

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/142261 A1

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 2/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001517
- (22) 국제출원일: 2017년 2월 13일 (13.02.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2016-0017214 2016년 2월 15일 (15.02.2016) KR  
10-2017-0016846 2017년 2월 7일 (07.02.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 송준혁 (SONG, Jun Hyuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).  
김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정주호

(CHUNG, Ju Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

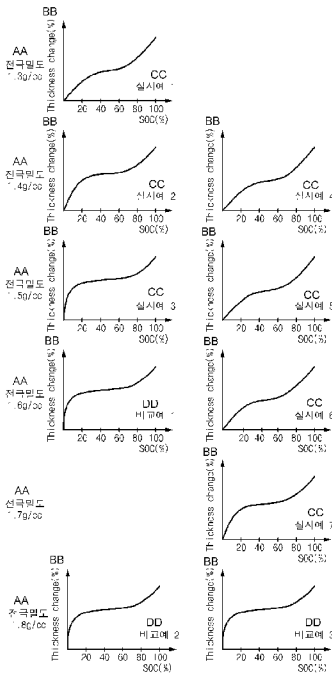
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MANUFACTURING METHOD AND NEGATIVE ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 음극 제조방법 및 음극



AA ... Electrode density  
BB ... Thickness change (%)  
CC ... Example  
DD ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode manufacturing method and a negative electrode manufactured by the manufacturing method. Particularly, the present invention provides a negative electrode manufacturing method and a negative electrode manufactured by the method, which comprises: a first step of manufacturing a plurality of negative electrode samples comprising the same composition of active material layers and having different electrode densities; a second step of measuring a negative electrode expansion curve that follows a SOC at a first charging cycle with regard to each negative electrode sample; a third step of measuring, provided that  $x$  refers to an SOC value having "1" as the inclination of a tangent to the measured negative electrode expansion curve (but  $x < 50$ ), the difference between inclination values of tangents to the curve at  $(x-5)$  and  $(x+5)$ ; a fourth step of selecting an optimal electrode density such that the measured difference between inclination values satisfies the range of 0-0.5; and a fifth step of manufacturing a negative electrode in such a condition that the selected optimal electrode density is satisfied. According to the present invention, negative electrode samples having different electrode densities are manufactured, and, if the rate of change of the inclination value of a tangent to a negative electrode expansion curve that follows first charging of the negative samples satisfies a specific value in a range in which the expansion curve increases and in which the initial SOC is less than 50%, a secondary battery manufactured using the negative electrode that has the above electrode density can exhibit the most excellent life characteristics and initial efficiency in connection with the corresponding active material.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/142261 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 음극의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 음극에 관한 것으로, 구체적으로는 동일한 조성의 활물질 층을 포함하되, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조하는 제 1 단계; 상기 음극 샘플 각각에 대하여 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선을 측정하는 제 2 단계; 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 1 인 SOC 값을  $x$ (단,  $x < 50$ )라 할 때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 측정하는 제 3 단계; 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위를 만족하도록 최적의 전극 밀도를 선택하는 제 4 단계; 및, 선택된 최적 전극 밀도를 만족하는 조건으로 음극을 제조하는 제 5 단계를 포함하는 음극의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 음극을 제공한다. 본 발명에 따르면, 음극 샘플을 서로 다른 전극 밀도로 제조한 후, 상기 음극 샘플의 첫 번째 충전에 따른 음극 팽창 곡선에서, 팽창 곡선이 증가하는 초기 SOC 50% 미만의 구간에서의 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 변화율이 특정 값을 만족하는 경우, 상기 전극 밀도를 갖는 음극을 포함하여 제조된 이차 전지가 해당 활물질에 있어서 가장 우수한 수명 특성 및 초기 효율을 나타낼 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 음극 제조방법 및 음극

#### 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2016년 2월 15일자 한국특허출원 제2016-0017214호 및 2017년 2월 7일자 2017-0016846호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 음극의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 음극에 관한 것이다.

#### 배경기술

[5] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[6] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[7] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며, 첫 번째 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온이 카본 입자와 같은 음극 활물질 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등의 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하게 된다.

[8] 예를 들어, 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과, 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극 조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 합제를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 음극은 카본계 활물질을 포함하는 음극 합제를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.

[9] 한편, 상기 이차 전지의 고용량화를 달성하기 위하여, 수명, 저항 등의 성능을 동등하게 유지한 채, 단위 부피 안에 가능한 한 많은 음극 활물질을 활용하기 위해서는 고밀도의 전극을 구현하는 것이 필수적이다.

[10] 종래는 음극 활물질의 물성을 고려하지 않고, 가능한 한 최대한으로 압연하여 고밀도 전극을 구현하려는 시도가 있었으나, 이는 활물질의 박리, 균열 등을

야기시켜 저항 증가 및 수명 특성 감소를 야기시킬 우려가 있었다.

- [11] 이에 따라, 음극 활물질의 종류에 따라 최적의 성능을 발휘할 수 있는 전극 밀도의 구현을 통해 전지의 성능을 개선시킬 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [12] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 복수개의 음극 샘플의 팽창 곡선을 측정하여, 음극 활물질의 종류에 따른 최적의 전극 밀도를 산출함으로써 이차 전지의 효율 및 수명 특성이 모두 우수하게 나타날 수 있는 음극의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는, 상기 음극의 제조방법에 따라 제조된 음극을 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 음극을 포함하는 이차 전지, 전지 모듈 및 전지 팩을 제공하는 것이다.

#### 과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 동일한 조성의 활물질층을 포함하되, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조하는 제1단계; 상기 음극 샘플 각각에 대하여 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선을 측정하는 제2단계; 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 1인 SOC 값을  $x$ (단,  $x < 50$ )라 할 때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 측정하는 제3단계; 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위를 만족하도록 최적 전극 밀도를 선택하는 제4단계; 및, 선택된 최적 전극 밀도를 만족하는 조건으로 음극을 제조하는 제5단계를 포함하는 음극의 제조방법을 제공한다.
- [16] 또한, 본 발명은 상기 음극의 제조방법에 따라 제조된 음극으로서, 상기 음극은 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연이며, 상기 음극의 전극 밀도가 1.3 g/cc 내지 1.5 g/cc인 음극을 제공한다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 음극의 제조방법에 따라 제조된 음극으로서, 상기 음극은 활물질로 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연이며, 상기 음극의 전극 밀도가 1.4 g/cc 내지 1.7 g/cc인 음극을 제공한다.
- [18] 나아가, 본 발명은 상기 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 이차 전지와, 이를 단위셀로 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공한다.

#### 발명의 효과

- [19] 본 발명에 따르면, 동일한 조성의 활물질층을 갖는 복수개의 음극 샘플을 서로 다른 전극 밀도로 제조한 후, 각각의 음극 샘플의 첫 번째 충전 사이클에 따른 음극 팽창 곡선을 측정하고, 상기 음극 팽창 곡선을 이용하여 해당 조성의 최적 전극 밀도를 산출하여 음극을 제조함으로써, 우수한 수명 특성 및 초기 효율을

갖는 이차 전지를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본원의 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 음극 샘플들의 팽창 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 2는 본원의 실시예 2 및 비교예 1, 2에 의해 제조된 음극 샘플 각각의 사이클에 따른 용량 특성을 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 3은 본원의 실시예 4, 6 및 비교예 3에 의해 제조된 음극 샘플 각각의 사이클에 따른 용량 특성을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [24] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [25] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [26] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [27] 구체적으로, 본 발명에 따른 음극의 제조방법은, 동일한 조성의 활물질층을 포함하되, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조하는 제1단계; 상기 음극 샘플 각각에 대하여 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선을 측정하는 제2단계; 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 1인 SOC 값을  $x$ (단,  $x < 50$ )라 할 때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 측정하는 제3단계; 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위를 만족하도록 최적 전극 밀도를 선택하는 제4단계; 및, 선택된 최적 전극 밀도를 만족하는 조건으로 음극을 제조하는 제5단계를 포함하는 음극의 제조방법을 제공한다.
- [28] 이하, 본 발명에 따른 음극의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [29] 먼저, 동일한 조성의 활물질층을 포함하되, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조한다(제1단계). 구체적으로, 상기 음극의 제조는 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 음극 합제가 유기 용매에 혼합되어 만들어진 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될

- 수 있다. 이때, 상기 음극 슬러리 도포 후, 건조 및 압연하는 단계에서 전극 밀도를 조절할 수 있다.
- [30] 통상 음극 내의 활물질의 종류에 따라 음극의 팽창 곡선이 달라질 수 있으며, 특히 상기 활물질의 분체 압축 밀도에 따라 달라질 수 있다. 본원의 방법을 이용하면 활물질의 종류에 따라 각각의 최적 전극 밀도를 산출할 수 있고, 이를 이용하여 수명 특성 및 초기 효율 특성이 우수한 음극을 제조할 수 있다.
- [31] 여기에서, 상기 전극 밀도란, 동일한 부피 내에 코팅된 음극 합체의 양을 의미한다.
- [32] 상기 분체 압축 밀도란, 음극 활물질 3g을 10mm의 분체 압축 밀도 측정 조건에서 1000kg으로 압축 처리하였을 때, 동일한 부피 내에 코팅된 음극 활물질의 양을 의미한다. 나아가, 분체 가압 밀도가 1.75 g/cc인 음극 활물질이란, 압축 처리를 행하는 것에 의해 얻어진 음극 활물질을 가리키는 것이 아니라, 음극 활물질을 압축 처리 시험을 하였을 경우에, 가압 밀도가 1.75 g/cc인 물성 값을 가지고 있는 음극 활물질을 의미한다.
- [33] 한편, 상기 활물질층은 활물질, 도전제 및/또는 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 활물질로 흑연계 활물질을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 활물질 중에서도 특히 천연 흑연이나 인조 흑연이 리튬이온의 망면 삽입에 따라 스테이징(staging) 현상이 발생되고, 이에 따라 음극 팽창 곡선이 S자 개형의 두께 팽창 개형을 나타내기 때문에 보다 바람직하다. 예를 들어, 상기 활물질층은 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연 또는 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 포함할 수 있다.
- [34] 한편, 상기 제1단계에서 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조하는 것은, 예를 들어, 음극 샘플의 제조시에 압력을 달리하여 전극 밀도별로 복수개의 음극 샘플을 제조하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [35] 구체적으로, 상기 음극 샘플은 1.3 g/cc 내지 1.8 g/cc의 전극 밀도로 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 샘플은 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 음극 합체가 유기 용매에 혼합되어 만들어진 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 도포 및 건조한 후, 200 kg/5cm 내지 2000kg/5cm의 범위에서 서로 다른 압력으로 압연함으로써 상기와 같은 전극 밀도를 갖는 음극 샘플을 제조할 수 있다. 이때, 분체압축밀도 특성과 전극밀도 특성은 비례한다. 다만, 음극을 서로 다른 전극 밀도별로 제조하는 방법에 있어서, 음극의 전극 밀도 및 음극활물질의 종류가 상기한 바와 같이 제한되는 것은 아니며, 음극으로 제조하고자 하는 음극 활물질을 선택한 후, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조함에 따라, 음극활물질의 종류에 따른 최적의 음극 밀도를 산출할 수 있다.
- [36] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 씨멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소

나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 아세틸렌 블랙을 사용할 수 있다.

- [37] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있고, 특히 CMC와 SBR이 사용될 수 있다.
- [38] 다음으로, 상기 제1단계에서 제조된 음극 샘플 각각에 대하여 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선을 측정한다(제2단계).
- [39] 구체적으로, 상기 제1단계에서 제조된 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플 각각의 팽창 곡선을 측정하기 위해, 상기 음극 샘플을 포함하는 코인 타입의 반쪽 이차 전지를 제조할 수 있다. 예를 들어, 양극으로는 금속 리튬 호일을 사용하고, 음극으로서 상기 제1단계에서 제조된 복수개의 음극 샘플을 사용하고, 상기 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 전해액을 주입하여 코인 타입의 반쪽 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [40] 상기한 바와 같이, 상기 제1단계에서 제조된 복수개의 음극 샘플에 대하여 각각 코인 타입의 반쪽 이차 전지를 제조한 뒤, 충전하여 충전시의 SOC에 따른 음극의 두께 변화를 나타낸 음극의 팽창 곡선을 측정할 수 있다.
- [41] 이때, 상기 SOC 및 음극의 두께 변화는 스프링 타입의 실시간 변위 측정 기기를 통해 실시간 두께 측정 방법으로 측정할 수 있다.
- [42] 다음으로, 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 1인 SOC 값을  $x$ (단,  $x < 50$ )라 할 때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 측정한다(제3단계).
- [43] 상기 제2단계에서 측정된 음극 팽창 곡선 중에서도, SOC 값이 50% 미만인 구간을 통해 최적의 전극 밀도를 알아낼 수 있다. 예를 들어, SOC 값이 50%를 초과하는 구간을 분석할 경우, 기울기의 변화가 급격하지 않고 일정하게 나타나기 때문에 기울기에 따른 특성을 분석하기가 어렵다.
- [44] 예를 들어, 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 SOC 50% 미만에서 1인 경우의 SOC를 25%라고 할 때, SOC가 20%인 곳에서의 상기 팽창 곡선의 기울기를  $g(20)$ 이라 하고, SOC가 30%인 곳에서의 상기 팽창 곡선의

기울기를  $g(30)$ 이라고 나타낼 수 있으며, 곡선의 기울기 값의 차이는  $g(20)-g(30)$ 로 나타낼 수 있다.

- [45] 이어서, 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위를 만족하도록 최적의 전극 밀도를 선택한다(제 4 단계).
- [46] 예를 들어, 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0.5를 초과할 경우에는 전극이 과압축된 경우이므로, 초기효율이 낮고, 수명 특성이 떨어져 스웰링이 심해진다는 문제점이 있다.
- [47] 따라서, 곡선의 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위인 경우에는 특정 음극 활물질에 해당하는 최적의 전극 밀도를 가짐으로써, 전극 밀도가 큰 경우 나타났던 활물질의 박리 또는 균열 등의 문제로 인한 수명특성의 감소 및 저항의 증가 등의 문제점을 방지할 수 있고, 반대로 전극 밀도가 낮은 경우 나타났던 전지의 용량 저하 등의 문제점을 방지할 수 있다.
- [48] 마지막으로, 선택된 최적 전극 밀도를 만족하는 조건으로 음극을 제조한다(제5단계).
- [49] 상기와 같이 선택된 최적 전극 밀도를 만족할 경우, 수명 특성과 효율 및 용량 특성이 모두 우수한 음극을 제조할 수 있고, 이를 포함하여 우수한 수명 특성 및 효율을 갖는 이차 전지를 제조할 수 있다. 상기 이차 전지는 상기 음극 및, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막과 전해액을 포함할 수 있다.
- [50] 이때, 상기 음극은 상기 제1단계에서의 음극 샘플의 제조과정과 동일하게 제조할 수 있다. 구체적으로, 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 합체를 유기 용매에 혼합하여 음극슬러리를 제조한 후, 상기 음극슬러리를 집전체 상에 도포하고, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.
- [51] 구체적으로, 상기 음극은 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연 또는 고휘연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 포함할 수 있다.
- [52] 상기 음극 활물질이 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연인 경우, 상기 음극의 최적 전극 밀도는 1.3 g/cc 내지 1.5 g/cc일 수 있다. 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 포함하는 음극의 전극 밀도가 1.3 g/cc 미만일 경우, 상기 전극을 포함하는 전지의 수명 특성 및 초기 효율 등이 낮아서 사용하기 적합하지 않고, 전극 밀도가 1.5 g/cc를 초과할 경우, 전극이 과압축되어 저항이 증가하거나, 수명 특성이 감소할 수 있다.
- [53] 상기 음극 활물질이 고휘연화도의 2차 입자로 구성된 흑연인 경우, 상기 음극의 최적 전극 밀도는 1.4 g/cc 내지 1.7 g/cc일 수 있다. 고휘연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 포함하는 음극의 전극 밀도가 1.4 g/cc 미만일 경우, 상기 전극을 포함하는 전지의 수명 특성 및 초기 효율 등이 낮아서 사용하기 적합하지 않고, 전극 밀도가 1.7 g/cc를 초과할 경우, 전극이 과압축되어 저항이 증가하거나, 수명 특성이 감소할 수 있다.
- [54] 또한, 상기 도전재 및 바인더는 전술한 바와 동일할 수 있으며, 구체적으로 상기 도전재는 아세틸렌 블랙을 포함하고, 바인더는 CMC와 SBR을 포함할 수 있다.

- [55] 상기 활물질, 도전재 및 바인더는 95 내지 95.5:0.5 내지 1.5:3.5 내지 4의 중량비로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 95.3:1:3.7의 중량비로 포함될 수 있다.
- [56] 또한, 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합제를 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 집전체 상에 도포 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.
- [57] 상기 양극 활물질은 리튬 니켈 망간 복합 산화물(LNMO) 외에, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나; Li(Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>)O<sub>2</sub> (0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)와 같은 전이금속으로 치환된 리튬 전이금속 복합산화물; LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; LiFePO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> 등의 리튬 인산화물; 화학식 LiNi<sub>1-x</sub>MxO<sub>2</sub> (여기서, M는 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x는 0.01 내지 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-x</sub>MxO<sub>2</sub> (여기서, M는 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x는 0.01 내지 0.1 임) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M는 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물 등을 함께 사용할 수도 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [58] 상기 도전재 및 바인더 등은 상기 음극활물질에 사용되는 것과 동일하거나, 또는 상이한 것을 이용할 수 있다.
- [59] 또한, 상기 전해액은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [60] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [61] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [62] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의

유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [63] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 우수한 용량, 효율특성 및 수명 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [64] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

#### [65] 실시예 1

##### [66] [음극 샘플의 제조]

- [67] 분체 압축 밀도가 1.75 g/cc인 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 준비하였다. 상기 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연 95.3 중량%, 도전제로 아세틸렌 블랙계열 카본 입자를 1 중량%, 바인더로 CMC 및 SBR을 3.7 중량%로 한 음극 합제를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 10  $\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리 박막에 도포 및 건조하여 음극 샘플을 제조한 후 롤 프레스를 실시하였다.

- [68] 이때, 음극의 로딩량은 250 mg/25 cm<sup>2</sup>로 하고 음극의 전극 밀도가 1.3g/cc가 되도록 200kg/5cm로 롤프레스 하였다.

##### [69] [이차전지의 제조]

- [70] 상기에서 제조한 음극 샘플을 사용하여, 상판에 스프링이 설치되어 음극의 팽창에 따라 실시간 두께 측정이 가능한 이차전지를 제조하였다. 상판 위에 실시간 변위 측정기기를 설치하여 충방전에 따른 두께 변화를 측정하였다.

- [71] 이때, 양극으로는 1.8 cm<sup>2</sup>의 LCO계 양극활물질을 사용하였으며, 상기 음극 및 양극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 에틸렌 카르보네이트와 디에틸 카르보네이트가 1:2의 부피비로 혼합된 비수 전해액 용매에 1 M의 LiPF<sub>6</sub>를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 후, 상기 전극 조립체에 주입하여 코인 타입의 반쪽 이차전지를 제조하였다.

#### [72] 실시예 2

- [73] 분체 압축 밀도가 1.75 g/cc인 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 제조된 음극 샘플의 전극 밀도가 1.4 g/cc가 되도록 500 kg/5cm로 롤 프레스 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[74] 실시예 3

[75] 분체 압축 밀도가 1.75 g/cc인 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 제조된 음극 샘플의 전극 밀도가 1.5 g/cc가 되도록 800 kg/5cm로 롤 프레스 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[76] 실시예 4

[77] 분체 압축 밀도가 1.95 g/cc인 고허연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 음극 샘플을 제조하였으며, 이때 상기 음극 샘플의 전극 밀도가 1.4 g/cc가 되도록 200 kg/5cm로 롤 프레스하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[78] 실시예 5

[79] 분체 압축 밀도가 1.95 g/cc인 고허연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 음극 샘플을 제조하였으며, 이때 상기 음극 샘플의 전극 밀도가 1.5 g/cc가 되도록 400kg/5cm로 롤 프레스하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[80] 실시예 6

[81] 분체 압축 밀도가 1.95 g/cc인 고허연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 음극 샘플을 제조하였으며, 이때 상기 음극 샘플의 전극 밀도가 1.6 g/cc가 되도록 700 kg/5cm로 롤 프레스 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[82] 실시예 7

[83] 분체 압축 밀도가 1.95 g/cc인 고허연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 음극 샘플을 제조하였으며, 이때 상기 음극 샘플의 전극 밀도가 1.7 g/cc가 되도록 900 kg/5cm로 롤 프레스하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[84] 비교예 1

[85] 분체 압축 밀도가 1.75 g/cc인 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 제조된 음극 샘플의 전극 밀도가 1.6 g/cc가 되도록 1000kg/5cm로 롤 프레스하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[86] 비교예 2

[87] 분체 압축 밀도가 1.75 g/cc인 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 제조된 음극 샘플의 전극 밀도가 1.8 g/cc가 되도록 2000 kg/5cm로 롤 프레스 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[88] 비교예 3

[89] 분체 압축 밀도가 1.95 g/cc인 고허연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로서 사용하여 음극 샘플을 제조하였으며, 이때 상기 음극 샘플의 전극

밀도가 1.8 g/cc가 되도록 1200 kg/5cm로 롤 프레스 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[90] 실험예 1: 음극의 팽창 곡선을 통한 최적의 전극 밀도 측정

[91] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 코인 타입의 반쪽 이차 전지를, 충전 CC/CV, 0.2 C, 5 mv, 0.005 C cut의 조건으로 첫 번째 싸이클의 만충을 진행한 후, 상기 첫 번째 싸이클의 만충에 대한 음극 팽창 곡선을 도 1에 나타내었다. 예를 들어, 상기 실시예 2에서와 같이, 음극의 전극 밀도가 1.4 g/cc인 경우, SOC 값이 50% 미만에서 기울기가 1인 경우의 SOC 값은 25%였고, 이를 g(25)라 할 때, g(20) 및 g(30)에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이가 0.1로 측정되었다.

[92] 하기 표 1에 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조한 코인 타입의 반쪽 이차 전지의 음극의 팽창 곡선에서, SOC 50% 미만에서 접선의 기울기가 1인 경우의 SOC 값을 x라 할 때, x-5 및 x+5에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 각각 나타내었다.

[93] [표1]

음극의 종류	SOC 50% 미만에서 접선의 기울기가 1인 경우의 SOC(x)	x-5 및 x+5에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이
실시예 1	25	0.1
실시예 2	25	0.1
실시예 3	21	0.5
비교예 1	12	0.9
비교예 2	12	1.2
실시예 4	24	0.2
실시예 5	24	0.2
실시예 6	24	0.2
실시예 7	19	0.5
비교예 3	15	1.1

[94] 상기 표 1을 통해 관찰한 결과, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2와 같이 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 사용할 경우, x-5 및 x+5에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이가 0.5 이내인 실시예 1 내지 3이 상기 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용하는 경우에 대한 최적의 전극 밀도임을 알 수 있었다. 더불어, x-5 및 x+5에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이는 실시예 3에서 0.5를 나타내고, 비교예 1 및 2에서 0.5를 초과하여, 이를 통해 상기 활물질은 실시예 3을 초과하는 전극밀도에서 음극의 과압축에 의해 저항이 증가되거나 수명 특성이 감소될 것으로 예측할 수

있다.

[95] 또한, 실시예 4 내지 6, 및 비교예 3과 같이 고티연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 사용할 경우, x-5 및 x+5에서의 곡선의 기울기 값의 차이가 0.5 이내인 실시예 4 내지 6의 값이 상기 고티연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용하는 경우에 대한 최적의 전극 밀도가 될 수 있음을 알 수 있었다. 더불어, x-5 및 x+5에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이는 실시예 7에서 0.5를 나타내고, 비교예 3에서 0.5를 초과하여, 이를 통해 상기 활물질은 실시예 7을 초과하는 전극밀도에서 음극의 과압축에 의해 저항이 증가되거나 수명 특성이 감소될 것으로 예측할 수 있다.

[96] 실험예 2: 최종 음극 두께 및 초기 효율을 통한 전지 특성 평가

[97] 상기 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 3에서 각각 실시한 첫 번째 싸이클의 만충을 진행하기 전과 후의 코인 타입의 반쪽 이차 전지(CHC)의 음극의 두께를 측정하였다.

[98] 또한, 상기 첫 번째 싸이클의 만충 후, 방전을 CC, 0.2 C, 1.0 V까지 진행한 후, 전지의 초기 효율을 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 도시하였다.

[99] [표2]

음극 샘플의 종류	음극의 초기 두께( $\mu\text{m}$ )	음극의 최종 두께( $\mu\text{m}$ )	CHC 초기 효율 (%)	방전용량(mAh)
실시예 1	72	98.0	93.8	5.67
실시예 2	72	98.0	93.8	5.68
실시예 3	72	97.5	93.2	5.59
비교예 1	72	94.0	92.0	5.41
비교예 2	72	94.0	91.5	5.33
실시예 4	72	96.0	94.1	5.69
실시예 5	72	96.0	94.0	5.68
실시예 6	72	94.5	94.0	5.68
실시예 7	72	94.0	93.5	5.61
비교예 3	72	93.0	92.2	5.39

[100] 표 2에 나타낸 바와 같이, 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용한 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 초기 효율 특성을 검토하여보면, 실시예 1 및 2에서 가장 우수하고, 비교예 2 및 3의 특성은 0.5%p 차이로 동등한 수준으로 나타남을 알 수 있다. 나아가, 음극의 두께로 판단하였을 때도, 음극의 팽창 특성은 실시예 1 및 2에서 가장 저조하며, 비교예 1 및 2에서 동등하게 나타나, 음극에서 최종 두께 및 초기 효율 특성이 급격히 변화하는 전극 밀도 지점이 유사함을 알 수 있다.

- [101] 일반적으로, 이차전지에서 만충 두께를 기준으로 음극의 스웰링 특성을 판단하여 스웰링이 작을 경우 이차전지의 성능이 우수한 것으로 판단하나, 상기 표 2를 참조하면, 방전용량이 압연 밀도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이는, 충전 용량이 동일한 반면, 방전 용량이 낮아져 초기 효율이 낮아지는 것으로, 압연 밀도가 증가할수록 전체 전지 반응에 참여하는 활물질의 절대량이 감소하여 스웰링 특성이 낮아지는 것이다. 이에 따라, 스웰링 특성이 상대적으로 높은 비교예 1 내지 3에 비해 실시예 1 내지 7의 초기 효율이 우수하게 나타나는 것이다.
- [102] 이를 통해, 상기 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용하며, 초기 효율 및 팽창 특성이 모두 우수한 음극은, 실시예 1과 실시예 3 사이의 전극 밀도임을 알 수 있으며, 이는 상기 실시예와 같이, 팽창 곡선의 SOC에 따른 기울기 값의 차이가 0.5 이하로 나타나, 최적의 전극 밀도가 실시예 1과 실시예 3 사이의 전극 밀도임을 확인할 수 있는 것을 뒷받침하는 결과임을 알 수 있다.
- [103] 더불어, 상기 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용한 실시예 5 내지 7 및 비교예 3의 초기 효율 특성을 검토하여보면, 실시예 5 내지 7은 유사 수준으로 우수하며, 비교예 3에서 급격히 특성이 나빠지는 것을 확인할 수 있다.
- [104] 이를 통해, 상기 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 활물질로 사용하며, 초기 효율 및 팽창 특성 모두 우수한 음극은, 실시예 4와 실시예 7 사이의 전극 밀도임을 알 수 있으며, 이는 상기 실시예와 같이, 팽창 곡선의 SOC에 따른 기울기 값의 차이가 0.5 이하로 나타나, 최적의 전극 밀도가 실시예 4와 실시예 7사이의 전극 밀도임을 확인할 수 있는 것을 뒷받침 하여주는 결과임을 알 수 있다.
- [105] 실험예 3: 전지의 수명 특성 평가
- [106] 상기 실시예 2, 4, 6 및, 비교예 1 내지 3에서 각각 제조한 이차 전지에 대하여 싸이클에 따른 수명 특성을 평가하였다.
- [107] 구체적으로, 상기 실시예 2 및 비교예 1, 2에 따른 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 음극활물질로 포함하는 이차전지 및 상기 실시예 4, 6, 및 비교예 3에 따른 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 음극활물질로 포함하는 이차전지 각각에 대하여 싸이클에 따른 용량 특성을 비교하였고, 그 결과를 각각 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [108] 구체적으로, 상기 실시예 2, 4, 6 및, 비교예 1 내지 3에서 제조된 전지용량 30mAh의 리튬 이차전지를 25°C에서 1C 정전류로 4.4V가 될때까지 충전하고, 이후 4.4V의 정전압으로 충전하여, 충전 전류가 1.5mA이 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분 간 방치한 다음, 0.5C 정전류로 3V가 될때까지 방전하였다. 상기 충방전 거동을 1 싸이클로하며, 이러한 싸이클을 200회 반복 실시한 후, 본 실시예 및 비교예에 따른 싸이클에 따른 용량을 측정하였다.
- [109] 도 2에 나타난 바와 같이, 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 음극활물질로 포함하는 이차전지에서, 싸이클이 200회 반복될 동안 실시예

2에서 제조된 이차전지가 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지에 비해 사이클 특성이 월등히 우수한 것으로 나타났다. 이는, 상기 실험예 1에서 나타난 바와 같이, 실시예 2의 경우 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선에서, SOC 50% 미만에서 접선의 기울기가 1인 경우의 SOC 값을  $x$ 라 할때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선의 기울기 값의 차이가 0.5 이하의 값을 만족하여, 최적의 전극 밀도를 가지기 때문인 것이다.

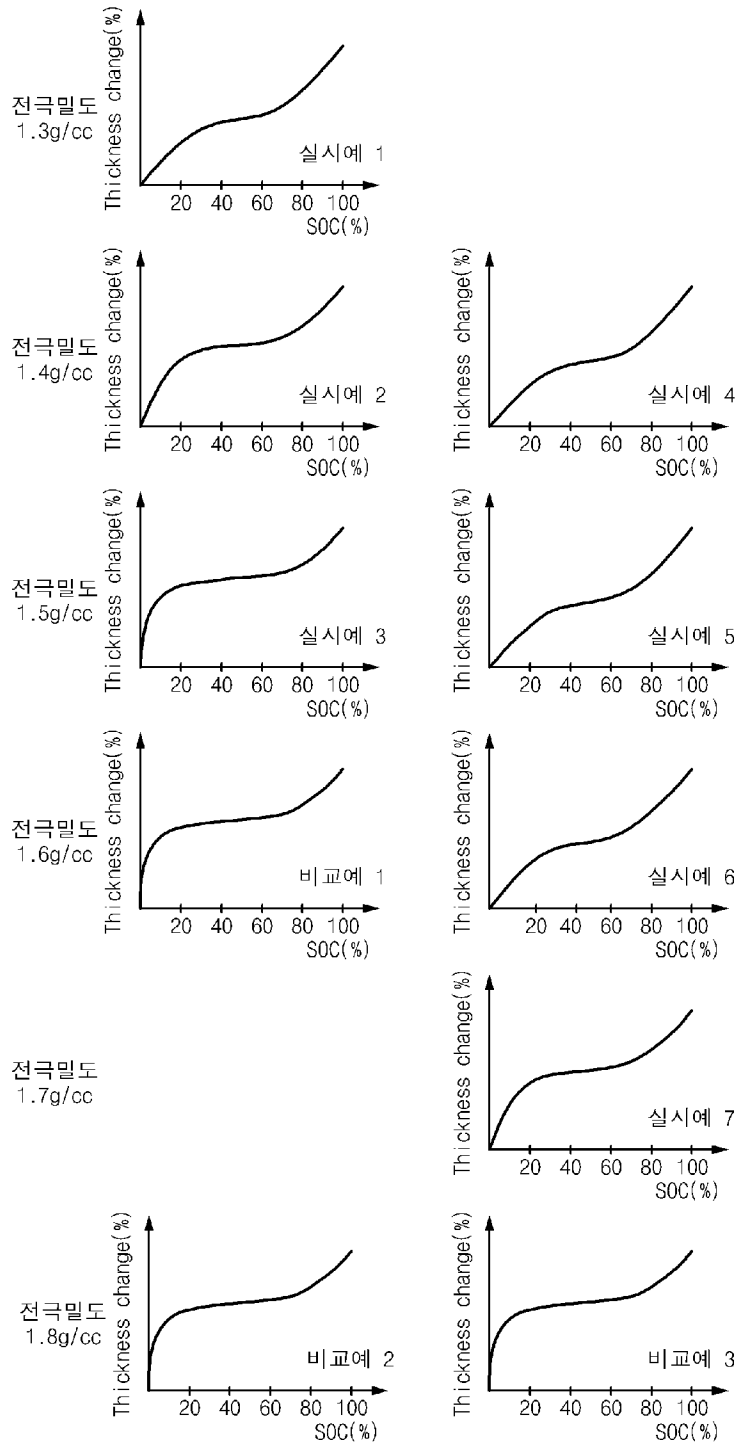
- [110] 한편, 도 3은 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 음극활물질로 포함하는 이차전지에서, 사이클이 200회 반복될 동안의 용량 변화를 나타낸 그래프로써, 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 4 및 6에서 제조된 이차전지가 비교예 3에서 제조된 이차전지에 비해 우수한 사이클 특성을 나타냈다. 이는, 상기 실험예 1에서 나타난 바와 같이, 실시예 4 및 6의 경우 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선에서, SOC 50% 미만에서 접선의 기울기가 1인 경우의 SOC 값을  $x$ 라 할때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선의 기울기 값의 차이가 각각 0.5 이하의 값을 만족하여, 최적 전극 밀도를 가지기 때문인 것이다.
- [111] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

## 청구범위

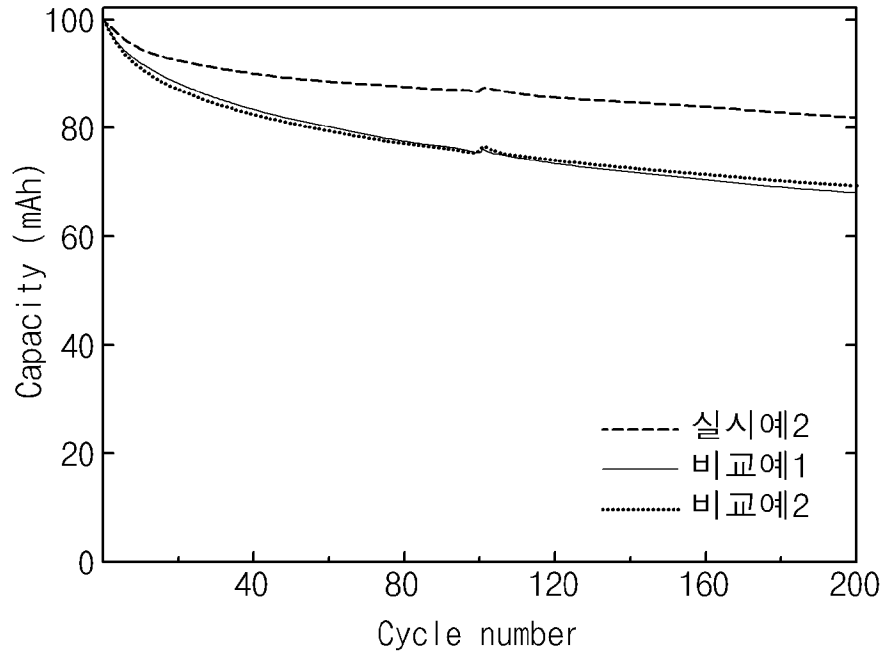
- [청구항 1] 동일한 조성의 활물질층을 포함하되, 서로 다른 전극 밀도를 갖는 복수개의 음극 샘플을 제조하는 제1단계;  
 상기 음극 샘플 각각에 대하여 첫 충전 사이클에서의 SOC에 따른 음극 팽창 곡선을 측정하는 제2단계;  
 상기 측정된 음극 팽창 곡선에 대한 접선의 기울기가 1인 SOC 값을  $x$ (단,  $x < 50$ )라 할 때,  $x-5$  및  $x+5$ 에서의 곡선에 대한 접선의 기울기 값의 차이를 측정하는 제3단계;  
 상기 측정된 기울기 값의 차이가 0 내지 0.5의 범위를 만족하도록 최적의 전극 밀도를 선택하는 제4단계; 및  
 선택된 최적 전극 밀도를 만족하는 조건으로 음극을 제조하는 제5단계를 포함하는 음극의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
 상기 활물질층은 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연 또는 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 포함하는 것인 음극의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
 상기 활물질층은 활물질, 도전제, 및 바인더를 95 내지 95.5 : 0.5 내지 1.5 : 3.5 내지 4의 중량비로 포함하는 것인 음극의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
 상기 제1단계에서 상기 음극 샘플은 각각 1.3 g/cc 내지 1.8 g/cc의 전극 밀도로 제조되는 것인 음극의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
 상기 제5단계는 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 음극 합제를 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 집전체 상에 도포 후, 건조 및 압연하는 방법으로 수행되되,  
 상기 압연은 상기 제4단계에서 선택된 최적 전극 밀도를 만족하도록 수행되는 것인 음극의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1의 방법에 의해 제조된 음극으로서,  
 상기 음극은 활물질로 저흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 포함하며,  
 상기 음극의 전극 밀도가 1.3 g/cc 내지 1.5 g/cc인 음극.
- [청구항 7] 청구항 1의 방법에 의해 제조된 음극으로서,  
 상기 음극은 활물질로 고흑연화도의 2차 입자로 구성된 흑연을 포함하며,  
 상기 음극의 전극 밀도가 1.4 g/cc 내지 1.7 g/cc인 음극.
- [청구항 8] 청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,  
 상기 활물질, 도전제 및 바인더의 중량비는 95 내지 95.5 : 0.5 내지 1.5 : 3.5 내지 4인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 9] 청구항 6 또는 청구항 7의 음극과, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된

- 분리막, 및 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 10] 청구항 9의 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 모듈.
- [청구항 11] 청구항 10의 전지 모듈을 포함하며, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전지 팩.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,  
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전지 팩.

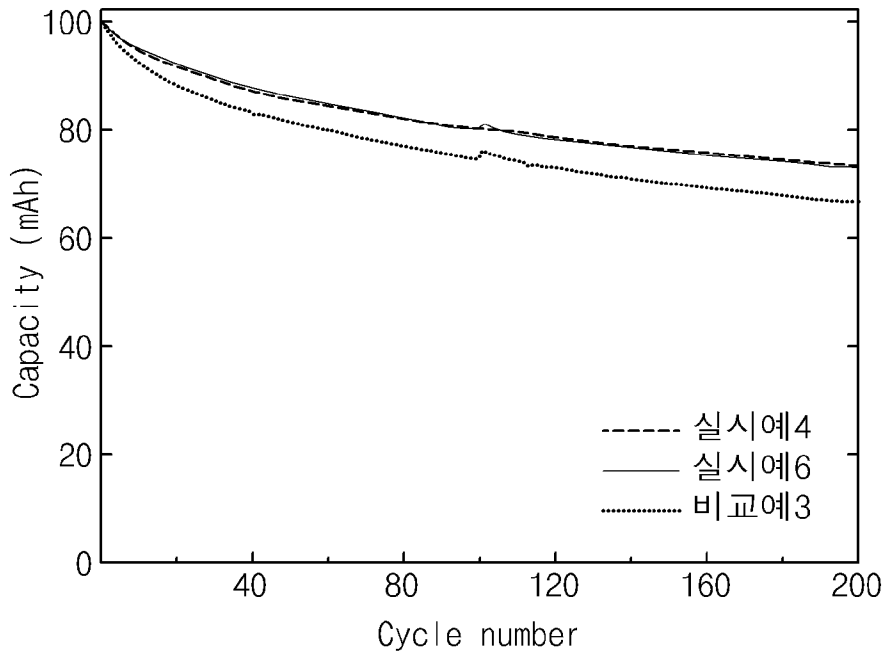
[도 1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001517

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 2/10(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/139; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/62; C01B 31/04; H01M 10/0566; H01M 10/0587; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/133; H01M 2/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anode, active material, electrode density, charge cycle, SOC, expansion curve, tangent slope

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4448279 B2 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD. et al.) 07 April 2010 See paragraphs [0054], [0055], [0061], [0107], [0145]; example 2.	6-12
A		1-5
A	JP 2012-248544 A (NEC ENERGY DEVICES LTD.) 13 December 2012 See paragraphs [0009], [0029]-[0031], [0038]-[0044], [0046]; table 1.	1-12
A	JP 2014-082157 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 08 May 2014 See paragraphs [0033], [0040], [0049]; claim 1.	1-12
A	KR 10-2009-0016462 A (NIPPON CARBON CO., LTD.) 13 February 2009 See paragraph [0060]; example 1; tables 1, 3.	1-12
A	KR 10-2008-0075039 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 13 August 2008 See paragraphs [0032], [0138]; example 1.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 MAY 2017 (17.05.2017)

Date of mailing of the international search report

18 MAY 2017 (18.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/001517**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
JP 4448279 B2	07/04/2010	CA 2435980 A1	01/08/2002		
		CA 2435980 C	29/07/2008		
		CN 1527795 A	08/09/2004		
		CN 1527795 C	16/05/2007		
		EP 1361194 A1	12/11/2003		
		EP 1361194 A4	07/06/2006		
		EP 1361194 B1	25/06/2014		
		JP 2002-222650 A	09/08/2002		
		KR 10-0597065 B1	06/07/2006		
		KR 10-2004-0012713 A	11/02/2004		
		US 2004-0115117 A1	17/06/2004		
		US 2011-0045354 A1	24/02/2011		
		US 7829222 B2	09/11/2010		
		US 8211571 B2	03/07/2012		
		WO 02-059040 A1	01/08/2002		
		JP 2012-248544 A	13/12/2012	JP 2008-112722 A	15/05/2008
		JP 2014-082157 A	08/05/2014	JP 5923431 B2	24/05/2016
KR 10-2009-0016462 A	13/02/2009	CN 101485017 A	15/07/2009		
		CN 101485017 B	28/03/2012		
		EP 2037515 A1	18/03/2009		
		EP 2037515 B1	13/07/2011		
		JP 2007-324067 A	13/12/2007		
		JP 4989114 B2	01/08/2012		
		US 2010-0297500 A1	25/11/2010		
		US 8728668 B2	20/05/2014		
		WO 2007-141905 A1	13/12/2007		
KR 10-2008-0075039 A	13/08/2008	CN 100468834 C	11/03/2009		
		CN 1918730 A	21/02/2007		
		EP 1717888 A1	02/11/2006		
		JP 2005-259689 A	22/09/2005		
		JP 2012-018933 A	26/01/2012		
		JP 2012-023048 A	02/02/2012		
		JP 5081375 B2	28/11/2012		
		JP 5447467 B2	19/03/2014		
		JP 5823790 B2	25/11/2015		
		KR 10-0912849 B1	18/08/2009		
		KR 10-0954306 B1	21/04/2010		
		KR 10-2006-0113784 A	02/11/2006		
		US 2007-0128518 A1	07/06/2007		
WO 2005-078829 A1	25/08/2005				

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 2/10(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 4/139; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/62; C01B 31/04; H01M 10/0566; H01M 10/0587; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/133; H01M 2/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극, 활물질, 전극 밀도, 충전 사이클, SOC, 팽창 곡선, 접선 기울기

**C. 관련 문헌**

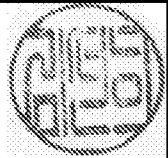
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4448279 B2 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD. 등) 2010.04.07 단락 [0054], [0055], [0061], [0107], [0145]; 실시예 2 참조.	6-12
A		1-5
A	JP 2012-248544 A (NEC ENERGY DEVICES LTD.) 2012.12.13 단락 [0009], [0029]-[0031], [0038]-[0044], [0046]; 표 1 참조.	1-12
A	JP 2014-082157 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 2014.05.08 단락 [0033], [0040], [0049]; 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2009-0016462 A (니폰 카본 컴퍼니 리미티드) 2009.02.13 단락 [0060]; 실시예 1; 표 1, 3 참조.	1-12
A	KR 10-2008-0075039 A (미쓰비시 가가꾸 가부시킴이샤) 2008.08.13 단락 [0032], [0138]; 실시예 1 참조.	1-12

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 05월 17일 (17.05.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 05월 18일 (18.05.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4448279 B2	2010/04/07	CA 2435980 A1 CA 2435980 C CN 1527795 A CN 1527795 C EP 1361194 A1 EP 1361194 A4 EP 1361194 B1 JP 2002-222650 A KR 10-0597065 B1 KR 10-2004-0012713 A US 2004-0115117 A1 US 2011-0045354 A1 US 7829222 B2 US 8211571 B2 WO 02-059040 A1	2002/08/01 2008/07/29 2004/09/08 2007/05/16 2003/11/12 2006/06/07 2014/06/25 2002/08/09 2006/07/06 2004/02/11 2004/06/17 2011/02/24 2010/11/09 2012/07/03 2002/08/01
JP 2012-248544 A	2012/12/13	JP 2008-112722 A	2008/05/15
JP 2014-082157 A	2014/05/08	JP 5923431 B2	2016/05/24
KR 10-2009-0016462 A	2009/02/13	CN 101485017 A CN 101485017 B EP 2037515 A1 EP 2037515 B1 JP 2007-324067 A JP 4989114 B2 US 2010-0297500 A1 US 8728668 B2 WO 2007-141905 A1	2009/07/15 2012/03/28 2009/03/18 2011/07/13 2007/12/13 2012/08/01 2010/11/25 2014/05/20 2007/12/13
KR 10-2008-0075039 A	2008/08/13	CN 100468834 C CN 1918730 A EP 1717888 A1 JP 2005-259689 A JP 2012-018933 A JP 2012-023048 A JP 5081375 B2 JP 5447467 B2 JP 5823790 B2 KR 10-0912849 B1 KR 10-0954306 B1 KR 10-2006-0113784 A US 2007-0128518 A1 WO 2005-078829 A1	2009/03/11 2007/02/21 2006/11/02 2005/09/22 2012/01/26 2012/02/02 2012/11/28 2014/03/19 2015/11/25 2009/08/18 2010/04/21 2006/11/02 2007/06/07 2005/08/25