



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월07일
(11) 등록번호 10-2519441
(24) 등록일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/205 (2017.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0178736
(22) 출원일자 2017년12월22일
심사청구일자 2020년09월24일
(65) 공개번호 10-2019-0076706
(43) 공개일자 2019년07월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170075661 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
오세영
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
김현철
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
소현
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함한 음극, 및 리튬 이차전지

(57) 요약

제1 탄소계 재료; 및 상기 제1 탄소계 재료의 표면에 위치된 제2 탄소계 재료;를 포함하고, 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료는 서로 상이하고, 상기 제2 탄소계 재료는 100 Mpa 내지 150 MPa의 입자 강도를 갖고, 1.5 GPa 내지 4 GPa의 영률을 갖는 복합음극활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01B 32/205 (2021.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 탄소계 재료; 및

상기 제1 탄소계 재료의 표면에 위치된 제2 탄소계 재료;를 포함하고,

상기 제1 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 c축 방향의 결정자(Lc)에 대한 a축 방향의 결정자(La)에 대한 결정자(La)의 값(Lc/La)이 0.95 내지 1.05이고, 상기 제2 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 c축 방향의 결정자(Lc)에 대한 a축 방향의 결정자(La)에 대한 결정자(La)의 값(Lc/La)이 0.6 내지 0.9이며,

상기 제1 탄소계 재료는 15 MPa 내지 40 MPa의 입자 강도를 갖고, 0.1 GPa 내지 0.4 GPa의 영률을 갖고,

상기 제2 탄소계 재료는 100 Mpa 내지 150 MPa의 입자 강도를 갖고, 1.5 GPa 내지 4 GPa의 영률을 갖는, 복합음극활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 재료는 평균 입경(D₅₀)이 15 μm 내지 30 μm인 인조흑연을 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 재료는 복수의 인조흑연 1차 입자가 응집하여 형성된 인조흑연 2차 입자를 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 탄소계 재료는 평균 입경(D₅₀)이 5 μm 내지 7 μm인 인조흑연 1차 입자를 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 (002) 면과 (110)면의 피크 강도비(I002/I110)가 30 내지 80인, 복합음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 탄소계 재료는 상기 제1 탄소계 재료 표면의 적어도 일부를 덮고 있는, 복합음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 탄소계 재료는 상기 제1 탄소계 재료의 표면에서 아일랜드 형상으로 분포되어 있는, 복합음극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 중량비는 95:5 내지 80:20인, 복합음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 재료의 흑연화도는 상기 제2 탄소계 재료의 흑연화도에 비해 높은, 복합음극활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 재료의 표면, 상기 제2 탄소계 재료의 표면, 또는 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 표면에 탄소 코팅층을 더 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 함량은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질 전체 중량을 기준으로 8 중량% 이하인, 복합음극활물질.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 이루어진, 복합음극활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 복합음극활물질이 코어-셸 구조를 갖는, 복합음극활물질.

청구항 15

제1항에 따른 복합음극활물질의 제조방법으로서, 상기 제조방법은:

- (a) 제1 탄소계 1차 입자를 혼합하고 응집시켜서 제1 탄소계 2차 입자를 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 제1 탄소계 2차 입자 및 제2 탄소계 1차 입자 재료의 혼합물을 소성하여 복합음극활물질을 형성하는 단계;

를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 (a) 단계에는 이후 및 상기 (b) 단계 이전에, 상기 제1 탄소계 2차 입자에 추가의 비정질 탄소 재료를 공급하여 상기 제1 탄소계 2차 입자 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후에, 추가의 비정질 탄소 재료를 공급하여 음극활물질의 최외곽에 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 18

제1항 및 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함한, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 복합음극활물질은 25회의 충-방전 사이클에서 팽창율이 4.5% 이하인, 음극.

청구항 20

양극;

제18항에 따른 음극;

전해액을 포함하는, 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬 이차 전지는 기존의 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0004] 리튬 이차 전지용 음극활물질의 대표적인 예는 흑연과 같은 탄소계 재료이다. 탄소계 재료는 리튬이온이 그 내부로 삽입될 수 있고 또한 안정한 상태로 존재할 수 있어 전지의 안전성 면에서 우수한 재료이다.

[0005] 일반적으로 사용되는 탄소계 재료로는 천연흑연, 인조흑연 등이 있는데, 천연흑연은 고밀도, 고용량 임에도 불구하고 충전시 팽창으로 인한 균열로 인해 용량 유지특성이 불리하여, 인조흑연이 주로 사용된다.

[0006] 최근에는, 흑연입자를 미세화하고 바인더와 함께 혼합하여 흑연 모재를 형성한 후, 흑연 모재 상에 추가적인 코팅층을 형성하여 충전시 부피팽창으로 인한 인조흑연의 균열을 방지하고자 하는 시도가 있었으나, 여전히 부피 팽창 억제 및 수명특성 개선이 충분하지 못했다.

[0007] 따라서, 부피 팽창이 억제되고, 출력 및 율속 특성이 향상된 음극활물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 한 측면은 부피 팽창이 억제되고, 출력 및 율속 특성이 향상된 복합음극활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.

[0010] 다른 한 측면은 상기 음극을 채용한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[0011] 또 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 한 측면에 따라,

[0013] 제1 탄소계 재료; 및

- [0030] 본 명세서에서 "제1" 및 "제2"이라는 용어는 서로 다른 성질을 가지는 복수의 구성요소를 나타내기 위한 것이다.
- [0031] 제1 탄소계 재료; 및 상기 제1 탄소계 재료의 표면에 위치한 제2 탄소계 재료;를 포함하고, 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료는 서로 상이하고, 상기 제2 탄소계 재료는 100 Mpa 내지 150 MPa의 입자 강도를 갖고, 1.5 GPa 내지 4 GPa의 영률을 갖는 복합음극활물질이 제공된다.
- [0032] 여기서, 상기 입자 강도는 입자가 파괴는 힘을 재료의 단면적으로 나눈 값을 의미하며, 하기 <식 1>으로 표현될 수 있다.
- [0033] <식 1>
- [0034] 입자 강도 = $a \times P / \pi (d/2)^2$
- [0035] (여기서, $a = 2.8$; $P =$ 인가된 힘(N); d (입자 입경, μm)
- [0036] 상기 영률값은 응력-변형 곡선(stress-strain curve)에서의 초기 기울기 값을 의미하며, 하기 <식 2>로 표현될 수 있다.
- [0037] <식 2>
- [0038] 영률(E) = 응력/변형도 = $\sigma / \varepsilon = (P/A)/(dl/l_0)$
- [0039] (여기서, $\sigma =$ 응력; $\varepsilon =$ 변형도; $P =$ 인가된 힘(N); $A =$ 면적; $dl =$ 시료의 연장된 길이; $l_0 =$ 시료의 초기 길이).
- [0040] 상기 입자 강도 및 영률은 입자의 물리적 강도를 나타내는 지표로서 활용된다.
- [0041] 상기 제1 탄소계 재료의 표면에, 100 Mpa 내지 150 MPa의 입자 강도를 갖고, 1.5 GPa 내지 4 GPa의 영률을 갖는 제2 탄소계 재료가 위치됨으로써, 충전시 제1 탄소계 재료의 팽창이 효과적으로 제어될 수 있다. 그 결과, 충전시 복합음극활물질의 균열을 방지할 수 있어서, 사이클 특성 및 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0042] 일 구현예에 따른 복합음극활물질에서, 제1 탄소계 재료는 15 MPa 내지 40 MPa의 입자 강도를 갖고, 0.1 GPa 내지 0.4 GPa의 영률을 갖는다.
- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료는 평균 입경(D_{50})이 15 μm 내지 30 μm 인 인조흑연을 포함할 수 있다. 상기 평균입경(D_{50})은 입자의 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의된다.
- [0044] 상기 제1 탄소계 재료의 평균 입경이 상기 범위 내에 포함되는 경우에, 이를 포함한 음극활물질로부터 형성된 음극의 밀도를 높일 수 있어서, 상기 음극을 채용한 리튬이차전지의 방전 용량을 높이고, 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0045] 상기 제1 탄소계 재료는 상기 범위 내의 평균 입경을 가짐으로써, 355 내지 365 mAh/g의 용량을 갖는다. 여기서, 상기 용량은 상기 제1 탄소계 재료를 음극활물질로 사용하여 제작한 리튬이차전지(하프-셀)의 방전 용량을 나타낸다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료는 복수의 인조흑연 1차 입자가 응집하여 형성된 인조흑연 2차 입자를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 인조흑연 2차 입자는 1차 입자의 응집체로서, 1차 입자들 사이에 존재하는 공극을 포함한다. 상기 2차 입자는 1차 입자들 사이에 존재하는 공극으로 인하여, 리튬 이온과 접촉가능한 표면적이 증가하고, 그 결과 용량 특성이 향상될 수 있다.
- [0048] 상기 제1 탄소계 재료는 고용량 및 고밀도 특성을 갖는다. 상기 고용량 및 고밀도 특성은 X선 회절 분석 및 펠렛 밀도의 측정을 통해 확인할 수 있다.
- [0049] 상기 제1 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 (002)면의 면간격(d_{002})가 0.3355 nm 내지 0.3360 nm일 수 있으며, 펠렛 밀도가 1.65 내지 2.0 g/cc일 수 있다. 상기 면간격(d_{002}) 값에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료가 높은 결정화도를 갖는다는 점을 알 수 있으며, 상기 펠렛 밀도 값에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료가 고밀도 특성을 가져서 압연성이 우수함을 알 수 있다. 따라서, 상기 제1 탄소계 재료를 포함한 복합음극활물질로부터 얻

어진 음극은 높은 합재 밀도를 가져서, 고용량/고밀도 특성을 가질 수 있다.

- [0050] 또한, 상기 제1 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 c축 방향의 결정자(Lc)에 대한 a축 방향의 결정자(La)에 대한 결정자(La)의 값(Lc/La)이 0.95 내지 1.05일 수 있고, X선 회절 분석에 의한 (002)면과 (110) 면에 대한 피크 강도비(I002/I110)가 100 내지 250일 수 있다.
- [0051] 일 구현예에 따른 복합음극활물질에서, 제2 탄소계 재료는 평균 입경(D₅₀)이 3 μm 내지 7 μm인 인조흑연 1차 입자를 포함한다.
- [0052] 상기 제2 탄소계 재료의 평균 입경이 상기 범위 내에 포함되는 경우에, 이를 포함한 복합음극활물질의 충방전시 부피팽창을 효과적으로 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 포함한 복합음극활물질로부터 형성된 음극의 합재밀도를 높일 수 있어서, 상기 음극을 채용한 리튬이차전지의 방전 용량을 높이고, 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0053] 상기 제2 탄소계 재료는 상기 범위 내의 평균 입경을 가짐으로써, 330 내지 340 mAh/g의 용량을 갖는다. 여기서, 상기 용량은 상기 제2 탄소계 재료를 음극활물질로 사용하여 제작한 리튬이차전지(하프-셀)의 방전 용량을 나타낸다.
- [0054] 상기 제2 탄소계 재료는 고강도 및 고출력 특성을 갖는다. 상기 고강도 및 고출력 특성은 X선 회절 분석 및 펠렛 밀도의 측정을 통해 확인할 수 있다.
- [0055] 상기 제2 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 (002)면의 면간격(d₀₀₂)이 0.3360 nm 내지 0.3365 nm일 수 있으며, 펠렛 밀도가 1.35 내지 1.5 g/cc일 수 있다. 또한, 상기 제2 탄소계 재료는 X선 회절 분석에 의한 c축 방향의 결정자(Lc)에 대한 a축 방향의 결정자(La)에 대한 결정자(La)의 값(Lc/La)이 0.6 내지 0.9이며, X선 회절 분석에 의한 (002)면과 (110) 면에 대한 피크 강도비(I002/I110)가 30 내지 80일 수 있다.
- [0056] 상기 제1 탄소계 재료 및 제2 탄소계 재료는 서로 독립적으로, 하드 카본, 소프트 카본, 또는 흑연 중 하나 이상으로부터 유래되는 재료이며, 관련 분야의 통상의 기술자가 전술한 물성을 만족하는 제1 또는 제2 탄소계 재료들을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0057] 상기 흑연(graphite)은 천연흑연, 인상(flake)흑연, 고결정질(high crystalline) 흑연, 미정질(microcrystalline or cryptocrystalline) 흑연, 또는 토상흑연, 인조(artificial)흑연을 포함할 수 있다. 상기 소프트 카본은 석유계 코크스, 석탄계 코크스, 피치코크스, 침상코크스, 점결탄 코크스, 염화비닐탄소, 또는 염화비닐 수지탄소를 포함할 수 있다. 상기 하드 카본은 카본 블랙(carbon black), 사탄당, 셀룰로오스, 페놀수지, 또는 퓨란수지를 포함할 수 있다.
- [0058] 일 구현예에 따른 복합음극활물질에서, 상기 제2 탄소계 재료는 상기 제1 탄소계 재료 표면의 적어도 일부를 덮을 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 탄소계 재료는 상기 제1 탄소계 재료의 표면에서 아일랜드 형상으로 분포되어 있다.
- [0060] 상기 제1 탄소계 재료는 전지의 사이클 중에 부피 팽창이 일어나, 전지의 수명 및 안전성이 저하될 수 있는데, 상기 제2 탄소계 재료가 상기 제1 탄소계 재료의 표면에 배치됨으로써, 셀 부피팽창을 효과적으로 억제하고, 안전성(관통 및 찌름특성 등) 향상에 도움을 준다.
- [0061] 또한, 상기 제2 탄소계 재료가 상기 탄소계 재료의 표면에서 아일랜드 형상으로 분포되어 있으므로, 리튬 이온의 삽입/탈리가 방해 받지 않아서, 출력 특성이 저하되지 않고, 상기 제2 탄소계 재료의 고출력 특성에 의해, 오히려 출력 특성이 개선되는 우수한 효과를 갖는다.
- [0062] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 중량비는 95:5 내지 80:20일 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 중량비는 90:10 내지 80:20일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 중량비는 95:5 내지 85:15일 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료의 흑연화도는 상기 제2 탄소계 재료의 흑연화도에 비해 높을 수 있다. 제1 탄소계가 흑연화도가 높고 용량이 높으며, 제2 탄소계는 제1 탄소계에 비해 흑연화도가 낮아 용량이 낮지만 고출력에 효과가 크다.
- [0065] 본 명세서에서 "흑연화도"는 탄소 함유 물질이 포함하는 층상 구조의 비율을 의미하며, 흑연화도가 높다는 의미

는 탄소 함유 물질이 층상 구조를 다량 함유하고 있음을 의미한다.

- [0066] 일 구현예에 따른 복합음극활물질에서, 상기 제1 탄소계 재료의 표면, 상기 제2 탄소계 재료의 표면, 또는 상기 제1 탄소계 재료 및 상기 제2 탄소계 재료의 표면에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0067] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 코팅층은 상기 제2 탄소계 재료의 표면 및 상기 제1 탄소계 재료 중 상기 제2 탄소계 재료가 배치되어 있지 않은 표면에 존재할 수 있다.
- [0068] 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소 코팅층은 제1 탄소계 재료의 표면에만 존재할 수 있다.
- [0069] 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층에 포함된 카본은 탄소 전구체의 소성물일 수 있다. 상기 탄소 전구체는 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것으로서 소성에 의하여 탄소계 재료가 얻어지는 것이라면 모두 사용 가능하다.
- [0070] 예를 들어, 상기 탄소 전구체는 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0071] 상기 복합음극활물질 최외각에 탄소 코팅층이 형성됨으로써 SEI를 형성하게 되고 Li⁺ 이온의 선택적 통과로 인하여 금속 입자가 전해액 등과 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층은 충방전시의 부피 팽창을 억제하고, 복합음극활물질 내의 전자 이동 통로 역할을 수행하여 전기 전도도의 향상에 기여한다.
- [0072] 상기 탄소 코팅층의 함량은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질 전체 중량을 기준으로 8 중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 복합음극활물질의 전지 특성을 저해하지 않는 범위라면 모두 가능하다.
- [0073] 상기 탄소 코팅층의 두께는 수나노미터 내지 수십나노 미터일 수 있다. 탄소 코팅층의 두께가 지나치게 크면 충방전시 리튬 흡장 및 방출시에 저항층으로 작용하여 용량 감소 및 효율 저하가 발생할 수 있다.
- [0074] 일 구현예에 따른 복합음극활물질에서, 상기 복합음극활물질은 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [0075] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 탄소계 재료가 코어부를 구성하고, 상기 제2 탄소계 재료가 셸부를 구성할 수 있다.
- [0076] 일 구현예에 따른 복합음극활물질은 코어부에 고용량/고밀도 인조흑연 2차 입자가 포함되고, 셸부에 고강도/고출력 1차 흑연입자가 포함될 수 있다. 셸부에 포함된 고강도/고출력 1차 흑연입자는 코어부에 포함된 인조흑연 2차 입자의 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 상기 코어-셸 구조의 복합음극활물질은 고용량/고밀도 특성을 유지하면서, 이와 동시에 충방전시 부피 팽창이 충분히 억제되어 수명 특성이 향상되었다.
- [0077] 다른 구현예에 따르면, 상기 코어-셸 구조의 복합음극활물질은 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 코어부 및 셸부 사이에 탄소 코팅층을 포함할 수 있거나, 또는 상기 코어-셸 구조의 복합음극활물질의 최외각에 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 제1 탄소계 재료, 상기 제2 탄소계 재료, 탄소 코팅층에 관한 내용은 전술한 바를 참조한다.
- [0080] 이하, 일 구현예에 다른 복합음극활물질의 제조 방법을 살펴보기로 한다.
- [0081] 일 구현예에 따른 복합음극활물질의 제조 방법은:
- [0082] (a) 제1 탄소계 1차 입자를 혼합하고 응집시켜서 제1 탄소계 2차 입자를 형성하는 단계; 및
- [0083] (b) 상기 제1 탄소계 2차 입자 및 제2 탄소계 1차 입자 재료의 혼합물을 소성하여 복합음극활물질을 형성하는 단계;
- [0084] 를 포함한다.
- [0085] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에는 이후 및 상기 (b) 단계 이전에, 상기 제1 탄소계 2차 입자에 추가의 비정질 탄소 재료를 공급하여 상기 제1 탄소계 2차 입자 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086] 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후에, 추가의 비정질 탄소 재료를 공급하여 음극활물질의 최외각에 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 950 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리를 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 열처리가 950℃ 미만에서 수행되는 경우, 균일한 탄소 코팅층이 얻어지기 어려우며, 1200℃를 초과하

는 경우 코어-셸을 구성하는 탄소재료들의 구조적 변형이 야기되어, 복합음극활물질의 전기 특성이 열화된다.

- [0088] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 2000 rpm 내지 4000 rpm에서 회전하는 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [0089] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서, 제1 탄소계 1차 입자들 간의 응집을 용이하게 하기 위하여, 비정질 탄소 재료가 더 첨가될 수 있다. 여기서, 비정질 탄소 재료의 함량은 1차 입자들 간의 응집 효과를 고려하여 적절히 선택될 수 있다.
- [0090] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계 이후에, 상기 제1 탄소계 2차 입자를 흑연화 하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 흑연화 과정의 온도는 2800℃ 내지 2950℃의 환원 분위기 및/또는 불활성 대기 분위기 하에서 1 시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [0091] 상기 (b) 단계에서, 상기 소성은 950 내지 1200℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 소성 온도가 950℃ 미만인 경우, 제2 탄소계 재료가 제1 탄소계 재료의 표면에 충분히 결합될 수 없고, 1200℃를 초과하는 경우, 제1 탄소계 재료의 구조적 변형으로 인해 코어-셸 구조의 복합음극활물질이 얻어지기 어렵다.
- [0092] 다른 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 상술한 복합음극활물질을 포함하는 음극활물질층을 포함한다.
- [0093] 일 구현예에 따르면, 상기 복합음극활물질은 25회의 충방전 사이클에서 팽창률이 4.5% 이하일 수 있다.
- [0094] 상기 음극은, 상기 음극 집전체와 음극활물질층 사이 또는 음극활물질층 내에 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더에 대해서는 후술하는 바를 참조한다.
- [0095] 상기 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0096] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 복합음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 복합음극활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0097] 상기 복합음극활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 복합음극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 음극 집전체와 음극활물질층 사이 또는 음극활물질층 내에 포함될 수 있으며, 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다.
- [0098] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0099] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 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.
- [0100] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0101] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 두께로 만들어진다. 상기 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 복합음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사

용될 수 있다.

- [0102] 제조된 복합음극활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 복합음극활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0103] 상기 복합음극활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기판 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.
- [0104] 다음으로 양극이 준비된다.
- [0105] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0106] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}^1\text{D}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}^1\text{O}_{2-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}^1\text{O}_{4-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{D}^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{D}^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiI^1O_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0107] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0108] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이다.
- [0109] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 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 형

성 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.

- [0110] 상기 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0112] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0113] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0114] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0115] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0116] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0117] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0118] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0119] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0120] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0121] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0122] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

- [0123] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0124] 또한, 상기 리튬 이차전지는 수명특성 및 효율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.
- [0125] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0126] (음극의 제조)
- [0127] 실시예 1
- [0128] a축 방향의 결정자의 크기가 100 nm, c축 방향의 결정자의 크기가 30 nm, (002)면의 면간격(d002)가 0.3350 nm 이고 평균입경(D₅₀) 10 μm인 분체를 불활성 기체 및 2800°C 분위기를 갖는 로(furnace)에서 열처리(흑연화) 하여 일차입자를 제조하였다. 그 다음 석유계 피치와 상기 일차인조흑연을 1500°C에서 12시간 동안 열처리하여, 일차입자가 응집된 평균입자(D₅₀)이 20 μm인 비정질계 탄소가 코팅된 2차 인조흑연(코팅량:2~3%)을 제조하였다.
- [0129] 상기에서 만든 일차입자 80 중량%, 및 a축 방향의 결정자 크기가 30nm, c축 방향의 결정자의 크기가 20 nm, (002)면의 면간격(d002)가 0.336~7nm이고 입경이 5~7μm인 고강도, 고출력흑연 1차 입자 20 중량% 및 활물질비율 3~5 중량%에 상응하는 양으로 석유계 피치를 혼합하고, 950°C 온도에서 소성하여, 코어-셸 구조의 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0130]
- [0131] 제조된 코어-셸 구조의 복합음극활물질 97.5 중량%에, 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 1.0 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 1.5 중량%를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 80 μm 두께로 도포한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0132] 비교예 1
- [0133] 2차 흑연 대신에, MCMB(mesocarbon microbead)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0134] 비교예 2
- [0135] a축 방향의 결정자의 크기가 100 nm, c축 방향의 결정자의 크기가 30 nm, (002)면의 면간격(d002)가 0.3350 nm 이고 평균입경(D₅₀) 10 μm인 분체를 불활성 기체 및 2800°C 분위기를 갖는 로(furnace)에서 열처리(흑연화) 하여 일차입자를 제조하였다. 그 다음 석유계 피치와 상기 일차인조흑연을 1500°C에서 12시간 동안 열처리하여, 일차입자가 응집된 평균입자(D₅₀)이 20 μm인 비정질계 탄소가 코팅된 2차 인조흑연(코팅량:2~3%)을 제조하였다.
- [0136] 얻은 2차 인조흑연 97.5 중량%에, 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 1.0 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 1.5 중량%를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 80 μm 두께로 도포한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0137] 비교예 3
- [0138] 2차 인조흑연 대신에, MCMB(mesocarbon microbead)를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0139] 비교예 4
- [0140] 2차 인조흑연 대신에, 인조흑연 1차 입자를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0141] 비교예 5
- [0142] 2차 인조흑연 대신에, 천연흑연 2차 입자를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2과 동일한 방법으로 음극을 제조

하였다.

[0143] 비교예 6

[0144] 상기 인조흑연 1차 입자를 회전 반응기에서 석유계 pitch와 함께 혼합하고 응집하여 인조흑연 2차 입자를 제조한 후, 상기 인조흑연 2차 입자 80 중량%와 상기 추가의 인조흑연 1차 입자 20 중량% 및 인조흑연 2차 입자와 추가의 인조흑연 1차 입자 전체 중량대비 5 중량%에 상응하는 양으로 석유계 피치를 첨가하고 950°C에서 열처리하여 상기 인조흑연 2차 입자와 상기 인조흑연 1차 입자가 함께 응집된 복합음극활물질을 제조하였다.

[0145] 상기 복합음극활물질 97.5 중량%에, 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 1.0 중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 1.5 중량%를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 80 μm 두께로 도포한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[0146] (이차전지 파우치셀의 제조)

[0147] 실시예 2

[0148] 상기 실시예 1에서 제조된 음극과, 상대전극으로 LiCoO₂(LCO) 양극과, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌메틸렌카보네이트(EMC) 및 디메틸카보네이트(DMC)의 혼합 용매(EC:PC:EMC:DMC는 2:1:4:3의 부피비)에 LiPF₆가 1.15M의 농도가 되도록 용해시킨 전해질을 사용하여, 파우치셀을 제조하였다.

[0149] 비교예 7 내지 12

[0150] 상기 비교예 1 내지 6에서 제조된 음극을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법으로 파우치셀을 제조하였다.

[0151] 평가예 1 (팽창 특성 평가)

[0152] 상기 실시예 2 및 비교예 7 내지 12에서 제조한 파우치셀을 이용하여 25회 충방전 사이클을 거친 후, 파우치셀의 팽창 특성을 비교 분석하였다. 각 셀의 두께는 파우치셀 형태의 실시간 두께 측정 장비를 이용하여 측정하였으며, 두께 팽창율(%)은 (25회 충방전 사이클에서의 두께/1회 충방전 사이클에서의 두께) x 100으로 계산하였다. 결과를 도 4에 나타내었다.

[0153] 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따라 인조흑연 2차 입자 및 고강도/고출력 1차 흑연 입자로부터 제조된 복합음극활물질을 포함한 음극을 채용한 실시예 2의 파우치셀은 비교예 7 내지 12의 파우치셀에 비해 팽창률이 우수한 것을 확인하였다.

[0154] 또한, 실시예 2의 파우치셀은 비교예 2에 따라 고강도/고출력 1차 흑연 입자를 포함하지 않는 복합음극활물질을 포함하는 음극을 채용한 비교예 8의 파우치셀에 비해 팽창률이 개선되었음을 확인하였다.

[0155] 뿐만 아니라, 인조흑연 2차 입자 대신에 MCMB를 포함하는 비교예 1의 복합음극활물질을 포함하는 음극을 채용한 비교예 7의 파우치셀은 MCMB 만을 포함한 비교예 3의 음극을 채용한 비교예 9의 파우치셀에 비해 팽창률이 현저히 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0156] 따라서, 복합음극활물질 중에 포함된 고강도/고출력 1차 흑연 입자가 복합음극활물질의 팽창률을 억제하는 효과를 갖는다는 점을 확인하였다.

[0157] 또한, 상기 실시예 2의 파우치셀은 인조흑연 2차 입자와 인조흑연 1차 입자가 단순히 혼합된 비교예 6의 음극활물질을 채용한 비교예 12의 파우치셀에 비하여 팽창률이 낮아짐을 확인하였다.

[0158] 평가예 2 (용량 특성 평가)

[0159] 실시예 2 및 비교예 7 내지 12에서 제조된 리튬이차전지를 상온에서 첫번째 충방전은 0.1C의 전류로 10 mV에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.01C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 20분간의 휴지기간을 거친 후, 0.1C의 전류로 전압이 1.5 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다. 두번째 충방전 사이클은 0.2C의 전류로 10 mV에 도달할 때까지 정전류 충전후 0.01C의 전류에 도달할 때까지 정전압 충전을 실시하였다. 충전이 완료된 셀은 약 20 분간의 휴지기간을 거친 후, 0.2C의 전류로 전압이 1.5 V에 이를 때까지 정전류 방전을 수행하였다.

[0160] 이후, 동일한 사이클을 반복하고, 두번째 충방전 사이클의 방전용량을 측정하여, 도 5에 나타내었다.

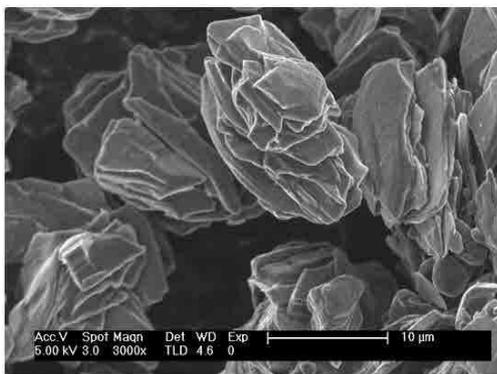
[0161] 도 5를 참조하면, 실시예 2의 파우치셀이 다른 비교예 7 내지 12의 파우치셀과 대등한 방전용량을 나타내었음을 알 수 있다.

[0162] 종합적으로, 도 4 및 도 5를 참조하면, 인조흑연 2차 입자 및 고강도/고출력 1차 입자를 코어-셸 구조로 포함하는 복합음극활물질을 포함한 음극을 채용한 리튬이차전지는 용량 손실 없이, 팽창률을 감소시킬 수 있으므로, 안정성이 향상되고, 우수한 수명특성을 보유할 수 있다.

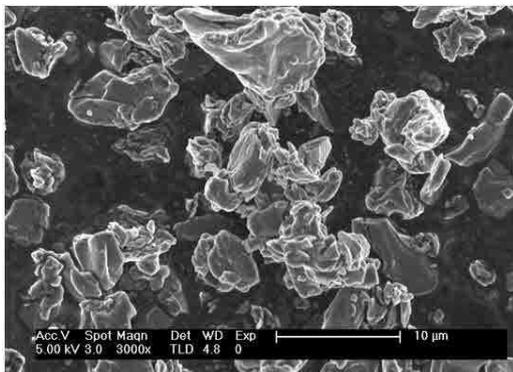
[0163] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



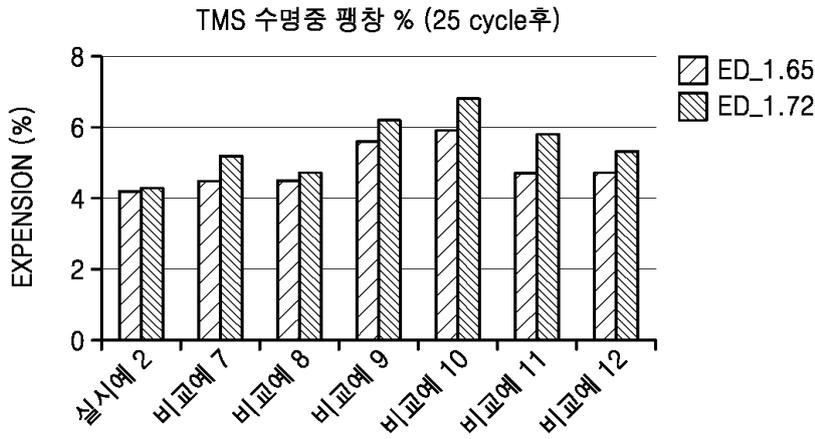
도면2



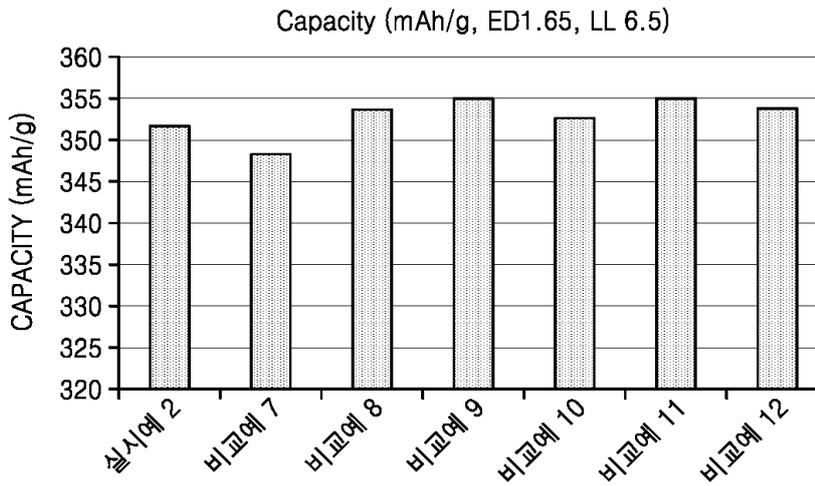
도면3



도면4



도면5



도면6

