



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0040049
 (43) 공개일자 2008년05월07일

- (51) Int. Cl.
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7007714(분할)
 (22) 출원일자 2008년03월28일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2006-7013071
 원출원일자 2006년06월29일
 심사청구일자 2006년06월29일
 번역문제출일자 2008년03월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/019835
 국제출원일자 2004년12월28일
 (87) 국제공개번호 WO 2005/067081
 국제공개일자 2005년07월21일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00000254 2004년01월05일 일본(JP)

- (71) 출원인
쇼와 덴코 가부시카이가이사
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고
니폰제온 가부시카이가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 6반 2고
- (72) 발명자
소토와 치아키
 일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오카와쵸 5-1 쇼와 덴코가부시카이가이사 코포레이트 알 앤드 디 센터 나이
타케우치 마사타카
 일본 카나가와켄 카와사키시 카와사키쿠 오카와쵸 5-1 쇼와 덴코가부시카이가이사 코포레이트 알 앤드 디 센터 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 리튬전지용 음극재 및 리튬전지

(57) 요약

본 발명은 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질, 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더 및 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재; 및 우수한 특성, 즉 낮은 전극 저항, 높은 전극 강도, 우수한 전해질 용액 침투성, 높은 에너지 밀도 및 양호한 고속 충전/방전 성능을 가지는 음극재를 사용한 리튬전지에 관한 것이다. 상기 음극재는 0.05~20질량%의 탄소섬유 및 0.1~6.0질량%의 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더를 함유하고, 카복시메틸 셀룰로오스와 같은 증점제를 0.3~3질량%로 더 함유한다.

(72) 발명자

모리 히데카즈

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 6-2 니폰
제온가부시키키가이샤 나이

야마카와 마사히로

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 6-2 니폰
제온가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

1~7m²/g의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질,

평균 입자크기 10~500nm의 미립자로 이루어진 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더 및

1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 함유하고,

음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제를 함유하는 화합물의 층의 벌크밀도가 1.7g/cm³ 이상이고, 스티렌-부타디엔 고무의 유리전이온도가 0℃이하인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소질 음극 활성물질, 바인더 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양은 0.05~20질량%이고, 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더의 양은 0.1~6.0질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

증점제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 증점제의 양은, 상기 탄소질 음극 활성물질, 바인더, 탄소섬유 및 증점제의 총량을 기준으로 하여 0.1~4질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 증점제는 카르복시메틸 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 6

제1항에 기재된 리튬전지용 음극재로 이루어진 음극으로, 25℃에서 0.5Ωcm 이하의 비저항을 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 2,000~3,000℃ 에서 열처리된 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 산소함유 관능기가 산화처리를 통해서 도입된 표면을 갖는 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 붕소를 0.1~100,000ppm의 양으로 함유하는 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 흑연계 탄소섬유는 X선 회절분석법으로 측정시 0.344nm이하의 (002)면의 평균 층간거리(d_{002})를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 중공을 보유한 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는 분기 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 탄소질 음극 활성물질은 Si를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 음극재가 전극으로 형성되기 전에, 탄소질 음극 활성물질은 하기 조건을 만족하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

- (1) 플로우 입자상 분석기에 의해 측정되는 평균 진원도가 0.70~0.99이고; 또한
- (2) 레이저 회절분석법에 의해 측정되는 평균 입자크기가 1~50 μ m임.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 탄소질 음극 활성물질은 흑연 탄소질 재료를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 흑연 탄소질 재료는 붕소를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 음극재가 전극으로 형성되기 전에, 탄소질 음극 활성물질은 하기 조건을 만족시키는 흑연 입자를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

- (1) 플로우 입자상 분석기에 의해 측정되는 평균 진원도가 0.70~0.99이고; 또한
- (2) 레이저 회절분석법에 의해 측정되는 평균 입자크기가 1~50 μ m임.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 흑연 탄소질 재료는 하기 조건을 만족하는 흑연 입자를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

- (1) X선 회절분석법으로 측정된 (002)면의 C_0 는 0.6900nm 이하이고, L_a (a축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과하고, L_c (c축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과;
- (2) 비표면적은 $1.0\sim 10m^2/g$;
- (3) 진밀도는 $2.20g/cm^3$ 이상; 또한
- (4) 레이저 라만 R치(스펙트럼의 $1,580cm^{-1}$ 에서의 피크 강도에 대한 레이저 라만 스펙트럼의 $1,360cm^{-1}$ 에서의 피크 강도의 비)는 0.01~0.9.

청구항 19

제1항 내지 제5항, 제7항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 리튬전지용 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬전지.

청구항 20

제1항 내지 제5항, 제7항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 리튬전지용 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 21

제20항에 있어서,

비수성 전해질, 및 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 비수성 전해질용 비수성 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 22

제6항에 기재된 리튬전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬전지.

청구항 23

제6항에 기재된 리튬전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 24

제23항에 있어서,

비수성 전해질, 및 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 비수성 전해질용 비수성 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

- <1> (관련 출원의 상호 참조)
- <2> 본 출원은 35 U.S.C. § 111(b)의 조항하에 2004년 1월 9일에 출원된 미국 가출원 제60/534,989호의 이익을 35 U.S.C. § 119(e)(1)에 따라 주장하는 35 U.S.C. § 111(a)의 규정하에 출원된 출원이다.
- <3> 본 발명은 높은 체적 충전/방전 용량을 갖고, 충전/방전 사이클 및 고전류 부하의 관점에서 우수한 특성을 나타내는 리튬전지의 제조를 위한 탄소질 음극재; 상기 음극재를 형성하기 위한 조성물(이하 "음극재 조성물"이라고 하는 경우도 있음); 상기 조성물을 제조하는 방법; 상기 탄소질 음극재를 사용한 리튬전지 및 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <4> 소형, 경량 및 고성능 휴대 기기의 발전에 따라서, 고에너지 밀도; 즉, 고용량을 가지는 이차전지에 대한 수요가 증가하게 되었다. 이러한 추세에 관점에서, 휴대 전화 및 비디오 카메라와 같은 많은 소형 휴대 기기들은 고에너지 용량 및 고전압을 나타내는, 비수성 전해질 용액을 사용한 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지와 같은 비수성 리튬이차전지를 사용하고 있다. 이러한 리튬이차전지는, 음극재로서, 저전위에서 리튬(Li)과 거의 동일한 단위질량당 높은 충전/방전 용량을 나타내는 흑연과 같은 탄소재료를 사용한다. 그러나, 전지에서 사용되는 이러한 전극재는 이론치와 거의 같은 중량 충전/방전 용량을 보이고, 따라서 전지의 중량 에너지 밀도는 그것의 한계에 이르러 있다. 그러므로, 전극의 효율을 높이기 위해, 방전 용량에 기여하지 않는 전극 바인더 및 도전성 첨가제의 양을 줄이려는 시도가 행해져 왔다.
- <5> 종래에는, 폴리비닐리덴 플루오라이드("PVDF"라고 약기함) 및 그 공중합체와 같은 불소함유 수지가 음극용 바인더로서 통상적으로 사용되었다. 그러나, 최근에, 스티렌-부타디엔 고무("SBR"이라고 약기함)가 감소된 양으로 음극재에 첨가될 수 있고, 또한 수분산액 형태로 사용되는 SBR은 음극의 제조공정을 단순화할 수 있기 때문에, 음극용 바인더로서 널리 사용되고 있다.
- <6> 한편, 도전성 첨가제로서 종래에 사용된 카본 블랙(예컨대, 아세틸렌 블랙)의 경우와 비교하여, 높은 도전성을 보이고 전극의 강도 향상에 영향을 발휘하는 기상성장 탄소섬유가 도전성 첨가제로서 널리 사용되고 있다. 예컨대, 일본특허공개 평4-155776호 공보 및 일본특허공개 평4-237971호 공보는 기상성장 탄소섬유(VGCF)를 흑연 음극에 첨가함으로써, 전극의 저항이 낮아지고, 전극의 강도 및 팽창/수축 저항이 향상되고, 또한 얻어진 리튬이차전지의 부하 특성 및 사이클 라이프가 향상되는 기술을 개시하고 있다.
- <7> 상기 종래의 기술에서, 소수성을 보이는 기상성장 탄소섬유는 바인더로서 유기용제 분산액 형태로 사용되는 PVDF와 조합되어 사용되지만, 수분산액 형태로 사용되는 SBR과 조합하여 사용되지는 않는다.
- <8> 소형 휴대 기기에 사용되는 이차전지는 소형, 고중량 에너지 밀도 및 고체적 에너지 밀도를 가질 것이 요구된다. 그러므로, 얻어진 전극 및 전지의 체적 에너지 밀도를 향상시키기 위해서, 상술한 바와 같이 충전/방전 용량이 이론치와 거의 같은 전극재의 밀도를 높임으로써 전지 하우징에 충전되는 전극재의 양을 증가시키려는 시도가 행해졌다.
- <9> 음극재로서 현재 가장 널리 사용되는 흑연은, 약 2.2g/cm³의 진밀도를 가지고 있지만, 종래에는 약 1.5g/cm³의 밀도를 가진 음극재에 사용되었다. 흑연을 사용하는 음극의 밀도가 1.7g/cm³ 이상으로 증가되면, 생각컨대, 얻어진 전지의 체적 에너지 밀도가 향상될 수 있다. 그러나, 음극의 밀도가 증가하면, 음극에 포함된 공극의 수가 감소하여, 통상적으로 공극에 존재하며 전극 반응에 중요한 역할을 하는 전해질 용액의 부족과 같은 문제를 초래하고, 음극으로의 전해질 용액의 투과율이 낮아진다. 음극에 전해질의 양이 충분하지 않으면, 전극 반응이 저속으로 진행되고, 에너지 밀도 및 고속 충전/방전 성능의 저하를 초래한다. 한편, 전해질 용액 침투성이 열화되면, 전지의 제조를 위해 긴 시간이 요구되어, 생산 비용의 증가를 초래한다. 이러한 문제들은 고점성의 폴리머 전해질 용액을 사용하는 리튬폴리머전지의 경우에 더욱 표명된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 본 발명의 목적은 우수한 사이클 특성 및 고속 충전/방전 성능을 보이는 고에너지 밀도의 리튬전지의 제조에 요구되는, 고에너지 밀도의 탄소질 음극재를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <11> 탄소질 음극재의 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 비교적 소량으로도 결합력을 보이는 SBR을 바인더로서 탄소질 음극재에 첨가하고, 또한 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 도전성 첨가제로서 음극재에 균일하게 분산시킨 경우, 얻어진 전지는 우수한 특성; 즉 저전극저항, 고전극강도, 고전해질 용액 침투성, 고에너지밀도 및 양호한 고속 충전/방전 성능을 나타내는 것을 발견하였다. 상기 발견을 기초로 하여 본 발명을 완성하였다.
- <12> 따라서, 본 발명은 후술하는 바와 같이 리튬전지용 음극재(이하 "리튬전지용 탄소질 음극재"라고 하는 경우도

있음) 및 그 제조방법 및 용도를 제공한다.

- <13> 1. $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질, 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더 및 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <14> 2. 1에 있어서, 상기 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더는 10~500nm의 평균 입자크기를 가진 미립자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <15> 3. 1 또는 2에 있어서, 상기 탄소질 음극 활성물질, 바인더 및 탄소섬유의 총량을 기준으로 하여, 상기 탄소섬유의 양은 0.05~20질량%이고 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 바인더의 양은 0.1~6.0질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <16> 4. 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 증점제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <17> 5. 4에 있어서, 상기 증점제의 양은, 상기 탄소질 음극 활성물질, 바인더, 탄소섬유 및 증점제의 총량을 기준으로 하여 0.1~4질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <18> 6. 4에 있어서, 상기 증점제는 카르복시메틸 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <19> 7. 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 리튬전지용 음극재로 이루어진 음극으로, 25℃에서 $0.5\Omega\text{cm}$ 이하의 비저항을 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극.
- <20> 8. 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소섬유는 2,000℃ 이상에서 열처리된 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <21> 9. 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소섬유는 산소함유 관능기가 산화처리를 통해서 도입된 표면을 갖는 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <22> 10. 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소섬유는 붕소를 0.1~100,000ppm의 양으로 함유하는 흑연계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <23> 11. 8에 있어서, 상기 흑연계 탄소섬유는 X선 회절분석법으로 측정시 0.344nm 이하의 (002)면의 평균 층간거리(d_{002})를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <24> 12. 1 내지 6, 8 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소섬유는 중공을 보유한 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <25> 13. 1 내지 6, 8 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소섬유는 분기 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <26> 14. 1 내지 6, 8 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소질 음극 활성물질은 Si를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <27> 15. 1 내지 6, 8 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소질 음극 활성물질이 비흑연 탄소질 재료이고, 또한 음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제를 함유하는 화합물의 층이 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 벌크밀도를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <28> 16. 1 내지 6, 8 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 음극재가 전극으로 형성되기 전에, 탄소질 음극 활성물질은 하기 조건을 만족하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <29> (1) 플로우 입자상 분석기에 의해 측정되는 평균 진원도가 0.70~0.99이고; 또한,
- <30> (2) 레이저 회절분석법에 의해 측정되는 평균 입자크기가 1~50 μm 임.
- <31> 17. 1 내지 6, 8 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소질 음극 활성물질은 흑연 탄소질 재료를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <32> 18. 17에 있어서, 상기 흑연 탄소질 재료는 붕소를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <33> 19. 1 내지 6, 8 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 음극재가 전극으로 형성되기 전에, 탄소질 음극 활성물질은 하기 조건을 만족시키는 흑연 입자를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.

- <34> (1) 플로우 입자상 분석기에 의해 측정되는 평균 진원도가 0.70~0.99이고; 또한,
- <35> (2) 레이저 회절분석법에 의해 측정되는 평균 입자크기가 1~50 μ m임.
- <36> 20. 17에 있어서, 상기 흑연 탄소질 재료는 하기 조건을 만족하는 흑연 입자를 50질량% 이상의 양으로 함유하는 탄소질 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <37> (1) X선 회절분석법으로 측정된 (002)면의 C_0 는 0.6900nm 이하이고, La(a축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과하고, Lc(c축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과;
- <38> (2) 비표면적은 1.0~10m²/g;
- <39> (3) 진밀도는 2.20g/cm³ 이상; 또한,
- <40> (4) 레이저 라만 R치(스펙트럼의 1,580cm⁻¹에서의 피크 강도에 대한 레이저 라만 스펙트럼의 1,360cm⁻¹에서의 피크 강도의 비)는 0.01~0.9.
- <41> 21. 15에 있어서, 상기 음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제를 함유하는 화합물의 층은 1.7g/cm³ 이상의 벌크밀도를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재.
- <42> 22. 스티렌-부타디엔 고무 수분산액을 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유, 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 증점제 수용액 중에 분산시켜 제조한 탄소섬유/활성물질 분산액에 첨가하고; 그 얻어진 혼합물을 교반하는 것을 포함하는 공정을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <43> 23. 22에 있어서, 상기 탄소섬유/활성물질 분산액은 교반하에서 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 증점제 수용액 중에 분산시키고; 그것에 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 첨가한 다음 교반하여 혼합함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <44> 24. 22에 있어서, 상기 탄소섬유/활성물질 분산액은 교반하에서 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 증점제 수용액 중에 분산시키고; 그것에 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 첨가한 다음 교반하여 혼합하고; 또한 증점제 수용액을 사용하여 조정함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <45> 25. 22에 있어서, 상기 탄소섬유/활성물질 분산액은 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 증점제 수용액에 첨가한 다음 교반하여 혼합하고; 그 얻어진 혼합물에 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 교반하에서 분산시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <46> 26. 22에 있어서, 상기 탄소섬유/활성물질 분산액은 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유와 1m²/g 이상의 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 건식-혼합함으로써 탄소섬유를 얻어진 혼합물에 분산시키고; 얻어진 혼합물에 증점제 수용액을 첨가한 다음, 교반하여 혼합함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <47> 27. 22 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 증점제 수용액 중의 증점제의 함유량은 0.3~5질량%이고, 스티렌-부타디엔 고무 수분산액 중의 스티렌-부타디엔 고무의 함유량은 10~60질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <48> 28. 22 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 증점제는 카르복시메틸 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물의 제조방법.
- <49> 29. 리튬전지용 음극재 형성용 조성물로서, 22 내지 28 중 어느 하나에 기재된 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물.
- <50> 30. 리튬전지용 음극재 형성용 조성물로서, 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유가 분산되어 있는 증점제 수용액을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재를 형성하기 위한 조성물.
- <51> 31. 30에 있어서, 증점제 수용액 중의 증점제의 함유량이 0.3~5질량%이고, 조성물 전체를 기준으로 한 탄소섬유의 양이 0.1~10질량%인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물.

- <52> 32. 30 또는 31에 있어서, 상기 증점제는 카르복시메틸 셀룰로오스인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 형성용 조성물.
- <53> 33. 29에 기재된 리튬전지용 음극재 형성용 조성물을 금속 집전기박에 도포하고, 그 도포된 조성물을 건조하여 제조한 다음, 압축 성형함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 시트.
- <54> 34. 33에 있어서, 상기 금속 집전기박은 1~50 μ m의 두께를 가진 동박 또는 동합금박인 것을 특징으로 하는 리튬전지용 음극재 시트.
- <55> 35. 1 내지 6, 8 내지 21 중 어느 하나에 기재된 리튬전지용 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬전지.
- <56> 36. 1 내지 6, 8 내지 21 중 어느 하나에 기재된 리튬전지용 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- <57> 37. 36에 있어서, 비수성 전해질, 및 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 비수성 전해질용 비수성 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

효 과

- <58> 본 발명의 리튬전지용 음극재는 바인더로서 SBR, 및 1~1,000nm의 섬유직경을 갖고, 상기 바인더에 잘 분산되며 도전성 첨가제로서 기능하는 탄소섬유를 함유한다. 상기 음극재에 의해서 우수한 특성; 즉, 낮은 전극 저항, 높은 전극 강도, 우수한 전해질 용액 침투성, 높은 에너지 밀도, 및 양호한 고속 충전/방전 성능을 가지는 전지를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <59> 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.
- <60> 1. 탄소섬유
- <61> 통상적으로, 탄소질 음극재는 탄소질 음극 활성물질 분말(평균 분말 입자크기: 수~수십 μ m)을 바인더 및 도전성 첨가제와 습식-혼합하고, 얻어진 혼합물을 금속 집전기박에 균일하게 도포한 다음, 건조하고 압축 성형함으로써 제조된다.
- <62> 종래에는, 카본블랙 분말(예컨대, 아세틸렌 블랙 분말)이 통상적으로 도전성 첨가제로서 사용되었다. 그러나, 중형비가 높은 도전성 첨가제(예컨대, 탄소섬유)를 전극에 첨가하는 것은 전극 전체에 네트워크를 형성할 수 있고, 또한 소량의 도전성 첨가제만을 첨가하는 경우에도 전체 전극의 관점에서 도전성을 향상시킬 수 있다. 통상적으로, 카본블랙의 경우에, 탄소질 음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제의 총량을 기준으로 약 5질량%의 양이 전극의 도전성의 향상을 위해 요구된다. 반면, 기상성장 탄소섬유와 같은 중형비가 높은 도전성 섬유의 경우에, 전극에 첨가되는 양이 3질량% 이하(예컨대, 1질량%)인 경우에도, 상기 섬유는 충분히 그 효과를 나타낸다. 상술한 바와 같이, 탄소질 전극 활성물질을 사용한 전지의 에너지 밀도가 그 한계에 이르러 있어, 전지의 체적 에너지 밀도를 증가시키기 위해, 그것에 사용되는 전극의 밀도를 증가시키려는 시도가 있었다. 그러나, 종래의 카본블랙 도전성 첨가제를 사용하는 경우에, 전극의 밀도가 성형(예컨대, 고압 압축)을 통해 증가되면, 전극이 변형되어, 전극에 형성된 도전경로 또는 전해질 용액 침투 경로가 손상되는 결과를 초래한다. 반면, 탄소섬유는 가압하에서 쉽게 변형되지 않기 때문에, 탄소섬유는 고밀도 전극에 사용되는 경우에도, 도전경로 및 전해질 용액 침투경로가 전극에 유지된다. 더욱이, 탄소섬유는 전극에서 네트워크를 형성하므로, 전극반응 동안 전극의 팽창/수축이 일어나도, 전극의 강도는 소정 수준으로 유지된다. 그러므로, 탄소섬유를 함유하는 음극재를 사용하는 경우에, 전극의 밀도가 증가하더라도, 전극은 고용량 및 양호한 고속 충전/방전 성능을 나타낸다.
- <63> 첨가될 탄소섬유가 이러한 기능을 얻기 위해서는, 탄소섬유는 우수한 도전성을 보이고, 또한 도전경로의 수가 증가될 수 있도록 가능한 최소의 섬유직경 및 가능한 최대의 섬유길이를 가지는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 첨가될 탄소섬유는 도전성 및 단단함을 나타내는 미세 탄소섬유이어야 한다.
- <64> 1-1. 탄소섬유의 섬유직경
- <65> 본 발명의 리튬전지용 음극재에 사용되는 탄소섬유의 섬유직경이 지나치게 크면, 얻어진 전극에 형성되는 공극의 크기가 지나치게 커지고, 따라서 전극 밀도를 증가시키는 것이 어려워 바람직하지 못하다. 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지에 현재 사용되는 탄소질 전극 활성물질 입자의 평균 입자크기는 수~수십 μ m이므로, 사용될 탄

소섬유는 최대 약 1 μ m의 섬유직경을 가지고 있어야 한다. 한편, 사용될 탄소섬유의 섬유직경이 지나치게 작으면, 탄소섬유의 섬유 필라멘트가 활성물질 입자 사이에 매몰되고, 따라서 얻어진 전극에 네트워크가 형성되는 것이 어렵고, 공극을 활성물질 입자 사이에 형성할 수 없다. 그러므로, 사용될 탄소섬유는 1~수nm 이상의 섬유직경을 가져야 한다. 상술한 이유로, 본 발명의 리튬전지용 음극재에 사용될 수 있는 탄소섬유의 섬유직경은 1~1,000nm이고, 10~500nm가 바람직하다. 탄소섬유의 평균 섬유직경은 5~500nm가 바람직하고, 10~200nm가 더욱 바람직하다.

<66> 1-2. 탄소섬유의 결정화도

<67> 탄소섬유의 결정화도(즉, 흑연화도)가 높은 것이 바람직하다. 통상적으로, 흑연화도가 높은 탄소섬유는 발달된 층구조를 가지고, 단단해져, 향상된 도전성을 보인다. 그러므로, 상술한 바와 같이, 이러한 탄소섬유는 리튬전지용 탄소질 음극재에 사용하기에 적합하다. 탄소섬유의 흑연화도는 통상 탄소섬유의 고온 처리를 통해 얻을 수 있다. 흑연화 처리 온도는 사용될 탄소섬유의 종류에 따라 다르고, 2,000 $^{\circ}$ C 이상이 바람직하고, 2,500 $^{\circ}$ C 이상이 더욱 바람직하다. 흑연화를 촉진시키는 붕소 또는 Si와 같은 흑연화 조촉매가 열처리 전에 탄소섬유에 첨가되면, 탄소섬유가 효과적으로 흑연화 될 수 있다. 첨가되는 조촉매의 양에 특별한 제한을 부여하지 않지만, 조촉매의 양이 지나치게 적으면, 조촉매의 효과를 얻을 수 없고, 반면에 조촉매의 양이 지나치게 많으면, 조촉매가 불순물로서 탄소섬유에 잔존한다. 그러므로, 첨가되는 조촉매의 양은 0.1~100,000ppm이 바람직하고, 10~50,000ppm이 더욱 바람직하다.

<68> 탄소섬유의 결정화도에 특별한 제한을 부여하지 않는다. X선 회절분석법으로 측정된 탄소섬유의 평균 층간거리(d_{002})는 0.344nm 이하가 바람직하고, 0.339nm 이하가 더욱 바람직하며, c축을 따라 측정된 탄소 결정의 두께(Lc)는 40nm 이하이다.

<69> 1-3. 탄소섬유의 섬유길이 및 중형비

<70> 탄소섬유의 섬유길이에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 상술한 바와 같이, 탄소섬유의 섬유길이가 길어지면, 얻어진 전극의 도전성, 강도 및 전해질 용액 유지성이 향상되어 바람직하다. 그러나, 탄소섬유의 섬유길이가 지나치게 길면, 전극내의 탄소섬유의 분산성이 열화되어 바람직하지 않다. 그러므로, 평균 섬유직경은 사용될 탄소섬유의 종류와 섬유직경에 따라 다르고, 0.5~100 μ m가 바람직하고, 1~50 μ m가 더욱 바람직하다. 평균 섬유길이의 범위를 평균 중형비(섬유직경에 대한 섬유길이의 비)로 나타내면, 상기 평균 중형비는 5~50,000이 바람직하고, 10~15,000이 더욱 바람직하다.

<71> 탄소섬유가 분기 탄소섬유를 포함하는 경우, 얻어진 전극의 도전성, 강도 및 전해질 용액 유지성이 더욱 향상되어 바람직하다. 그러나, 분기 탄소섬유의 양이 지나치게 많으면, 탄소섬유의 섬유길이가 지나치게 길어지는 경우와 같이, 전극내에서의 탄소섬유의 분산성이 열화된다. 그러므로, 분기 탄소섬유의 양은 적절한 수준으로 조절하는 것이 바람직하다. 분기 탄소섬유의 양은 탄소섬유 제조공정 또는 제조공정 후에 수행하는 분쇄공정을 통해 어느 정도 조절할 수 있다.

<72> 1-4. 탄소섬유의 제조방법

<73> 본 발명에서 사용되는 탄소섬유의 제조방법에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 탄소섬유 제조방법의 예로는 폴리머를 스피닝 또는 유사한 기술을 통해 섬유로 형성하고, 그 얻어진 섬유를 불활성 분위기 중에서 열처리하는 방법; 및 유기 화합물을 촉매의 존재하에서 고온에서 반응시키는 기상성장법이 열거된다. 기상성장법을 통해 제조된 탄소섬유(즉, 기상성장 탄소섬유)의 경우에, 결정성장 방향은 탄소섬유의 각 섬유 필라멘트의 축과 평행하여, 흑연 구조의 결정성이 섬유길이 방향으로 높아지는 경향이 있다. 그러므로, 기상성장 탄소섬유는 비교적 작은 섬유직경을 가지며, 비교적 높은 도전성 및 강도를 나타낸다.

<74> 섬유축 방향으로 성장된 결정을 함유하고 분기를 가지는 기상성장 탄소섬유는, 본 발명의 목적을 달성하기 위해 적합하게 사용된다. 기상성장 탄소섬유는, 예컨대 하기 공정을 통해 제조할 수 있다: 가스화된 유기 화합물을 촉매로서 기능하는 철과 함께 고온 분위기 중으로 도입한다. 사용될 기상성장 탄소섬유는 "제조된 상태 그대로의" 탄소섬유; 800~1,500 $^{\circ}$ C에서 열처리한 탄소섬유; 또는 2,000~3,000 $^{\circ}$ C에서 흑연화 처리한 탄소섬유이어도 좋다. 기상성장 탄소섬유는 사용될 전기 활성물질 분말의 종류에 따라서 선택된다. 그러나, 열처리 또는 흑연화 처리된 기상성장 탄소섬유가, 탄소가 잘 결정화되어, 높은 탄소 결정성, 높은 도전성 및 높은 내압성을 나타내므로 바람직하다.

<75> 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 기상성장 탄소섬유는 분기 구조를 가진다. 섬유 전체에 서로 연결되어

있는 중공을 보유하는 구조를 가지는 부분(분기 포함)이 있어도 좋다. 이러한 경우에 있어서, 섬유 원통상을 형성하는 탄소층은 연속된 층이라고 생각된다. "중공 구조"는 복수의 탄소층이 원통을 형성하는 구조를 의미한다. 상기 중공 구조는 불완전한 원통 구조, 탄소층이 부분적으로 깨진 구조 및 적층된 2개의 탄소층이 단독 탄소층에 결합한 구조를 포함한다. 상기 원통의 단면은 반드시 완전한 원형이라고 보지 않으나, 타원 또는 다각형이라고 보아도 좋다.

<76> 기상성장 탄소섬유는 통상적으로 그 표면 위에 요철 및 거친 부분을 가지므로, 전극 활성물질에 대해 향상된 밀착성을 나타낸다. 특히 이차전지의 음극에 전극 활성물질로서 탄소질 분말 입자를 사용하는 경우에, 상기 기상성장 탄소섬유는 핵으로서 기능하는 탄소질 입자에 대해 향상된 밀착성을 나타낸다. 따라서, 충전/방전 사이클이 반복되는 경우에도, 도전성 첨가제로도 기능하는 탄소섬유는 탄소질 분말 입자상에 단단하게 밀착되어, 해리되지 않아서, 도전성이 유지될 수 있어 사이클 특성이 개선된다.

<77> 기상성장 탄소섬유가 다량의분기 섬유를 함유하는 경우, 네트워크가 효과적인 방법으로 형성될 수 있어, 높은 도전성 및 열전도성을 쉽게 달성할 수 있다. 더욱이, 탄소섬유가 활성물질을 둘러싸도록 활성물질 내에서 분산될 수 있어, 얻어진 전극의 강도가 향상되고 입자 간의 양호한 접촉을 달성한다.

<78> 1-5. 첨가되는 탄소섬유의 양

<79> 첨가되는 탄소섬유의 양은 탄소섬유, 탄소질 음극 활성물질, 바인더 및 증점제(필요에 따라 첨가)의 총량을 기준으로, 0.05~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하고, 0.5~10질량%가 더욱 바람직하다. 탄소섬유의 양이 20질량%를 초과하면, 얻어진 전극에 함유되는 전극 활성물질의 양이 감소하고, 따라서 전기 용량이 감소한다. 반면에 탄소섬유의 양이 0.05질량% 미만이면, 탄소섬유의 효과(예컨대, 전기 저항의 감소 및 전해질 용액 침투성의 증가)를 본 발명의 리튬전지용 음극재에서 얻을 수 없다. 탄소섬유의 양이 전극재의 제조공정 동안 상기 범위내에 있도록 조절하기 위해서 전극재에 탄소섬유를 첨가하여 탄소섬유의 양을 상기 바람직한 범위로 조절할 수 있다.

<80> 1-6. 탄소섬유의 표면 처리

<81> 사용될 탄소섬유에 얻어진 전극내에서 탄소섬유의 분산 상태를 조절하기 위해 표면 처리를 하는 경우도 있다. 표면 처리 방법에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 탄소섬유를 산화 처리하여 산소함유 관능기를 탄소섬유에 도입하여 친수성을 부여해도 좋고; 또는 탄소섬유를 불소 처리 또는 실리콘 처리하여 탄소섬유에 소수성을 부여해도 좋다. 또는, 탄소섬유를, 예컨대 페놀 수지로 피복해도 좋고, 또는 기계화학 처리 또는 유사한 처리를 할 수도 있다. 탄소섬유가 지나치게 표면 처리되면, 탄소섬유의 도전성 및 강도가 심각하게 열화되므로, 탄소섬유의 표면 처리는 적당한 수준으로 조절되어야 한다. 탄소섬유의 산화 처리는 예컨대, 하기 공정으로 수행할 수 있다: 탄소섬유를 대기중에서 500℃로 약 1시간 동안 가열한다. 탄소섬유의 친수성은 상기 처리를 통해 향상된다.

<82> 본 발명에 있어서, 산화처리를 한 탄소섬유, 즉 친수성 표면을 가지는 탄소섬유는, 바인더로서 기능하는 스티렌-부타디엔 고무가 수분산액 형태로 자주 사용되기 때문에 바람직하게 사용된다.

<83> 2. 스티렌-부타디엔 고무 (SBR) (바인더)

<84> 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재에 있어서, SBR은 전극 바인더로 사용된다. 사용되는 SBR의 양은 통상적으로 사용되는 불소함유 수지 바인더(예컨대, PVDF)의 경우와 비교하여 소량이 사용될 수 있다. 유기 용제와 함께 사용되는 PVDF의 경우와는 달리, SBR는 수분산액 형태의 전극 활성물질과 혼합되는 경우, 폭발-테스트 장치가 필요하지 않다. 그러므로, SBR의 사용은 전극 제조공정을 단순화할 수 있는 장점이 있다. 통상적으로 SBR은 낮은 유리전이온도(Tg)를 가지고 있기 때문에, 바인더로서 SBR을 사용한 전극은 우수한 저온 특성 및 고속 충전/방전 특성을 나타낸다.

<85> SBR은 2가지 형태로 분류된다: 에멀전-중합 SBR 및 용액-중합 SBR. 에멀전-중합 SBR의 예로는 라텍스로 얻어져서 건조하여 건조 고무로 사용되는 경우도 있다. 용액-중합 SBR의 예로는, 스티렌과 부타디엔의 공중합형태가 다른 랜덤 SBR, 블록 SBR 및 대칭 블록 SBR이 열거된다. 또한 SBR은 스티렌의 조성비가 높고 유리 전이온도(Tg)가 높은 하이 스티렌 고무를 포함한다. 더욱이, SBR은 불포화 카르복실산 또는 불포화 니트릴 화합물과 공중합된 변성 SBR을 포함한다. 이들 SBR의 형태는 물성(예컨대, 밀착성, 강도 및 열물성)이 공중합 형태 및 스티렌/부타디엔 공중합 비율에 따라 서로 조금씩 다르다. 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재에 바인더로서 사용되는 SBR의 형태는 사용될 음극 활성물질의 형태에 따라서 적절하게 선택될 수 있다.

- <86> 상기 SBR의 형태 중에서, 물에 에멀전- 또는 용액-중합 SBR을 분산시켜 제조된 라텍스형 수분산액이 탄소질 음극재 활성물질과 쉽게 혼합되기 때문에, 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재용으로 적합하다. SBR이 제조된 음극에서 전해질 용액과 잘 결합하도록 하기 위해, 또는 전극의 저온 특성을 개선시키기 위해서, SBR은 공중합시의 스티렌 함유량이 50질량% 이하이고, 0℃ 이하의 유리전이온도를 갖는 것이 바람직하다.
- <87> 수분산액에 함유된 SBR 입자의 크기는, 탄소질 음극재 활성물질에서 균일하게 분산되고 활성물질 입자 사이에서 효과적인 밀착성을 달성하기 위해서, 지나치게 크거나 지나치게 작아서는 안된다. 그러므로, 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재에서 사용되는 SBR의 평균 입자크기는 10~500nm가 바람직하다.
- <88> 음극재에 첨가되는 SBR의 함유량은 일정하게 정할 수 없고, SBR과 혼합될 탄소섬유의 양 및 탄소질 음극 활성물질에 따라 다르다. 그러나, SBR양이 지나치게 많으면, 음극재 중의 탄소질 음극 활성물질의 함유량이 감소하여 얻어진 음극의 용량이 감소하고, 전극의 저항이 증가한다. 또한, 음극의 반응 부위의 수가 감소할 수 있어, 전극 용량이 더욱 감소하게 된다. 반면, SBR양이 지나치게 적으면, 바인더로서의 SBR의 효과가 감소하게 되므로, 음극의 파손이 전지의 조립 또는 전지의 충전/방전 공정시에 일어나, 충전/방전 라이프 사이클의 감소를 초래하여 바람직하지 않다. 그러므로, 첨가되는 SBR의 양은 탄소질 음극 활성물질, 바인더, 탄소섬유 및 증점제(필요에 따라 첨가)의 총량을 기준으로, 0.1~6.0질량%가 바람직하고, 0.3~5.0질량%가 더욱 바람직하다.
- <89> 3. 탄소질 음극 활성물질
- <90> 탄소질 음극 활성물질은 탄소를 함유하고, 전기화학적으로 이온을 흡수(흡장) 및 방출할 수 있는 물질이다.
- <91> 본 발명에 있어서, SBR(바람직하게는 SBR 수분산액)이 전극 바인더로서 사용된다. 그러므로, 젖음성 개선, 취급성, 전극 강도 및 전해질 용액 유지성의 관점에서, 가능한 최대 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질이 바람직하게 사용된다. 구체적으로, BET법으로 측정된 비표면적(즉, BET 비표면적)이 1m²/g 이상인 탄소질 음극 활성물질이 사용된다. 그러나, 지나치게 큰 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질을 사용하는 경우에, 부반응이 활성물질과 전해질 용액 사이에서 일어나는 경향이 있다. BET 비표면적은 1.0~7.0m²/g이 바람직하고, 1.5~6.0m²/g이 더욱 바람직하다.
- <92> 탄소질 음극 활성물질은 비흑연 탄소질 재료를 주로 함유하는 활성물질, 또는 흑연 탄소질 재료를 주로 함유하는 활성물질이어도 좋다.
- <93> 비흑연 탄소질 재료는 흑연 결정의 3차원 규칙성을 갖지 않는 탄소재료이고, 난층구조 탄소재료 및 무정형 탄소 재료가 포함되고, 예컨대, 유리상 탄소 및 저온에서의 열처리로 인한 고결정성을 나타내지 않는 탄소재료이다.
- <94> 흑연 탄소질 재료는 흑연 결정의 3차원 규칙성을 갖는 탄소재료이고, 용융된 철로부터 흑연의 재석출에 의해 얻어진 키시흑연 뿐만 아니라, 천연흑연 및 쉽게 흑연화하는 탄소재료를 열처리하여 얻은 인조흑연을 포함한다.
- <95> 여기서 사용되는, "주로 함유"란 활성물질의 함유량이 50질량% 이상이고, 바람직하게는 60질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 90질량% 이상인 성분을 의미한다.
- <96> 비흑연 탄소질 재료를 주로 함유하는 활성물질의 예로는 페놀 수지와 같은 흑연화하기 어려운 폴리머의 열처리를 통해 얻어지는 탄소재료; 약 1,000℃에서 피치 또는 코크의 열처리를 통해 얻어지는 탄소재료; 도전성 폴리머와 같은 콘주게이션 폴리머의 열처리를 통해 얻어지는 탄소재료; 및 열 CVD로 기판에 퇴적된 CVD 탄소재료가 열거된다. Si가 상기 재료의 열처리 과정 동안에 이러한 탄소재료에 첨가되는 경우, 얻어진 음극의 전기 용량이 증가할 수 있다.
- <97> 이러한 비흑연 탄소질 재료는, 전극 시트의 제조시 재료의 취급성 및 상기 재료를 전지에 사용할 때 재료와 전해질 용액 사이의 부반응 방지의 관점에서, 가능한 최대 진원도의 구형상의 것이 바람직하다.
- <98> 상기 비흑연 탄소질 재료의 플로우 입자상 분석기를 사용하여 측정된 평균 진원도는 0.70~0.99가 바람직하다.
- <99> 평균 입자크기는 전극시트의 타겟 형태에 따라 다르기 때문에, 이러한 비흑연 탄소질 재료의 평균 입자크기에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 그러나, 통상적으로 레이저 회절분석법으로 측정된 1~50μm의 평균 입자크기를 가지는 비흑연 탄소질 재료가 사용된다.
- <100> 벌크밀도는 탄소질 활성물질의 진밀도에 따라 다르기 때문에, 이러한 비흑연 탄소질 재료를 사용하는 음극재의 벌크밀도에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 그러나, 이러한 비흑연 탄소질 재료의 진밀도는 통상적으로

1.9g/cm³ 이상이고, 음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제를 함유하는 혼합물의 층의 벌크밀도는 1.5g/cm³ 이상이 바람직하고, 1.7g/cm³ 이상이 더욱 바람직하다.

<101> 본 발명에 있어서, 흑연 탄소질 재료를 주로 함유하는 활성물질은 리튬이온전지에 탄소 활성물질로서 통상적으로 사용되는 흑연 탄소질 재료이어도 좋다. 상기 흑연 활성물질은 고결정성을 보이고, 리튬이온의 균일한 삽입 및 이탈이 가능하여, 쉽게 분산된다. 그러므로, 흑연 활성물질을 전지에 사용하는 경우, 얻어진 전지는 방전 전위의 변화가 작고, 우수한 고전류부하 특성을 나타낸다. 이러한 흑연 활성물질은 약 2.2g/cm³ 정도로 높은 진밀도를 갖고, 또한 그 형성된 전극은 1.5g/cm³의 벌크밀도를 갖는다. 본 발명에 있어서, 전극의 벌크밀도를 1.7g/cm³ 이상으로 증가시키기 위해서, 전극의 공극률을 감소시킬 수 있다.

<102> 사용되는 흑연 활성물질은 가능한 최대 진원도를 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로, 플로우 입자상 분석기를 사용하여 측정된 평균 진원도가 0.70~0.99이고 레이저 회절분석기를 사용하여 측정된 평균 입자크기가 약 1~50 μm인 흑연 활성물질을 사용한다.

<103> 사용되는 흑연 활성물질은 가능한 최대 결정성을 가지는 것이 바람직하다. 바람직하게는, X선 회절분석법으로 측정된 (002)면의 C₀는 0.6900nm(d₀₀₂=0.3450) 이하이고, La(a축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과하고, Lc(c축을 따라 측정된 결정의 크기)는 100nm를 초과한다. 레이저 라만 R치(스펙트럼의 1580cm⁻¹에서의 피크 강도에 대한 레이저 라만 스펙트럼의 1360cm⁻¹에서의 피크 강도의 비)는 0.01~0.9가 바람직하다. 흑연 활성물질의 진밀도는 2.20g/cm³ 이상이 바람직하다.

<104> 붕소를 흑연 활성물질에 첨가하고, 얻어진 혼합물을 열처리할 경우, 활성물질의 결정성이 향상되고, 활성물질의 전해질 용액 및 안정제와의 젖음성이 개선되어 바람직하다. 첨가되는 붕소의 양에 특별한 제한을 부여하지 않지만, 붕소의 양이 지나치게 적으면, 붕소의 효과가 이루어지기 어렵고, 반면 붕소의 양이 지나치게 많으면, 붕소가 활성물질 중에 불순물로서 잔존한다. 첨가되는 붕소의 양은 0.1질량ppm~100,000질량ppm이 바람직하고, 10질량ppm~50,000질량ppm이 더욱 바람직하다.

<105> 4. 리튬전지용 음극

<106> 4-1. 탄소질 음극 활성물질, 전극 바인더 및 탄소섬유를 함유하는 음극재 조성물

<107> 통상적으로, 리튬전지용 탄소질 음극재는 하기 공정을 통해 제조된다: 탄소질 음극 활성물질, 전극 바인더 및 필요에 따라, 도전성 첨가제(예컨대, 카본블랙 또는 흑연 미세분말)를 소정의 비율로 습식-혼합 또는 건식-혼합하고; 얻어진 혼합물을 금속 집전기(예컨대, 구리 집전기)에 도포한 다음, 건조 및 압축한다. 한편, 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재에 중황비가 큰 탄소섬유가 첨가된 경우에는, 탄소섬유가 통상적으로 사용되는 방법으로 균일하게 분산되기 어렵다. 더욱이, 본 발명의 음극재는 전극 바인더로서 SBR 수분산액을 사용하므로, 소수성 탄소섬유(특히 흑연화 탄소섬유)가 음극재에 충분히 분산되기 어렵다.

<108> 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재는 탄소질 음극 활성물질, 탄소섬유 및 SBR 바인더를 함유하는 음극재 조성물을 집전기에 도포한 다음, 성형하여 제조한다. 본 발명에 있어서, 음극재 조성물은 아직 공지되지 않은 방법; 구체적으로, 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유, 1m²/g 이상의 BET 비표면적을 가지는 탄소질 음극 활성물질 및 필요에 따라, 도전성 첨가제로서 탄소질 분말을 증점제 수용액(예컨대, 카복시메틸 셀룰로오스 화합물의 수용액)에 충분히 분산시키고; 얻어진 분산액에 스티렌-부타디엔 고무의 수분산액을 첨가한 다음, 비교적 단시간 교반하는 방법으로 제조한다.

<109> 상기 제조방법은 수용액에 탄소섬유 필라멘트를 충분히 분산시켜 제조한 분산액에 SBR 수분산액을 첨가함으로써 얻어지는 혼합물의 교반단계를 단순화하기 위한 것이다. SBR 바인더의 첨가 후의 교반단계를 장시간 행하는 경우에, 분산된 탄소섬유 필라멘트가 재응집할 수 있어, 전극의 비저항을 증가시키고 전해질 용액 침투성을 감소시킨다; 즉, 전지 성능이 열화된다. 탄소섬유 필라멘트의 재응집의 원인은 다음과 같이 사료된다. 탄소섬유 필라멘트의 분산 후에 첨가되는 바인더가 증점제 수용액과 높은 친화성을 나타내므로, 증점제 수용액에 분산된 소수성 탄소섬유 필라멘트가 서서히 증점제 용액으로부터 분리된다. 제조방법의 구체예로는 후술하는 (A)~(D)의 방법이 열거된다.

<110> (A) 탄소섬유를 증점제 수용액에 첨가하고 그것을 교반하에서 충분히 분산시키고; 탄소질 음극 활성물질 및 필

요에 따라, 도전성 첨가제로서의 다른 탄소질 분말을 얻어진 분산액에 첨가한 다음, 교반한 후; SBR 수분산액을 얻어진 혼합물에 첨가한 다음, 비교적 단시간 동안 교반하는 방법.

- <111> (B) 탄소섬유를 증점제 수용액에 첨가하고, 그 탄소섬유를 교반하에서 충분히 분산시키고; 탄소질 음극 활성물질 및 필요에 따라, 도전성 첨가제로서의 다른 탄소질 분말을 얻어진 분산액에 첨가한 다음, 교반하고; 증점제 수용액을 얻어진 혼합물에 첨가하여, 혼합물의 점도를 조정한 후; SBR 수분산액을 얻어진 혼합물에 첨가한 다음, 비교적 단시간 동안 교반하는 방법.
- <112> (C) 탄소질 음극 활성물질 및 필요에 따라 다른 탄소-분말 도전성 첨가제를 증점제 수용액에 첨가한 다음, 교반하고; 탄소섬유를 얻어진 혼합물에 첨가하고, 교반하에서 충분히 분산시킨 후; SBR 수분산액을 얻어진 분산액에 첨가한 다음, 비교적 단시간 동안 교반하는 방법.
- <113> (D) 탄소질 음극 활성물질 분말, 탄소섬유, 및 필요에 따라 도전성 첨가제로서의 다른 탄소질 분말을 함께 건식-혼합하여, 그 얻어진 혼합물에 탄소섬유를 충분히 분산시키고; 증점제 수용액을 첨가한 다음 교반한 후; SBR 수분산액을 얻어진 혼합물에 첨가한 다음, 비교적 단시간 동안 교반하는 방법.
- <114> SBR 수분산액의 첨가 후에 교반시간(비교적 단시간)의 대략 기준은 예컨대 탄소섬유의 형태 및 양 또는 교반방법에 따라 달라 일정하게 정할 수 없다. 교반시간은 교반후에 방치시킨 조성물의 상태에 따라 적당하게 정한다. 교반시간은 통상적으로 120분 이하이고, 10~90분이 바람직하다.
- <115> 상기 제조방법 중에서, 비교적 쉽게 탄소섬유를 분산시킬 수 있는 방법 (A) 및 (B)가 특히 바람직하다. 이들 방법에서, 얻어진 분산액의 탄소섬유 함유량이 탄소질 음극 활성물질, 바인더 및 도전성 첨가제의 총량을 기준으로 0.1~10질량%가 되도록, 탄소섬유를 증점제 수용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- <116> 상기 제조방법에 있어서, 증점제는 음극재 조성물의 점도를 조성물을 집전기에 도포할 수 있는 정도의 수준으로 조정하기 위해 사용되는 비이온성 폴리머이다.
- <117> 사용되는 증점제의 예로는 폴리에틸렌 글리콜, 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리(N-비닐아미드) 및 폴리(N-비닐피롤리돈)과 같은 비이온성 폴리머의 수용액이 열거된다. 이들 비이온성 폴리머 중에서, 폴리에틸렌 글리콜, 및 카복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 셀룰로오스가 바람직하고, 카복시메틸 셀룰로오스(CMC)가 특히 바람직하다. 첨가되는 증점제의 양은 증점제의 종류에 따라 달라 일정하게 정할 수 없다. 그러나, 증점제의 양은 탄소질 음극 활성물질, 바인더, 탄소섬유 및 증점제의 총량을 기준으로 0.1~4질량%가 바람직하고, 0.3~3질량%가 더욱 바람직하다. 증점제는 수용액 형태로 사용하는 것이 바람직하고, 실온에서 측정된 용액의 점도는 50~5,000mPa·s(바람직하게는 100~3,000mPa·s)이고 증점제 함유량은 0.3~5질량%가 바람직하다.
- <118> 다음에, 바람직한 증점제인 카복시메틸 셀룰로오스(CMC)에 대해서 설명한다.
- <119> 사용하는 CMC 화합물의 물성(예컨대, 분자량)에 대해 특별한 제한을 부여하지 않는다. CMC 화합물은 전지반응에 참여하지 않고, 지나치게 다량의 CMC 화합물이 첨가되면, 얻어진 전극의 음극 활성물질의 함유량이 감소하기 때문에, 첨가되는 CMC 화합물의 양은 탄소섬유 또는 사용될 음극 활성물질의 종류에 따라 다르지만, 가능한 최소 수준으로 조절하는 것이 바람직하다. CMC 화합물 수용액 중의 CMC 화합물의 함유량은 CMC 화합물이 그것의 증점 효과를 나타낼 수 있는 한, 가능한 최소 수준으로 조절하는 것이 바람직하다. 첨가되는 CMC 화합물의 양은 탄소질 음극 활성물질, 바인더, 탄소섬유 및 CMC 화합물의 총량을 기준으로 0.1~4.0질량%가 바람직하고, 0.3~3질량%가 더욱 바람직하다. CMC 화합물은 0.3~5질량%(바람직하게는 약 1질량%) 수용액 형태로 사용된다. 실온에서 측정된 이러한 CMC 화합물 수용액의 점도는 50~5,000mPa·s이고, 100~3,000mPa·s가 바람직하다.
- <120> SBR 수분산액의 SBR 함유량이 지나치게 높으면, 분산액을 음극재 조성물의 다른 성분과 단시간 내에 혼합하기 어렵게 되고, 반면 SBR 함유량이 지나치게 낮으면, CMC 수용액의 사용으로 증가된 조성물의 점도가 다시 감소한다. 그러므로, SBR 수분산액 중의 SBR 함유량은 10~60질량%가 바람직하다.
- <121> 전극의 전극재 성분의 분산상태는, 예컨대 종류, 조성비 및 성분의 조합에 따라 다르다. 분산상태는 저항, 액체 흡수성 또는 전극의 다른 특성에 영향을 미치므로, 성분의 최적의 조성비 및 농도조건을 선택해야만 한다.
- <122> 다양한 교반장치가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 교반장치의 예로는 리본 혼합기, 스크류 혼련기, 스파르탄류저, 로디지 혼합기, 플라네타리 혼합기, 탈포 혼련기, 교반날이 장착된 만능 혼합기 및 페인트 셰이커가 있다. 이들 장치 중에서, 플라네타리 혼합기, 탈포 혼련기 및 교반날이 장착된 만능 혼합기가 상술한 4가지 제조방법에 있어서 교반을 비교적 쉽게 할 수 있게 하고, 탈포 혼련기 및 교반날이 장착된 만능 혼합기가 바람직

하고, 교반날이 장착된 만능 혼합기가 특히 바람직하다.

- <123> 4-2. 음극재 시트의 제조
- <124> 본 발명의 리튬전지용 음극재 시트는 상기 음극재 조성물을 집전기박에 도포함으로써 제조할 수 있다.
- <125> 집전기박에 조성물의 도포는 임의의 공지된 기술로 행하여도 좋다. 예컨대, 조성물을 닥터 블레이드, 바코터 또는 유사한 장치를 사용함으로써 집전기박에 도포하고, 그 결과물을 예컨대, 롤압축을 통해 성형한다.
- <126> 사용될 수 있는 집전기의 예로는 동박(리튬이온전지에서 통상적으로 용이하게 사용한다), 알루미늄박, 스테인레스 강철박, 니켈박, 티타늄박, 이들 금속의 합금박 및 탄소 시트와 같은 공지의 재료가 열거된다. 이들 중에서, 강도, 전기화학적 안정성 및 생산비용의 관점에서, 동박 및 동합금박이 바람직하다.
- <127> 본 발명에서 사용되는 집전기박의 두께에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 그러나, 두께가 지나치게 얇으면, 집전기박의 강도가 감소하여, 음극재 시트의 강도 또는 조성물의 도포시 집전기박의 취급성에 문제를 일으킨다. 반면, 두께가 지나치게 두꺼우면, 전지의 성분에 대한 집전기박의 질량(또는 체적)비가 높아져서, 전지의 에너지 밀도가 감소한다. 더욱이, 전극재 시트가 전지를 제조하는 동안 단단해져서, 권취시 문제를 초래한다. 그러므로, 집전기박의 두께는 0.5~100 μ m가 바람직하고, 1~50 μ m가 특히 바람직하다.
- <128> 조성물-도포 전극재 시트는 공지된 임의의 기술로써 건조하고, 계속해서 소망하는 두께 및 밀도로 성형하기 위해서, 롤압축 또는 가압압축과 같은 공지의 기술에 의해 성형한다.
- <129> 압력은 사용될 음극 활성물질의 종류 또는 타겟 전극 밀도에 따라 다르기 때문에, 압축 압력에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 그러나, 압력은 통상적으로 1ton/cm² 이상으로 조정한다. 두께는 얻어진 전지의 타겟 형상에 따라 다르기 때문에, 전극재 시트의 두께에 특별한 제한을 부여하지 않는다. 그러나, 두께는 통상적으로 0.5~2,000 μ m, 바람직하게는 5~1,000 μ m로 조정된다.
- <130> 4-3. 음극재의 특성
- <131> 상술한 방법으로 제조된 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재는 균일하게 분산된 탄소섬유를 함유한다. 그러므로, 전극재로 이루어진 전극은 낮은 비저항을 나타낸다. 전극의 비저항이 낮을수록, 전지의 충전/방전시 전류 밀도가 증가될 수 있어, 고속 충전/방전을 달성할 수 있다. 전극의 낮은 비저항은 탄소섬유 네트워크가 전극 전체에 분포된 것을 나타낸다; 즉, 전극은 향상된 강도를 가진다. 그러므로, 전지는 긴 충전/방전 라이프 사이클을 나타낸다.
- <132> 본 발명의 음극재로 이루어진 전극은, 25 $^{\circ}$ C에서, 0.5 Ω cm 이하의 비저항, 또는 0.3 Ω cm 이하의 비저항도 나타낸다.
- <133> 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법에 있어서, SBR의 첨가 후 교반을 장시간 행하는 경우, 상술한 바와 같이 분산된 탄소섬유 필라멘트가 재응집하는 경향이 있고, 따라서 얻어진 음극재는 높은 비저항을 나타낸다. 구체적으로, 조성물의 제조를 위한 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법에 있어서, SBR의 첨가 후 교반을 장시간 행하면, 얻어진 조성물로 이루어진 음극재는 탄소섬유를 함유하지 않고 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조된 조성물로 이루어진 음극재의 비저항보다 최대 약 10% 낮은 비저항을 나타낸다. 반면, 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조한 조성물로 이루어진 본 발명의 음극재는, 탄소섬유를 함유하지 않고 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조된 조성물로 이루어진 음극재의 비저항보다 적어도 20%(통상 40% 이상) 낮은 비저항을 나타낸다. 즉, 본 발명의 음극재의 비저항은, 1~1,000nm의 섬유직경을 가지는 탄소섬유를 함유하지 않고, 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조된 조성물로 이루어진 음극재의 비저항의 80% 이하(심지어 60% 이하)로 감소할 수 있다.
- <134> 음극재의 비저항의 경우와 마찬가지로, SBR 첨가 후 교반시간은 음극재의 전해질 용액 침투성에 영향을 미친다. 구체적으로, 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법에 있어서 SBR 첨가 후 교반을 장시간 행하면, 얻어진 음극재는 충분히 개선된 전해질 용액 침투성을 나타내기 어렵다. 이 현상은 고밀도를 갖게 형성된 전극의 경우에 나타난다. 구체적으로, 예컨대 1.7g/cm³ 이상의 밀도를 갖게 형성된 흑연 음극의 경우에, 조성물의 제조를 위한 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법에 있어서 SBR의 첨가 후 교반을 장시간 행하면, 얻어진 조성물로 이루어진 음극재는 탄소섬유를 함유하지 않고 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조된 조성물로 이루어진 음극재의 전해질 용액 침투율보다 최대 약 30% 높은 전해질 용액 침투율을 나타낸다. 반면, 상술한 제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조한 조성물로 이루어진 본 발명의 음극재는, 탄소섬유를 함유하지 않고 상술한

제조방법 (A)~(D)중 임의의 방법으로 제조된 조성물로 이루어진 음극재의 전해질 용액 침투율보다 적어도 35% (통상 60% 이상) 낮은 비저항을 나타낸다.

- <135> 5. 리튬전지
- <136> 고성능의 리튬전지는 본 발명의 리튬전지용 음극재를 리튬 코발테이트와 같은 다양한 양극재와 조합하여 사용함으로써 제조될 수 있다. 특히, 본 발명의 리튬전지용 음극재는 시장에서 널리 유행하는 리튬이온전지 또는 리튬 폴리머전지와 같은 고에너지 밀도의 비수성 이차전지에 대한 수요에 적합하다.
- <137> 다음에, 본 발명의 음극재를 사용한 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지의 제조방법을 설명할 것이지만, 전지 제조방법은 후술하는 방법에 한정되는 것은 아니다.
- <138> 5-1. 양극 활성물질
- <139> 리튬이온전지를 위한 양극 활성물질로서, 리튬 코발테이트와 같은 코발트계 산화물, 리튬 망가네이트와 같은 망간계 산화물, 리튬 니켈레이트와 같은 니켈계 산화물, 이들 산화물로 이루어진 복합산화물 또는 이들 산화물의 혼합물이 사용된다.
- <140> 리튬전지용 탄소질 음극재를 사용하는 본 발명의 리튬전지에 있어서, 상기 금속 산화물 이외에 다양한 양극 활성물질을 사용하여도 좋다. 본 발명의 리튬전지에 있어서, 리튬-함유 전이금속 산화물은 양극 활성물질로서 사용될 수 있다. 리튬-함유 전이금속 산화물은 주로 리튬과, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo 및 W 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을, 리튬과 전이금속 사이의 몰비 0.3~2.2로 함유하는 산화물이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 양극 활성물질은 주로 리튬과 V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 중에서 선택된 1종 이상의 변이금속을, 리튬과 변이금속 사이의 몰비 0.3~2.2로 함유하는 산화물이다. 양극 활성물질은 주성분으로서 존재하는 전이금속의 전체를 기준으로 Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B 등을 30%미만의 양으로 함유하여도 좋다. 상기 양극 활성물질 중에서, 바람직한 물질은 화학식 Li_xMO_2 (여기서 M은 Co, Ni, Fe 및 Mn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 표시하고, X는 0~1.2이다)로 표시되는 재료중에서 선택되는 1종 이상; 또는 스피넬 구조를 갖고 화학식 $Li_yN_zO_4$ (여기서 N은 적어도 Mn을 포함하고, y는 0~2이다)로 표시되는 재료 중에서 선택되는 1종 이상이다.
- <141> 특히 바람직하게는, 양극 활성물질은 $Li_yM_aD_{1-a}O_2$ 를 포함하는 재료 중에서 선택되는 1종 이상, 여기서 M은 Co, Ni, Fe 및 Mn 중에서 선택되는 1개 이상의 원소를 표시하고; D는 Co, Ni, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B 및 P 중에서 선택되는 1개 이상의 원소를 나타내고, 단 M에 상응하는 성분이 제외되고; y는 0~1.2이고; 또한 a는 0.5~1이다; 또는 스피넬 구조를 갖고 화학식 $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ 로 표시되는 재료 중에서 선택되는 1종 이상이다; 여기서 N은 Mn을 표시하고, E는 Co, Ni, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B 및 P 중에서 선택되는 1개 이상의 원소를 표시하고; b는 1~0.2이고; 또한 z는 0~2이다.
- <142> 양극 활성물질의 구체예로는 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$, $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$, $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$, $Li_xMn_2O_4$, $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$, $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$, $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 및 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$ 가 열거되고, 여기서 x는 0.02~1.2이고, a는 0.1~0.9이고, b는 0.8~0.98이고, c는 1.6~1.96이고, 또한 z는 2.01~2.3이다. 리튬-함유 전이금속 산화물의 가장 바람직한 예로는 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$, $Li_xMn_2O_4$ 및 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 가 있으며, 여기서 x는 0.02~1.2이고, a는 0.1~0.9이고, b는 0.9~0.98이고, 또한 z는 2.01~2.3이다. x값은 충전/방전의 시작 전에 측정된 값이고, 충전/방전을 통해 증가 또는 감소한다.
- <143> 양극 활성물질은 금속 술피드(예컨대, 티타늄 술피드 또는 몰리브덴 술피드) 또는 $LiFePO_4$ 와 같은 철감람석 화합물과 같은 차세대 리튬전지용 양극재이어도 좋다. 높은 이론용량, 자원 풍부성, 환경안정성, 내열성 등의 관점에서, 철을 함유하는 $LiFePO_4$ 와 같은 철감람석 화합물이 특히 바람직하다.
- <144> 양극 활성물질의 입자의 평균 입자크기는 특별히 제한되지 않지만 0.1~50 μm 가 바람직하다. 바람직하게는, 0.5~30 μm 의 입자크기를 가지는 입자의 체적은 양극 활성물질 입자의 전체 체적을 기준으로 95% 이상이다. 더욱 바람직하게는, 3 μm 이하의 입자크기를 가지는 입자의 체적은 18% 이하이고, 15 μm ~25 μm 의 입자크기를 가지는 입자의 체적은 양극 활성물질 입자의 전체 체적을 기준으로 18% 이하이다. 양극 활성물질의 비표면적은 구체적으로 제한되지 않지만 BET법으로 측정하여 0.01~50m²/g이 바람직하고, 0.2~10m²/g이 특히 바람직하다.
- <145> 5-2. 양극재 시트의 제조

- <146> 본 발명의 리튬전지용 양극재 시트의 제조방법에 대해서는 특별한 제한을 부여하지 않는다. 통상적으로, 양극재 시트는 다음 공정으로 제조할 수 있다: 양극 활성물질(예컨대, 리튬 코발레이트), 전극 바인더, 및 필요에 따라 도전성 첨가제(예컨대, 카본블랙 또는 흑연 미세 분말) 또는 본 발명의 리튬전지용 탄소질 음극재에서 사용되는 탄소섬유를 소정의 비율로 함께 습식- 또는 건식-혼합하고; 그 얻어진 혼합물을 AI 등으로 이루어진 집전기에 도포한 다음, 건조하고 압축한다.
- <147> 예컨대, 첫째로, 양극재용 조성물(이하 "양극재 조성물"이라고 하는 경우도 있음)은 다음 공정을 통해 제조된다: 리튬 코발레이트 분말 및 아세틸렌 블랙("AB"로 약칭함)을 소정의 비율로 날이 장착된 고속, 소형 혼합기(IK 혼합기)를 사용하여 함께 건식 혼합한다; 계속해서, 전극 바인더로서 기능하는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 함유하는 N-메틸피롤리돈(NMP) 용액을 상기 형성한 혼합물에 소정의 질량비가 되도록 첨가한 다음, 플라네타리 혼합기를 사용하여 얻어진 혼합물을 혼련한다.
- <148> 이렇게 해서 제조한 양극재 조성물에 조성물의 점도를 조정하기 위해서 NMP를 더 첨가한다. 계속해서, 얻어진 조성물을 닥터 블레이드를 사용하여 압연AI박(25 μ m)에 소정의 두께가 되도록 도포한 다음, 감압하에서 가열건조한다. 그 후, 조성물-도포박을 소정의 두께 및 밀도가 되도록 압축하여 성형한다. 성형압력은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 약 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ Kg/cm²이다. 이렇게 성형한 생산품을 감압하에서 가열하여 건조하여, 양극재 시트를 제조한다.
- <149> 양극재에 사용되는 전극 바인더는 상기 PVDF 이외에, 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 불소함유 폴리머 또는 상기 음극재에 사용되는 SBR이나 아크릴산 폴리머와 같은 고무이어도 좋다. 각 전극 바인더에 적합한 공지된 임의의 용제를 사용해도 좋다. 예컨대, N-메틸피롤리돈, 톨루엔, 아세톤 등이 불소함유 폴리머를 위한 용제로서 사용되고, 반면 물 등은 바인더로서의 SBR을 위한 용제로서 사용된다.
- <150> 양극재에서 사용되는 전극 바인더의 양은 양극 활성물질의 100질량부를 기준으로 0.5~20질량부가 바람직하고, 약 1~약 15질량부가 특히 바람직하다.
- <151> 용제의 첨가 후에 행하는 혼련방법에 특별한 제한을 부여하지 않고, 혼련은 리본 혼합기, 스크류 혼련기, 스파르탄 류저, 로디지 혼합기, 플라네타리 혼합기 또는 교반날이 장착된 만능 혼합기와 같은 공지된 임의의 장치를 사용하여 수행할 수 있다.
- <152> 상술한 본 발명의 리튬전지용 음극재 시트 및 양극재 시트는 소정의 형상으로 형성되고, 얻어진 시트는 양극재 시트/세퍼레이터/음극재 시트의 적층으로 제조된다. 이렇게 해서 제조된 적층은, 양극 및 음극이 서로 접촉하지 않게 하기 위해 코인, 직사각형, 원통, 시트 등의 형상을 가지는 용기에 수납된다. 상기 적층이 적층 또는 수납되는 동안 흡착된 수분 또는 산소를 가지는 경우, 적층을 용기에 수납한 채로 감압하에서 및/또는 낮은 이슬점의 불활성 분위기에서 다시 건조한 다음, 적층을 낮은 이슬점의 불활성 분위기로 이동시킨다. 계속해서, 전해질 용액을 용기에 첨가하고, 용기를 밀봉하여 리튬이온전지 및/또는 리튬폴리머전지를 제조한다.
- <153> 공지된 임의의 세퍼레이터를 사용해도 좋지만, 폴리에틸렌제 또는 폴리프로필렌제 미세공성 막이 그것의 슬림성 및 강도 때문에 특히 바람직하다. 세퍼레이터의 공극률은, 이온전도성의 관점에서, 높은 것이 바람직하다. 그러나, 지나치게 높은 공극률은 양극과 음극 사이의 단락뿐만 아니라, 세퍼레이터의 강도의 열화를 초래한다. 그러므로, 세퍼레이터의 공극률은 통상적으로 30~90%로 조정하고, 50~80%가 바람직하다. 한편, 세퍼레이터의 두께는, 이온전도 및 전지용량의 관점에서, 얇은 것이 바람직하다. 그러나, 지나치게 얇은 두께는 양극과 음극 사이의 단락뿐만 아니라, 세퍼레이터의 강도의 열화를 초래할 수 있다. 그러므로, 세퍼레이터의 두께는 통상적으로 5~100 μ m로 조정되고, 5~50 μ m가 바람직하다. 상기 미세공성 막은 2중 이상 조합하여 사용해도 좋고, 또는 부직포와 같은 또 다른 세퍼레이터의 형태와 조합하여 사용해도 좋다.
- <154> 본 발명의 비수성 이차전지, 특히 리튬이온전지 및/또는 리튬폴리머전지에 있어서, 임의의 공지된 비수성 전해질을 사용해도 좋다.
- <155> 본 발명의 비수성 전해질은 전해질 염을 비수성 용제에 용해시켜 제조한 비수성 전해질 용액 및 폴리머 고체 전해질을 비수성 용제로 팽창시켜 제조한 비수성 폴리머 전해질과 같은 임의의 공지된 것이어도 좋다.
- <156> 상기 비수성 용제로서 기능하는 바람직한 유기용제의 예로는 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 에틸렌 글리콜 페닐 에테르와 같은 에테르류; 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-에틸포

름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드 및 헥사메틸포스포릴 아미드와 같은 아미드류; 디메틸 술포사이드 및 술폴란과 같은 황-함유 화합물; 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤과 같은 디알킬 케톤류; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로퓨란, 2-메톡시테트라하이드로퓨란, 1,2-디메톡시에탄 및 1,3-디옥솔란과 같은 환상 에테르류; 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 카보네이트류; γ -부티로락톤; N-메틸피롤리돈; 아세토니트릴; 및 니트로메탄이 열거된다. 더욱 바람직한 예로는 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 γ -부티로락톤과 같은 에스테르류; 디옥솔란, 디에틸 에테르 및 디에톡시에탄과 같은 에테르류; 디메틸 술포사이드; 아세토니트릴; 및 테트라하이드로퓨란이 열거된다. 특히, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 카보네이트계 비수성 용제가 바람직하게 사용된다. 이들 용제는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용하여도 좋다.

<157> 리튬염은 전해질 염으로서 사용된다. 전해질 염으로서 기능하는 통상적으로 알려진 리튬염의 예로는 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 가 열거된다.

<158> 폴리머 고체 전해질의 예로는 상기 전해질염을, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드 유도체 및 그 유도체를 함유하는 폴리머, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체 및 그 유도체를 함유하는 폴리머, 인산 에스테르 폴리머, 및 폴리카보네이트 유도체 및 그 유도체를 함유하는 폴리머에 첨가하여 얻는 전해질이 열거된다.

<159> 상기 성분을 이외에, 전지 제조를 위해 요구되는 원소의 선택에 대해 특별한 제한을 부여하지 않는다.

실시예

<160> 이하, 본 발명을 대표적인 예를 참조하여 자세히 설명하지만, 단지 실례를 제공하기 위한 것이고 본 발명이 이것에 한정되는 것을 의미하지 않는다.

<161> [1] 평균 진원도:

<162> 탄소재료의 평균 진원도는 후술하는 바와 같이 플로우 입자상 분석기 FPIA-2100(Sysmex Corporation 제품)을 사용하여 측정했다.

<163> 측정용 시료를 106 μm 필터를 사용하여 세척(미세먼지의 제거)했다. 이 시료를 이온교환수(20mL)에 첨가하고, 시료가 혼합물에 균일하게 분산되도록 음이온/비이온 계면활성제(0.1~0.5 질량%)를 얻어진 혼합물에 첨가하여, 상기 시료를 함유하는 측정용 분산액을 제조했다. 시료의 분산액을 초음파 세정기 UT-150S(Sharp Manufacturing Systems Corporation 제품)를 사용하여 5분간 행했다.

<164> 측정 원리의 요약 및 다른 세부 사항은, 예컨대 "Funtai to Kogyo," VOL. 32, No. 2, 2000, 또는 일본특허공개 평8-136439호 공보(미국특허 제5,721,433호)에 기재되어 있다. 구체적으로, 측정법을 다음과 같이 더욱 설명할 것이다.

<165> 측정용 시료 분산액이 평편하고, 투명한 플로우셀(두께: 약 200 μm)의 유로를 통과할 때, 분산액에 스트로브광을 1/30초의 간격으로 조사하고, CCD 카메라로 촬영하였다. 정지상을 소정의 매수 촬상하고 상을 분석했다. 진원도를 다음 식을 사용하여 산출했다.

<166> 진원도 = (원상당 직경으로부터 산출한 원의 원주)/(입자의 촬영된 상의 주변 길이)

<167> "원상당 직경"은 입자의 사진으로부터 얻은 실제로 촬영된 입자의 면적과 같은 면적을 가지는 진원의 직경을 의미한다. 입자의 진원도는 원상당 직경으로부터 산출한 원의 원주를 촬영된 입자의 실제 주변길이로 나누어 얻는다. 예컨대, 진원형을 가지는 입자는 1의 진원도를 가지고, 반면 더욱 복잡한 형상을 가지는 입자는 더 작은 진원도를 가진다. 입자의 평균 진원도는 산출한 방법으로 각각 측정된 입자의 진원도의 평균치이다.

<168> [2] 평균 입자크기:

<169> 평균 입자크기는 레이저 회절산란식 입자크기 분포 분석기(Microtrac HRA, Nikkiso Co., Ltd. 제품)를 사용하여 측정했다.

<170> [3] 비표면적:

<171> 비표면적은 비표면적 측정장치(NOVA-1200, Yuasa Ionics Inc. 제품)를 사용하여 통상적으로 비표면적 측정에 사용되는 BET법으로 측정했다.

- <172> [4] 탄소질 음극재 조성물의 제조
- <173> 방법 A:
- <174> 교반날이 장착된 만능 혼합기(T.K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 제품)중에서, 소정량의 탄소섬유를 실온에서 1질량% CMC 수용액(Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품)에 첨가한 다음, 25rpm의 회전속도로 30분간 교반하여 용액에 탄소섬유를 분산시켰다. 계속해서, 그 얻어진 분산액에 소정량의 탄소질 음극 활성물질 분말을 첨가한 다음, 30분간 교반했다. 그 후, 그 얻어진 혼합물에 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 다음, 15분간 교반하여, 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <175> 방법 A-2:
- <176> 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 후, 교반을 100분간 행한 것을 제외하고는, 상기 방법 A의 공정을 반복하여 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <177> 방법 A-3:
- <178> 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 후, 교반을 150분간 행한 것을 제외하고는, 상기 방법 A의 공정을 반복하여 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <179> 방법 B:
- <180> 교반날이 장착된 만능 혼합기(T.K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 제품)중에서, 소정량의 탄소섬유를 실온에서 1질량% CMC 수용액(Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품)에 첨가한 다음, 25rpm의 회전속도로 30분간 교반하여 용액에 탄소섬유를 분산시켰다. 계속해서, 그 얻어진 분산액에 소정량의 탄소질 음극 활성물질 분말을 첨가한 다음 30분간 교반했다. 그 후, 점도를 조정하기 위해 얻어진 혼합물에 상술한 바와 같은 소정량의 1질량% CMC 수용액을 첨가한 다음, 그 얻어진 혼합물에 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 다음, 15분간 교반하여 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <181> 방법 C:
- <182> 교반날이 장착된 만능 혼합기(T.K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 제품)중에서, 소정량의 탄소질 음극 활성물질 분말을 실온에서 1질량% CMC 수용액(Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품)에 첨가한 다음, 25rpm의 회전속도로 30분간 교반했다. 계속해서, 그 얻어진 혼합액에 소정량의 탄소섬유를 첨가한 다음, 30분간 교반하여, 혼합물에 탄소섬유를 분산시켰다. 그 후, 그 얻어진 혼합물에 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 다음, 15분간 교반하여, 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <183> 방법 D:
- <184> 날이 장착된 고속 테이블 혼합기(IKA 혼합기)중에서, 탄소질 음극 활성물질 분말과 탄소섬유를 소정의 비율로 10,000rpm(1분×2회)으로 건식-혼합한다. 계속해서, 얻어진 혼합물을 교반날이 장착된 만능 혼합기(T.K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 제품)에 옮기고, 소정량의 1질량% CMC 수용액(Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품)을 그 혼합물에 첨가한 다음, 실온에서 30분간 교반했다. 그 후, 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 그 얻어진 혼합물에 첨가한 다음, 15분간 교반하여, 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <185> 참조방법(탄소섬유를 첨가하지 않음):
- <186> 교반날이 장착된 만능 혼합기(T.K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 제품)중에서, 소정량의 탄소질 음극재 활성물질 분말을 실온에서 1질량% CMC 수용액(Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 제품)에 첨가한 다음, 30분간 교반했다. 그 후, 그 얻어진 혼합물에 40질량% SBR 수분산액(BM400B, Zeon Corporation 제품)을 첨가한 다음, 15분간 교반하여, 탄소질 음극재 조성물을 제조했다.
- <187> [5] 전극 및 전지의 제조 및 평가
- <188> (1) 탄소질 음극 시트의 제조
- <189> 닥터 블레이드를 사용하여, 소정의 두께를 달성하기 위해 상기 제조한 탄소질 음극재 조성물을 각각 압연동박(Nippon Foil Mfg. Co., Ltd. 제품)(18 μ m)에 도포했다. 그 결과물을 진공하에서 120 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 건조한 다음 친공하여, 18mm ϕ 의 크기를 가지는 전극을 형성했다. 이렇게 해서 형성된 전극을 초강철제 압축판 사이에

끼우고, 전극에 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가해 압축하여, 약 $100 \mu\text{m}$ 의 두께 및 타겟 전극 밀도(1.6 g/cm^3 또는 1.8 g/cm^3)를 달성했다.

- <190> 그 후에, 얻어진 전극을 진공 건조 장치에서 120°C 에서 12시간 동안 건조하고, 전지평가를 위한 탄소질 음극 시트로서 사용했다.
- <191> (2) 양극재 조성물의 제조
- <192> LiCoO_2 (양극 활성물질), 아세틸렌 블랙(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 제품) 및 기상성장 흑연 섬유(Showa Denko K.K. 제품)를 93:1:2의 질량비율로 날이 장착된 고속 테이블 혼합기(IK 혼합기)를 사용하여 $10,000 \text{ rpm}$ (1분 \times 2회)에서 건식-혼합했다. 얻어진 혼합물에, KF 폴리머 L1320(12질량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 함유하는 N-메틸피롤리돈(NMP) 용액, Kureha Chemical Industry Co., Ltd. 제품)를 PVDF에 대한 혼합물의 질량비가 96:4가 되도록 첨가하고, 그 얻어진 혼합물을 플라네타리 혼합기로 혼련하여 양극재 조성물을 제조했다.
- <193> (3) 양극 시트의 제조
- <194> NMP를 양극재 조성물에 더 첨가하여 조성물의 점도를 조정하였다. 계속해서, 닥터 블레이드를 사용하여, 소정의 두께를 달성하기 위해 얻어진 조성물을 압연A1막(Showa Denko K.K. 제품)($25 \mu\text{m}$)에 도포했다. 그 결과물을 진공하에서 120°C 에서 1시간 동안 건조한 다음 천공하여, $18 \text{ mm } \phi$ 의 크기를 가지는 전극을 형성했다. 이렇게 해서 형성된 전극을 초강철제 압축판 사이에 끼우고, 전극에 $1 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가해 압축하여, 약 $100 \mu\text{m}$ 의 두께 및 3.3 g/cm^3 의 전극 밀도를 달성했다.
- <195> 그 후, 얻어진 전극을 진공 건조 장치에서 120°C 에서 12시간 동안 건조하여, 평가를 위해 사용했다.
- <196> (4) 전해질 용액의 침투율의 평가
- <197> 전해질 용액으로서 각각의 전해질 용액과 거의 같은 점도를 나타내고 낮은 휘발성을 가지는 프로필렌 카보네이트("PC"로 약칭함)($3 \mu\text{l}$)를, 대기중에서 25°C 에서 마이크로시린지를 사용하여 각각의 음극 시트($18 \text{ mm } \phi$)에 적하하고, PC가 전극 시트로 투과하는데 걸리는 시간을 측정했다. 투과시간의 측정은 3번 행했고, 이렇게 해서 얻어진 값의 평균을 평가를 위해 사용했다.
- <198> (5) 전극의 비저항의 측정
- <199> 각 음극 시트의 체적 저항(25°C)을 4탐침법으로 측정했다.
- <200> (6) 시험용 리튬이온셀의 제조
- <201> 3-전극셀을 -80°C 이하의 이슬점을 가지는 건조 아르곤의 분위기에서 후술하는 공정을 통해 제조했다.
- <202> 스크류캡을 가지는 폴리프로필렌제 셀(내경: 약 18 mm)에서, 세퍼레이터(폴리프로필렌제 미세공성 막(Celgard 2400), $25 \mu\text{m}$)을 상기 (1)에서 제조한 동박-코팅 음극 시트와 상기 (3)에서 제조한 A1막-코팅 양극 시트 사이에 끼워, 적층을 형성했다. 계속해서, 기준 전극으로서 기능하는 금속 리튬막($50 \mu\text{m}$)을 상술한 방법과 동일한 방법으로 적층했다. 그 후, 전해질 용액을 셀에 첨가하고, 얻어진 셀을 시험을 위해 사용했다.
- <203> (7) 전해질 용액
- <204> EC계: 전해질 용액을 EC(에틸렌 카보네이트)(8질량부)와 DEC(디에틸 카보네이트)(12질량부)의 혼합물에 전해질로서 기능하는 LiPF_6 (1 mol/liter)을 용해하여 제조했다.
- <205> (8) 충전/방전 사이클 시험
- <206> 정전류 정전압 충전/방전 시험을 0.6 mA/cm^2 (0.3C에 상응)의 전류밀도에서 행했다.
- <207> 전압이 잔류전위에서 4.2 V 로 증가하는 동안 정전류(CC) 충전을 0.6 mA/cm^2 에서 행했다. 계속해서, 정전압(CV)충전을 4.2 V 에서 행하고, 전류치가 $25.4 \mu\text{A}$ 로 감소하면 충전을 중단했다.
- <208> CC 방전을 0.6 mA/cm^2 (0.3C에 상응)에서 행하고, 2.7 V 의 전압을 달성하면 컷오프했다.

- <209> 사용한 재료
- <210> <음극 활성물질>
- <211> SCMG-1: 구형상 흑연 입자(Showa Denko K.K. 제품)
- <212> 평균 입자크기: 24.5 μ m
- <213> 평균 진원도: 0.93
- <214> X선 C₀: 0.6716nm
- <215> Lc: 459nm
- <216> 라만 R치: 0.05
- <217> 비표면적: 1.2m²/g
- <218> 진밀도: 2.17g/cm³
- <219> SCMG-2: 구형상 흑연 입자(Showa Denko K.K. 제품)
- <220> 평균 입자크기: 19.0 μ m
- <221> 평균 진원도: 0.91
- <222> X선 C₀: 0.6716nm
- <223> Lc: 489nm
- <224> 라만 R치: 0.06
- <225> 비표면적: 2.5m²/g
- <226> 진밀도: 2.17g/cm³
- <227> MAG: 흑연 입자(Hitachi Chemical Co., Ltd. 제품)
- <228> 평균 입자크기: 20.1 μ m
- <229> 평균 진원도: 0.85
- <230> X선 C₀: 0.6716nm
- <231> Lc: 420nm
- <232> 라만 R치: 0.10
- <233> 비표면적: 3.2m²/g
- <234> 진밀도: 2.20g/cm³
- <235> Shanghai MC: 메소페이즈 흑연 입자(Shanghai Shanshan Technology Co., Ltd. 제품)
- <236> 평균 입자크기: 17.4 μ m
- <237> 평균 진원도: 0.88
- <238> X선 C₀: 0.6732nm
- <239> Lc: 82.0nm
- <240> 라만 R치: 0.15
- <241> 비표면적: 1.3m²/g

- <242> 진밀도: $2.15\text{g}/\text{cm}^3$
- <243> MCMB: 메소페이즈 구형상 흑연 입자(Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 제품)
- <244> 평균 입자크기: $16.6\mu\text{m}$
- <245> 평균 진원도: 0.94
- <246> X선 C_0 : 0.6729nm
- <247> Lc: 84.4nm
- <248> 라만 R치: 0.12
- <249> 비표면적: $1.1\text{m}^2/\text{g}$
- <250> 진밀도: $2.19\text{g}/\text{cm}^3$
- <251> LBCG: 구형상 천연흑연(Nippon Graphite Industries Co., Ltd. 제품)
- <252> 평균 입자크기: $24.0\mu\text{m}$
- <253> 평균 진원도: 0.85
- <254> X선 C_0 : 0.6717nm
- <255> Lc: 283.5nm
- <256> 라만 R치: 0.23
- <257> 비표면적: $4.6\text{m}^2/\text{g}$
- <258> 진밀도: $2.27\text{g}/\text{cm}^3$
- <259> <양극 활성물질>
- <260> LiCoO_2 : Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. 제품
- <261> 평균 입자크기: $28.9\mu\text{m}$
- <262> 평균 진원도: 0.96
- <263> <탄소섬유>
- <264> VG: 기상성장 탄소섬유
- <265> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 150nm
- <266> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): $8\mu\text{m}$
- <267> 평균 중횡비: 60
- <268> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%
- <269> X선 C_0 : 0.6767nm
- <270> Lc: 48.0nm
- <271> VG-A: 기상성장 탄소섬유(비흑연화, $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소성)
- <272> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 150nm
- <273> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): $8\mu\text{m}$
- <274> 평균 중횡비: 65
- <275> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%

- <276> X선 C_0 : 0.6992nm
- <277> Lc: 3.0nm
- <278> VG-B: 기상성장 흑연 섬유(흑연화시 2% 붕소 첨가)
- <279> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 150nm
- <280> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): 8 μ m
- <281> 평균 종횡비: 60
- <282> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%
- <283> X선 C_0 : 0.6757nm
- <284> Lc: 72.0nm
- <285> VG-H: 기상성장 흑연 섬유(제트밀로 분쇄)
- <286> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 150nm
- <287> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): 5 μ m
- <288> 평균 종횡비: 37
- <289> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%
- <290> X선 C_0 : 0.6769nm
- <291> Lc: 47.0nm
- <292> VG-O: 기상성장 흑연 섬유(500 $^{\circ}$ C에서 산화)
- <293> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 150nm
- <294> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): 8 μ m
- <295> 평균 종횡비: 55
- <296> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%
- <297> X선 C_0 : 0.6769nm
- <298> Lc: 42.0nm
- <299> VG-F: 기상성장 흑연 섬유
- <300> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 80nm
- <301> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): 6 μ m
- <302> 평균 종횡비: 90
- <303> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%
- <304> X선 C_0 : 0.6801nm
- <305> Lc: 35.0nm
- <306> VG-T: 기상성장 흑연 섬유
- <307> 평균 섬유직경(SEM 화상분석 측정): 20nm
- <308> 평균 섬유길이(SEM 화상분석 측정): 6 μ m
- <309> 평균 종횡비: 150
- <310> 분기도(SEM 화상분석 측정): 0.1%

- <311> X선 C_0 : 0.6898nm
- <312> Lc: 30.0nm
- <313> <SBR 전극 바인더>
- <314> BM-400B: 40질량% 수분산액(Zeon Corporation 제품)
- <315> 유리전이온도: -5°C (DSC로 측정)
- <316> 평균 입자크기: 120nm
- <317> 실시예: 음극 및 전지의 제조와 평가
- <318> 탄소질 음극을 표 1, 2에 나타낸 방법으로 표 1, 2에 나타낸 조성(음극밀도: 표 1에서 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 및 표 2에서 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$)으로부터 제조했다. 이렇게 해서 제조된 각 음극의 비저항 및 전해질 용액 침투율을 측정했다. 계속해서, 시험용 리튬이온셀을 상기 제조한 양극과 조합하여 각각의 음극을 사용하여 제조하고, 이렇게 해서 제조된 셀을 음극 용량밀도 및 (충전/방전)사이클 특성에 대해서 측정 및 평가하였다.
- <319> 그 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- <320> 표 1 및 2로부터 명확해 지듯이, (A)~(D), (A-2) 및 (A-3)중 임의의 방법으로 제조한 음극재 조성물로부터 제조한 음극은 탄소섬유를 함유하지 않는 음극재 조성물로부터 제조된 음극의 경우와 비교하여 개선된 전해질 용액 침투성을 나타냈고, 전자의 음극을 사용하여 제조한 전지는 개선된 사이클 특성을 나타냈다. 특히, (A)~(D)의 임의의 방법으로 제조한 음극재 조성물로부터 제조한 음극은 개선된 비저항, 전해질 용액 침투성 및 용량밀도를 나타냈고, 그 음극을 사용하여 제조한 전지는 상당히 개선된 사이클 특성을 나타냈다. 상기 결과로부터 상기 방법의 효과가 (A)와 (B)에서 가장 현저하고, 두번째는 (C)에서이고, 세번째는 (D)에서인 것을 알 수 있다.

표 1

전극 밀도 : 1.6 g/cm³

음극 (음극재 조성물의 제조방법)	음극의 조성물			음극 및 전지의 물성			
	활성 물질	탄소 함유	질량비: 활성 물질 /탄소 함유 /SBR/CMC	전극의 비저항 (Ωcm)	침투 속도 (sec)	음극 용량 밀도 *1	사이클 특성 *2
SCMG-1 (BET 비표면적: 1.2 m ² /g, 평균 입자 크기: 24.5 μm)							
SCMG1re-1 (ref)*3	SCMG-1	None	98/0/1/1	0.17	250	315.0	210
SCVC1-1 (A)	SCMG-1	VG	96/2/1/1	0.08	150	320.8	380
SCMG-2 (BET 비표면적: 2.5 m ² /g, 평균 입자 크기: 19.0 μm)							
SCMG2re-1 (ref)	SCMG-2	None	98/0/1/1	0.12	200	320.2	226
SCVC2-1 (A)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.06	120	323.2	380
MAG (BET 비표면적: 3.2 m ² /g, 평균 입자 크기: 20.1 μm)							
MAGre-1 (ref)	MAG	None	98/0/1/1	0.23	330	320.0	176
MAVC-1 (A)	MAG	VG	96/2/1/1	0.12	180	323.7	330
LBCG (BET 비표면적: 4.6 m ² /g, 평균 입자 크기: 24.0 μm)							
LBCGre-1 (ref)	LBCG	None	98/0/1/1	0.40	400	300.3	86
LBVC-1 (B)	MAG	VG	96/2/1/1	0.23	250	303.7	156
Shanghai MC (BET 비표면적: 1.3 m ² /g, 평균 입자 크기: 17.4 μm)							
Shang MCre-1	Shanghai MC	None	98/0/1/1	0.62	150	270.3	150
Shang VC1-1 (A)	Shanghai MC	VG	96/2/1/1	0.35	100	275.8	280
Shang VC2-1 (A)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.25	80	275.3	380
Shang VCA-1 (A)	Shanghai MC	VG-A	96/2/1/1	0.38	80	272.0	200
Shang VCB-1 (A)	Shanghai MC	VG-B	96/2/1/1	0.30	100	275.8	335
Shang VCH-1 (A)	Shanghai MC	VG-H	96/2/1/1	0.38	120	272.1	295
Shang VCO-1 (A)	Shanghai MC	VG-O	96/2/1/1	0.32	80	265.3	330
Shang VN-1 (A)	Shanghai MC	VG-F	96/2/1/1	0.28	90	278.2	325
Shang VT-1 (A)	Shanghai MC	VG-T	96/2/1/1	0.29	110	274.8	275
MCMB (BET 비표면적: 1.1 m ² /g, 평균 입자 크기: 16.6 μm)							
MCMBre-1 (ref)	MCMB	None	98/0/1/1	0.63	140	303.5	153
MCVC-1 (A)	MCMB	VG	96/2/1/1	0.37	110	303.2	285

*1: mAh/g (전지 방전 용량/음극 체적)

*2: 최대 용량의 80% 이상에서 사이클 수

*3: (ref) "참조 방법"을 의미함.

표 2

전극 밀도: 1.8 g/cm³

음극 (음극재 조성물의 제조방법)	음극의 조성물			음극 및 전지의 물성			
	활성 물질	탄소 함유	질량비: 활성 물질 / 탄소 함유 / SBR/CMC	전극의 비저항 (Ωcm)	침투 속도 (sec)	음극 용량 밀도 *1	사이클 특성 *2
SCMG-1 (BET 비표면적: 1.2 m ² /g, 평균 입자 크기: 24.5 μm)							
SCMG1re-2 (ref)*3	SCMG-2	None	98/0/1/1	0.15	1000	280.3	185
SCVC1-2 (A)	SCMG-1	VG	96/2/1/1	0.07	420	320.6	370
SCMG-2 (BET 비표면적: 2.5 m ² /g, 평균 입자 크기: 19.0 μm)							
SCMG2re-2 (ref)	SCMG-2	None	98/0/1/1	0.10	820	276.0	205
SCVC2-2 (A)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.05	330	322.0	405
SCVC2-2 (A-3)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.11	750	320.0	385
SCVC2-2 (B)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.05	330	315.0	320
SCVC2-2 (C)	SCMG-2	VG	96/2/1/1	0.08	500	310.0	308
MAG (BET 비표면적: 3.2 m ² /g, 평균 입자 크기: 20.1 μm)							
MAGre-2 (ref)	MAG	None	98/0/1/1	0.21	1200	290.3	133
MAVC-2 (A)	MAG	VG	96/2/1/1	0.10	710	320.3	270
LBCG (BET 비표면적: 4.6 m ² /g, 평균 입자 크기: 24.0 μm)							
LBCGre-2 (ref)	LBCG	None	98/0/1/1	0.35	1500	250.2	43
LBVC-2 (B)	MAG	VG	96/2/1/1	0.21	800	299.2	115
Shanghai MC (BET 비표면적: 1.3 m ² /g, 평균 입자 크기: 17.4 μm)							
Shang MCre-2	Shanghai MC	None	98/0/1/1	0.60	1050	265.5	95
Shang VC1-2 (A)	Shanghai MC	VG	96/2/1/1	0.33	380	273.5	283
Shang VC2-2 (A)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.23	210	275.6	375
Shang VC2-2 (A-2)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.51	720	270.3	151
Shang VC2-2 (A-3)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.55	830	260.2	128
Shang VC2-2 (B)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.23	200	275.3	350
Shang VC2-2 (C)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.33	320	275.3	320
Shang VC2-2 (D)	Shanghai MC	VG	93/5/1/1	0.36	350	270.3	300
Shang VCA-2 (A)	Shanghai MC	VG-A	96/2/1/1	0.36	350	271.2	210
Shang VCB-2 (A)	Shanghai MC	VG-B	96/2/1/1	0.28	350	274.5	353
Shang VCH-2 (A)	Shanghai MC	VG-H	96/2/1/1	0.36	410	270.6	305
Shang VCO-2 (A)	Shanghai MC	VG-O	96/2/1/1	0.30	300	268.4	335
Shang VN-2 (A)	Shanghai MC	VG-F	96/2/1/1	0.26	270	276.8	330
Shang VT-2 (A)	Shanghai MC	VG-T	96/2/1/1	0.27	380	268.0	263
MCMB (BET 비표면적: 1.1 m ² /g, 평균 입자 크기: 16.6 μm)							
MCMBre-2 (ref)	MCMB	None	98/0/1/1	0.61	1000	283.2	120
MCVC-2 (A)	MCMB	VG	96/2/1/1	0.33	370	300.2	288

*1: mAh/g (전지 방전 용량/음극 체적)

*2: 최대 용량의 80% 이상에서 사이클 수

*3: (ref) "참조 방법"을 의미함.

산업이용 가능성

본 발명의 리튬전지용 음극재는 바인더로서 SBR, 및 1~1,000nm의 섬유직경을 갖고, 상기 바인더에 잘 분산되며 도전성 첨가제로서 기능하는 탄소섬유를 함유한다. 상기 음극재에 의해서 우수한 특성; 즉, 낮은 전극 저항, 높은 전극 강도, 우수한 전해질 용액 침투성, 높은 에너지 밀도, 및 양호한 고속 충전/방전 성능을 가지는 전지를 제조할 수 있다.