-2009를 참조하여 가스 치환법으로 측정할 수 있다. 테스트 방법은 다음과 같은 바, 단일면이 코팅되고 냉간 압착을 거친 음극편(양면이 코팅된 음극편이면, 그 중 한 면의 음극 필름층을 먼저 닦아낼 수 있음)을 취하여, 직경이 14mm인 작은 디스크 샘플로 펀칭하고; 음극 필름층의 두께(음극편의 두께-음극 집전체의 두께)를 테스트하며; 원기둥 부피 계산 공식에 따라 음극 필름층의 겉보기 부피 V1을 계산하고; 헬륨 또는 질소와 같은 불활성 가스를 매체로 사용하며, 가스 치환법을 사용하고 진밀도 시험기(예를 들어 Micromeritics AccuPyc II 1340형)를 이용하여 음극편의 실제 부피를 측정하되, 테스트는 GB/T 24586-2009를 참조할 수 있고; 음극편의 실제 부피에서 음극 집전체의 부피를 빼서 음극 필름층의 실제 부피 V2를 얻는다. 음극 필름층의 공극률=(V1-V2)/V1×100%이다. 다수(예를 들어 30개)의 음극편 샘플을 취하여 테스트할 수 있으며, 결과의 평균값을 취함으로써 측정 결과의 정확도를 향상시킬 수 있다.
- [0165] 일부 실시형태에서, 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력은 4.5N/m 내지 15N/m이다. 선택적으로, 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력은 8N/m 내지 12N/m이다.
- [0166] 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력이 상기 범위 내에 있으면, 이차 전지의 급속 충전 성능 및 사이클 성능을 향상시킬 수 있다. 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력이 크면, 음극편이 우수한 전자 전도 능력을 갖도록 함으로써, 활성 이온의 삽입 속도의 향상에 유리하다. 또한, 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력은 또한 사이클 동안 음극편의 접착 신뢰성 유지 능력을 구현하여, 이차 전지가 전체 수명 주기 동안 우수한 전자 전도 능력을 유지하는데 유리함으로써, 이차 전지의 사이클 성능을 더욱 개선할 수 있다.
- [0167] 본 발명에서, 음극 필름층과 음극 집전체 사이의 접착력은 당업계에 공지된 의미를 가지며, 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예시적인 테스트 방법은 다음과 같은 바, 음극편을 길이 100mm, 폭 10mm의 테스트 샘플로 절단하고; 폭이 25mm인 스테인리스 강판을 취하여 양면 접착 테이프(폭 11mm)를 붙인 후, 테스트 샘플을 스

테인리스 강관의 양면 접착 테이프에 부착하고, 2000g의 롤러로 그 표면에서 왕복하면서 3번 롤링하며 (300mm/min); 테스트 샘플을 180도로 구부려 테스트 샘플의 음극 필름층을 음극 집전체로부터 25mm 수동으로 박리하고, 상기 테스트 샘플을 시험기(예를 들어 INSTRON 336)에 고정시켜 박리면이 시험기의 힘선과 일치하도록 하며, 시험기는 30mm/min으로 연속적으로 박리하고, 얻은 박리력 곡선에서 안정적인 값을 박리력 F0으로 사용한다. 음극 필름층과 집전체 사이의 접착력=F0/테스트 샘플의 폭이다.

[0168] 본 발명에서, 음극 필름층의 관련 매개변수는 모두 단일면 음극 필름층의 매개변수를 의미한다. 다시 말해서, 음극 필름층이 음극 집전체의 두 표면에 설치되는 경우, 그 중 임의의 하나의 표면의 음극 필름층의 매개변수가 본 발명의 매개변수 범위를 충족하면 본 발명의 보호 범위 내에 속하는 것으로 간주된다.

[0169] 본 발명의 이차 전지에서, 음극편은 음극 필름층 이외의 다른 추가 기능층을 배제하지 않는다. 예를 들어 일부 실시형태에서, 본 발명에 따른 음극편은 음극 집전체와 음극 필름층 사이에 개재되어 음극 집전체 표면에 설치된 도전성 프라이머층(예를 들어 도전제 및 접착제로 구성됨)을 더 포함한다. 다른 일부 실시형태에서, 본 발명에 따른 음극편은 음극 필름층 표면에 커버된 보호층을 더 포함한다.

[0170] [양극편]

[0171] 본 발명의 이차 전지에서, 양극편은 양극 집전체, 및 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치되고 양극 활물질을 포함하는 양극 필름층을 포함한다. 예를 들어, 양극 집전체는 그 자체의 두께 방향에서 대응되는 2개의 표면을 갖고, 양극 필름층은 양극 집전체의 대응되는 2개의 표면 중 임의의 하나 또는 둘 모두에 설치된다.

[0172] 본 발명의 이차 전지에서, 양극 활물질은 당업계에 공지된 이차 전지용 양극 활물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질은 리튬 전이 금속 산화물, 감람석 구조의 리튬 함유 인산염 및 이들 각각의 개질 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 리튬 전이 금속 산화물의 예시는 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 산화물, 리튬 망간 코발트 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 및 이들의 개질 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 감람석 구조의 리튬 함유 인산염의 예시는 리튬인산철, 리튬인산철과 탄소의 복합 재료, 리튬 망간 인산염, 리튬 망간 인산염과 탄소의 복합 재료, 리튬 철 망간 인산염, 리튬 철 망간 인산염과 탄소의 복합 재료 및 이들 각각의 개질 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명은 이러한 재료에 한정되지 않으며, 이차 전지의 양극 활물질로 사용될 수 있는 다른 기존의 공지된 재료를 사용할 수도 있다.

[0173] 일부 실시형태에서, 이차 전지의 에너지 밀도를 더욱 향상시키기 위해, 양극 활물질은 식 1로 표시되는 리튬 전이 금속 산화물 및 이들의 개질 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있으며,

[0174] LiaNibCocMdOeAf 식 1,

[0175] 식 1에서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M은 Mn, Al, Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti 및 B 중 하나 또는 복수로부터 선택되고, A는 N, F, S 및 Cl 중 하나 또는 복수로부터 선택된다.

[0176] 본 발명에서, 상기 각 재료의 개질 화합물은 양극 활물질에 대한 도핑 개질 또는 표면 코팅 개질에 의해 형성될 수 있다.

[0177] 본 발명의 이차 전지에서, 양극 필름층은 일반적으로 양극 활물질, 선택적인 접착제 및 선택적인 도전제를 포함한다. 양극 필름층은 일반적으로 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅하고, 건조, 냉간 압착에 의해 형성된다. 양극 슬러리는 일반적으로 양극 활물질, 선택적인 도전제, 선택적인 접착제 및 임의의 다른 성분을 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)일 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 예시로서, 양극 필름층에 사용되는 접착제는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-프로필렌 삼원 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 삼원 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불소 함유 아크릴레이트 수지 중 하나 또는 복수를 포함할 수 있다.

[0178] 본 발명의 이차 전지에서, 양극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 금속 박편의 예시로서, 알루미늄 호일을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 기층, 및 고분자 재료 기층의 적어도 하나의 표면에 형성된 금속 재료층을 포함할 수 있다. 예시로서, 금속 재료는 알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은, 은 합금 중 하나 또는 복수로부터 선택될 수 있다. 예시로서, 고분자 재료 기층은 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리스티렌

(PS), 폴리에틸렌(PE) 등으로부터 선택될 수 있다.

[0179] [전해질]

[0180] 본 발명의 이차 전지는 전해질의 종류를 구체적으로 제한하지 않으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 고체 전해질 및 액체 전해질(즉 전해액) 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.

[0181] 일부 실시예에서, 전해질은 전해액을 사용한다. 전해액은 전해질 염 및 용매를 포함한다.

[0182] 본 발명은 전해질 염의 종류를 구체적으로 제한하지 않으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 일부 실시예에서, 예시로서, 전해질 염은 LiPF₆(육불화인산리튬), LiBF₄(사불화붕산리튬), LiClO₄(과염소산리튬), LiAsF₆(육불화비산리튬), LiFSI(리튬 비스플루오로설폰이미드), LiTFSI(리튬 비스트리플루오로메탄설폰이미드), LiTFS(리튬 트리플루오로메탄설폰에이트), LiDFOB(리튬 디플루오로옥살레이트 보레이트), LiBOB(리튬 디옥살레이트 보레이트), LiPO₂F₂(리튬 디플루오로포스페이트), LiDFOB(리튬 디플루오로비스옥살레이트 포스페이트 및 LiTFOP(리튬 테트라플루오로옥살레이트 포스페이트) 중 하나 또는 복수로부터 선택될 수 있다.

[0183] 본 발명은 용매의 종류를 구체적으로 제한하지 않으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 일부 실시예에서, 예시로서, 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 메틸 포메이트(MF), 메틸 아세테이트(MA), 에틸 아세테이트(EA), 프로필 아세테이트(PA), 메틸 프로피오네이트(MP), 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP), 메틸 부티레이트(MB), 에틸 부티레이트(EB), 1,4-부티로락톤(GBL), 설펜(SF), 디메틸 설펜(MSM), 메틸 에틸 설펜(EMS) 및 디에틸 설펜(ESE) 중 하나 또는 복수로부터 선택될 수 있다.

[0184] 일부 실시예에서, 전해액은 선택적으로 첨가제를 더 포함한다. 예를 들어, 첨가제는 음극 성막 첨가제 또는 양극 성막 첨가제를 포함할 수 있고, 전지 과충전 성능을 개선하는 첨가제, 전지 고온 성능을 개선하는 첨가제, 및 전지 저온 전력 성능을 개선하는 첨가제 등과 같은 전지의 특정 성능을 개선할 수 있는 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0185] [분리막]

[0186] 전해액을 사용한 이차 전지, 및 고체 전해질을 사용한 일부 이차 전지에는 분리막이 더 포함된다. 분리막은 양극편과 음극편 사이에 설치되어 분리 역할을 한다. 본 발명은 상기 분리막의 종류를 특별히 제한하지 않으며, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 갖는 임의의 공지된 다공성 구조의 분리막을 선택할 수 있다. 일부 실시예에서, 분리막의 재료는 유리 섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴 디플루오라이드 중 하나 또는 복수로부터 선택될 수 있다. 분리막은 단층 필름 또는 다층 복합 필름일 수 있다. 분리막이 다층 복합 필름인 경우, 각 층의 재료는 동일하거나 상이하다.

[0187] 일부 실시예에서, 양극편, 분리막 및 음극편은 권취 공정 또는 적층 공정을 통해 전극 조립체로 제조될 수 있다.

[0188] 일부 실시예에서, 이차 전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 상기 외부 패키지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 패키징하는데 사용될 수 있다.

[0189] 일부 실시예에서, 이차 전지의 외부 패키지는 경질 플라스틱 셸, 알루미늄 셸, 스틸 셸 등과 같은 경질 셸일 수 있다. 이차 전지의 외부 패키지는 백 타입(bag-type)의 연질 패키지와 같은 연질 패키지일 수도 있다. 연질 패키지의 재료는 플라스틱, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 등 중 하나 이상일 수 있다.

[0190] 본 발명은 이차 전지의 형상을 특별히 제한하지 않으며, 원통형, 정사각형 또는 임의의 다른 형상일 수 있다. 예를 들어, 도 4는 예시로서의 정사각형 구조의 이차 전지(5)이다.

[0191] 일부 실시예에서, 도 5를 참조하면, 외부 패키지는 케이스(51) 및 커버판(53)을 포함할 수 있다. 여기서, 케이스(51)는 바닥판, 및 바닥판에 연결된 측판을 포함할 수 있고, 바닥판과 측판은 둘러싸여 수용 캐비티를 형성한다. 케이스(51)는 수용 캐비티와 연통된 개구를 구비하고, 커버판(53)은 상기 개구에 씌움 설치되어 상기 수용 캐비티를 폐쇄한다. 양극편, 음극편 및 분리막은 권취 공정 또는 적층 공정을 통해 전극 조립체(52)를 형성할 수 있다. 전극 조립체(52)는 상기 수용 캐비티 내에 패키징된다. 전해액은 전극 조립체(52)에 침윤된다. 이차 전지(5)에 포함된 전극 조립체(52)의 개수는 하나 이상일 수 있고, 필요에 따라 조절할 수 있다.

- [0192] 일부 실시형태에서, 이차 전지는 전지 모듈로 조립될 수 있고, 전지 모듈에 포함된 이차 전지의 개수는 복수 개일 수 있으며, 구체적인 개수는 전지 모듈의 적용 및 용량에 따라 조절할 수 있다.
- [0193] 도 6은 예시로서의 전지 모듈(4)이다. 도 6을 참조하면, 전지 모듈(4)에서, 복수 개의 이차 전지(5)는 전지 모듈(4)의 길이 방향을 따라 순차적으로 배열 설치될 수 있다. 물론, 다른 임의의 방식에 따라 배열될 수도 있다. 또한, 체결 부재를 통해 상기 복수 개의 이차 전지(5)를 고정할 수 있다.
- [0194] 선택적으로, 전지 모듈(4)은 수용 공간이 구비된 외부 셸을 더 포함할 수 있고, 복수 개의 이차 전지(5)는 상기 수용 공간에 수용된다.
- [0195] 일부 실시형태에서, 상기 전지 모듈은 또한 전지 팩으로 조립될 수 있고, 전지 팩에 포함된 전지 모듈의 개수는 전지 팩의 적용 및 용량에 따라 조절할 수 있다.
- [0196] 도 7 및 도 8은 예시로서의 전지 팩(1)이다. 도 7 및 도 8을 참조하면, 전지 팩(1)에 전지 박스, 및 전지 박스에 설치된 복수 개의 전지 모듈(4)이 포함될 수 있다. 전지 박스는 상부 박스(2) 및 하부 박스(3)를 포함하고, 상부 박스(2)는 하부 박스(3)에 씌움 설치될 수 있으며, 전지 모듈(4)을 수용하기 위한 폐쇄 공간을 형성한다. 복수 개의 전지 모듈(4)은 임의의 방식에 따라 전지 박스에 배열될 수 있다.
- [0197] 본 발명의 이차 전지의 제조 방법은 공지된 것이다. 일부 실시형태에서, 양극편, 분리막, 음극편 및 전해액을 조립하여 이차 전지를 형성할 수 있다. 예시로서, 권취 공정 또는 적층 공정을 통해 양극편, 분리막, 음극편을 전극 조립체로 형성할 수 있고, 전극 조립체를 외부 패키지에 넣어 건조시킨 후 전해액을 주입하고, 진공 패키징, 정치, 화성, 성형 등 공정을 통해 이차 전지를 얻는다.
- [0198] 전기 장치
- [0199] 본 발명의 실시형태는 전기 장치를 더 제공하며, 상기 전기 장치는 본 발명의 이차 전지, 전지 모듈, 또는 전지 팩 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 이차 전지, 전지 모듈 또는 전지 팩은 상기 장치의 전원으로 사용될 수 있고, 상기 전기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수도 있다. 상기 전기 장치는 모바일 기기(예를 들어, 휴대폰, 노트북 등), 전기 자동차(예를 들어, 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 기차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0200] 상기 전기 장치는 사용 필요에 따라 이차 전지, 전지 모듈 또는 전지 팩을 선택할 수 있다.
- [0201] 도 9는 예시로서의 전기 장치이다. 상기 전기 장치는 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차 등이다. 상기 전기 장치의 고전력 및 높은 에너지 밀도 요구를 충족시키기 위해, 전지 팩 또는 전지 모듈을 사용할 수 있다.
- [0202] 다른 예시적인 전기 장치는 휴대폰, 태블릿 PC, 노트북 등일 수 있다. 상기 전기 장치는 일반적으로 경박화를 요구하므로, 이차 전지를 전원으로 사용할 수 있다.
- [0203] 실시예
- [0204] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명에 개시된 내용을 보다 구체적으로 설명하며, 이러한 실시예는 본 발명에 개시된 내용의 범위 내에서 이루어진 다양한 수정 및 변경이 당업자에게 있어서 명백한 것이기 때문에 예시적일 뿐이다. 달리 명시되지 않는 한, 아래 실시예에서 보고된 모든 부, 백분율 및 비율은 모두 중량을 기준으로 하며, 실시예에서 사용된 모든 시약은 모두 상업적으로 입수 가능하거나 통상적인 방법에 따라 합성하여 얻을 수 있고, 추가 처리 없이 직접 사용할 수 있으며, 실시예에서 사용된 기기는 모두 상업적으로 입수 가능하다.
- [0205] 실시예 1
- [0206] 복합 흑연 재료의 제조
- [0207] 490℃ 내지 510℃의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 9.5 μm인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0208] 층간 거리 d002가 0.3363nm인 미세 팽창 흑연(팽창 배수는 180입)을 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 7.5 μm인 미세 팽창 흑연 분말을 얻었다.

- [0209] 코크스 분말을 미세 팽창 흑연 분말과 혼합한 다음 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 후 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 약 $13\mu\text{m}$ 이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치스 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000°C 에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.
- [0210] 얻은 벌크 입자를 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150°C 이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마(track kiln) 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.
- [0211] 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 1%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0212] 음극편의 제조
- [0213] 음극 활물질로 사용되는 상기 제조된 복합 흑연 재료를 접착제인 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(CMC-Na) 및 도전제인 카본 블랙(Super P)과 96.2:1.8:1.2:0.8의 중량비에 따라 적당량의 용매인 탈이온수에 충분히 교반 및 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 형성하고; 음극 슬러리를 음극 집전체인 동박의 표면에 균일하게 코팅하며, 건조, 냉간 압착 후 음극편을 얻었다. 음극 필름층의 표면 밀도는 $0.097\text{kg}/\text{m}^2$ 이고, 압밀도는 $1.64\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.
- [0214] 양극편의 제조
- [0215] 양극 활물질 $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ (NCM523), 도전제인 탄소나노튜브(CNT), 도전제인 카본 블랙(Super P), 접착제인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 97.5:0.5:0.9:1.1의 중량비에 따라 적당량의 용매인 NMP에 충분히 교반 및 혼합하여 균일한 양극 슬러리를 형성하고; 양극 슬러리를 양극 집전체인 알루미늄 호일의 표면에 균일하게 코팅하며, 건조, 냉간 압착 후 양극편을 얻었다. 양극 필름층의 표면 밀도는 $0.178\text{kg}/\text{m}^2$ 이고, 압밀도는 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.
- [0216] 분리막
- [0217] 다공성 폴리에틸렌(PE) 필름을 분리막으로 사용하였다.
- [0218] 전해액의 제조
- [0219] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 1:1:1의 부피비에 따라 혼합하여 유기 용매를 얻고; LiPF_6 을 상기 유기 용매에 균일하게 용해시켜 전해액을 얻되, LiPF_6 의 농도는 $1\text{mol}/\text{L}$ 이다.
- [0220] 이차 전지의 제조
- [0221] 양극편, 분리막, 음극편을 순차적으로 적층하고 권취하여 전극 조립체를 얻으며; 전극 조립체를 외부 패키지에 넣고, 상기 전해액을 첨가하며, 패키징, 정치, 화성, 에이징 등 공정을 통해 이차 전지를 얻었다.
- [0222] 실시예 2
- [0223] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 3%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량인 것이다.
- [0224] 실시예 3
- [0225] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 8%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량인 것이다.
- [0226] 실시예 4
- [0227] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 12%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량인 것이다.

- [0228] 실시예 5
- [0229] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 연은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 20%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량인 것이다.
- [0230] 실시예 6
- [0231] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 연은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 30%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량인 것이다.
- [0232] 실시예 7
- [0233] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 3과 유사하며, 구별점은 층간 거리 d002가 0.33615nm이고 부피 평균 입경 Dv50이 5.3 μ m인 경질 탄소 분말로 미세 팽창 흑연 분말을 대체하는 것이다.
- [0234] 실시예 8
- [0235] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 3과 유사하며, 구별점은 층간 거리 d002가 0.33638nm이고 부피 평균 입경 Dv50이 7.2 μ m인 팽창 흑연 분말(팽창 배수가 300임)로 미세 팽창 흑연 분말을 대체하는 것이다.
- [0236] 실시예 9
- [0237] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 3과 유사하며, 구별점은 층간 거리 d002가 0.33620nm이고 부피 평균 입경 Dv50이 8.0 μ m인 그래핀 분말로 미세 팽창 흑연 분말을 대체하는 것이다.
- [0238] 실시예 10
- [0239] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 복합 흑연 재료를 제조하는 것이다.
- [0240] 490 $^{\circ}$ C 내지 510 $^{\circ}$ C의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 9.5 μ m인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0241] 층간 거리 d002가 0.3363nm인 미세 팽창 흑연(팽창 배수는 180임)을 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 7.5 μ m인 미세 팽창 흑연 분말을 얻었다.
- [0242] 코크스 분말을 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 다음 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 약 13 μ m이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000 $^{\circ}$ C에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.
- [0243] 연은 벌크 입자를 미세 팽창 흑연 분말 및 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150 $^{\circ}$ C이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.
- [0244] 연은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 8%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0245] 실시예 11
- [0246] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 복합 흑연 재료를 제조하는 것이다.
- [0247] 490 $^{\circ}$ C 내지 510 $^{\circ}$ C의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 9.5 μ m인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0248] 층간 거리 d002가 0.3363nm인 미세 팽창 흑연(팽창 배수는 180임)을 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 7.5 μ m인 미세 팽창 흑연 분말을 얻었다.
- [0249] 코크스 분말을 미세 팽창 흑연 분말과 혼합한 다음 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 후 펠릿화하고, 펠릿화 후

연은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 약 $13\ \mu\text{m}$ 이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000°C 에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.

- [0250] 연은 벌크 입자를 미세 팽창 흑연 분말 및 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150°C 이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.
- [0251] 연은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 2회 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 총 질량 백분율은 10%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0252] 실시예 12
- [0253] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 3과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 음극편을 제조하는 것이다.
- [0254] 음극 활물질로 사용되는 상기 제조된 복합 흑연 재료를 접착제인 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(CMC-Na) 및 도전제인 카본 블랙(Super P)과 96.2:1.8:1.2:0.8의 중량비에 따라 혼합한 후, 상기 미세 팽창 흑연 분말과 96:4의 질량비에 따라 혼합하고, 적당량의 용매인 탈이온수를 첨가하며, 충분히 교반 및 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 형성하고; 음극 슬러리를 음극 집전체인 동박의 표면에 균일하게 코팅하며, 건조, 냉간 압착 후 음극편을 얻었다.
- [0255] 실시예 13
- [0256] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 10과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 음극편을 제조하는 것이다.
- [0257] 음극 활물질로 사용되는 상기 제조된 복합 흑연 재료를 접착제인 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(CMC-Na) 및 도전제인 카본 블랙(Super P)과 96.2:1.8:1.2:0.8의 중량비에 따라 혼합한 후, 상기 미세 팽창 흑연 분말과 96:4의 질량비에 따라 혼합하고, 적당량의 용매인 탈이온수를 첨가하며, 충분히 교반 및 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 형성하고; 음극 슬러리를 음극 집전체인 동박의 표면에 균일하게 코팅하며, 건조, 냉간 압착 후 음극편을 얻었다.
- [0258] 실시예 14
- [0259] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 11과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 음극편을 제조하는 것이다.
- [0260] 음극 활물질로 사용되는 상기 제조된 복합 흑연 재료를 접착제인 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스(CMC-Na) 및 도전제인 카본 블랙(Super P)과 96.2:1.8:1.2:0.8의 중량비에 따라 혼합한 후, 상기 미세 팽창 흑연 분말과 96:4의 질량비에 따라 혼합하고, 적당량의 용매인 탈이온수를 첨가하며, 충분히 교반 및 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 형성하고; 음극 슬러리를 음극 집전체인 동박의 표면에 균일하게 코팅하며, 건조, 냉간 압착 후 음극편을 얻었다.
- [0261] 실시예 15
- [0262] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 복합 흑연 재료를 제조하는 것이다.
- [0263] 490°C 내지 510°C 의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 $Dv50$ 이 $7.0\ \mu\text{m}$ 인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0264] 층간 거리 $d002$ 가 0.3363nm 인 미세 팽창 흑연(팽창 배수는 180입)을 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 $Dv50$ 이 $6.5\ \mu\text{m}$ 인 미세 팽창 흑연 분말을 얻었다.
- [0265] 코크스 분말을 미세 팽창 흑연 분말과 혼합한 다음 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 후 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 $Dv50$ 은 약 $9\ \mu\text{m}$ 이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000°C 에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.
- [0266] 연은 벌크 입자를 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150°C 이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마(track kiln) 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을

형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.

- [0267] 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 20%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0268] 실시예 16
- [0269] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 복합 흑연 재료를 제조하는 것이다.
- [0270] 490℃ 내지 510℃의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 11.5 μm인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0271] 층간 거리 d002가 0.3363nm인 미세 팽창 흑연(팽창 배수는 180입)을 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 7.5 μm인 미세 팽창 흑연 분말을 얻었다.
- [0272] 코크스 분말을 미세 팽창 흑연 분말과 혼합한 다음 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 후 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 약 14.5 μm이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000℃에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.
- [0273] 얻은 벌크 입자를 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150℃이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마(track kiln) 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.
- [0274] 얻은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 미세 팽창 흑연 분말의 질량 백분율은 1%이고, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이며, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0275] 비교예 1
- [0276] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 코팅층이 없는 통상적인 인조 흑연을 음극 활물질로 사용하는 것이다. 하기 방법에 따라 인조 흑연을 제조하였다.
- [0277] 490℃ 내지 510℃의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 9.5 μm인 코크스 분말을 얻었다.
- [0278] 코크스 분말을 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 다음 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 약 13 μm이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000℃에서 흑연화 처리하여 인조 흑연을 얻었다. 얻은 인조 흑연의 총 질량을 기준으로, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이다.
- [0279] 비교예 2
- [0280] 이차 전지의 제조 방법은 실시예 1과 유사하며, 구별점은 하기 방법에 따라 복합 흑연 재료를 제조하는 것이다.
- [0281] 490℃ 내지 510℃의 조건에서 석유 잔사유를 지연 코킹 처리하여 석유 비-침상 코크스 그린 코크스를 얻고; 그린 코크스를 분쇄, 성형, 분급 처리하여 부피 평균 입경 Dv50이 9.5 μm인 코크스 분말을 얻어 복합 흑연 재료의 주요 원료로 사용하였다.
- [0282] 코크스 분말을 접착제인 콜타르 피치와 혼합한 다음 펠릿화하고, 펠릿화 후 얻은 입자의 부피 평균 입경 Dv50은 약 13 μm이다. 펠릿화 생성물을 흑연 도가니에 넣은 다음 흑연 도가니를 애치슨 흑연화로에 넣고, 흑연 도가니 주변을 전기 저항재로 채우며, 전류를 통전하여 전기 저항재에 흐르도록 하여 열에너지를 생성하고, 약 3000℃에서 흑연화 처리하여 벌크 입자를 얻었다.
- [0283] 얻은 벌크 입자를 유기 탄소 소스인 석유 피치와 혼합한 후 최고 온도 구간이 약 1150℃이고 최고 온도 구간의 작동 시간이 약 4h인 트랙 가마 내에서 탄화 처리하여, 벌크 입자 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하여 복합 흑연 재료를 얻었다.

- [0284] 연은 복합 흑연 재료의 총 질량을 기준으로, 첨가된 접착제의 질량 백분율은 6%이고, 첨가된 유기 탄소 소스의 질량은 유기 탄소 소스의 탄화 후에 얻어진 비정질 탄소의 질량 백분율이 3%가 되도록 하는 질량이다.
- [0285] 테스트 부분
- [0286] 음극 활물질의 Dv50 및 분말 압밀도, 음극 필름층의 압밀도는 명세서에 기재된 방법에 따라 테스트하였다.
- [0287] (1) 복합 흑연 재료 공기 산화 온도 T0 테스트
- [0288] 독일 NETZSCH의 STA 449 F3 동시 열 분석기를 사용하여 테스트하였다. 먼저 $10 \pm 0.05\text{mg}$ 의 복합 흑연 재료 샘플을 칭량하여 뚜껑을 덮지 않은 바닥이 평평한 Al2O3 도가니에 넣고; 기기의 매개변수인 퍼지 가스를 공기로 기류 속도를 60mL/min으로 설정하고, 보호 가스를 질소로 기류 속도를 20mL/min으로 설정하며; 승온 속도를 5°C/min으로, 테스트 온도 범위를 35°C 내지 950°C로 설정하였다. 온도가 500°C 미만인 경우, 해당 단계에서 특정 피크가 없으므로 급속 가열이 가능한데, 예를 들어 승온 속도를 10°C/min으로 설정하였다.
- [0289] 열중량 테스트가 종료된 후 복합 흑연 재료의 열중량 곡선(TG) 및 미분 열중량 곡선(DTG)을 얻고, 미분 열중량 곡선으로부터 최대 면적 피크의 피크 정점 온도 T1을 읽으며, 열중량 곡선에서 500°C 및 T1 온도에 각각 대응되는 두 지점의 두 접선의 교차점을 결정하고, 상기 열중량 곡선에서 상기 교차점에 대응되는 온도가 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T0이다.
- [0290] (2) 복합 흑연 재료의 그램 당 용량 테스트
- [0291] 복합 흑연 재료, 도전제인 카본 블랙(SuperP), 접착제인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 91.6:1.8:6.6의 질량비에 따라 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)에 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하고; 제조된 슬러리를 동박 집전체에 코팅하며, 오븐에서 건조시켜 준비하였다. 급속 리튬 시트를 상대 전극으로 사용하고, 폴리에틸렌(PE) 필름을 분리막으로 사용하였다. 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 1:1:1의 부피비에 따라 혼합한 다음, LiPF6을 상기 용액에 균일하게 용해시켜 전해액을 얻되, LiPF6의 농도는 1mol/L이다. 아르곤 보호 글러브 박스에서 CR2430형 버튼 전지로 조립하였다. 얻은 버튼 전지를 12시간 동안 정지한 후, 25°C에서, 0.05C로 0.005V까지 정전류 방전하고, 10분 동안 정지하며, 50 μA의 전류로 0.005V까지 다시 정전류 방전하고, 10분 동안 정지하며, 10 μA로 0.005V까지 다시 정전류 방전하고; 그 다음, 0.1C로 2V까지 정전류 충전하고, 충전 용량을 기록하였다. 충전 용량과 복합 흑연 재료 질량의 비율이 제조된 복합 흑연 재료의 그램 당 용량이다.
- [0292] (3) 이차 전지의 급속 충전 성능 테스트
- [0293] 25°C에서, 이차 전지를 0.33C의 정전류로 4.4V의 충전 차단 전압까지 충전한 다음, 0.05C의 전류까지 정전압으로 충전하고, 5min 동안 정지한 다음, 0.33C의 정전류로 2.8V의 방전 차단 전압까지 방전하며, 실제 용량을 C0으로 기록하였다.
- [0294] 그 다음, 이차 전지를 0.5C0, 1C0, 1.5C0, 2C0, 2.5C0, 3C0, 3.5C0, 4C0, 4.5C0의 정전류로 4.4V의 완전 전지 충전 차단 전압 또는 0V의 음극 차단 전위(먼저 도달한 것을 기준으로 함)까지 충전하고, 매번 충전이 완료된 후 1C0로 2.8V의 완전 전지 방전 차단 전압까지 방전하며, 상이한 충전 배율에서 10%, 20%, 30%……80%SOC(State of Charge, 충전 상태)까지 충전할 때 대응되는 음극 전위를 기록하고, 상이한 SOC 상태의 배율-음극 전위 곡선을 그리며, 선형 피팅 후 상이한 SOC 상태의 음극 전위가 0V일 때 대응되는 충전 배율을 얻되, 상기 충전 배율이 상기 SOC 상태의 충전 창(window)으로, 각각 C10%SOC, C20%SOC, C30%SOC, C40%SOC, C50%SOC, C60%SOC, C70%SOC, C80%SOC로 기록하고, 공식 $(60/C20\%SOC+60/C30\%SOC+60/C40\%SOC+60/C50\%SOC+60/C60\%SOC+60/C70\%SOC+60/C80\%SOC) \times 10\%$ 에 따라 상기 이차 전지가 10%SOC에서 80%SOC까지 충전되는 충전 시간 T(min)를 계산하였다. 상기 시간이 짧을수록 이차 전지의 급속 충전 성능이 더 우수함을 나타낸다.
- [0295] (4) 이차 전지의 사이클 수명 테스트
- [0296] 25°C에서, 이차 전지를 0.33C의 정전류로 4.4V의 충전 차단 전압까지 충전한 다음, 0.05C의 전류까지 정전압으로 충전하고, 5min 동안 정지한 다음, 0.33C의 정전류로 2.8V의 방전 차단 전압까지 방전하며, 초기 용량을 C0으로 기록하였다. 그 다음, 표 1에 나타난 전략에 따라 충전하고, 0.33C로 방전하며, 사이클 용량 유지율(즉 $Cn/C0 \times 100\%$)이 80%가 될 때까지 각 사이클의 방전 용량 Cn을 기록하고, 사이클 수를 기록하였다. 사이클 수가 많을수록 이차 전지의 사이클 수명이 더 길다는 것을 나타낸다.

[0297] 표 1

이차 전지의 충전 상태(SOC)	충전 배율(C)
0 내지 10%	0.33
10% 내지 20%	5.2
20% 내지 30%	4.5
30% 내지 40%	4.2
40% 내지 50%	3.3
50% 내지 60%	2.6
60% 내지 70%	2
70% 내지 80%	1.5
80% 내지 100%	0.33

[0298]

[0299] (5) 이차 전지의 저온 전력 성능 테스트

[0300] 25℃에서, 이차 전지를 0.33C의 정전류로 4.4V의 충전 차단 전압까지 충전한 다음, 0.05C의 전류까지 정전압으로 충전하고, 5min 동안 정치한 다음, 0.33C의 정전류로 2.8V의 방전 차단 전압까지 방전하며, 초기 에너지를 P0으로 기록하였다. 그 다음, 상기 이차 전지를 0.33C의 정전류로 4.4V의 충전 차단 전압까지 충전한 다음, 0.05C의 전류까지 정전압으로 충전하고, 5min 동안 정치하며, 항온기의 온도를 -30℃로 조절하고, 3h 동안 정치한 다음 0.33C의 정전류로 2.5V의 방전 차단 전압까지 방전하며, 이때의 에너지 P1을 기록하였다. P1/P0이 이차 전지의 방전 에너지 유지율이다.

[0301] 표 2는 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 2의 복합 흑연 재료의 제조 매개변수를 나타낸다.

[0302] 표 3은 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 2의 테스트 결과를 나타낸다.

[0303] 표 2

번호	벌크 입자의 원료 및 각 원료의 특징 매개변수					접착제	유기 탄소 소스	접착제 질량 백분율
	주요 원료		동역학적 탄소 재료 원료					
	종류	Dv50 (nm)	종류	d ₀₀₂ (nm)	Dv50 (nm)			
실시예 1	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 2	석유 비-침상 코크스 그린	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%

[0304]

	코크스							
실시예 3	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 4	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 5	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 6	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 7	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	경질 탄소	0.33615	5.3	콜타르 피치	석유 피치	6%
실시예 8	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	팽창 흑연	0.33638	7.2	콜타르 피치	석유 피치	6%

[0305]

실시예 9	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	그레핀	0.33620	8.0	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예 10	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예 11	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예 12	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예 13	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예 14	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	폴타르 피치	석유 피치	6%
실시예	석유	7	미세	0.33630	6.5	폴타르	석유 피치	6%

[0306]

15	비-침상 코크스 그린 코크스		팽창 흑연			피치		
실시예 16	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	11.5	미세 팽창 흑연	0.33630	7.5	콜타르 피치	석유 피치	6%
비교예 1	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	/	/	/	콜타르 피치	/	6%
비교예 2	석유 비-침상 코크스 그린 코크스	9.5	/	/	/	콜타르 피치	석유 피치	6%

[0307]

[0308]

표 3

번호	복합 흑연 재료						음극 필름 층 압밀 도(g /cm ³)	이차 전지 성능		
	T ₀ (°C)	동역학 적 탄소 재료 질량 백분율	비정 질 탄소 함량	Dv5 0 (μ m)	분말 압밀 도(g /cm ³)	그램 당 용량(mAh/g)		충전 시간 T (min)	사이 클 수	방전 에너 지 유지 율(%)
실시예 1	721	1%	3%	13	1.6	353.8	1.64	13.90	2056	52
실시예 2	705	3%	3%	13	1.62	354.3	1.65	12.85	2387	59
실시예 3	694	8%	3%	13	1.64	355.8	1.67	11.05	2622	68

[0309]

실시예 4	673	12%	3%	13	1.65	356.5	1.68	10.75	2406	71
실시예 5	655	20%	3%	13	1.67	357.4	1.70	10.15	2164	73
실시예 6	648	30%	3%	13	1.67	357.7	1.70	10.08	2094	74
실시예 7	709	8%	3%	13	1.60	354.3	1.61	11.65	2032	69
실시예 8	692	8%	3%	13	1.66	356.7	1.69	10.50	2715	70
실시예 9	702	8%	3%	13	1.63	355.5	1.65	10.20	2680	70
실시예 10	684	8%	3%	13	1.63	355.6	1.66	10.90	2731	69
실시예 11	668	10%	3%	13	1.65	356.0	1.67	10.30	2685	71
실시예 12	694	8%	3%	13	1.64	355.8	1.66	10.70	2543	69
실시예 13	684	8%	3%	13	1.63	355.6	1.66	10.55	2577	70
실시예 14	668	10%	3%	13	1.65	356.0	1.66	10.40	2481	71
실시예 15	630	20%	3%	9	1.62	353.5	1.64	9.85	2257	75
실시예 16	730	1%	3%	14.5	1.63	355.3	1.66	14.77	1879	48
비교예 1	782	/	/	11.3	1.71	355.0	1.71	21.48	136	21
비교예 2	740	/	3%	12.1	1.60	353.5	1.63	16.25	672	36

[0310]

[0311]

표 3의 테스트 결과로부터 알 수 있는 바, 복합 흑연 재료의 공기 산화 온도 T_0 이 630℃ 내지 730℃인 경우, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖도록 하는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다. 또한, 이차 전지의 큰 배율 사이클 성능도 현저히 개선되었다.

[0312]

도 10은 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 복합 흑연 재료의 열중량 곡선 및 미분 열중량 곡선을 나타낸다. 도 10으로부터 알 수 있는 바, 실시예 3의 복합 흑연 재료는 낮은 공기 산화 온도 T_0 을 가짐으로써, 복합 흑연 재료에 포함된 단면과 결합 수가 적당하고, 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 유지하는 전제 하에 크게 향상된 급속 충전 성능 및 저온 전력 성능을 갖도록 할 수 있다.

[0313]

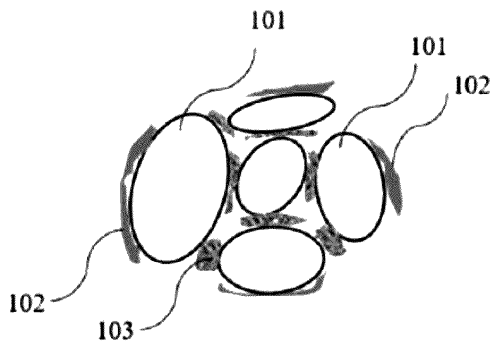
비교예 1 및 비교예 2의 복합 흑연 재료는 모두 높은 공기 산화 온도 T_0 을 가짐으로써, 복합 흑연 재료에 포함된 단면과 결합 수가 적고 동역학적 성능이 떨어지므로, 이차 전지는 큰 배율 충방전 조건에서 사용하기 어렵고, 이차 전지의 저온 전력 성능도 떨어진다.

[0314]

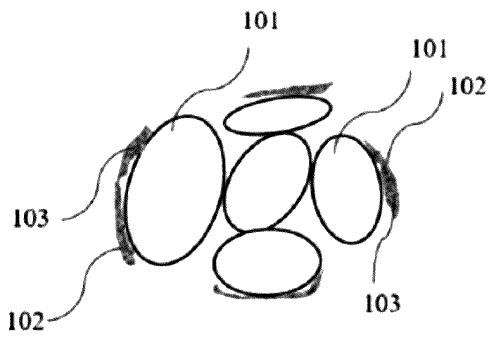
설명해야 할 것은, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않는다. 상기 실시형태는 예시적인 것이며, 본 발명의 기술적 해결수단의 범위 내에서 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 역할을 하고 효과를 발휘하는 실시형태는 모두 본 발명의 기술적 범위 내에 포함된다. 이 밖에, 당업자는 본 발명의 요지를 벗어나지 않고 실시형태에 대해 생각해낼 수 있는 다양한 변형을 진행할 수 있고, 실시형태의 일부 구성 요소를 조합하여 구성된 다른 형태도 본 발명의 범위 내에 속한다.

도면

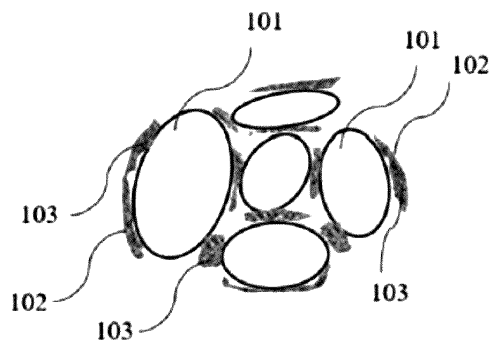
도면1



도면2

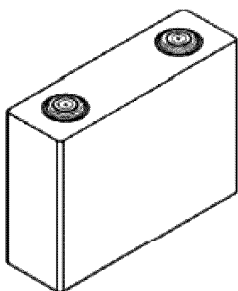


도면3

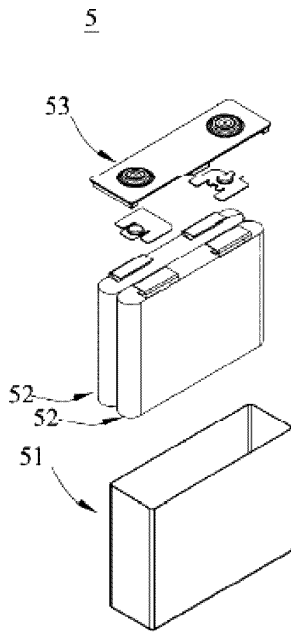


도면4

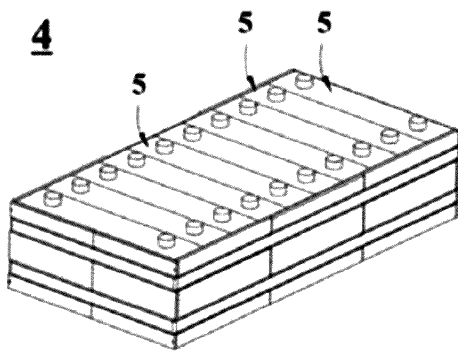
5



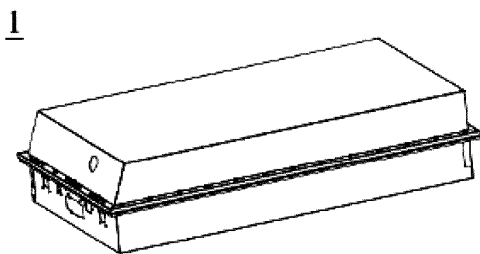
도면5



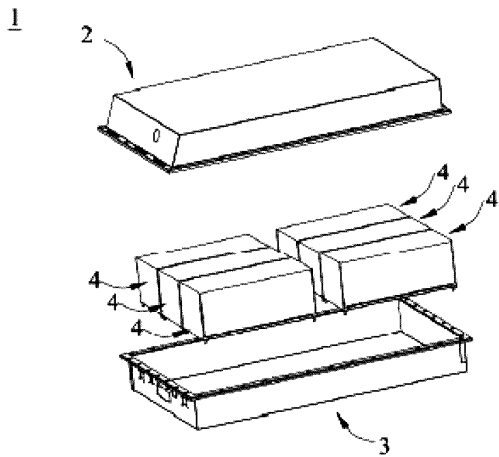
도면6



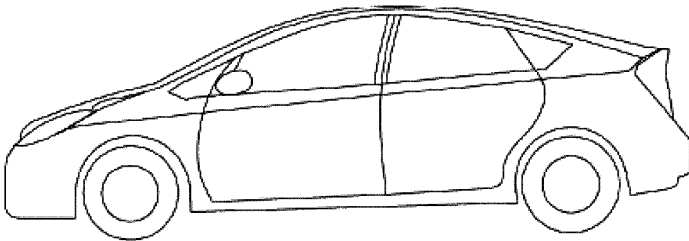
도면7



도면8



도면9



도면10

