



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월05일
(11) 등록번호 10-2323423
(24) 등록일자 2021년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/21 (2017.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0106955
(22) 출원일자 2018년09월07일
심사청구일자 2019년09월10일
(65) 공개번호 10-2020-0028637
(43) 공개일자 2020년03월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170016710 A*
KR1020170065238 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
이은주
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
나재호
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

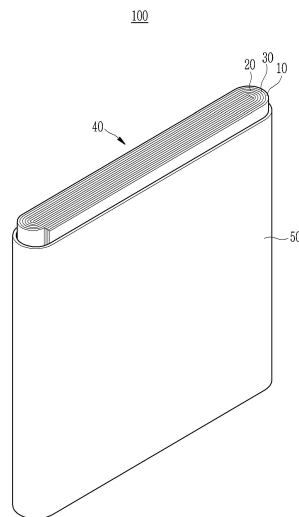
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

복수의 1차 입자가 조립된 2차 입자를 포함하는 천연흑연; 상기 1차 입자의 표면에 존재하는 비정질 카본; 및 상기 2차 입자를 둘러싸는 비정질 카본을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 1차 입자는 5 μm 내지 15 μm의 입경을 가지며, 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm의 입경을 가지며, X선 회절 분석법에 의해 측정된 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120 이하인, 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 32/21 (2021.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2004/84 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 1차 입자가 조립된 2차 입자를 포함하는 천연흑연;
 상기 1차 입자의 표면에 존재하는 비정질 카본; 및
 상기 2차 입자를 둘러싸는 비정질 카본을 포함하는 코팅층을 포함하고,
 상기 1차 입자는 5 μm 내지 15 μm 의 입경을 가지고, 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm 의 입경을 가지며,
 X선 회절 분석법에 의해 측정된 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120 이하이고,
 상기 코팅층은 5 nm 내지 50 nm의 두께를 가지는 것이고,
 상기 천연흑연은 인편상 천연흑연인 이차 전지용 음극 활물질로서,
 상기 음극 활물질은 1.0% 내지 1.5%의 공극률(pore volume fraction)을 가지는 것이고,
 상기 음극 활물질의 천연흑연과 비정질 카본은 90:10 내지 75:25의 중량비로 혼합되는 것인 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 음극 활물질은 10 m^2/g 이하의 비표면적(BET)을 가지는, 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 음극 활물질은 0.7 g/cc 내지 1.3 g/cc의 탭밀도를 가지는, 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 비정질 카본은 소프트카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나인, 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

천연흑연 원료를 1차 입자로 분쇄하는 소립화 분쇄 공정;
 상기 1차 입자를 2차 입자로 조립하는 구형화 공정;
 상기 2차 입자에 비정질 카본의 전구체를 투입하여 혼합물을 제조하는 혼합 공정; 및
 상기 혼합물을 소성하는 열처리 공정;을 포함하는,
 제1항, 제6항, 제7항 및 제9항 중 어느 한 항의 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
 상기 천연흑연 원료는 80 내지 140 μm 의 입경을 가지며,
 상기 1차 입자는 5 내지 15 μm 의 입경을 가지고,
 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm 의 입경을 가지는, 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
 상기 음극 활물질은 천연흑연과 비정질 카본을 90:10 내지 75:25의 중량비로 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,
 상기 비정질 카본의 전구체는 페놀수지, 푸란수지, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드수지, 폴리이미드수지, 폴리아미드이미드수지, 합성피치, 석유계 피치, 석탄계 피치, 타르 및 이들의 조합 중 하나인, 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,
 상기 열처리 공정은 1,000 내지 2,000 $^{\circ}\text{C}$ 의 소성로에서 1 내지 5 시간 동안 유지하는 것인, 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제1항, 제6항, 제7항 및 제9항 중 어느 하나의 항의 음극 활물질을 포함하는 음극.

청구항 16

제15항의 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 장비 또는 휴대용 전지의 수요가 증가함으로 인해 리튬 이차 전지의 고용량을 구현하기 위해 기술 개발이 지속적으로 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료 또는 Si, Sn 등을 포함하는 Si계 활물질을 사용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 전해액과의 부반응이 감소되어 두께 팽창이 작고 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 일 구현예는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에 따르면, 복수의 1차 입자가 조립된 2차 입자를 포함하는 천연흑연; 상기 1차 입자의 표면에 존재하는 비정질 카본; 및 상기 2차 입자를 둘러싸는 비정질 카본을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 1차 입자는 5 μm 내지 15 μm 의 입경을 가지고, 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm 의 입경을 가지며, X선 회절 분석법에 의해 측정된 피크 강도비 $I(002)/I(110)$ 가 120이하인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0010] 상기 천연흑연은 인편상 천연흑연일 수 있다.

[0011] 상기 음극 활물질은 2% 이하의 공극률(pore volume fraction)을 가질 수 있다.

[0012] 상기 음극 활물질은 1.0% 내지 1.5%의 공극률(pore volume fraction)을 가질 수 있다.

[0013] 상기 코팅층은 5 nm 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0014] 상기 음극 활물질은 10 m^2/g 이하의 비표면적(BET)을 가질 수 있다.

[0015] 상기 음극 활물질은 0.7 g/cc 내지 1.3 g/cc의 탭밀도를 가질 수 있다.

[0016] 상기 음극 활물질의 천연흑연과 비정질 카본은 90:10 내지 75:25의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0017] 상기 비정질 카본은 소프트카본, 하드카본, 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0018] 다른 일 구현예에 따르면, 천연흑연 원료를 1차 입자로 분쇄하는 소립화 분쇄 공정; 상기 1차 입자를 2차 입자로 조립하는 구형화 공정; 상기 2차 입자에 비정질 카본 전구체를 투입하여 혼합물을 제조하는 혼합 공정; 및 상기 혼합물을 소성하는 열처리 공정;을 포함하는, 상기 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 천연 흑연 원료는 80 내지 140 μm 의 입경을 가지며, 상기 1차 입자는 5 내지 15 μm 의 입경을 가지고, 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm 의 입경을 가질 수 있다.

[0020] 상기 음극 활물질은 천연흑연과 비정질 카본을 90:10 내지 75:25의 중량비로 포함할 수 있다.

[0021] 상기 비정질 카본의 전구체는 페놀수지, 푸란수지, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드수지, 폴리이미드수지, 폴리이미드이미드수지, 합성피치, 석유계 피치, 석탄계 피치, 타르 및 이들의 조합 중 하나일 수 있다.

[0022] 상기 열처리 공정은 1,000 내지 2,000 $^{\circ}\text{C}$ 의 소성로에서 1 내지 5 시간 동안 유지하는 것일 수 있다.

[0023] 또 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[0024] 또 다른 일 구현예는 상기 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 내부 공극(pore volume)의 감소 및 전해액과의 부반응 감소로 인하여, 음극 활물질의 팽창을 억제할 수 있으며 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1a는 일 구현예에 따른 음극 활물질의 2차 입자를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1b는 종래의 음극 활물질의 2차 입자를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0028] 이하에서, 도 1a를 참고하여 일 구현예에 따른 음극 활물질을 설명한다. 도 1a는 일 구현예에 따른 음극 활물질의 2차 입자를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0029] 상기 음극 활물질은 복수의 1차 입자(3)가 조립된 2차 입자(1)를 포함하는 천연흑연; 상기 1차 입자의 표면에 존재하는 비정질 카본(5); 및 상기 2차 입자(1)를 둘러싸는 비정질 카본을 포함하는 코팅층(7)을 포함하고, 상기 1차 입자(3)는 5 μm 내지 15 μm의 입경을 가지고, 상기 2차 입자(1)는 8 μm 내지 24 μm의 입경을 가지며, X선 회절 분석법에 의해 측정된 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120이하이다.

[0030] 흑연은 음극 활물질로 널리 이용되는 재료이며, 특히 천연흑연은 결정성이 높기 때문에 인조흑연에 비해, 이론 용량에 가까운 이상적인 용량을 실현할 수 있다. 따라서, 천연흑연을 고밀도로 충전하여 음극 활물질로 사용할 수 있다. 예를 들어 도 1b에 도시된 바와 같이, 일반적으로 소립화하지 않은 천연흑연(13)은 입경이 40 내지 120 μm의 큰 입자로 이루어져 있기 때문에 이를 구형화하는 과정(spheroidizing process)이 필요하고, 구형화한 천연흑연 2차 입자(11) 및 상기 2차 입자의 표면에 비정질 카본 코팅층(17)을 포함하는 음극 활물질의 경우에는 내부 구조가 치밀하지 않아 리튬 이차 전지의 충방전 중에 잔류 응력이 개방되고, 음극 활물질이 팽창하는 문제가 발생한다. 이에 따라 음극 활물질 내부 공극이 커지고 전해액과 부반응이 증가함으로써, 리튬 이차 전지가 변형되고 수명이 저감될 수 있다.

[0031] 따라서 일 구현예에서는 천연흑연을 상기 1차 입자의 입경 범위로 소립화하고, 상기 1차 입자가 조립된 2차 입자를 구형화시킴으로써 천연흑연이 가지는 높은 용량 특성을 유지하는 동시에 내부 팽창 문제와 수명 특성이 개선된 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0032] 상기 1차 입자는 5 μm 내지 15 μm의 입경을 가지고, 상기 2차 입자는 8 μm 내지 24 μm의 입경을 가진다. 상기 1차 입자의 평균입경이 5μm 미만이면, 제조 시에 수율 하락으로 제조가 어렵고, 리튬 이차 전지에 적용 시에는 수명 특성이 저하된다. 또한, 1차 입자의 입경이 15μm를 초과하면, 2차 입자 제조 시에 2차 입자의 크기가 너무 커져서 리튬 이차 전지에 적용이 어렵다. 또한, 상기 2차 입자의 입경이 8 μm 미만이면 전극 제조 시에 형성되는 공극의 크기가 너무 작아져서 리튬 이차 전지에 적용 시 전해액 함침과 관련한 문제가 생길 수 있다. 또한, 2차 입경이 24 μm를 초과하면 음극의 두께가 너무 두꺼워지므로 리튬 이차 전지에 적용이 어렵다.

[0033] 또한, 상기 1차 입자는 5 내지 15 μm, 예를 들어 5 내지 13 μm, 5 내지 12 μm, 또는 5.5 내지 11.5 μm의 입경을 가질 수 있고, 상기 2차 입자는 8 내지 24 μm 예를 들어 10 내지 24 μm, 11 내지 24 μm, 12 내지 24 μm, 13 내지 24 μm, 13 내지 23 μm 또는 13 내지 20 μm의 입경을 가질 수 있다. 1차 입자 및 2차 입자의 입경이 상기 범위에 해당되는 경우에는 이를 채용한 음극 활물질의 팽창이 더욱 효과적으로 억제되고, 음극 활물질의 탭밀도가 증가될 수 있다. 상기 1차 입자 및 2차 입자의 입경은 평균 입경을 의미할 수 있다.

[0034] 이때, 평균 입경이라 함은, 복수의 입자를 입도 분석기에 투입하고 측정된 값으로, 누적 입도-분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 누적 체적 50 부피%에서의 입자 직경(D50)일 수 있다.

[0035] 상기 2차 입자는 복수의 1차 입자가 조립 형성된 것으로서, 조립되는 1차 입자의 개수는 2차 입자를 형성할 수 있을 정도이면 별다른 제한이 없으나, 예를 들어 2 내지 50개, 2 내지 40개, 2 내지 30개, 2 내지 20개, 2 내지 10개 또는 2 내지 4 개의 1차 입자가 모여 2차 입자를 형성할 수 있다.

- [0036] 상기 천연흑연은 인편상(비늘 모양, scale shape 또는 flake type) 천연흑연일 수 있다.
- [0037] 일구현예에 따라, 상기 음극 활물질은 상기 1차 입자의 표면에 존재하는 비정질 카본 및 상기 2차 입자를 둘러싸는 비정질 카본을 포함하는 코팅층을 포함한다. 상기 천연 흑연의 1차 입자의 표면(2차 입자의 내부) 및 2차 입자의 표면에 비정질 카본을 투입/코팅함으로써, 2차 입자 내부의 공극률(pore volume fraction)을 감소시키고 전해액과의 부반응을 억제할 수 있으며, 이에 따라 충방전 율특성이 개선될 수 있다.
- [0038] 상기 음극 활물질의 천연흑연과 비정질 카본은 90:10 내지 75:25, 예를 들어 90:10 내지 80:20, 90:10 내지 85:15, 또는 90:10 내지 88:12의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위에 해당하는 경우에는 전해액과의 부반응을 더욱 효과적으로 억제할 수 있으며 충방전 율특성이 개선될 수 있다.
- [0039] 상기 비정질 카본을 포함하는 코팅층은 5 nm 내지 50 nm, 예를 들어 10 nm 내지 50 nm 또는 20 nm 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 범위에 해당하는 경우에는 전해액과의 부반응을 더욱 효과적으로 억제할 수 있으며 충방전 율특성이 개선될 수 있다.
- [0040] 상기 비정질 카본은 소프트카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 X선 회절 분석법에 의해 측정된 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120 이하이며, 예를 들어 110 이하, 105이하 또는 100이하일 수 있다.
- [0042] 상기 피크 강도비 I(002)/I(110)는 상기 음극 활물질의 X선 회절 분석법에 의해 측정된 (110)면의 회절 피크 강도 I(110)에 대한 (002)면의 회절 피크 강도 I(002)의 비를 의미하는 것으로, 음극 활물질 입자의 음극 활물질층의 배향에 관련된 지표이다. 상기 피크 강도비 I(002)/I(110)가 작을수록 음극 활물질 입자의 결정립 배향이 랜덤한 것을 나타내고 상기 피크 강도비가 클수록 결정립이 음극 활물질층에 대해서 평행하게 배향하고 있는 것을 나타낸다. 즉 상기 피크 강도비가 작을수록 천연흑연의 엣지(edge)면이 랜덤한 방향으로 배향한 상태가 되어 음극 활물질의 난배향성이 증가하게 된다. 이에 따라 천연흑연 2차 입자 내부로 리튬 이온의 흡장/방출이 용이해지고 이를 채용한 리튬 이차 전지의 용량 특성 및 충방전 율 특성이 향상될 수 있다.
- [0043] 일 구현예에서는 결정립이 등방적으로 성장한 천연흑연 입자를 이용하고, 상기 천연흑연 1차 입자를 소립화하여 2차 입자로 조립함으로써, 음극을 제작할 때 결정립의 배향도가 높아지는 것을 더욱 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0044] 상기 피크 강도비 I(002)/I(110)가 상기 범위에 해당하는 경우에는 음극 활물질의 팽창률이 작으며, 이에 따른 내부 공극(pore volume)의 감소 및 전해액과의 부반응 감소로 인하여, 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0045] 상기 음극 활물질 내부의 공극률(pore volume fraction)은 2% 이하로 감소할 수 있고, 예를 들어 1.8% 이하, 1.5% 이하, 1.0% 내지 1.5% 또는 1.0% 내지 1.3% 일 수 있다. 상기 음극 활물질의 공극률이 상기 범위에 해당되는 경우에는 전해액과의 부반응이 감소하여 리튬 이차 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 공극률을 측정하는 방법은 다음과 같다: 우선 충방전 완료된 리튬 이차 전지를 방전시킨 뒤 이를 해체하여 음극판으로부터 음극 활물질층을 분리한다. 음극 활물질층에 포함된 바인더와 유기물 등을 제거한 뒤 건조하여 파우더(powder) 상태의 천연흑연 음극 활물질을 얻는다. 상기 파우더 상태의 천연흑연의 공극(pore volume)을 측정하고, 이에 천연흑연의 진밀도 값을 곱하면 2차 입자의 내부 공극률(pore volume fraction, %)을 계산할 수 있다. 이때, 상기 천연 흑연 1차 입자의 표면(2차 입자의 내부) 및 2차 입자의 표면에 남아있는 비정질 카본은 상기 천연흑연과 동일한 진밀도를 가지므로 이를 제거할 필요가 없다.
- [0047] 이때, 상기 음극 활물질은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 예를 들어 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 또는 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적(BET)을 가질 수 있다. 음극 활물질의 비표면적이 상기 범위에 해당하는 경우에는 음극 활물질의 내부 공극(pore volume) 및 전해액과의 부반응이 감소하고, 수명 특성이 향상된다.
- [0048] 상기 음극 활물질은 0.7 g/cc 내지 1.3 g/cc의 탭밀도를 가질 수 있으며, 예를 들어 0.9 g/cc 내지 1.3 g/cc 또는 1.1 g/cc 내지 1.3 g/cc의 탭밀도를 가질 수 있다. 음극 활물질의 탭밀도가 상기 범위에 해당하는 경우에는 음극 활물질의 내부 공극(pore volume) 및 전해액과의 부반응이 감소하고, 이에 따라 수명 특성이 향상된다.
- [0049] 이하에서 상기 음극 활물질 제조 방법을 설명한다.
- [0050] 입자의 입경이 80 μm 이상인 천연 흑연 원료를 1차 입자로 분쇄하는 소립화 분쇄 공정을 진행한다. 상기 천연

흑연 원료는 기류분쇄 방법을 적용하여 1차 입자로 분쇄할 수 있다. 기류분쇄는 상기 천연 흑연을 상온에서 5 내지 20 kg/cm² 조건의 기류로 분쇄하는 것일 수 있다.

- [0051] 이에 따라, 1차 입자는 5 내지 15 μm, 예를 들어 5 내지 13 μm, 5 내지 12 μm, 또는 5.5 내지 11.5 μm의 입경을 가질 수 있으므로, 이를 채용한 음극 활물질의 팽창이 더욱 효과적으로 억제되고, 음극 활물질의 탭밀도가 증가될 수 있다.
- [0052] 상기 소립 1차 입자를 구형화 장비를 사용하여 2차 입자로 조립하는 구형화 공정을 진행한다.
- [0053] 이에 따라, 음극 활물질의 팽창이 더욱 효과적으로 억제되고, 음극 활물질의 탭밀도가 증가될 수 있다.
- [0054] 상기 제조된 천연 흑연 2차 입자에 비정질 카본 전구체를 투입하는 혼합 공정을 진행한다.
- [0055] 상기 비정질 카본 전구체는 탄화물이 되는 재료이면 특별히 한정되지 않으며, 페놀수지, 푸란수지, 에폭시수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드수지, 폴리이미드수지, 폴리아미드이미드수지, 합성피치, 석유계 피치, 석탄계 피치, 타르 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0056] 상기 혼합 공정은 최종 생성물의 천연흑연과 비정질 카본이 90:10 내지 75:25, 예를 들어 90:10 내지 80:20, 90:10 내지 85:15, 또는 90:10 내지 88:12의 중량비로 존재하도록 천연 흑연 2차 입자에 비정질 카본 전구체를 투입할 수 있다.
- [0057] 이에 따라, 상기 2차 입자의 내부로 투입되는 비정질 카본의 양을 적절하게 조절할 수 있으며, 2차 입자 내부의 공극을 감소시켜서 전해액과의 부반응을 저감하고 내부 치밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 2차 입자 표면에 비정질 카본을 포함하는 코팅층을 형성함에 있어서, 상술한 두께 범위의 코팅층을 구현할 수 있으며, 이에 따라 천연 흑연 2차 입자의 구조적 안정성을 도모하고 상기 음극 활물질의 팽창을 억제할 수 있으며, 수명 특성이 향상될 수 있다
- [0058] 상기 비정질 카본이 혼합된 2차 입자를 소성하는 열처리 공정을 진행하여 상기 음극 활물질을 제조한다.
- [0059] 상기 열처리 공정은 1,000 내지 2,000 °C, 예를 들어 1,000 내지 1,800 °C, 1,000 내지 1,600 °C, 1,000 내지 1,400 °C 또는 1,200 내지 1,300 °C의 소성로에서 1 내지 5 시간, 예를 들어 1 내지 4 시간, 1 내지 3 시간 또는 2 내지 3시간 동안 유지할 수 있다. 상기 열처리 공정이 상기 온도 범위와 유지 시간 범위를 만족하는 경우에는 2차 입자의 내부 공극(pore volume) 및 전해액과의 부반응을 감소시키고, 음극 활물질의 팽창을 억제할 수 있으며, 이에 따라 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0060] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다. 음극을 보다 구체적으로 설명하면, 상기 음극은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층 및 이 음극 활물질 층을 지지하는 전류 집전체를 포함한다.
- [0061] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0062] 상기 음극 활물질 층에서 상기 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수계 바인더, 수계 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 비수계 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0065] 상기 수계 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0066] 상기 음극 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메

틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0067] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0068] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0069] 일 구현예는 상기 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0070] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_bEcG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGe_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cAl_dGe_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGe_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

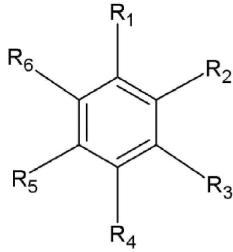
[0071] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0072] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로

자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0073] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0075] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스, 디아세틸셀룰로스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌- 부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [0077] 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0079] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0080] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이م, 디글라이م, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0084] 상기 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0085] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0086] [화학식 1]



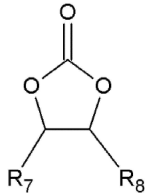
[0087]

[0088] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0089] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0090] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0091] [화학식 2]



[0092]

[0093] (상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇ 및 R₈가 모두 수소는 아니다.)

[0094] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0095] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0096] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴

리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0097] 도 2에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.

[0098] 도 2을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

[0099] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예에는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] **실시예 1**

[0101] 입자의 입경이 80 μm 이상인 흑연 원료를 기류분쇄를 통해 소립 1차 입자로 분쇄하였다. 상기 소립 1차 입자를 구형화 장비를 사용하여 2차 입자를 제조하였다. 상기 2차 입자에 피치 카본을 투입하고, 이를 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 소성로에서 2시간 동안 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다. 이때 투입된 피치 카본의 투입량은 제조된 음극 활물질의 흑연/비정질 카본의 중량비에 맞도록 조절하였다.

[0102] 이때, 사용된 흑연, 1차 입자의 크기, 2차 입자의 크기, 피크 강도비 I(002)/I(110), 제조된 음극 활물질의 흑연/비정질 카본의 중량비 및 2차 입자 표면의 비정질 카본 코팅층의 두께는 각각 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[0103] 상기 음극 활물질 97.5 중량%, 카복시메틸 셀룰로스 1.0 중량%, 스티렌-부타디엔 1.5 중량%를 증류수에 혼합하여 음극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0104] 상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 Cu 전류 집전체에 도포하고, 이를 건조한 후, 압연하여 음극을 제조하였다.

[0105] 상기 음극, 리튬 금속 대극 및 전해액을 이용하여, 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해액으로는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)를 사용하였다.

[0106] **실시예 2 내지 4 및 비교예 2 내지 5**

[0107] 사용된 흑연, 1차 입자의 크기, 2차 입자의 크기, 피크 강도비 I(002)/I(110), 제조된 음극 활물질의 흑연/비정질 카본의 중량비 및 2차 입자 표면의 비정질 카본 코팅층의 두께를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 변경하여 음극 활물질을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 각각 음극 활물질을 제조하고, 음극을 제조하고, 반쪽 전지를 제조하였다.

[0108] **비교예 1**

[0109] 입자의 입경이 80 μm 이상인 흑연 원료를 구형화 장비를 사용하여 절곡하여 2차 입자를 제조하고, 사용된 흑연, 1차 입자의 크기, 2차 입자의 크기, 피크 강도비 I(002)/I(110), 제조된 음극 활물질의 흑연/비정질 카본의 중량비 및 2차 입자 표면의 비정질 카본 코팅층의 두께를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 변경하여 음극 활물질을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1와 동일한 방법으로 실시하여 음극 활물질을 제조하고, 음극을 제조하고, 반쪽 전지를 제조하였다.

표 1

[0110]

구분	흑연 종류	1차 입자 입경 (μm)	2차 입자 입경 (μm)	I(002)/I(110) 피크강도비	(천연흑연 또는 인조흑연/ 비정질 카본) 중량비 (%)	비정질 카본 코팅층 두께 (nm)
실시예 1	천연흑연	7.0	15.6	120	90/10	23
실시예 2	천연흑연	5.8	13.1	118	85/15	11
실시예 3	천연흑연	8.2	17.3	107	75/25	48
실시예 4	천연흑연	11.5	19.7	98	80/20	26
비교예 1	천연흑연	-	11.3	161	95/5	27
비교예 2	인조흑연	12.8	27.2	177	95/5	68

비교예 3	인조흑연	10.8	25.8	142	70/30	11
비교예 4	인조흑연	9.7	24.0	118	93/7	16
비교예 5	천연흑연	16.3	29.7	134	70/30	77

[0111] **평가예 1: 반쪽 전지의 두께 팽창률 측정**

[0112] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 반쪽 전지를 45℃에서 0.5C로 25회 충방전을 실시하였다. 충방전을 실시하기 전의 전지 두께와, 충방전을 실시한 후의 전지 두께 차이를 구하여, 하기 수학적 식 1로 두께 증가율을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0113] [수학적 식 1]

[0114] 두께 증가율(%) = {(충방전 실시 후 반쪽 전지 두께 - 충방전 실시 전 반쪽 전지 두께)/충방전 실시 전 반쪽 전지 두께} * 100

[0115] **평가예 2: 율 특성 평가**

[0116] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 반쪽 전지를 0.1C로 1회(1st cycle) 충방전한 후, 0.2C로 2회(2nd cycle) 충방전한 후 0.2C 충전 용량을 측정하였다. 이후 2.0C로 0.01V 컷-오프 충전 후 정전압 조건에서 0.01C 컷-오프 충전한 후, 정전류 조건에서 0.2C로, 1.5V 컷-오프 조건으로 방전하여 2C 충전 용량을 측정하였다. 2C 충전용량/0.2C 충전용량을 구하여 율 특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0117] **평가예 3: 공극률(pore volume fraction, %) 측정**

[0118] 상기 평가예 2에 따라 초기 1차 충방전한 반쪽 전지를 해체한 후, 극판으로부터 음극 활물질 부분을 분리하고, 바인더와 유기물을 제거하여 건조된 파우더 상태로 BET 분석용 샘플링을 진행하였다. BET 장비(ASAP 2020 V3.03 H)를 사용하여 측정하여 나온 BJH desorption cumulative pore volume 값에, 상기 천연흑연의 진밀도를 곱하여 공극률(pore volume fraction(%))을 계산했다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0119] **평가예 4: 고온 사이클 수명 특성 평가**

[0120] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 반쪽 전지를 45℃에서 1.5C로 50회 충방전을 실시하였다. 1회 방전 용량에 대한 50회 방전 용량의 비율을 구하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	반쪽전지 두께 팽창률(%)	공극률(pore volume fraction) (%)	율 특성(2C/0.2C)	고온 수명(45℃, 50cycle) (%)
실시예 1	5.9	1.0	40.1	91.3
실시예 2	6.1	1.3	38.6	90.7
실시예 3	5.7	1.1	41.4	91.4
실시예 4	4.7	1.0	44.3	90.1
비교예 1	7.5	3.5	24.2	88.7
비교예 2	6.3	1.2	23.0	87.5
비교예 3	10.4	5.6	28.9	87.2
비교예 4	7.7	4.2	35.1	88.1
비교예 5	6.7	1.8	22.7	86.3

[0122] 상기 표 2를 참고하면, 1차 입자 입경 5 μm 내지 15 μm이고, 2차 입자 입경이 8 μm 내지 24 μm 인 천연흑연을 사용하고, 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120 이하인 실시예 1 내지 4의 경우에는 두께 팽창률이 4.7 내지 6.1 %로 낮고, 초기 율 특성이 38 이상, 고온 수명 특성이 90% 이상으로 현저하게 높음을 알 수 있다. 또한, 음극 활물질 내부의 공극률도 2.3 % 이하로 감소됨을 확인하였다.

[0123] 반면에, 비교예 1 및 5의 경우 천연흑연을 사용함에도 불구하고, 비교예 1은 소립 1차 입자로 분쇄하지 않고, 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120을 초과함에 따라서, 두께 팽창률이 7.5%로 높고, 초기 율 특성 24.2, 고온 수명 특성 88.7%로 낮았고, 음극 활물질 내부의 공극률도 3.5%로 높게 나타났다. 또한, 1차 입자 및 2차 입자의 입경이 각각 15 μm 및 24 μm를 초과하며, I(002)/I(110) 피크강도비가 120을 초과하는 비교예 5의 경우에는, 초

기 층방전 율 특성 22.7, 고온 수명 특성 87.5%로 낮음을 확인하였다.

[0124] 또한, 천연흑연 대신에 인조흑연을 사용한 비교예 2 내지 4의 결과를 보면, 비교예 4는 인조흑연을 사용함에 따라서, 두께 팽창률이 7.7%로 현저하게 높았고, 고온 수명 특성이 88.1%로 낮아지는 것을 알 수 있으며, 2차 입자의 입경이 24 μm 를 초과하는 비교예 2는 두께 팽창률이 높고 율 특성 및 고온 수명 특성이 낮은 것으로 나타났다. 한편, 2차 입자의 입경이 24 μm 를 초과하고, 이에 더하여 피크 강도비 I(002)/I(110)가 120을 초과하는 비교예 3은 공극률 및 두께 팽창률이 가장 높았고, 반쪽 전지의 고온 수명 특성도 현저히 낮아서 리튬 이차 전지에 적용하기 어렵다는 것을 알 수 있다.

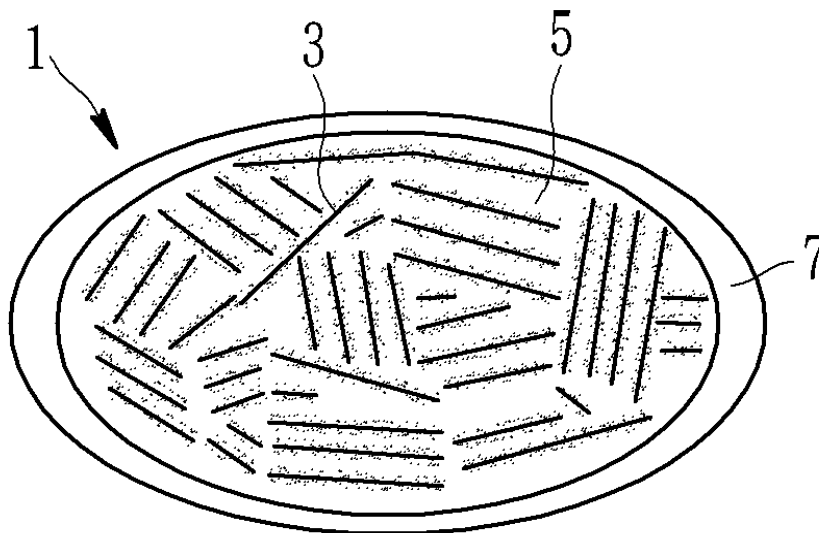
[0125] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

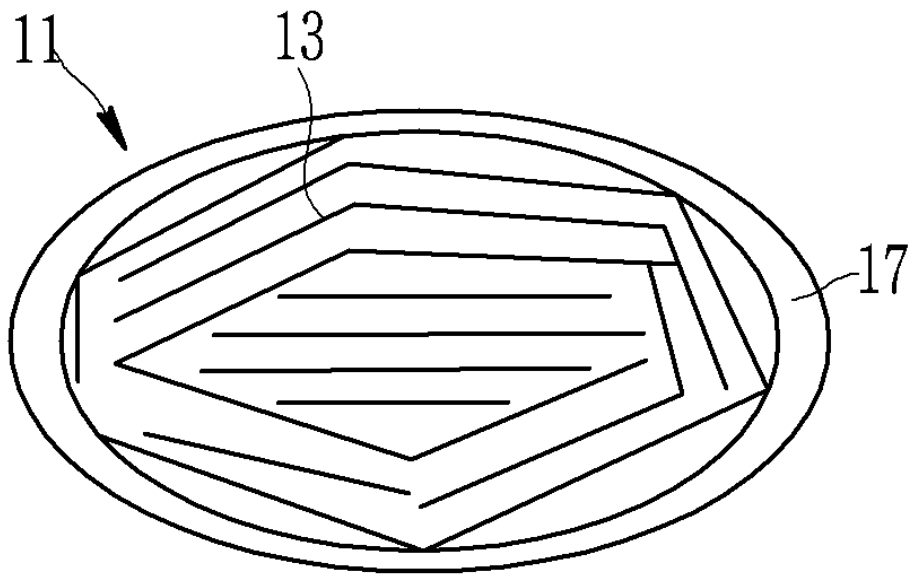
- [0126]
- | | |
|---------------|-----------|
| 1: 2차 입자 | 3: 1차 입자 |
| 5: 비정질 카본 | 7: 코팅층 |
| 11: 2차 입자 | 13: 천연흑연 |
| 17: 코팅층 | |
| 100: 리튬 이차 전지 | 20: 음극 |
| 10: 양극 | 30: 세퍼레이터 |
| 40: 전극 조립체 | 50: 케이스 |

도면

도면1a



도면1b



도면2

