

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 30 일 (30.04.2020) WIPO | PCT

WO 2020/085609 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007739

(22) 국제출원일: 2019 년 6 월 26 일 (26.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0127487 2018 년 10 월 24 일 (24.10.2018) KR
10-2019-0072306 2019 년 6 월 18 일 (18.06.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최정현 (CHOI, Jung Hyun); 34122 대전시 유
성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 송
현민 (SONG, Hyeon Min); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성주환 (SUNG,
Joo Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학
기술연구원, Daejeon (KR). 박한솔 (PARK, Han Sol);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 조민수 (CHO, Minsu); 34122 대전시 유
성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박
성해 (PARK, Sunghae); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박진구 (KWAK,
Jingoo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기
술연구원, Daejeon (KR). 박영욱 (PARK, Younguk); 34122
대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Dae-
jeon (KR). 김수진 (KIM, Sue Jin); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장진수
(JANG, Jinsu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화
학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, JO, 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 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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 제21조(3))

(54) Title: ANODE COMPRISING GRAPHITE AND SILICON-BASED MATERIAL WHICH HAVE DIFFERENT DIAMETERS,
AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 입경이 상이한 흑연 및 실리콘계 소재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to: an anode for a lithium secondary battery, having an anode material layer formed on
at least one surface of an anode current collector, wherein the anode material layer comprises large graphite particles, a small-particle
silicon-based material and graphite microparticles and meets the following conditions 1 to 3; and a lithium secondary battery compris-
ing same. [Condition 1] The average diameter D50(D1) of the large graphite particles: 1-50 μ m [Condition 2] The average diameter
D50(D2) of the small-particle silicon-based material: 0.155D1-0.414D1 [Condition 3] The average diameter D50(D3) of the graphite
microparticles: 0.155D1-0.414D1, or 0.155D2-0.414D2

(57) 요약서: 본 발명은, 음극재층이 음극 집전체의 적어도 일면에 형성되어 있는 리튬 이차전지용 음극으로서, 상기
음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을 포함하며, 하기 조건 1 내지 3 을 만족하는 리
튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다: [조건 1] 대립자 흑연의 평균 직경 D50(D1): 1
내지 50 μ m [조건 2] 소립자 실리콘계 소재의 평균 직경 D50(D2): 0.155D1 내지 0.414D1 [조건 3] 미립자 흑연의 평균
직경 D50(D3): 0.155D1 내지 0.414D1, 또는 0.155D2 내지 0.414D2

WO 2020/085609 A1

【명세서】**【발명의 명칭】**

입경이 상이한 흑연 및 실리콘계 소재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

5

【기술분야】관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 10월 24일자 한국 특허 출원 제10-2018-0127487호 및 2019년 6월 18일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0072306호에 기초한
10 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은, 입경이 상이한 흑연 및 실리콘계 소재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 상세하게는, 특정한 입경 조건을 만족하는 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을
15 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경기술】

화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지, 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고
20 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.

현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.

최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에
25 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 대기 오염의 주요
30 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을

대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이
 5 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의
 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은
 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히
 10 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

리튬 이차전지의 음극(anode) 활물질로서는 흑연을 포함하는 재료가
 널리 이용되고 있는 실정이다. 흑연을 포함하는 재료가 리튬을 방출할 때의
 평균 전위는 약 0.2V (Li / Li⁺ 기준)이며, 방전 시 그 전위가 비교적 평탄하게
 추이(推移)한다. 이 때문에 전지의 전압이 높고 일정해지는 장점이 있다.
 15 그러나, 흑연 재료의 단위 질량당 전기적 용량(capacity)은 372 mAh/g로 작은
 반면, 현재 흑연 재료의 용량은 상기 이론적인 용량에 가깝게 향상되어 있기
 때문에, 추가적인 용량 증가는 어려운 실정이다.

이에 리튬 이차전지의 추가적인 고용량화를 위해서, 여러 가지 음극
 활물질이 연구되고 있다. 고용량의 음극 활물질로서는, 리튬과 금속 간
 15 화합물을 형성하는 재료, 예를 들면, 실리콘이나 주석 등이 유망한 음극
 활물질로 기대되고 있다. 특히, 실리콘은 흑연에 비해 약 10 배 이상의
 높은 이론 용량 (4,200 mAh/g)을 가지는 합금 타입의 음극 활물질로서,
 오늘날 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 각광받고 있다.

그러나, 실리콘을 포함하는 실리콘계 소재는 충방전 시 큰 부피 변화
 20 (~300%)가 일어나고, 그에 따라 물질 간의 물리적 접촉이 끊어져 파편화가
 발생하므로, 급격히 이온 전도성, 전기 전도성 등이 저하되기 때문에
 실제적인 초반 수명특성이 급감하는 경향을 보인다.

이에 따라, 높은 이론적인 용량을 가지는 실리콘계 소재의 특성을
 개선하고자, Si/Carbon 복합체 제조 등 다양한 시도를 탑-다운(top-down)
 25 방식으로 하고 있으나, 제조 공정이 복잡하고, 낮은 수율로 인하여, 이를
 상용화하기에는 미흡한 단점이 있다.

따라서, 실리콘계 소재를 리튬 이차전지의 활물질로 사용하면서도
 초반 수명 특성을 향상시키기 위한 기술 개발의 필요성이 높은 실정이다.

30 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

구체적으로, 본 발명은, 음극재층에 특정한 입경 조건을 만족하는
5 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을 포함함으로써, 실리콘계 소재를 활물질로서 포함하면서도 초반 수명 특성이 개선된 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

【기술적 해결방법】

10 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구현예에 따르면,

본 발명은, 음극재층이 음극 집전체의 적어도 일면에 형성되어 있는 리튬 이차전지용 음극으로서,

상기 음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을 포함하며, 하기 조건 1 내지 3을 만족하는 리튬 이차전지용 음극을
15 제공한다.

[조건 1] 대립자 흑연의 평균 직경 $D50(D_1)$: 1 내지 $50\mu\text{m}$

[조건 2] 소립자 실리콘계 소재의 평균 직경 $D50(D_2)$: $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$

[조건 3] 미립자 흑연의 평균 직경 $D50(D_3)$: $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$,
20 또는 $0.155D_2$ 내지 $0.414D_2$

본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면,

본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

25

상기와 같은 구성의 음극을 포함하는 리튬 이차전지는, 실리콘계 소재를 활물질로서 포함하면서도, 초반 수명특성이 현저히 향상된 효과가 있다.

30 이하, 발명의 구현 예들에 따른 음극 및 리튬 이차전지의 구성에

대하여 보다 상세히 설명한다.

본 명세서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의
5 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

본 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

10 【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명의 일 구현예에 따르면,

음극재층이 음극 집전체의 적어도 일면에 형성되어 있는 리튬
이차전지용 음극으로서,

상기 음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자
15 흑연을 포함하며, 하기 조건 1 내지 3을 만족하는 리튬 이차전지용 음극이
제공된다.

[조건 1] 대립자 흑연의 평균 직경 $D50(D_1)$: 1 내지 $50\mu\text{m}$

[조건 2] 소립자 실리콘계 소재의 평균 직경 $D50(D_2)$: $0.155D_1$ 내지
 $0.414D_1$

20 [조건 3] 미립자 흑연의 평균 직경 $D50(D_3)$: $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$,
또는 $0.155D_2$ 내지 $0.414D_2$

여기서, 상기 평균 직경($D50$)은 입자의 체적을 기준으로, 입자의 직경
분포의 50% 기준에서의 직경으로 정의된 것으로, 상기 입자들의 평균
직경($D50$)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여
25 측정될 수 있다.

예를 들면, 각 입자들을 물/트리톤 X-100(triton X-100)의 용액에
분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S
3500)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 1분 동안 조사한 후,
측정 장치에 있어서의 직경 분포의 50% 기준에서의 평균 직경($D50$)을
30 산출할 수 있다.

상기 대립자 흑연 및 미립자 흑연은, 각각 천연 흑연 및 인조 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

상기 천연 흑연은, 점착력이 우수하고, 인조 흑연은 출력 특성과 수명 특성이 우수하다. 따라서, 이를 고려하여 적절히 선택할 수 있고, 이들의 함량 비율을 적절히 선택할 수 있다.

또한, 상기 대립자 흑연 및 미립자 흑연이 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물인 구성을 배제하는 것은 아니며, 대립자 흑연 및 미립자 흑연이 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물일 수 있으며, 대립자 흑연은 인조 흑연이고, 미립자 흑연은 천연 흑연일 수도 있고, 대립자 흑연은 천연 흑연이고, 미립자 흑연은 인조 흑연일 수도 있다.

천연 흑연과 인조 흑연이 모두 포함되는 혼합물인 경우, 그 함량비는, 천연 흑연 : 인조 흑연이 5:95 내지 95:5인 범위로 포함됨이 이차전지 성능 측면에서 가장 바람직하다.

상기 천연 흑연은, 비표면적(BET)이 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 상세하게는, $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 인조 흑연은, 비표면적(BET)이 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 상세하게는, $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

상기 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

우수한 점착력을 발휘하는 천연 흑연은, 비표면적이 클수록 바람직하다. 이는, 비표면적이 클수록 바인더를 통한 입자간 점착의 기계적 상호결합 효과(Mechanically interlocking effect)를 충분히 확보할 수 있기 때문이다.

상기 천연 흑연의 형상은 한정되지 아니하고, 구상 흑연(spherical graphite), 인상 흑연(flake graphite), 괴상 흑연(vein graphite), 또는 토상 흑연(amorphous graphite)일 수 있고, 상세하게는, 구상 흑연, 괴상 흑연 또는 토상 흑연, 더욱 상세하게는, 입자간의 접촉 면적이 커지면 점착면적이 커지고 이로 인해 점착력이 향상되기 때문에 탭 밀도 또는 벌크 밀도가 큰

것이 바람직하고, 천연 흑연의 결정립 배향도가 이방성을 나타내는 것이 바람직하므로, 구상 흑연 또는 토상 흑연일 수 있다.

한편, 상기 인조 흑연의 형상은 한정되지는 아니하고, 분말상, 플레이크상, 블록상, 판상, 또는 봉상일 수 있으나, 상세하게는, 가장 우수한
5 출력 특성을 나타내기 위해서는 리튬 이온의 이동거리가 짧을수록 좋고, 전극 방향으로의 이동거리가 짧기 위해서는 인조 흑연의 결정립 배향도가 등방성을 나타내는 것이 바람직하므로, 상세하게는 플레이크상, 또는 판상, 더욱 상세하게는 플레이크상일 수 있다.

상기 천연 흑연의 탭 밀도는 0.9 g/cc 내지 1.3g/cc일 수 있고,
10 상세하게는 0.92 g/cc 내지 1.15g/cc 일 수 있으며, 인조 흑연의 탭 밀도는 0.7 g/cc 내지 1.1g/cc일 수 있고, 상세하게는 0.8 g/cc 내지 1.05g/cc 일 수 있다.

여기서, 상기 탭 밀도는 COPLEY사의 JV-1000 측정기기를 이용하여 SEISHIN(KYT-4000) 측정기기를 이용하여 100cc 태핑용 실린더에 전구체를 50g을 넣은 후 3000회 태핑을 가하여 구한다.

15 상기 범위를 벗어나, 탭 밀도가 너무 작은 경우 입자간의 접촉면적이 충분하지 않아 접착력 특성이 저하 되고, 큰 경우에는 전극의 만족성(tortuosity) 저하 및 전해액 젖음성(wet-ability)이 저하되어 충방전시의 출력특성이 저하되는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.

한편, 상기 대립자 흑연은, 그 종류에 관계 없이 평균 직경 $D_{50}(D_1)$ 이
20 1 μm 내지 50 μm , 상세하게는 3 μm 내지 40 μm , 더욱 상세하게는 5 μm 내지 30 μm 일 수 있다.

상기 대립자 흑연의 평균 직경(D_1)이 너무 작은 경우, 비표면적 증가로 인해 이차전지의 초기 효율이 감소하여 전지 성능이 저하될 수 있고, 평균 직경(D_1)이 너무 큰 경우, 전극의 압연성이 저하되어, 전극 밀도 구현이
25 어려워지며, 전극 표면층이 불균일해져 충방전 용량이 저하될 수 있다.

상기 미립자 흑연의 평균 직경 $D_{50}(D_3)$ 은 $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$, 또는 이하에서 설명할 소립자 실리콘계 소재의 평균 직경 $D_{50}(D_2)$ 와 관련하여, $0.155D_2$ 내지 $0.414D_2$ 일 수 있다.

상기 미립자 흑연은, 용량을 나타내는 것 외에도, 대립자 흑연과
30 소립자 실리콘계 소재의 입자들 사이에 적절히 위치하면서 이들을 연결시켜

보다 전자 전도성을 향상시키는 역할을 수행할 수 있도록 상기 두 조건 중 어느 하나를 만족하는 것이 바람직하다.

상기 미립자 흑연의 평균 직경(D_3)이 너무 작은 경우, 뭉침 현상이 나타나 음극재층의 형성시 집전체에의 고른 도포가 어려우며, 평균 직경(D_3)이 너무 큰 경우, 접착력이 떨어지고, 미립자 흑연이 대립자 흑연 및 실리콘계 소재의 입자 사이에 효과적으로 침투하지 못하므로 이들을 연결시켜주는 역할을 충분히 수행하지 못하고, 이에 따라 전자 전도성이 저하될 수 있는 바, 초기 수명 특성의 향상에 효과적이지 않다.

더욱 상세한 범위로, 미립자 흑연의 평균 직경(D_3)은 $0.2D_1$ 내지 $0.4D_1$ 또는, $0.2D_2$ 내지 $0.4D_2$ 일 수 있다.

상기 소립자 실리콘계 소재는, Si/C 복합체, $SiO_x(0 < x < 2)$, 금속이 도핑된 $SiO_x(0 < x < 2)$, 순수 Si(pure Si), 및 Si합금(Si-alloy)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상세하게는, $SiO_x(0 < x < 2)$, 금속이 도핑된 $SiO_x(0 < x < 2)$ 일 수 있다.

상기 Si/C 복합체는, 예를 들어, 탄소가 실리콘 또는 실리콘 산화물 입자와 결합한 상태에서 열처리(firing)됨으로써 탄소 물질이 입자 표면에 코팅된 구성, 또는 실리콘 입자 내부에 탄소가 원자 상태로 분산되어 있는 구성, 또는 본 출원인의 PCT 국제출원 WO 2005/011030의 실리콘/탄소 복합체와 같은 구성일 수도 있으며, 탄소와 실리콘 물질이 복합체를 이루는 구성이라면 한정되지 아니하고 가능하다.

상기 실리콘 산화물은, $0 < x \leq 1$ 일 수 있으며, 실리콘 산화물의 표면에 탄소 코팅층 등의 표면 처리가 이루어진 구성도 포함한다.

또한, 상기 금속이 도핑된 $SiO_x(0 < x < 2)$ 는, Li, Mg, Al, Ca, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이 도핑된 구성일 수 있다.

상기와 같이 도핑되는 경우, SiO_x 소재의 비가역인 SiO_2 상을 환원시키거나, 전기화학적으로 비활성인 금속-실리케이트(metal-silicate) 상으로 변환 시켜 SiO_x 소재의 초기 효율을 높일 수 있는 바, 더욱 바람직하다.

상기 Si합금(Si-alloy)은, Si이 Zn, Al, Mn, Ti, Fe, 및 Sn로 이루어진

군에서 선택된 1종 이상의 금속과 합금된 것으로, 이들과의 고용체, 금속간화합물, 공정합금 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

상기 소립자 실리콘계 소재는, 그 평균 직경 $D_{50}(D_2)$ 이 $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$ 일 수 있고, 상세하게는, $0.2D_1$ 내지 $0.4D_1$ 일 수 있다.

상기 실리콘계 소재는, 매우 높은 용량을 나타내지만, 도전성이 흑연 대비 떨어져 초기 용량 및 효율이 잘 구현되지 않는 문제가 있다. 그러나 대립자 흑연의 입자들 사이에 실리콘계 소재들이 위치하면, 흑연과 접촉을 잘 하고 있어 도전 패스(path)가 잘 형성되어 용량 및 효율 구현이 안정적으로 일어난다.

이때, 실리콘계 소재의 평균 직경(D_2)이, 상기 범위를 만족하는 경우, 실리콘계 소재가 적절히 대립자 흑연 입자들 사이에 위치하여 도전 패스(path)가 잘 형성되어 용량 및 효율 구현이 가능하다.

상기 범위를 벗어나, 소립자 실리콘계 소재의 평균 직경(D_2)이 너무 작은 경우, 대립자 흑연 입자들 사이에 실리콘계 소재들이 분포하여도 실리콘계 소재들끼리 뭉쳐있고 전해액 부반응이 많이 일어나 초기 효율이 낮아지고, 평균 직경(D_2)이 너무 큰 경우, 대립자 흑연 입자들 사이에 실리콘계 소재들이 분포하지 않아 음극의 용량 및 효율이 잘 구현되지 않아 전체적으로 낮게 구현될 수 있다.

한편, 상기에서 설명한 성분들은, 음극재층에서, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연 전체중량을 기준으로, 대립자 흑연 30 내지 99 중량%, 소립자 실리콘계 소재 0.5 내지 40 중량%, 및 미립자 흑연 0.5 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은, 실리콘계 소재를 활물질로서 포함함으로써, 높은 용량을 발휘하는 반면, 이들 소재가 가지는 부족한 도전성을 확보하기 위하여 대립자 흑연과 미립자 흑연을 함께 포함한다.

이 경우, 대립자 흑연이 이루는 공극에, 소립자의 실리콘계 소재가 위치하게 되어, 실리콘계 소재와 흑연이 접촉 되므로, 실리콘계 소재의 도전 패스(path)가 잘 형성되게 되므로, 용량 및 효율 구현이 안정적이다.

결론적으로, 상기 대립자 흑연이 주를 이루고, 이 사이에 실리콘계 소재가 위치하는 형태가 가장 바람직한 바, 대립자 흑연이 음극재층에서 가장 많은 중량%를 차지하는 것이 바람직하다.

따라서, 상기 대립자 흑연은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및
5 미립자 흑연 전체 중량을 기준으로 30 내지 99 중량%, 상세하게는, 50 내지 98 중량%, 더욱 상세하게는, 70 내지 97 중량%일 수 있고, 소립자 실리콘계 소재는 0.5 내지 40 중량%, 상세하게는, 1 내지 30 중량%, 더욱 상세하게는, 1.5 내지 20 중량%일 수 있다.

한편, 미립자 흑연은, 대립자 흑연과 같이 용량 및 효율에도
10 작용하지만, 상기 대립자 흑연 및 소립자 실리콘계 소재의 입자들 사이에 위치하여 이들을 연결함으로써 전자 전도성을 높이는 효과를 발휘한다. 이때, 상기 미립자 흑연의 가장 바람직한 함량은 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 30중량%일 수 있고, 상세하게는, 1 내지 20중량%, 더욱 상세하게는, 1.5 내지 10중량%일
15 수 있다.

한편, 상기 음극재층은, 상기 물질들에 한정되지 아니하고, 도전재, 바인더, 또는 도전재와 바인더를 더 포함할 수 있다.

상기 도전재는, 종래 공지된 도전재로서 당해 전지에 화학적 변화를
20 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌
25 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

상기 바인더는, 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에
조력하는 성분이라면 한정되지 아니하고, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분,
히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈,
30 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르

폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등에서 선택될 수 있다.

이때, 도전재, 및 바인더는 각각, 음극재층 전체 중량을 기준으로, 0.1 내지 30중량%, 상세하게는, 0.5 내지 10 중량%, 더욱 상세하게는, 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

또한, 상기 음극재층은, 상기 물질 외에, 추가적인 활물질, 예를 들어, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀 (graphene), 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 더 포함할 수 있다.

더 나아가, 상기 음극재층에는 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

한편, 상기 음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 미립자 흑연, 및 바인더로 구성될 수 있고, 또는 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 미립자 흑연, 바인더, 및 추가적으로 도전재로 구성될 수 있다.

상기 음극 집전체는, 일반적으로 3 ~ 200 μm 의 두께로 제조되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의

결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

상기 리튬 이차전지는 상기 음극과 더불어, 양극 및 분리막을 포함하는 전극조립체가 전해액과 함께 전지케이스에 내장되어 있는 구조로 이루어질 수 있다.

상기 양극은 예를 들어, 양극 집전체에 양극 활물질 및 바인더가 혼합된 양극재를 도포하여 제조될 수 있고, 필요에 따라서는 상기 음극에서 설명한 바와 같이 도전재, 및 충진제를 더 첨가할 수 있다.

상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 200 μm 의 두께로 제조되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은으로 표면처리 한 것 중에서 선택되는 하나를 사용할 수 있고, 상세하게는 알루미늄이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 점착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

상기 양극 활물질은, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

상기 바인더, 도전재, 및 충전제의 예는 음극에서 설명한 바와 같다.

상기 분리막은, 서로 동일한 물질로 이루어진 것일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 전지셀의 안전성, 에너지 밀도, 및 전반적인 성능에 따라서, 서로 상이한 물질로 이루어질 수 있음은 물론이다.

- 5 상기 분리막의 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 10 내지 95% 범위, 기공 크기(직경)는 0.1 내지 50 μm 일 수 있다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.1 μm 및 10% 미만인 경우에는 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기 및 기공도가 50 μm 및 95%를 초과할 경우에는 기계적 물성을 유지하기가 어렵게 된다.

- 10 상기 전해액은 리튬염 함유 비수 전해질일 수 있고, 상기 리튬염 함유 비수 전해질은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌
15 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄,
20 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.

- 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체,
25 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

- 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$,
30 LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의

Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

또한, 비수 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

하나의 구체적인 예에서, LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)₂ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수 전해질을 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 리튬 이차전지는 이를 전원으로 포함하는 디바이스, 예를 들어, 노트북 컴퓨터, 넷북, 태블릿 PC, 휴대폰, MP3, 웨어러블 전자기기, 파워 툴(power tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV), 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter), 전기 골프 카트(electric golf cart), 또는 전력저장용 시스템 등에 사용될 수 있다.

이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>(D₂: 0.4D₁, D₃: 0.23D₁)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 3.5 μ m)을 음극 활물질 중량비로
5 88 : 7 : 5로 혼합한 후, 음극 활물질의 혼합물, 바인더인 CMC 및 SBR을
중량비로 98.6 : 0.7 : 0.7를, 용매 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를
준비하였다.

15 15 μ m 두께의 구리 호일에 상기 음극 슬러리를 150 μ m 두께로
도포하였다. 공극률이 25%가 되도록 압연(press)한 후 진공 하에서 130℃로
약 8시간 동안 건조하여 음극을 제조하였다.

<실시예 2>(D₂: 0.4D₁, D₃: 0.33D₂)

미립자 인조 흑연으로 D50이 2 μ m인 구성을 사용한 것을 제외하고는
실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

15

<실시예 3>(D₂: 0.4D₁, D₃: 0.23D₁)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 3.5 μ m)을 음극 활물질 중량비로
87 : 7 : 6로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
20 동일하게 음극을 제조하였다.

<실시예 4>(D₂: 0.3D₁, D₃: 0.3D₁)

대립자 구형화 천연흑연(spherical type, D50: 5 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 1.5 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 1.5 μ m)을 사용한 것을
25 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<실시예 5>(D₂: 0.25D₁, D₃: 0.16D₁, D₃: 0.4D₂)

대립자 구형화 천연흑연(spherical type, D50: 5 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 2 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 0.8 μ m)을 사용한 것을 제외하고는
30 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<실시예 6>>(D₂: 0.24D₁, D₃: 0.2D₁)

대립자 구형화 천연흑연(spherical type, D50: 25 μ m), 실리콘계 소재(SiO,
D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 5 μ m)을 사용한 것을 제외하고는
5 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<실시예 7>>(D₂: 0.25D₁, D₃: 0.33D₂)

대립자 구형화 천연흑연(spherical type, D50: 25 μ m), 실리콘계 소재(SiO,
D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 2 μ m)을 사용한 것을 제외하고는
10 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 1>(D₁만 만족 못함, D₂: 0.27D₁, D₃: 0.18D₁)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 55 μ m), 실리콘계 소재(SiO,
D50: 15 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 10 μ m)을 음극 활물질 중량비로
15 88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 2>(D₂: 0.133D₁, D₃: 0.23D₁)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO,
20 D50: 2 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 3.5 μ m)을 음극 활물질 중량비로
88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 3>(D₂: 0.66D₁, D₃: 0.23D₁, 0.35D₂)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO,
25 D50: 10 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 3.5 μ m)을 음극 활물질 중량비로
88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
동일하게 음극을 제조하였다.

30 <비교예 4>(D₂: 0.4D₁, D₃: 0.03D₁, 0.083D₂)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 0.5 μ m)을 음극 활물질 중량비로 88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

5

<비교예 5>(D₂: 0.4D₁, D₃: 0.53D₁, 1.33D₂)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 6 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 8 μ m)을 음극 활물질 중량비로 88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
10 동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 6>(D₂: 0.133D₁, D₃: 0.013D₁, 0.1D₂)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 2 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 0.2 μ m)을 음극 활물질 중량비로
15 88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 7>(D₂: 0.66D₁, D₃: 0.53D₁, 0.8D₂)

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 10 μ m), 미립자 인조 흑연(flake type, D50: 8 μ m)을 음극 활물질 중량비로
20 88 : 7 : 5로 혼합하여, 음극 활물질로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

<비교예 8>

대립자 구형화 천연 흑연(spherical type, D50: 15 μ m), 실리콘계 소재(SiO, D50: 6 μ m)를 음극 활물질 중량비로 93 : 7로 혼합한 후, 음극 활물질의 혼합물, 점형 도전재(덴카 블랙), 바인더인 CMC 및 SBR을 중량비로 97 : 1.6 : 0.7 : 0.7를, 용매 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조한 것을 제외하고는
25 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

30

<실험예 1>

양극 활물질($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 및 LiNiO_2 가 중량비 97 : 3로 혼합된 혼합물) 96 중량%, Super-P(도전재) 2.3 중량%, 및 PVDF(결착제) 1.7 중량% 조성의 양극 합제를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후, 15 μm 두께의 알루미늄 호일에 상기 양극 슬러리를 150 μm 두께로 도포하였다. 공극률이 23%가 되도록 압연(press)한 후 진공 하에서 130℃로 약 12시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 음극들에 상기 양극, 분리막으로서 폴리 에틸렌막(Celgard, 두께: 20 μm), 및 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트가 부피비 3 : 7로 혼합된 용매에 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC)가 전해액 용매 중량을 기준으로 0.5중량%, LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여, 이차전지들 제조하였다.

이들 이차전지들을 2.5 V 내지 4.2 V 전압 구간에서 1.0 C로 300 사이클 동안 충방전을 실시하고, 그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다.

15 【표 1】

	1회	300회(%)
실시예 1	100%	62.01
실시예 2	100%	61.88
실시예 3	100%	64.87
실시예 4	100%	65.67
실시예 5	100%	66.88
실시예 6	100%	60.24
실시예 7	100%	60.59
비교예 1	100%	35.23
비교예 2	100%	40.12
비교예 3	100%	45.66
비교예 4	100%	49.37
비교예 5	100%	49.67
비교예 6	100%	42.07
비교예 7	100%	46.45

비교예 8	100%	52.66
-------	------	-------

상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 조건을 모두 만족한 경우 현저히 향상된 수명특성을 발휘하고, 하나의 조건이라도 벗어나는 경우, 본 발명의 효과를 달성할 수 없음을 알 수 있다.

- 5 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

【산업상 이용가능성】

- 10 이상의 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은, 음극재층에 특정 입경 조건을 만족하는 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을 포함함으로써, 활물질로서 실리콘계 소재를 사용하면서도 초반 수명 특성이 현저히 향상되는 효과가 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

음극재층이 음극 집전체의 적어도 일면에 형성되어 있는 리튬 이차전지용 음극으로서,

- 5 상기 음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연을 포함하며, 하기 조건 1 내지 3을 만족하는 리튬 이차전지용 음극:

[조건 1] 대립자 흑연의 직경 $D50(D_1)$: 1 내지 $50\mu\text{m}$

[조건 2] 소립자 실리콘계 소재의 직경 $D50(D_2)$: $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$

- [조건 3] 미립자 흑연의 직경 $D50(D_3)$: $0.155D_1$ 내지 $0.414D_1$, 또는
10 $0.155D_2$ 내지 $0.414D_2$

【청구항 2】

- 제 1 항에 있어서, 상기 대립자 흑연 및 미립자 흑연은 각각, 천연 흑연 및 인조 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬
15 이차전지용 음극.

【청구항 3】

- 제 1 항에 있어서, 상기 [조건 1] 대립자 흑연의 직경 $D50(D_1)$ 은 5 내지 $30\mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지용 음극.
20

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 [조건 2] 소립자 실리콘계 소재의 직경 $D50(D_2)$ 은 $0.2D_1$ 내지 $0.4D_1$ 인 리튬 이차전지용 음극.

25 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 [조건 3] 미립자 흑연의 직경 $D50(D_3)$ 은 $0.2D_1$ 내지 $0.4D_1$, 또는 $0.2D_2$ 내지 $0.4D_2$ 인 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 6】

- 30 제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 소재는, Si/C 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$),

금속이 도핑된 $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$, 순수 Si(pure Si), 및 Si합금(Si-alloy)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 7】

- 5 제 5 항에 있어서, 상기 금속이 도핑된 $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$ 는 Li, Mg, Al, Ca, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이 도핑된 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 8】

- 10 제 1 항에 있어서, 상기 음극재층은, 대립자 흑연, 소립자 실리콘계 소재, 및 미립자 흑연 전체 중량을 기준으로, 대립자 흑연 30 내지 99 중량%, 소립자 실리콘계 소재 0.5 내지 40 중량%, 및 미립자 흑연 0.5 내지 30 중량%를 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

15 【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 음극재층은, 도전재, 바인더, 또는 도전재와 바인더를 더 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 10】

- 20 제 9 항에 있어서, 상기 도전재 및 바인더는 각각 음극재층 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 11】

제 1 항에 따른 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)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 4/133; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 4/134; H01M 4/131; H01M 4/48

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: lithium secondary battery, negative electrode, large graphite particles, small silicon-based particles, fine graphite particle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0109946 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 September 2016 See paragraphs [0031]-[0061]; and figure 1.	1-11
X	KR 10-2015-0063620 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 10 June 2015 See paragraphs [0048]-[0133]; and figure 1.	1-11
X	JP 2015-164127 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 10 September 2015 See paragraphs [0018]-[0061], [0125]-[0143], [0185]-[0197].	1-11
A	JP 2018-125077 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 09 August 2018 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2018-0023820 A (LG CHEM, LTD.) 07 March 2018 See the entire document.	1-11



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

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/007739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0109946 A	21/09/2016	US 2016-0268591 A1 US 9806329 B2	15/09/2016 31/10/2017
KR 10-2015-0063620 A	10/06/2015	None	
JP 2015-164127 A	10/09/2015	None	
JP 2018-125077 A	09/08/2018	None	
KR 10-2018-0023820 A	07/03/2018	CN 107785535 A US 2018-0062158 A1	09/03/2018 01/03/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/133; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 4/134; H01M 4/131; H01M 4/48

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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 음극(negative electrode), 대립자 흑연(large graphite particle), 소립자 실리콘계 소재(small silicon-based particle), 미립자 흑연(fine graphite particle)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0109946 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.09.21 단락 [0031]-[0061]; 및 도 1 참조.	1-11
X	KR 10-2015-0063620 A (강원대학교산학협력단) 2015.06.10 단락 [0048]-[0133]; 및 도 1 참조.	1-11
X	JP 2015-164127 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2015.09.10 단락 [0018]-[0061], [0125]-[0143], [0185]-[0197] 참조.	1-11
A	JP 2018-125077 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2018.08.09 문헌 전체 참조.	1-11
A	KR 10-2018-0023820 A (주식회사 엘지화학) 2018.03.07 문헌 전체 참조.	1-11

☐ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2019년 10월 01일 (01.10.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 01일 (01.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



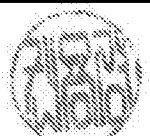
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0109946 A	2016/09/21	US 2016-0268591 A1 US 9806329 B2	2016/09/15 2017/10/31
KR 10-2015-0063620 A	2015/06/10	없음	
JP 2015-164127 A	2015/09/10	없음	
JP 2018-125077 A	2018/08/09	없음	
KR 10-2018-0023820 A	2018/03/07	CN 107785535 A US 2018-0062158 A1	2018/03/09 2018/03/01