

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2012/091301 A2

(43) 국제공개일
2012년 7월 5일 (05.07.2012)

- (51) 국제특허분류: **H01M 4/583** (2010.01) **H01M 4/38** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009172
 - (22) 국제출원일: 2011년 11월 29일 (29.11.2011)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2010-0135417 2010년 12월 27일 (27.12.2010) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **장성균 (CHANG, Sung-Kyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구 나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). **장원석 (JANG, WonSeok)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG 화학사원아파트 6동 205호, 305-340 Daejeon (KR). **김계영 (KIM, Je Young)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 1708호, 305-761 Daejeon (KR). **한정민 (HAN, JungMin)** [KR/KR]; 서울특별시 강서구 화곡 6동 997-31번지 대성탑스빌 B동 301호, 157-916 Seoul (KR).
 - (74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 서울특별시 강남구 역삼 1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/091301 A2

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 음극 활물질 및 이를 이용한 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode active material for secondary batteries, capable of absorbing and desorbing ions, and to a secondary battery including the negative electrode active material, the active material consisting of: a core of a crystalline carbonaceous substance; and a composite coating layer that includes at least one substance selected from the group consisting of low crystalline carbon and amorphous carbon, and a metal and/or non-metal capable of absorbing and desorbing ions. Here, the composite coating layer is configured such that a matrix is made of one component selected from said at least one substance selected from the group consisting of low crystalline carbon and amorphous carbon, and the metal and/or non-metal capable of absorbing and desorbing ions, wherein a filler made of the other component is further included in the matrix.

(57) 요약서: 본 발명은, 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 이차전지용 음극 활물질로서, 결정성 카본계 물질의 코어(core)와, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 복합체 코팅층(composite coating layer)으로 이루어져 있으며, 상기 복합체 코팅은 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 중에서 선택된 하나의 성분으로 이루어진 매트릭스(matrix)에 나머지 성분으로 이루어진 필러(filler)가 포함되어 있는 구조로 이루어진 음극 활물질과, 이러한 음극 활물질을 포함하는 것으로 구성된 이차전지를 제공한다.

명세서

음극 활물질 및 이를 이용한 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 음극 활물질 및 이를 이용한 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 이차전지용 음극 활물질로서, 결정성 카본계 물질을 포함하는 코어(core)와, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 복합체 코팅층(composite coating layer)으로 이루어져 있으며, 상기 복합체 코팅은 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 중에서 선택된 하나의 성분으로 이루어진 매트릭스(matrix)에 나머지 성분으로 이루어진 필러가 포함되어 있는 구조로 이루어진 음극 활물질, 및 이러한 음극 활물질을 포함하는 것으로 구성된 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 전류 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [5] 이러한 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 복합 산화물 등이 사용되고 있고, 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 규소 화합물, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있다.
- [6] 그러나, 리튬 이차전지는 다양한 문제점들을 내포하고 있는 바, 그 중의 일부는 음극의 제조 및 작동 특성과 관련한 문제점들이다.
- [7] 우선, 음극의 제조와 관련하여, 음극 활물질로 많이 사용되는 탄소재료는 큰

소수성을 나타내므로, 전극 제조를 위한 슬러리의 준비 과정에서 친수성 용매와의 혼화성이 낮아 고형 성분들의 균일한 분산성이 떨어지는 문제점이 있다. 또한, 음극 활물질의 이러한 소수성은 전지의 제조과정에서 극성이 큰 전해액의 함침을 어렵게 만들므로, 전해액의 함침 과정은 전지 제조공정의 일종의 병목 구간으로 작용하여 생산성을 크게 떨어뜨린다.

- [8] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 음극 또는 전해액 등에 계면활성제 등을 첨가제로서 포함시키는 방법이 제안되기도 하였으나, 상기 계면활성제는 전지의 작동 특성에 부작용을 유발하는 경우가 발생하므로 바람직하지 못하다.
- [9] 한편, 음극의 작동 특성과 관련하여, 탄소계 음극 활물질은 초기 충방전 과정(활성화 과정)에서 음극 활물질의 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 층(layer)이 형성되는 바, 그로 인해 초기 비가역이 유발됨은 물론, 계속적인 충방전 과정에서 SEI 층의 붕괴 및 재생 과정에서 전해액이 고갈되어 전지 용량이 감소하는 문제점을 가지고 있다.
- [10] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 SEI 층을 더욱 강한 결합으로 형성하거나, 산화물 층 등을 음극 활물질의 표면에 형성하는 다양한 시도가 있어 왔으나, 상기 산화물 층에 의한 전기전도도의 저하, 추가 공정에 의한 생산성 저하 등 상용화에 적용할 정도의 특성을 발휘하지는 못하고 있다. 또한, 음극 활물질의 표면에서 리튬의 수지상 성장에 따른 단락의 유발 가능성이라는 문제점도 여전히 존재한다.
- [11] 따라서, 이러한 문제점들을 근본적으로 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 매우 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 결정성 카본계 코어에 특정한 복합체 코팅층을 형성하여 음극 활물질을 제조하는 경우, 음극 제조 과정의 다양한 문제점들과 전지의 작동 특성에 대한 많은 문제점들을 일거에 해결할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

기술적 해결방법

- [14] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은, 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 이차전지용 음극 활물질로서,
- [15] 결정성 카본계 물질을 포함하는 코어(core)와, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 복합체 코팅층(composite coating layer)으로 이루어져 있으며,

- [16] 상기 복합체 코팅은 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 중에서 선택된 하나의 성분으로 이루어진 매트릭스(matrix)에 나머지 성분으로 이루어진 필러(filler)가 포함되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [17] 이와 같이, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 매트릭스/필러 구조의 복합체 코팅층이 결정성 카본계 물질의 코어에 코팅되어 있는 음극 활물질은, 그러한 특정한 활물질 구조와 성분들에 의해, 종래기술에서 제기된 문제점들을 일거에 해결할 수 있다.
- [18] 첫째, 복합체 코팅층에 매트릭스 또는 필러 성분으로 포함되어 있는 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은 적어도 일부의 표면이 음극 활물질의 표면에 노출되어, 상기 노출된 표면이 공기에 노출되며 산화되어 더욱 친수성을 가질 수 있다. 따라서, 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은 사용되는 물질의 종류에 따라 음극 제조용 슬러리에서 친수성 용매와 높은 친화성을 나타냄으로써 슬러리 내의 고형분의 분산성을 향상시킨다. 따라서, 이러한 슬러리를 집전체에 도포하여 음극을 제조할 때, 바인더 등의 성분들과 음극 활물질의 분포 균일성을 향상시키고, 그에 따라 우수한 전극 특성이 얻어질 수 있다.
- [19] 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속에 균일도의 향상은 균일하지 못한 전극에서 나타나는 부분적인 집전체와의 결합력 약화 등을 최소화할 수 있으며, 근본적으로는 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 집전체 표면과의 친화도를 높여, 집전체와의 결합력도 향상시켜 줌으로써, 활물질 층과 집전체의 분리로 인한 내부 저항의 증가 문제도 해결한다.
- [20] 마찬가지로, 복합체 코팅층에 포함된 이온의 흡장 및 방출이 가능한 이러한 금속 및/또는 비금속은 음극 활물질의 적어도 일부에 상대적으로 높은 친수성을 부여함으로써, 전극 제조과정에서 극성이 큰 전해액의 함침 시간을 크게 단축시키고, 그에 따라 전지의 생산성을 현저히 향상시킨다.
- [21] 둘째, 복합체 코팅층에 매트릭스 또는 필러 성분으로 포함되어 있는 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은 이온의 흡장 및 방출이 불가능한 물질이 포함됨으로써 유발될 수 있는 전기전도도의 저하 문제를 최소화한다.
- [22] 또한, 코어인 결정성 카본계 물질은 리튬에 근접한 전위를 가지므로, 리튬 이차전지의 경우 리튬의 수지상(dendrite) 성장이 일어나는 경향이 있지만, 높은 산화환원 준위에서 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 결정성 카본계 물질의 표면에 코팅되어 있으므로, 이를 억제할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하에서 본 발명의 내용을 더욱 상세히 설명한다.

- [24] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극 활물질은, 결정성 카본계 물질을 포함하는 코어와, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 중에서 선택된 하나의 성분(예를 들어, 비정질 카본)으로 이루어진 매트릭스에 나뉘는 성분(예를 들어, 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속)으로 이루어진 필러가 포함되어 있는 구조의 복합체 코팅층을 포함하고 있다.
- [25] 일반적으로 카본계 물질은, 천연 흑연과 같이 층상 결정구조가 완전히 이루어진 그래파이트(graphite), 저결정성 층상 결정 구조(graphene structure; 탄소의 6각형 벌집 모양 평면이 층상으로 배열된 구조)를 갖는 소프트 카본(soft carbon), 및 이런 구조들이 비결정성 부분들과 혼합되어 있는 하드 카본(hard carbon)으로 분류된다.
- [26] 하나의 바람직한 예에서, 본 발명의 코어 성분인 결정성 카본계 물질은 그래파이트, 또는 그래파이트와 저결정성 카본의 혼합물일 수 있고, 복합체 코팅층 성분들 중의 하나는 저결정성 카본, 비정질 카본, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [27] 한편, 본 발명에서 복합체 코팅층을 형성하는 또 다른 성분인 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질에 대해 상대적으로 높은 친수성과 극성을 나타내어, 합제 생성 또는 전해액 함침 면에서 향상된 특성을 제공한다.
- [28] 상기와 같은 특성을 발휘하기 위해서, 상기 복합체 코팅층의 표면 중 적어도 일부는 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 노출되어 있는 구조인 것이 바람직하다.
- [29] 또한, 이러한 친수성은 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 자체의 특성에 기인될 수도 있고, 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 공기에 노출되면서 표면이 일부 산화되어 나타낼 수도 있다. 즉, 입자 자체는 금속 및/또는 비금속이지만 입자의 표면에는 산소와 결합하여 표면에서 상대적으로 강한 친수성을 나타내는 형태일 수 있다. 이러한 표면 산화는 별도의 처리 없이 제조 공정에서 금속 및/또는 비금속이 공기에 노출되면서 발생할 수 있다.
- [30] 상기 금속 및/또는 비금속의 바람직한 예로는 Si, Sn 등을 들 수 있고, 상기 물질들의 단독 또는 혼합 사용도 가능하다.
- [31] 상기 Si는 그 자체 또는 합금의 형태로 고용량의 리튬 이차전지의 음극을 제공하지만, 충방전에 따른 급격한 체적 변화로 인하여 상용화에는 어려움이 있다. 그러나, 본 발명의 경우와 같이 흑연 코어의 코팅층으로 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질과 복합체로 사용되는 경우, 상기 설명한 효과와 더불어, 음극의 용량을 향상시킬 수 있다.
- [32] 상기 Sn도 그 자체 또는 합금의 형태로 리튬 이차전지의 음극으로 사용될 수 있지만, 아직 상용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다. 그러나, Si와 마찬가지로

흑연 코어의 코팅층으로 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질과 복합체로 사용되는 경우, 상기 설명한 효과와 더불어, 음극의 용량을 향상시킬 수 있다.

- [33] 상기와 같이, 음극 활물질로 사용되는 경우에 큰 용량을 발휘하는 Si 및/또는 Sn을 표면 코팅층으로 사용함으로써, 일반 카본계 음극 활물질만 사용하는 경우보다 큰 용량을 얻을 수 있다.
- [34] 하나의 예에서, 상기 금속 및/또는 비금속은 Si 및 Sn의 합금일 수 있다. 상기 Si 및 Sn의 합금은 이온의 흡장 및 방출이 가능하면 그것의 종류 및 성분 함량이 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [35] 본 발명에서 복합체 코팅층의 구조는 매트릭스와 필러가 어떠한 성분으로 이루어져 있는지에 따라 분류될 수 있다.
- [36] 첫 번째 예시적인 구조에서, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질의 매트릭스에 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 필러가 포함되어 있는 구조일 수 있다.
- [37] 이 경우, 위에서 설명한 바와 같이 친수성으로 인한 효과를 얻기 위하여, 복합체 코팅층의 표면 중 적어도 일부에 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 필러가 노출되어 있는 구조인 것이 바람직할 수 있다.
- [38] 두 번째 예시적인 구조에서, 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 매트릭스에 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질의 필러가 포함되어 있는 구조일 수 있다.
- [39] 상기 복합체 코팅층에서 매트릭스는 그것의 성분들이 서로 연속적인 상(phase)를 형성하고 있고, 필러는 그것의 성분들이 서로 독립적인 상을 형성하고 있으므로, 매트릭스 성분의 함량이 필러 성분의 함량보다 반드시 많은 것은 아니다.
- [40] 따라서, 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 매트릭스로 복합체를 형성하는 경우, 복합체 코팅층의 표면 중 적어도 일부에는 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 노출되므로, 음극 활물질 자체가 친수성을 가질 수 있어 앞에서 설명한 효과들을 발휘할 수 있다.
- [41] 복합체 코팅층에서 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질의 함량과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 함량은 본 발명에서 의도한 효과(상기에서 설명함)를 발휘할 수 있는 조건이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 하나의 바람직한 예에서, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질의 함량은 복합체 코팅층의 전체량을 기준으로 10 내지 95 중량%일 수 있고, 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 함량은 복합체 코팅층의 전체량을 기준으로 5 내지 90 중량%일 수 있다.
- [42] 이러한 복합체 코팅층의 양(코팅량)은 바람직하게는 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 20 중량%일 수 있다. 복합체 코팅층의 양이 너무 적거나 두께가

너무 얇으면 복합체 코팅층의 형성에 따른 효과를 기대하기 어려울 수 있고, 반대로 복합체 코팅층의 양이 너무 많거나 두께가 너무 두꺼우면 소망하는 코어-복합체 코팅층 구조의 형성이 어려울 수 있고 용량 저하가 초래될 수 있으므로 바람직하지 않다.

- [43] 본 발명은 또한, 상기 음극 활물질을 포함하는 것으로 구성된 음극 합제를 제공한다.
- [44] 본 발명에 따른 음극 합제에는 합체 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%의 범위에서 바인더가 포함되어 있고, 선택적으로 0 내지 20 중량%의 범위에서 도전제가 포함될 수 있다.
- [45] 상기 바인더의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐알콜 등을 들 수 있다.
- [46] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피니스 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 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(케보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [47] 경우에 따라서는, 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충전제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충전제는 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.
- [48] 또한, 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.
- [49] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등이 있지만, 이들만으로

한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.

- [50] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산 (oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [51] 본 발명은 또한 상기 음극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 이차전지용 음극을 제공한다.
- [52] 상기 음극은 음극 활물질과 바인더 등을 포함하는 음극 재료를 NMP 등의 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하고, 이를 집전체 상에 도포하고 건조 및 압축하여 제작될 수 있다.
- [53] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [54] 본 발명은 또한 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공하며, 상기 전지는 바람직하게는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [55] 이러한 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [56] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조 및 도포하여 제작되며, 바인더, 도전제 등과 같이 앞서 음극의 구성과 관련하여 설명한 기타 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.
- [57] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는, 상기 음극 집전체에서와 마찬가지로, 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [58] 상기 양극 활물질은 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈

산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 LiNi_{1-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, 0.01 ≤ y ≤ 0.7 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, Li_{1+z}Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ 등과 같이 Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_(2-e)A_e (여기서, -0.5 ≤ z ≤ 0.5, 0.1 ≤ b ≤ 0.8, 0.1 ≤ c ≤ 0.8, 0 ≤ d ≤ 0.2, 0 ≤ e ≤ 0.2, b+c+d < 1 임, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si 또는 Y 이고, A = F, P 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z (여기서, M = 전이금속, 바람직하게는 Fe, Mn, Co 또는 Ni 이고, M' = Al, Mg 또는 Ti 이고, X = F, S 또는 N 이며, -0.5 ≤ x ≤ +0.5, 0 ≤ y ≤ 0.5, 0 ≤ z ≤ 0.1 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [59] 상기 바인더와 도전재 및 필요에 따라 첨가되는 성분들은 음극에서의 설명과 동일하다.
- [60] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.
- [61] 경우에 따라서는, 상기 분리막 위에는 전지의 안정성을 높이기 위하여 겔 폴리머 전해질이 코팅될 수 있다. 이러한 겔 폴리머 중 대표적인 것으로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로나이트릴 등이 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [62] 상기 리튬염 함유 비수계 전해질은 유기용매 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [63] 상기 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 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, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [64] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리

- 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.
- [65] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, 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.
- [66] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [67] 또한, 전해액에는 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.
- [68] 하나의 바람직한 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.
- [69] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 단위전지로 사용하는 중대형 전지팩을 제공한다.
- [70] 중대형 전지팩의 경우, 소형 전지팩에 비해 고용량을 위한 목적에서 전지셀(단위전지)의 크기가 훨씬 크므로, 전해액의 함침 공정 등에 더욱 많이 소요된다. 따라서, 본 발명에서와 같이 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 음극은 이러한 함침 공정의 시간을 크게 단축시킬 수 있으므로, 매우 바람직하다.
- [71] 이러한 전지팩의 바람직한 예로는 자동차용 또는 전력저장용 리튬이온 이차전지 팩을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [72] 이차전지를 단위전지로 사용하는 중대형 전지팩의 구조 및 그것의 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에는 그에 대한 자세한 설명을 생략한다.
- [73] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [74]
- [75] <실시예 1>
- [76] 코어 재료(A)로 평균 입경이 약 $20\ \mu\text{m}$ 인 흑연, 저결정성 카본(B)의 원료로

탄화수율이 50%인 피치(pitch), 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 물질(C)로 평균 입경이 약 0.3 μm 인 규소(Si)를 A : B : C = 90 : 8 : 2 중량비로 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물을 질소 분위기의 전기 반응로에서 1200°C로 2 시간 동안 열처리하였다. 열처리하는 동안 피치가 연화 및 탄화되면서 규소와 복합체 형태로 흑연 표면을 피복함으로써 카본/규소 복합체가 피복된 음극 활물질을 제조하였다.

[77] 상기 음극 활물질을 활물질 : SBR : CMC = 97.0 : 1.5 : 1.5의 중량비가 되도록 하여 슬러리를 제조한 후, Cu-foil에 도포하여 전극을 준비하였다. 얻어진 전극을 공극율이 23%가 되도록 압연한 후 타발하여 coin형 half cell을 제조하였다. 상기 cell에서 대극(counter electrode)은 Li metal을 사용하였고, 전해액은 carbonate solvent에 LiPF_6 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다.

[78]

[79] <실시예 2>

[80] 상기 규소(Si) 대신 평균 입경이 약 0.3 μm 인 주석(Sn)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조한 후 coin형 half cell을 제조하였다.

[81]

[82] <비교예 1>

[83] 규소를 사용하지 않고 피치만 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조한 후 coin형 half cell을 제조하였다.

[84]

[85] <비교예 2>

[86] 상기 피치와 규소의 비율을 피치 : 규소 = 1 : 9 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조한 후 coin형 half cell을 제조하였다.

[87] 상기 피치의 탄화수율이 50%이므로, 카본과 규소 전체를 기준으로 규소의 함량은 90% 초과이다.

[88]

[89] <실험예 1>

[90] 실시예 1 내지 2, 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 전극을 사용하여 전해액 함침 특성을 평가하였다. 상기 전극을 공극율이 23%가 되도록 압연한 후, 상기 전극 표면에 carbonate solvent에 LiPF_6 가 1M 녹아있는 전해액을 1 마이크로리터(μl) 떨어뜨리고 완전히 스며들 때까지의 시간을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[91]

[92] <표 1>

[93]

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
함침시간 (sec)	92	95	142	93

[94] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 카본/금속 복합체로 피복된 음극 활물질을 사용한 전극의 경우, 전해액 함침시간이 비교예 1과 같이 카본으로만 피복된 음극 활물질을 사용한 전극에 비해 월등히 짧은 것을 확인할 수 있다. 이는 음극 활물질 표면의 금속 표면이 일부 산화되어 친수성을 갖게 됨으로써 극성이 큰 전해액이 입자 사이로 빠르게 침투할 수 있었기 때문이다.

[95]

[96] <실험예 2>

[97] 실시예 1 내지 2, 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 coin형 half cell을 사용하여 충방전 특성을 평가하였다. 구체적으로, 충전 시 0.1C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.01C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1C의 전류밀도로 1.5V까지 CC 모드로 방전을 완료하여 첫 번째 사이클 충방전 용량과 효율을 얻었다. 이후, 전류 밀도만 0.5C로 변경하고 나머지는 위와 같은 조건으로 충방전을 50회 반복하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[98]

[99] <표 2>

[100]

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
충전용량 (mAh/g)	444.6	411.7	385.1	675.0
방전용량 (mAh/g)	410.8	380.8	356.6	591.3
효율 (%)	92.4	92.5	92.6	87.6
50회 충방전 후 용량 유지율 (%)	89	88	78	48

[101] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 카본/금속 복합체로 피복된 음극 활물질의 경우, 비교예 1과 같이 카본으로만 피복된 음극 활물질에 비해 방전 용량이 크고, 50회 충방전 후 용량 유지율이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 이는 금속 물질이 흑연 표면에 카본과 복합체 형태로 균일하게 분포되어 금속 물질의 큰 이론 방전 용량을 구현할 수 있기 때문이다. 또한, 금속과 카본이 균일하게 혼합된 복합체 형태로 코팅되어 있어 충방전에 따른 부피 변화에도 전기적 전도성이 유지될 수 있기 때문이다. 그리고, 금속 표면이 일부 산화되어 SEI와 같은 기능을 가지는 친수성 물질로 변환되어 카본을 경유하여 코어 재료와 강한 결합을 형성함으로써 반복적인 충방전 과정에서 SEI

층의 붕괴를 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 충방전 전압이 높은 재료가 피복됨으로써 리튬 석출이 방지되고 이온전도도가 향상되기 때문이다.

- [102] 또한, 비교예 2와 같이, 카본에 비해 규소의 함량이 매우 높은 경우에는 충방전에 따른 규소의 큰 부피 변화로 인해 전기적 전도성이 떨어져 전극의 저항이 매우 높아지고, 전해액의 부반응이 커져서 50회 충방전 후 용량 유지율이 실시예에 비해 매우 낮았다.

산업상 이용가능성

- [103] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극 활물질은 특징적인 코어/복합체 코팅층 구조에 의해, 전지의 제조공정을 크게 향상시키고, 전기전도도 저하를 최소화하면서도 전지 수명의 저하를 현저히 억제할 수 있는 효과가 있고, 높은 산화환원 전위의 물질이 활물질의 표면에 존재함으로써 리튬 석출에 의한 성능 및 안전성 문제를 최소화할 수 있다.
- [104] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

청구범위

- [1] 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 이차전지용 음극 활물질로서, 결정성 카본계 물질을 포함하는 코어(core)와, 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질과 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속을 포함하는 복합체 코팅층(composite coating layer)으로 이루어져 있으며, 상기 복합체 코팅은 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속 중에서 선택된 하나의 성분으로 이루어진 매트릭스(matrix)에 나머지 성분으로 이루어진 필러가 포함되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 결정성 카본계 물질은 그래파이트 및 저결정성 카본 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층의 표면 중 적어도 일부는 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속이 노출되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [4] 제 1 항에 있어서, 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은 Si 및 Sn으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [5] 제 4 항에 있어서, 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속은 Si 및 Sn의 합금인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [6] 제 1 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층은 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질의 매트릭스에 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 필러가 포함되어 있는 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [7] 제 1 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층은 이온의 흡장 및 방출이 가능한 금속 및/또는 비금속의 매트릭스에 저결정성 카본 및 비정질 카본으로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 물질의 필러가 포함되어 있는 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [8] 제 1 항에 있어서, 상기 복합체 코팅층의 양은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 20 중량%인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [9] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 것으로 구성된 음극 합제.
- [10] 제 9 항에 따른 음극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [11] 제 10 항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

- [12] 제 11 항에 있어서, 상기 전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [13] 제 12 항에 따른 이차전지를 단위전지로 사용하는 것을 특징으로 하는 중대형 전지팩.