



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0140421
(43) 공개일자 2022년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) C01B 32/22 (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
C01B 32/22 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2022-0042207
(22) 출원일자 2022년04월05일
심사청구일자 2022년04월05일
(30) 우선권주장
1020210045580 2021년04월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290 한뜰마을3단지
304-401
트란티하이엔
대전광역시 유성구 궁동로18번길 7, 303호 (궁동)
(74) 대리인
원대규

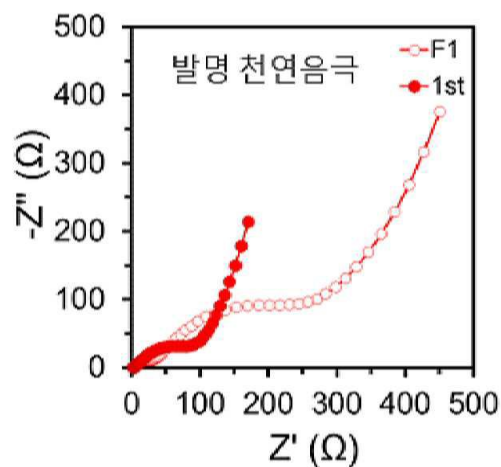
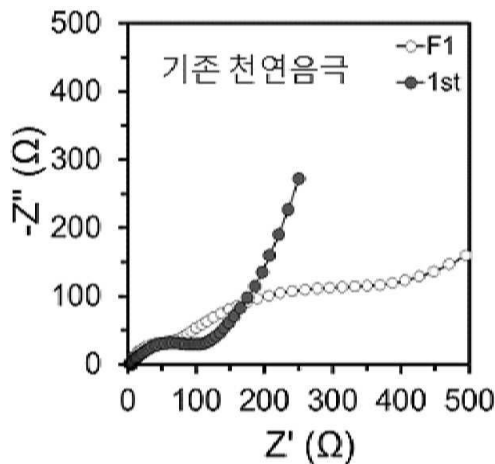
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **흑연 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고속 충방전용 고용량 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 흑연 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고속 충방전용 고용량 이차전지에 관한 것으로, 흑연의 층간 거리가 증가한 흑연 활물질로, 이를 음극재로 사용 시 이차 전지의 고속 충방전 성능 향상과 용량을 증대시킬 수 있고, 휴대용전화기 등의 소형 및 중형 전자기기, 상용 전기차 포함 다양한 전기 모빌리티와 에너지저장장치(ESS)에 탑재가 가능한 이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115916
과제번호	2019R1A2C1084024
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	안전한 에너지저장장치용 불연성 유기계 전해액 시스템 개발 및 계면반응기작 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2019.09.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169379
과제번호	20007034
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	자동차산업핵심기술개발(R&D)
연구과제명	1분 충전 600km 주행 전기차 배터리 시스템 혁신기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국에너지기술연구원
연구기간	2019.09.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가된

흑연 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질인

흑연 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 천연흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 90 내지 95%이며, 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 360mAh/g 이상이며, 2C 충방전 시 용량 유지율이 30 내지 99%인

흑연 활물질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지가 1C (1시간내 충전) 충방전시 무게당 방전용량이 320 mAh/g 이상이며, 1C 충방전 사이클이 가능한

흑연 활물질.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 인조흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.368 Å 내지 3.370 Å인 흑연 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 65 내지 92%이며, 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 345 내지 360mAh/g이며, 2C 충방전 시 용량 유지율이 10 내지 45%인

흑연 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

BET 표면적이 127% 이상 증가된

흑연 활물질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 흑연 활물질을 포함하는

이차전지용 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 이차전지용 전극은 이차전지의 양극재 또는 음극재인

이차전지용 전극.

청구항 10

제9항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는

이차전지.

청구항 11

흑연을 유기용매에 담지하는 단계;

상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계; 및

상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계를 포함하며,

층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가된

흑연 활물질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

흑연 활물질의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 저온 처리는 0 내지 -40°C 에서 0.1 내지 168시간 동안 처리하는

흑연 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고속 충방전용 고용량 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해액으로 이루어져 있으며, 음극은 양극의 충방전 시 탈리, 삽입되며 이동하는 리튬이온을 삽입, 탈리시켜 에너지를 저장하는 상대전극으로써, 리튬을 이용하는 이차전지의 충방전 사이클을 완성한다.

[0003] 통상 리튬이온 전지에는 흑연 음극이 사용되는데, 높은 구조 질서도를 가지는 흑연의 고유특성으로 인해 스테이징 현상이 발생하며, 6개의 탄소 당 1개의 리튬이온이 삽입되기까지 느린 속도로 충전된다. 특히, 흑연 소재 활물질은 이론용량인 372mAh/g을 달성하기 위해서는 충전과 방전 시간을 각각 20시간 이상 소요하는 등, 전지의 고속 사용에 불리한 특성이 있다.

[0004] 최근 전기차의 상용화가 활발하게 진행되면서 전기차를 빠르게 충전하기 위한 기술, 즉 이차전지의 고속충전 성능 향상에 초점을 맞추면서, 상기한 특성은 리튬 이차전지 시장을 가장 많이 점유하는 흑연 소재 전극을 전기차

용 전지에 적용하기 어렵게 하는 가장 큰 요인이 되고 있다.

- [0005] 상기 특성을 해결하기 위하여, 흑연 전극의 합제 밀도와 두께를 조절하는 방법(J. Electrochem. Soc., 152, A474-A481, 2005)이 공지되었으나, 상기 공지에서 시간당 2회(2C) 이상의 고속 충방전 시에도 이론용량에 근접하는 성능을 가지는, 고속 충방전이 가능하면서 쿨롱효율이 좋은 결과는 전극 활물질이 집전체에 매우 얇고 낮은 밀도로 합제된 경우이다.
- [0006] 이 경우 음극의 면적 당 활물질 합제량이 줄어들어 에너지 밀도가 낮아지고 제작 단가가 높아지며, 합제밀도 감소로 인해 활물질의 단위 무게 당 표면적이 넓어져 초기 충전 시 발생하는 비가역 용량이 크다. 비가역 용량은 첫 충전 시 음극에서 발생하는 전기화학적 SEI(Solid-Electrolyte Interface) 형성에 소모되는 리튬과 전자로 인해 발생하며, 상기 비가역 용량이 클수록 양극에서 제공된 리튬을 비가역적으로 소모하여 전지의 최대 용량을 감소시키는 문제가 있다.
- [0007] 상기한 문제를 해결하기 위해 양극과 음극의 최적화를 유지하면서, 자기적으로 배향된 고속충전용 음극활물질의 제조방법(Nature Energy, 1, 16097, 2016)이 공지되었다. 상기 공지는 흑연에 자기 반응성 산화철 나노 입자를 코팅하는 공정과 금속 집전체 위에 놓인 활물질 슬러리를 자기장을 이용하여 배열하는 공정을 이용하여, 이온의 삽입에 유리하도록 활물질을 일괄적으로 배향한 음극을 얻을 수 있으며, 통상적으로 사용하는 배향이 없는 전극에 비해 높은 고속 충방전 용량을 가지는 이점이 있다. 그러나 여전히 전기차용 고속충전 기술에 적용하기에는 시간당 2회 충방전(2C) 시 용량이 100mAh/g 미만으로, 이론용량의 30% 미만이라는 문제가 있다. 또한, 공정의 효율성이 떨어져 전지의 제작 단가가 높아지는 문제가 있다.
- [0008] 즉, 상기한 방법들은 높은 비가역 용량, 높은 제작 단가 또는 낮은 고속충전 용량을 가지고 있어, 전기차의 고속충전 기술에 적용하기에는 적합하지 않다.
- [0009] 이에 따라, 통상적인 이차전지의 제작 단가와 효율성 및 최적화를 유지하며, 고속충전에 적합한 이차전지 전극용 흑연 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) (0001) Hilmi Buqa et al., High rate capability of graphite negative electrodes for Lithium-Ion batteries, J. Electrochem. Soc., 152, A474-A481, 2005
- (비특허문헌 0002) (0002) Juliette Billaud, Florian Bouville et al., Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries, Nature Energy, 1, 16097, 2016

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 흑연의 층간 거리가 증가한 흑연 활물질로, 이를 음극재로 사용 시 이차 전지의 고속 충방전 성능 향상과 용량을 증대시키는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 휴대용전기기 등의 소형 및 중형 전자기기, 상용 전기차 포함 다양한 전기 모빌리티와 에너지저장장치(ESS)에 탑재가 가능한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가된 흑연 활물질에 관한 것이다.
- [0014] 상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질이다.
- [0015] 상기 천연흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 90 내지 95%이며, 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 360mAh/g 이상이며, 2C 충방전 시 용량 유지율이 30 내지 99%일 수 있다.
- [0016] 상기 흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지가 1C (1시간내 충전) 충방전시 무게당 방전용량이

320 mAh/g 이상이며, 1C 충방전 사이클이 가능하다.

- [0017] 상기 인조흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.368 Å 내지 3.370 Å 일 수 있다.
- [0018] 상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 65 내지 92%이며, 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 345 내지 360mAh/g이며, 2C 충방전 시 용량 유지율이 10 내지 45%일 수 있다.
- [0019] 상기 흑연 활물질은 BET 표면적이 127% 이상 증가될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극은 상기 흑연 활물질을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 이차전지용 전극은 이차전지의 양극재 또는 음극재일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지는 상기 이차전지용 전극을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 흑연 활물질의 제조 방법은 흑연을 유기용매에 담지하는 단계; 상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계; 및 상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계를 포함하며, 층간 거리(d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가할 수 있다.
- [0024] 상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0025] 상기 저온 처리는 0 내지 -40℃에서 0.1 내지 168시간 동안 처리할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 흑연 활물질은 종래 이차전지용 전극에 포함되는 흑연 활물질과 달리, 흑연 층간의 거리가 증가되어, 이차전지용 전극으로 이용 시, 이차전지의 고속 충방전 성능을 크게 개선할 수 있다. 또한, 상기 이차전지는 종래의 이차전지보다 쿨롱효율이 높아 비가역 용량을 줄일 수 있어, 완전지(full cell)의 용량 감소를 억제하여, 전지의 이론용량에 근접한 용량을 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명에서 제공하는 이차전지는, 기존 리튬 이차전지 시장에서 널리 쓰이는 재료와 호환되어 전지의 제작 단가가 낮고, 별도의 최적화가 필요하지 않다.
- [0028] 또한, 본 발명에서 제공하는 이차전지는, 기존 이차전지를 전기차에 적용하기 힘든 원인인 고속 충방전 성능과 무게당 성능을 향상하여, 전기차 기술 발전에 핵심요소인 고속충전과 무게 절감을 동시에 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 반전지(half cell)의化成공정 및 초기 충전 시 전기화학적 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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.
- [0031] 리튬이차전지에 포함되는 음극재는 리튬이온전지 재료비에서의 비중이 약 15%로, 양극재, 분리막에 이어 세 번째이나, 양극재의 상대극(Counter electrode) 소재로서 전지의 용량 등 성능을 결정하는 핵심소재이다.
- [0032] 현재 사용 중인 흑연 음극재 종류는 천연흑연 및 인조흑연으로 구분될 수 있다.
- [0033] 천연흑연을 이용하여 제조되는 음극재는 지하자원에서 산출·가공하여 제조하기에 가격 경쟁력이 인조흑연 대비 우수하고, 표면처리 또는 구형화하는 기술의 발달로 초기 충전효율이 90% 이상이 되기에 사용량이 확대되고 있다.
- [0034] 인조흑연을 이용하여 제조되는 음극재는 코크스(Cokes)와 피치(Pitch)를 원료로 소성·탄화처리를 하고, 다시 전기로에서 ~3,000℃ 고온으로 가열하여 제조하기에, 천연흑연보다 수명이 우수하나 천연흑연과의 가격 경쟁력이 떨어질 수 있다.
- [0035] 다만 앞서 설명한 바와 같이, 흑연 활물질은 높은 구조 질서도를 가지는 흑연의 고유특성으로 인해 스테이징 현

상이 발생하며, 6개의 탄소 당 1개의 리튬이온이 삽입되기까지 충전 속도가 느린 문제가 있다. 특히, 흑연 소재 활물질은 이론용량인 372mAh/g을 달성하기 위해서는 충전과 방전 시간을 각각 20시간 이상 소요하는 등, 전지의 고속 사용에 불리한 특성이 있다.

- [0036] 이러한 문제를 해결하기 위해, 종래 표면처리 또는 구형화 공정과 1200 °C 이상의 고온처리 등 다양한 방식으로 음극 활물질을 제조하고자 하였으나, 높은 제작 단가 또는 낮은 고속충전 용량을 가지고 있어, 장거리 주행용 전기차의 고속충전 기술에 적용하기에는 적합하지 않은 것이 문제이다.
- [0037] 이에 본 발명에서는, 별도의 표면처리 또는 구형화 공정을 거치지 않은 종래 사용하는 흑연 활물질을 이용하여, 이차 전지의 고속 충방전 사이클 성능 향상과 용량을 증대시키는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 흑연 활물질은 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가된 것을 특징으로 한다.
- [0039] 상기 흑연 활물질은 결정 구조 측면에서 층상 구조로 된 것을 특징으로 한다.
- [0040] 구체적으로 흑연 결정 구조는 sp^2 혼성 궤도의 탄소 원자가 육각 평면으로 서로 결합하여 탄소 육각망면 (graphene layer)을 형성하고, 상기 탄소 망면 상하에 위치하는 δ 전자가 상기 탄소 육각망면을 결합시킨다.
- [0041] 상기 δ 전자는 탄소 육각망면 사이를 비교적 자유롭게 이동할 수 있기 때 문에 흑연의 전자 전도성이 우수하다. 이러한 흑연 층간을 결합하고 있는 δ 결합은 약한 반데르발스 결합(van der Waals bond)을 이루지만, 탄소 육각 망면 안의 결합은 매우 강한 공유결합으로 이루어져 이방적 성질(anisotropy)을 나타낸다. 리튬이온은 이러한 흑연층 사이로 삽입 및 탈리하게 된다. 흑연 활물질은 기본적으로 흑연층 평면이 c축 방향으로 ABAB 방식으로 적층되는 육방격자 흑연(hexagonal graphite)을 의미하지만 부분적으로 적층 순서가 변형되어 ABCABC방식으로 적층된 능면체형 흑연 (rhombohedral graphite) 구조를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 흑연 활물질은 충전 시, 환원 반응이 진행되어 리튬 이온이 흑연의 층상구조 내로 삽입되면, Li_xC 의 화합물을 형성하고, 이때 층간 적층 방식이 AAAA 방식으로 바뀌게 된다. 반면, 방전 시에는 흑연에서 산화반응이 일어나면서 리튬 이온이 탈리한다.
- [0043] 상기와 같은 충전 및 방전 시, 반응 전위 및 리튬 저장용량 등의 전기 화학적 특성은 흑연 활물질의 결정성, 미세구조 및 입자 형상 등에 따라 차이가 나타날 수 있다.
- [0044] 다만, 일반적으로 흑연 활물질의 결정 구조 상 층간 거리(d_{002})는 인조흑연의 경우, 3.359~3.367Å이며, 천연흑연은 3.355~3.550Å일 수 있다. 다만, 천연흑연의 경우, 인공적으로 제조하는 것이 아니므로, 층간거리가 상기 범위에 국한되지 않고 다양할 수 있다.
- [0045] 상기와 같은 층간 거리 내에, 충전 시, 리튬 이온이 삽입되고, 방전 시, 리튬 이온이 탈리한다.
- [0046] 이에, 본 발명에서는 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가하여, 충전 속도 및 충전 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0047] 앞서 설명한 바와 같이, 리튬 이차 전지의 충전 시, 메커니즘은 음극재인 흑연 활물질의 층상 구조 내로 리튬 이온이 삽입되어, Li_xC 의 화합물을 형성하는 것이다.
- [0048] 이에, 본 발명에서와 같이, 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.001 Å 내지 0.003Å만큼 증가시키면, 리튬 이온의 삽입을 원활하게 하며, 삽입될 수 있는 리튬 이온의 양이 증가함에 따라, 리튬 이차 전지의 충전 용량이 증대될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 흑연 활물질은 인조흑연 활물질이며, 상기 인조흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.368 Å 내지 3.370 Å일 수 있다. 일반적인 인조흑연 활물질은 층간 거리(d_{002})가 3.359~3.367 Å이며, 본 발명의 인조흑연 활물질은 기존 음극재로 사용하는 인조흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.001 내지 0.002 Å 증가시킨 것이다.
- [0050] 상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 65 내지 92%이며, 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 345 내지 360mAh/g이며, 2C 충방전 시 용량 유지율이 10 내지 45%일 수 있다.

- [0051] 상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 초기 쿨롱효율이 65 내지 92%이며, 바람직하게는 75 내지 90%, 더욱 바람직하게는 82 내지 88%일 수 있다.
- [0052] 상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 330 내지 370mAh/g이며, 바람직하게는 338 내지 365mAh/g, 더욱 바람직하게는 345 내지 360mAh/g일 수 있다.
- [0053] 상기 인조흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 2C 충방전 시 용량 유지율이 10 내지 30%이며, 바람직하게는 13 내지 28.5%, 더욱 바람직하게는 18 내지 27%일 수 있다.
- [0054] 상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질이며, 상기 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.362 Å 내지 3.363 Å일 수 있다.
- [0055] 일반적인 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})는 3.355 내지 3.550 Å이며, 본 발명의 천연흑연 활물질은 기존 음극재로 사용하는 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.002 내지 0.003 Å 증가시킨 것이다.
- [0056] 상기 흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지가 1C (1시간내 충전) 충방전시 무게당 방전용량이 320 mAh/g 이상이며, 1C 충방전 사이클이 가능하다.
- [0057] 상기 천연흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 370 내지 395mAh/g이며, 바람직하게는 380 내지 394mAh/g, 더욱 바람직하게는 385 내지 393mAh/g일 수 있다.
- [0058] 상기 천연흑연 활물질을 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 2C 충방전 시 용량 유지율이 30 내지 99%이며, 바람직하게는 35 내지 99%, 더욱 바람직하게는 50 내지 99%일 수 있다.
- [0059] 상기와 같이 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 증가하는 것은, 비표면적의 증가를 통해 보다 명확하게 확인이 가능하다.
- [0060] 상기 흑연 활물질은 BET 표면적이 127% 이상 증가한 것을 특징으로 하며, 구체적으로, 인조흑연 활물질은 BET 비표면적이 127% 내지 130% 증가된 것이며, 천연흑연 활물질은 BET 비표면적이 127% 내지 150% 증가된 것이다.
- [0061] 상기와 같이 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002}) 및 BET 비표면적이 증가함은, 결정 구조의 층간 거리가 증가하여, 충전 시, 리튬 이온의 삽입 속도가 증가하고, 충전 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0062] 다만, 상기 범위를 초과하여 층간 거리가 증대되는 경우에는, 리튬 이온이 흑연 층 사이에 고정되지 못하는 문제가 있으며, 상기 범위 미만으로 거리가 증대되는 경우는, 층간 거리가 증가함에 따른 충전 속도 증대 효과 및 충전 용량의 증대 효과가 미비할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 다른 일 실시예는 흑연 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 흑연을 유기용매에 담지하는 단계; 상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계; 및 상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계를 포함하며, 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가시킬 수 있다.
- [0064] 상기 흑연은 흑연 활물질로 이용될 수 있는 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질이나, 상기 예시에 국한되지 않고, 흑연 활물질로 사용될 수 있는 것은 제한 없이 사용 가능하다.
- [0065] 상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0066] 상기 알코올계 유기용매는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 2-프로필 알코올, 1-부틸 알코올, 2-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 터트-부틸 알코올 등일 수 있다.
- [0067] 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 디프로필 카보네이트 등일 수 있다.
- [0068] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC) 등일 수 있다.
- [0069] 또한, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-메틸-5,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2-플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2,2-디플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 및 4-(2,2,2-트리플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 등

의 플루오르화 환형 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.

- [0070] 플루오로메틸메틸 카보네이트, 디플루오로메틸메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로메틸) 카보네이트, 비스(트리플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디메틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0071] 2-플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카보네이트, 비스(2-플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 및 (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디에틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0072] 2-플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카보네이트, (2-플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트 및 (2,2,2-트리플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 에틸메틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0073] 상기 선형 에스테르계 유기용매는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트 및 에틸 프로피오네이트 등 일 수 있다.
- [0074] 또한, 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트 등의 플루오르화 선형 에스테르계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0075] 케톤계 유기용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 디에틸 케톤 등일 수 있다.
- [0076] 또한, 1-플루오로-프로판-2-온, 1,1-디플루오로프로판-2-온, 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온, 1,3-디플루오로프로판-2-온, 1,1,3-트리플루오로프로판-2-온, 1,1,1,3-테트라플루오로프로판-2-온, 1,1,3,3-테트라플루오로프로판-2-온, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판-2-온 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-온 등의 플루오르화 케톤계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0077] 상기 흑연을 담지하는 용매는 인조흑연 또는 천연흑연에 따라 차이가 있으며, 구체적으로, 인조흑연을 담지하는 용매로는 EMC(Ethylmethyl carbonate)를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 천연흑연을 담지하는 용매로는 에탄올이 특히 바람직하다.
- [0078] 상기 저온 처리는 0 내지 -40℃의 온도에서 0.1 내지 168시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 온도는 -5 내지 -35℃인 것이 바람직하며, -10 내지 -30℃인 것이 더욱 바람직하다.
- [0079] 상기와 같이 담지하는 용매 및 저온 처리 조건하에서 흑연 활물질을 처리하는 경우, 흑연 활물질의 층간 거리가 증가하여, 리튬 이차전지의 음극재로 이용 시, 충전 속도를 향상시키고, 충전 용량을 증대할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 다른 일 실시예는 흑연 활물질을 포함하는 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0081] 상기 흑연 활물질은 이차전지의 양극재 또는 음극재로 사용이 가능한 것일 수 있다.
- [0082] 구체적으로, 상기 흑연 활물질은 당업계에서 통상적으로 실시하는 방식을 통해 도전재 및 바인더와 함께 이차전지용 전극에 포함되어 가공될 수 있다.
- [0083] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 수퍼피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 또는 폴리

페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 도전제라면 제한되지 않는다.

- [0084] 상기 바인더는 활물질과 도전제 입자들 간 또는 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시킨다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알킨 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 바인더라면 제한되지 않는다.
- [0085] 상기 흑연 활물질은 리튬 이차전지의 음극재로 사용되는 것일 수 있다. 리튬 이차전지의 음극재는 전지 충전 시 리튬을 삽입하여 저장하고, 방전 시 리튬을 방출하여 전기에너지를 제공한다.
- [0086] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이차전지용 양극; 리튬 이차전지용 전해질; 및 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 리튬 이차전지용 양극은 양극활물질로 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M은 전이금속), $a(\text{Li}_2\text{MnO}_3)$ $b(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2)$ ($a+b=1$, $x+y+z=1$), $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Al}_x\text{O}_{2(1-y)}\text{F}_{2y}$ (x, y는 서로 독립적인 0 내지 0.05인 실수), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{MaO}_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{N}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (N은 2가, 3가 또는 4가 금속 또는 전이금속, M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_{1+x}\text{N}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (N은 Ti 또는 Nb, M은 V, Ti, Mo 또는 W), $\text{Li}_4\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M은 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mn 등 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M은 금속 또는 전이금속) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 양극활물질이라면 제한되지 않는다.
- [0088] 또한, 상기 리튬 이차전지용 양극은 도전제 및 바인더를 더 포함할 수 있으며, 이는 전술한 도전제 및 바인더와 동일하여 중복된 설명은 생략한다.
- [0089] 상기 리튬 이차전지용 전해질은 리튬염과 이를 포함하는 혼합 유기용매; 고분자 매트릭스; 또는 전고체 전해질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0090] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이는 일 예시일 뿐 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있어 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0091] 상기 혼합 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0092] 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트 등의 플루오르화 환형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0093] 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0094] 플루오로메틸메틸 카보네이트, 디플루오로메틸메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로메틸) 카보네이트, 비스(트리플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 및 (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디메틸 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0095] 2-플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카보네이트, (2-플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(트

리플루오로메틸) 카보네이트 등의 불소 함유 에틸메틸 카보네이트계로 이루어진 군; 및 2-플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸 카보네이트, 비스(2-플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디에틸 카보네이트계로 이루어진 군;

[0096] 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 등의 플루오르화 에스테르계로 이루어진 군;

[0097] 디메틸 에테르, 에틸메틸 에테르, 디에틸 에테르, 프로필메틸 에테르, 프로필에틸 에테르, 디프로필 에테르, 아이소프로필메틸 에테르, 아이소프로필에틸 에테르, 디아이소프로필 에테르, n-부틸메틸 에테르, n-부틸에틸 에테르, n-부틸프로필 에테르, n-부틸아이소프로필 에테르, n-디부틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, tert-부틸에틸 에테르, tert-부틸프로필 에테르, tert-부틸아이소프로필 에테르, tert-디부틸 에테르, 에틸렌글리콜 메틸 에테르, 에틸렌글리콜 에틸 에테르, 에틸렌글리콜 프로필 에테르, 에틸렌글리콜 아이소프로필 에테르, 에틸렌글리콜 n-부틸 에테르, 에틸렌글리콜 tert-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에테르, 프로필렌글리콜 메틸 에테르, 프로필렌글리콜 에틸 에테르, 프로필렌글리콜 프로필 에테르, 프로필렌글리콜 아이소프로필 에테르, 프로필렌글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌글리콜 tert-부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 에테르 등의 에테르계로 이루어진 군;

[0098] 플루오로메틸 메틸 에테르, 디플루오로메틸 메틸 에테르, 트리플루오로메틸 메틸 에테르, 디(플루오로메틸) 에테르, 디플루오로메틸 플루오로메틸 에테르, 트리플루오로메틸 플루오로메틸 에테르, 디(디플루오로메틸) 에테르, 트리플루오로메틸 디플루오로메틸 에테르, 디(트리플루오로메틸) 에테르, 1-플루오로에틸 메틸 에테르, 2-플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 메틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 메틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 메틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 메틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 메틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 메틸 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 메틸 에테르, 헥사플루오로에틸 메틸 에테르, 1-플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 2-플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 헥사플루오로에틸 플루오로메틸 에테르, 1-플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 2-플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 헥사플루오로에틸 디플루오로메틸 에테르, 1-플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 2-플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 헥사플루오로에틸 트리플루오로메틸 에테르, 1-플루오로에틸 에틸 에테르, 2-플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 에틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 에틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 에틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 에틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에틸 에테르, 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에틸 에테르,

[illegible]

- 13 -

(2,2-디플루오로에틸)설페이트, 프로필(3,3-디플루오로프로필)설페이트, 프로필(트리플루오로메틸)설페이트, 프로필(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, 프로필(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(2-플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3-플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸)설페이트, (플루오로메틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (플루오로메틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(3-플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (3-플루오로프로필)(디플루오로메틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (3-플루오로프로필)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (3-플루오로프로필)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (디플루오로메틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (디플루오로메틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (디플루오로메틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (디플루오로메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (3,3-디플루오로프로필)트리플루오로메틸설페이트, (3,3-디플루오로프로필)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트 및 (3,3-디플루오로프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트 등의 설페이트(sulfate)계로 이루어진 군;

[0100] 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0101] 상기 혼합 유기용매는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0102] 상기 첨가제는 CEI(Cathode-Electrolyte Interface) 형성을 보조하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 트리메틸 보록사인(trimethyl boroxine, TMB), 트리에틸 보록사인(triethyl boroxine), 트리메틸 보레이트(trimethyl borate), 트리에틸 보레이트(triethyl borate, TEB), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트(tris(trimethylsilyl) borate, TMSB), 리튬 트리플루오로(퍼플루오로-tert-부틸옥실) 보레이트(lithium trifluoro(perfluoro-tert-butyl)oxyl) borate, LiTPBOB 및 리튬 디플루오로(옥살라토) 보레이트(lithium difluoro(oxalato) borate, LiDFOB)등의 붕소 계열로 이루어진 군; 4,4-bi(1,3,2-dioxathiolane)2,2-dioxide(BDTD), 2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane-2-oxide(TFEOP) 등의 황 계열로 이루어진 군; 및 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate, FEMC), 메틸 디플루오로아세테이트(methyl difluoroacetate, DFMAc) 및 에틸 디플루오로아세테이트(ethyl difluoroacetate, DFEAc)등을 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)와 병용하여 첨가하는 플루오르화 계열로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 CEI 형성을 보조하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0103] 상기 첨가제는 SEI(Solid-Electrolyte Interface)를 직접 형성하거나 보조하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 알릴에틸 카보네이트(allylethyl carbonate), 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 디비닐 아디페이트(divinyl adipate), 아크릴산 나이트릴(acrylic acid nitrile), 2-비닐 피리딘(2-vinyl pyridine), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL), 메틸페닐 카보네이트(methylphenyl carbonate), 숙신 이미드(succinic imide), 말레산 무수물(maleic anhydride), 메틸 클로로포메이트(methyl chloroformate), 메틸 신나메이트(methyl cinnamate) 및 이중결합을 가진 퓨란 유도체 등의 환형 화합물로 이루어진 군; 포스포네이트(phosphonate) 화합물로 이루어진 군; 비닐 함유 실란(vinyl-containing silane) 화합물로 이루어진 군; 및 나이트레이트(nitrate) 및 나이트라이트(nitrite) 화합물로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 기 공지된 SEI를 형성하거나 형성을 보조하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0104] 상기 첨가제는 HF, PF5와 같은 활성 물질을 제거하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, p-톨루엔 술포닐 아이소시아네이트(p-toluene sulfonyl isocyanate, PTSI)등의 아이소시아네이트(isocyanate, N=C=O) 작용기를 갖는 군; 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone)등의 피롤리디논 군; 디메톡시 디메틸 실란(dimethoxy dimethyl silane, DODSi), 디페닐 디메톡시 실란(diphenyl dimethoxy silane, DPDMS) 등의 Si-O 구조를 갖는 실란(silane) 유도체로 이루어진 군; 헥사메틸 포스포아마이드(hexamethyl phosphoramidate)등의 포스포아마이드로 이루어진 군; 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스파이트(tris(2,2,2-

trifluoroethyl)phosphite), 트리스(트리메톡시 실릴)포스파이트(tris(trimethyl silyl)phosphite, TMSPI)등의 포스파이트(phosphite)로 이루어진 군; 및 디에틸 페닐 포스포나이트(diethyl phenyl phosphonite, DEPP)등의 포스포나이트(phosphonites)로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 활성물질을 제거하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0105] 상기 첨가제는 과충전을 방지하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 메탈로센(metallocenes), 테트라사이아노 에틸렌(tetracyano ethylene), 테트라메틸 페닐렌 디아민(tetramethyl phenylene diamine), 디하이드로페나진(dihydrophenazine), 바이피리딜 카보네이트(bipyridyl carbonates), 바이페닐 카보네이트(biphenyl carbonates), 2,7-디아세틸 티안트렌(2,7-diacetyl thianthrene) 및 페노싸이아진(phenothiazine)등의 유기화합물로 이루어진 군; $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (lithium fluorododecaborates), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate, LiBOB)등의 리튬염으로 이루어진 군; 및 자일렌(xylene), 사이클로헥실 벤젠(cyclohexyl benzene), 헥사에틸 벤젠(hexaethyl benzene), 바이페닐(biphenyl), 2,2-디페닐 프로판(2,2-diphenyl propane), 2,5-디테르부틸-1,4-디메톡시 벤젠(2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxy benzene), 페닐-테르-부틸 카보네이트(phenyl-tert-butyl carbonate), 아니솔(anisole), 디플루오로아니솔(difluoroanisole) 및 싸이오펜-3-아세토나이트릴(thiophene-3-acetonitrile)등의 방향족으로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 과충전을 방지하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0106] 상기 첨가제는 이차전지의 난연성을 높이기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate) 등의 알킬 포스페이트로 이루어진 군; 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트(tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate) 등의 할로젠화 포스페이트로 이루어진 군; 헥사메톡시 사이클로포스파젠(hexamethoxy cyclo phosphazene) 등의 포스파젠으로 이루어진 군; 메틸 노나플루오로부틸 에테르(methyl nonafluorobutyl ether, MFE), 플루오르화프로필렌 카보네이트(fluoropropylene carbonate) 등의 플루오르화 에테르 및 플루오르화 카보네이트로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 난연성을 높이는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0107] 상기 첨가제는 리튬의 균일한 환원 침적을 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 싸이오펜(thiophene), 2-메틸싸이오펜(2-methylthiophene), 나이트로메탄(nitromethane), 테트라알킬암모늄 클로라이드(tetraalkylammonium chloride), 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드(cetyl trimethyl ammonium chloride), 리튬 퍼플루오로옥탄 술포네이트(lithium perfluorooctane sulfonate), 테트라에틸암모늄 퍼플루오로옥탄 술포네이트(tetraethylammonium perfluorooctane sulfonate), 퍼플루오로폴리에테르(perfluoropolyethers), AlI_3 및 SnI_2 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0108] 상기 첨가제는 이온의 용매화 현상을 돕기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 12-크라운-4 및 그 유도체, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인(tris(pentafluorophenyl)borane), 환형 아자-에테르(aza-ether) 화합물 및 보롤(borole) 화합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0109] 상기 첨가제는 알루미늄 집전체의 부식을 방지하기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CnF}_{2n+1})_2$ ($n=2$ 내지 4)의 화학식을 갖는 리튬염 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0110] 상기 첨가제의 함량은 원하는 물성에 따라 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0111] 상기 리튬염을 포함하는 혼합 유기용매로 이루어진 전해질의 농도는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 리튬염의 농도는 0.1 내지 60M, 더욱 바람직하게 0.5 내지 2M일 수 있다.

[0112] 상기 전해질은 전지의 기계적 물성 또는 고온 안정성을 향상시키기 위해 상기 고분자 전해질 매트릭스를 포함할 수 있으며, 구체적으로 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(polyhexafluoro propylene, PHFP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리디메틸 실록세인(polydimethyl siloxane), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile) 및 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), PEGDME 등의 고분자 중합체 및 이를 혼합한 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 기 공지된 리튬 이차전지용 고분자 물질이라면 제한되지 않

는다.

- [0113] 상기 고분자 매트릭스는 서로 가교하기 위한 가교 단위체를 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 전고체 전해질은 상기 고분자 매트릭스와 상기 리튬염의 복합체로 이들을 혼합한 형태이며, 이를 구성하는 성분은 전술한 고분자 매트릭스 및 리튬염의 성분과 같으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0115] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 중 어느 하나인 다공성 고분자막; 또는 세라믹 소재가 코팅된 다공성 고분자막;일 수 있다.
- [0116] 상기 리튬 이차전지는 각형, 원통형, 코인형 또는 파우치형 등 다양한 형상으로 제작할 수 있다.
- [0117] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 전고체 이차전지일 수 있으며, 웨어러블 전자기기, 파워툴, 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)에 활용될 수 있다. 특히 고속충전 기술의 가치가 높은 전기자동차(EV, electric vehicle), 스마트폰 등의 휴대용 전자기기, 전기 자전거 및 전기 스쿠터 등을 포함하는 전기이륜차, 드론, 전기 비행기, 또는 전기 골프 카트 등에 활용하기 적합하다.
- [0118] 상기 흑연 활물질은 듀얼 이온 전지(Dual ion battery, DIB)의 양극재로 사용되는 것일 수 있다. 이때, 흑연 활물질은 전지 충전 시 전해질에 포함된 음이온을 삽입하여 저장하고, 방전 시 음이온을 방출한다.
- [0119] 상기 듀얼 이온 전지는 알루미늄 음극; 듀얼 이온 전지용 전해질; 및 분리막;을 더 포함할 수 있다.
- [0120] 상기 알루미늄 음극은 충전 시 표면에 리튬이 환원되어 표면에 석출되며, 방전 시 리튬이 산화되어 전기에너지를 방출한다.
- [0121] 상기 듀얼 이온 전지용 전해질의 구성은 전술한 리튬 이차전지용 전해질과 동일하므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0122] 상기 분리막은 전술한 바와 동일하므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0123] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 흑연 활물질 및 이를 포함하는 고속 충방전용 고용량 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0124] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0125] [특성 평가 방법]
- [0126] 1) 활물질의 층간 거리 (d_{002}) 측정
- [0127] 흑연 전극 활물질의 층간 거리(d_{002})를 X선 회절(XRD)을 통해 측정하여 표 1에 기재하였다.
- [0128] 2) 활물질의 비표면적 측정
- [0129] 흑연 전극 활물질의 비표면적을 Brunauer-Emmett-Teller (BET)을 통해 측정하여 표 1에 기재하였다.
- [0130] 3) 충방전 테스트 1:
- [0131] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전극, 리튬 금속 전극, 첨가제를 포함하지 않은 1.0M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 코인형 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0132] 저속(0.1C) 충방전 사이클을 0.01-1.5V 전압 구간에서 5회 수행하였다. 사이클은 CC(Constant current)/CV(Constant voltage) 충전 및 CC 방전 조건으로, 0.1C-rate의 CC로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 0.005C에 도달할 때까지 CV로 충전하고, CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 상기 충방전 사이클에서 리튬 이차전지의 저속 충방전 시 무게당 전기용량(specific gravimetric capacity) 및 쿨롱효율(Coulombic efficiency)을 측정하여 표 2에 기재하였다.
- [0133] 또한, 하기 계산식 1에 따라 0.1C 방전용량/이론용량(%)를 산출하였다.

- [0134] [계산식 1]
- [0135] $0.1C$ 방전용량/이론용량(%) = $(0.1C$ 충방전 시 용량/이론용량(372mAh/g)) $\times 100$
- [0136] 상기 계산식에 따라 산출한 $0.1C$ 방전용량/이론용량(%)를 표 2에 기재하였다.
- [0137] 4) 충방전 테스트 2:
- [0138] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전극, 리튬 금속 전극, 첨가제를 포함하지 않은 $1.0M$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 코인형 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0139] $0.01\text{--}1.5V$ 전압구간에서 0.2 내지 $2C$ -rate로 충방전 사이클을 3회 수행하였다. 사이클은 $CC(\text{Constant current})/CV(\text{Constant voltage})$ 충전 및 CC 방전 조건으로, 0.2 내지 $2C$ -rate의 CC 로 0.01 까지 충전한 다음 전류가 CC 충전 시에 입력한 C -rate의 0.05 배에 도달할 때까지 CV 로 충전하고, 충전 시의 C -rate와 같은 전류로 CC 조건에서 $1.5V$ 까지 방전하였다. $0.01\text{--}1.5V$ 전압구간에서 0.2 내지 $2C$ 로 충방전 사이클을 수행하여 방전용량을 측정하였다.
- [0140] 또한, 하기 계산식 2에 따라 용량유지율을 산출하였다.
- [0141] [계산식 2]
- [0142] 용량유지율(%) = $(C\text{-rate에 따른 방전용량}/0.1C$ 방전용량) $\times 100$
- [0143] 상기 충방전 테스트 2의 결과에 따른 용량유지율을 계산하여 표 3에 기재하였다.
- [0144] 5) 충방전 테스트 3:
- [0145] 실시예 4 내지 5 및 비교예 2에서 제조된 전극, 리튬 금속 전극, 첨가제를 포함하지 않은 $1.0M$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 코인형 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0146] 저속($0.1C$) 충방전 사이클을 $0.01\text{--}1.5V$ 전압 구간에서 3회 수행하였다. 사이클은 $CC(\text{Constant current})/CV(\text{Constant voltage})$ 충전 및 CC 방전 조건으로, $0.1C$ -rate의 CC 로 $0.01V$ 까지 충전한 다음 전류가 $0.005C$ 에 도달할 때까지 CV 로 충전하고, CC 조건에서 $1.5V$ 까지 방전하였다. $0.01\text{--}1.5V$ 전압구간에서 $1C$ 로 충방전 사이클을 100회 수행하여 방전용량을 측정하였다. 상기 충방전 $1C$ 사이클의 1회와 100회에서 리튬 이차전지의 무게당 전기용량($\text{specific gravimetric capacity}$)을 측정하여 표 4에 기재하였다.
- [0147] 또한, 하기 계산식 2에 따라 용량유지율을 산출하였다.
- [0148] [계산식 3]
- [0149] 용량 유지율(%) = $(100\text{회 방전용량}/1\text{회 방전용량}) \times 100$
- [0150] 6) 충방전 테스트 4:
- [0151] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극, 리튬 금속 전극, 첨가제를 포함하지 않은 $1.0 M$ $\text{LiPF}_6/\text{proylene carbonate}(\text{PC})\text{:di-(2,2,2 trifluoroethyl)carbonate (DFDEC)}$ (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 코인형 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0152] $0.01\text{--}1.5V$ 전압구간에서 0.2 내지 $2C$ -rate로 충방전 사이클을 3회 수행하였다. 사이클은 $CC(\text{Constant current})/CV(\text{Constant voltage})$ 충전 및 CC 방전 조건으로, 0.2 내지 $2C$ -rate의 CC 로 0.01 까지 충전한 다음 전류가 CC 충전 시에 입력한 C -rate의 0.05 배에 도달할 때까지 CV 로 충전하고, 충전 시의 C -rate와 같은 전류로 CC 조건에서 $1.5V$ 까지 방전하였다. $0.01\text{--}1.5V$ 전압구간에서 0.2 내지 $2C$ 로 충방전 사이클을 수행하여 방전용량을 측정하였다.
- [0153] 또한, 상기 계산식 2에 따라 용량유지율을 산출하였다.
- [0155] [실시예 1]
- [0156] 인조흑연을 전극활물질로 사용한 흑연 전극을 준비하였다. 상기 흑연 전극을 Ethyl Methyl Carbonate(EMC)에 담지하여 -20°C 에서 24시간 동안 처리하였다.

- [0157] [실시예 2]
- [0158] 처리하는 시간을 하기 표 1에 기재한 사항에 따라 달린 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0159] [실시예 3]
- [0160] 담지하는 유기용매를 EMC 대신 하기 표 1에 기재한 사항과 같이 달리하였고, 처리하는 시간을 48시간으로 달린 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0161] [실시예 4]
- [0162] 천연흑연을 전극활물질로 사용한 흑연 전극을 준비하였다. 상기 흑연 전극을 Ethyl Methyl Carbonate(EMC)에 담지하여 -20℃에서 48시간 동안 처리하였다.
- [0163] [실시예 5]
- [0164] 천연흑연을 전극활물질로 사용한 흑연 전극을 준비하였다. 상기 흑연 전극을 Ethanol에 담지하여 -20℃에서 48시간 동안 처리하였다.
- [0165] [비교예 1]
- [0166] 전처리를 수행하지 않은 인조흑연을 활물질로 사용한 흑연 전극을 준비하였다.
- [0167] [비교예 2]
- [0168] 전처리를 수행하지 않은 천연흑연을 활물질로 사용한 흑연 전극을 준비하였다.
- [0169] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2를 담지한 유기용매, 처리 시간, 층간 거리를 측정하여 표 1에 나타내었다. 또한, 이를 포함한 리튬 반전지(half cell)를 제조 후 화성공정을 수행하여, 0.1C 충방전을 기준으로 흑연 전극의 무게당 방전용량, 이론용량 대비 방전용량 및 초기 쿨롱 효율을 계산하여 표 2에 나타내었다.

표 1

[0171]	흑연 종류	유기용매	처리 시간(hr)	층간 거리(Å)	BET 표면적(m ² /g)
비교예 1	인조흑연	-	-	3.367	2.095
실시예 1		EMC	24	3.368	-
실시예 2		EMC	48	3.370	2.677
실시예 3		Ethanol	48	3.370	-
비교예 2	천연흑연	-	-	3.360	3.446
실시예 4		EMC	48	3.362	4.436
실시예 5		Ethanol	48	3.363	5.064

표 2

[0172]	무게당 방전용량 (0.1C) (mAh/g)	0.1C 방전용량/이론용량 (%)	초기 쿨롱 효율(%)
비교예 1	327	87.9	61.0
실시예 1	338	90.9	75.2
실시예 2	355	95.4	85.3
실시예 3	351	94.4	76.2
비교예 2	353	94.9	88.5
실시예 4	385	103.5	90.9
실시예 5	390	104.8	93.0

[0173] A. 인조흑연 전극

- [0174] 상기 표 2를 통해 알 수 있는 바와 같이, 인조흑연 음극활물질을 사용한 실시예 1 내지 3은 본원발명에서 제시한 유기용매 조건과 처리 조건(-40 내지 0℃)에서 0.1 내지 168시간 처리)을 만족함으로써, 상기 표 1을 통해

알 수 있는 바와 같이, 무게당 방전용량이 330 내지 355mAh/g으로, 이론용량의 90.9 내지 95.4%에 해당하는 무게당 방전용량을 얻을 수 있었다.

[0175] 또한, 실시예 1 내지 3의 초기 쿨롱효율은 70.6 내지 85.3%로, 비가역 용량의 발생을 억제하는 효과가 있어 초기 전지 용량 감소 현상을 방지할 수 있었다.

[0176] 특히 바람직하게, 본원발명에 있어 인조흑연 음극에 가장 유리한 유기용매는 EMC(Ethyl methyl carbonate)이며, 36 내지 60시간 처리하는 것이 바람직하다.

[0177] 반면, 전처리를 하지 않은 비교예 1의 경우 무게당 방전용량이 327mAh/g으로, 이론용량의 87.9%에 불과하며, 비교예 1의 초기 쿨롱효율은 61.0%로 비가역 용량이 크기 때문에 전지의 최대 용량 감소 현상이 나타나, 본원발명 대비 효율이 낮았다.

[0178] B. 천연흑연 전극

[0179] 상기 표 2를 통해 알 수 있는 바와 같이, 천연흑연 음극활물질을 사용한 실시예 4는 본원발명에서 제시한 유기용매 조건과 처리 조건을 만족함으로써, 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 충전 거리가 증가하였고, 무게당 방전용량이 385mAh/g으로, 이론용량의 103.5%에 해당하는 용량 증가 효과를 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 5의 초기 쿨롱효율은 90.9%로, 비가역 반응을 줄여 전지의 용량 감소를 방지하는데 효과적이다.

[0180] 또한, 실시예 5는 본원발명에서 제시한 유기용매 조건과 처리 조건을 만족함으로써, 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 충전 거리가 증가하였고, 무게당 방전용량이 390mAh/g으로, 이론용량의 104.8%에 해당하는 용량 증가 효과를 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 5의 초기 쿨롱효율은 93.0%로, 비가역 반응을 줄여 전지의 용량 감소를 방지하는데 효과적이다.

[0181] 본원발명에 있어 천연흑연 전극에 유리한 유기용매는 EMC 또는 Ethanol이며, Ethanol을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 천연흑연 전극을 상기 유기용매에 담지하여 36 내지 60시간 처리하는 것이 바람직하다.

[0182] 반면, 전처리를 하지 않은 비교예 2의 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량은 353mAh/g으로, 이론용량 대비 94.9%의 성능을 보여 일반적으로 알려진 천연흑연의 성능과 같으며, 초기 쿨롱효율 역시 본원발명 대비 좋지 않았다.

표 3

	용량 유지율(%)			
	0.2C	0.5C	1C	2C
비교예 1	95	74	37	13
실시예 1	96	69	36	13
실시예 2	98	88	56	24
실시예 3	97	84	50	21
비교예 2	97	84	57	32
실시예 4	98	89	63	42
실시예 5	99.8	99.7	99.6	99.0

[0184] 상기 표 3을 통해 알 수 있는 바와 같이, 본원발명에 따른 실시예 1 내지 3에서, 유기용매에 담지한 처리 시간이 36 내지 60 시간일 때 고속 충방전 성능이 가장 크게 향상되었다. 또한, 실시예 4와 5도 전술한 바와 동일하게 고속 충방전 성능이 향상되어, 본원발명이 인조흑연과 천연흑연 모두에 효과가 있고, 특히 천연흑연에 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0185] 더욱 상세하게, 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 5는 화성공정 계면저항이 감소하고 초기 사이클 계면저항 증가도 억제되어, 이와 같은 기능이 고속 충방전 성능 향상에 기여한 것을 확인할 수 있다.

표 4

	1C (1시간 충전) 충방전 사이클 성능		
	1회 방전용량	100회 방전용량	용량 유지율(%)
비교예 2	371	작동 불가	-
실시예 5	388	371	95.6

[0187] 상기 표 4를 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교예 2의 경우 고속 충방전 조건에서 사이클 작동이 불가능하였다. 반면, 본원발명에 따른 실시예 5에서는 고속 충방전 100 사이클 후 용량 유지율이 95% 초과하여 매우 높았다. 본원발명이 고속 충전 성능 향상에 큰 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0188] [실시예 6]

[0189] 상기 실시예 2로 제조된 인조흑연을 전극활물질로 사용한 흑연 전극을 포함한 리튬 반전지(half cell)를 제조 후 화성공정을 수행하여, 0.1C 충방전을 기준으로 흑연 전극의 무게당 방전용량, 이론용량 대비 방전용량 및 초기 쿨롱 효율을 계산하여 표 5와 같다.

표 5

	용량 유지율(%)			
	0.2C	0.5C	1C	2C
비교예 1	95	74	37	13
실시예 2	98	88	56	24
실시예 6	99	96	85	40

[0191] 상기 표 5와 같이, 실시예 2의 상용 전해액 뿐 아니라 본원발명에 따른 실시예 10의 불소화 용매 포함 전해액에서도 동일하게 고속 충전이 가능하다. 특히, 실시예 6의 불소화 용매 포함 전해액에서 0.5C 내지 2C에서의 고속 충방전 성능이 가장 크게 향상되어, 본원발명의 흑연이 불소화 용매 포함 전해액 큰 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0192] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1

