



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월23일
(11) 등록번호 10-2746263
(24) 등록일자 2024년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/1393 (2010.01)
HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 4/38 (2006.01)
HO1M 4/525 (2010.01) HO1M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/133 (2013.01)
HO1M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7027436
(22) 출원일자(국제) 2022년10월15일
심사청구일자 2022년08월09일
(85) 번역문제출일자 2022년08월09일
(65) 공개번호 10-2022-0124781
(43) 공개일자 2022년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2020/121255
(87) 국제공개번호 WO 2022/077370
국제공개일자 2022년04월21일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015082381 A*
KR1020180004587 A*
KR1020190042299 A*
W02018225515 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
컨템포러리 앰퍼렉스 테크놀로지 (홍콩) 리미티드
중국, 홍콩, 센트럴 앤드 웨스턴 디스트릭트, 센트럴, 퀸즈 로드 센트럴 29, 차이나 빌딩, 레벨 19
(72) 발명자
리 얼링
중국, 후지안 352100, 닝제, 지아오첵 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
강 명
중국, 후지안 352100, 닝제, 지아오첵 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 조우정

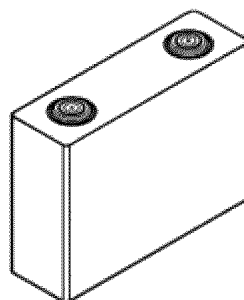
(54) 발명의 명칭 2차전지, 그의 제조방법 및 상기 2차전지를 포함하는 배터리 모듈, 배터리 팩 및 디바이스

(57) 요약

2차전지(5) 및 그의 제조방법과 상기 2차전지(5)를 포함하는 배터리 모듈(4), 배터리 팩(1) 및 디바이스가 개시된다. 2차전지(5)는 음극 극판(10)을 포함하고, 상기 음극 극판(10)은 음극 집전체(101)와 음극막층을 포함하며, 상기 음극막층은 제1 음극막층(102)과 제2 음극막층(103)을 포함하고, 상기 제2 음극막층(103)은 상기 음극 집전체(101)와 상기 제1 음극막층(102) 사이에 위치하며; 상기 제1 음극막층(102)은 제1 음극 활물질을 포함하고; 상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하며, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이고, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경 분포는 $D_{99} \leq 23 \mu\text{m}$ 이다.

대표도 - 도1

5



(52) CPC특허분류

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/387 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

텡 바이다

중국, 후지안 352100, 닝제, 지아오첵 디스트릭트,
장완 타운, 신강로드 넘버2

허 리빙

중국, 후지안 352100, 닝제, 지아오첵 디스트릭트,
장완 타운, 신강로드 넘버2

명세서

청구범위

청구항 1

2차전지에 있어서,

음극 극판(10)을 포함하며, 상기 음극 극판(10)은 음극 집전체(101) 및 음극막층을 포함하고, 상기 음극막층은 제1 음극막층(102)과 제2 음극막층(103)을 포함하며, 상기 제2 음극막층(103)은 상기 음극 집전체(101)와 상기 제1 음극막층(102) 사이에 위치하고;

상기 제1 음극막층(102)은 제1 음극 활물질을 포함하며; 상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족하고,

상기 제2 음극막층(103)은 제2 음극 활물질을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함하고, 상기 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상을 포함하는, 2차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질은 $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ 을 만족하는, 2차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질은 $8 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 13 \mu\text{m}$ 을 만족하는, 2차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.28~0.4인, 2차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 흑연은 2차 입자를 포함하며; 상기 2차 입자가 상기 제1 흑연에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 인, 2차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질의 입도 비표면적은 $0.45 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 2차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질은 $0.6 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.8$ 을 만족하는, 2차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v10} 은 $5 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ 이거나; 또는,

상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v90 은 $14 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 인, 2차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질은

- (1) 상기 제1 음극 활물질의 분말체의 OI값은 2.0~4.0이고;
- (2) 상기 제1 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 이며;
- (3) 상기 제1 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 $1.55 \text{ g/cm}^3 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ 이고;
- (4) 상기 제1 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며;
- (5) 상기 제1 음극 활물질의 그램 용량은 $345 \text{ mAh/g} \sim 360 \text{ mAh/g}$ 이고, 중의 하나 이상을 더 만족하는, 2차전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 흑연의 적어도 일부 표면은 비정질 탄소 코팅층을 갖는, 2차전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 흑연이 상기 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $\geq 80\%$ 인, 2차전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제2 흑연 중 인조흑연이 차지하는 질량비는 $\geq 50\%$ 이인, 2차전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v99 는 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v99 보다 크고;

상기 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v99 와 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v99 의 비는 2.0~2.6인, 2차전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질의 부피 평균입경 D_v50 은 $15 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 인, 2차전지.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.3~0.55인, 2차전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 제2 흑연은 1차 입자를 포함하며;

상기 1차 입자가 상기 제2 흑연에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 인, 2차전지.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질의 입도 비표면적은 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 2차전지.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질은

- (1) 상기 제2 음극 활물질은 $0.9 \leq (D_{90}-D_{10})/D_{50} \leq 1.6$ 을 만족하고;
- (2) 상기 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{10} 은 $5 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 이며;
- (3) 상기 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{90} 은 $24 \mu\text{m} \sim 38 \mu\text{m}$ 이고;
- (4) 상기 제2 음극 활물질의 분말체의 OI값은 ≤ 14 이며;
- (5) 상기 제2 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이고;
- (6) 상기 제2 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 $1.70 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이며;
- (7) 상기 제2 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고;
- (8) 상기 제2 음극 활물질의 그램 용량은 $353 \text{ mAh}/\text{g} \sim 370 \text{ mAh}/\text{g}$ 이며, 중의 하나 이상을 더 만족하는, 2차전지.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 음극막층은

- (1) 상기 음극막층의 면 밀도는 $0.117 \text{ mg}/\text{mm}^2 \sim 0.130 \text{ mg}/\text{mm}^2$ 이고;
- (2) 상기 음극막층의 압축 밀도는 $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이며;
- (3) 상기 제2 음극막층(103)과 제1 음극막층(102)의 두께비는 $0.7 : 1 \sim 2.3 : 1$ 이고, 중의 하나 이상을 더 만족하는, 2차전지.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 또는 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 물질, 주석계 물질, 소프트 카본, 하드 카본, 리튬티탄산 중의 하나 이상을 더 포함하는, 2차전지.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 2차전지는 양극 극판을 포함하며, 상기 양극 극판은 양극 집전체 및 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치되고 양극 활물질을 갖는 양극막층을 포함하며, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염 및 이들 각각의 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함하는, 2차전지.

청구항 23

2차전지의 제조방법에 있어서,

음극 집전체의 적어도 일측에 제2 음극 활물질을 포함하는 제2 음극막층을 형성하는 단계;

상기 제2 음극막층의 표면에 제1 음극 활물질을 포함하는 제1 음극막층을 형성하는 단계;를 적어도 포함하되,

상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $17 \mu\text{m} \leq D_{99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족하고,

상기 제2 음극막층은 제2 음극 활물질을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함하고, 상기 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상을 포함하는, 2차전지의 제조방법.

청구항 24

배터리 모듈에 있어서,

제1항 내지 제11항, 제13항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 따른 2차전지, 또는 제23항에 따른 방법에 의해 제조된 2차전지를 포함하는, 배터리 모듈.

청구항 25

배터리 팩에 있어서,

제1항 내지 제11항, 제13항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 따른 2차전지, 제23항에 따른 방법에 의해 제조된 2차전지, 또는 제24항에 따른 배터리 모듈을 포함하는, 배터리 팩.

청구항 26

디바이스에 있어서,

제1항 내지 제11항, 제13항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 따른 2차전지, 제23항에 따른 방법에 의해 제조된 2차전지, 제24항에 따른 배터리 모듈, 또는 제25항에 따른 배터리 팩 중의 적어도 하나를 포함하는, 디바이스.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 출원은 2차전지 기술분야에 속하며, 구체적으로 2차전지, 그의 제조방법 및 상기 2차전지를 포함하는 배터리 모듈, 배터리 팩 및 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 2차전지는 활성 이온의 양극과 음극 간 왕복 탈리 및 삽입에 의해 충방전이 수행되며, 에너지 밀도가 높고, 사이클 수명이 길며, 오염이 없고, 메모리 효과가 없다는 등의 두드러진 특징을 갖는다. 따라서, 2차전지는 클린 에너지로서, 환경과 에너지의 지속 가능한 발전 전략에 적응하기 위하여 전자제품으로부터 전기자동차 등과 같은 대형 장치 분야로 점차 보급되고 있다.

[0003] 그러나, 종래의 연료 차량이 적시에 빠르게 급유가 가능한데 비하여, 전기자동차는 일반적으로 비교적 작은 배율로 충전되므로 종종 긴 충전시간이 소요되며, 따라서 소비자들에게 주행거리에 대한 불안감을 조성하여 전기자동차의 신속한 보급을 제한하고 있다. 따라서, 전기자동차의 시장 경쟁력을 높이기 위해서는 양호한 급속 충전 성능을 갖는 2차전지를 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

[0004] 본 출원의 목적은 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는다는 전제하에, 비교적 우수한 급속 충전 성능과 사이클 성능을 동시에 겸비한 2차전지, 그의 제조방법 및 상기 2차전지를 포함하는 배터리 모듈, 배터리 팩 및 디바이스를 제공하고자 하는데 있다.

- [0005] 상기 목적을 구현하기 위하여, 본 출원의 제1양태는 2차전지를 제공하며, 이는 음극 극판을 포함하고, 상기 음극 극판은 음극 집전체와 음극막층을 포함하며, 상기 음극막층은 제1 음극막층과 제2 음극막층을 포함하고, 상기 제2 음극막층은 상기 음극 집전체와 상기 제1 음극막층 사이에 위치하며; 상기 제1 음극막층은 제1 음극 활물질을 포함하고; 상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하며, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이고, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 이다.
- [0006] 본 출원의 2차전지는 다층막 구조의 음극 극판을 이용하여, 상층에 위치한 제1 음극막층에 제1 음극 활물질이 포함되도록 하며, 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 제1 음극 활물질의 D_{v99} 는 $\leq 23 \mu\text{m}$ 인 조건을 만족하도록 함으로써, 이를 통해 배터리의 높은 SOC(State of Charge, 하전 상태) 상태에서도, 음극 극판이 양호한 전기화학적 반응 계면과 비교적 높은 활성 이온 고상 확산 속도를 가져, 높은 SOC 상태에서 전지의 고배율 충전을 구현할 수 있음으로써, 급속 충전 능력이 현저히 향상된다.
- [0007] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족하며; 선택적으로 $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ 이다. 제1 음극 활물질의 D_{v99} 가 적당한 범위 이내이면, 2차전지가 비교적 높은 에너지 밀도를 가질 수 있는 동시에, 고상 전도 임피던스의 감소로 인한 향상된 급속 충전 능력 및 사이클 성능을 더 겸비할 수 있다.
- [0008] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $8 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 13 \mu\text{m}$ 을 만족하며; 선택적으로 $9 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12 \mu\text{m}$ 이다. 제1 음극 활물질의 D_{v50} 이 적당한 범위 이내이면, 활성 이온의 이동 확산 경로를 단축시켜 전지의 급속 충전 능력 및 사이클 성능이 더욱 향상될 수 있다.
- [0009] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.28~0.4이고, 선택적으로 0.30~0.36이다. 제1 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)이 상기 범위 이내이면, 활성 입자를 합리적으로 결합시킬 수 있어 가공 성능이 개선되고, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 향상될 수 있으며, 전지의 에너지 밀도도 높일 수 있다.
- [0010] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 흑연은 2차 입자를 포함한다. 선택적으로 2차 입자가 제1 흑연 중에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 이다. 선택적으로, 2차 입자가 제1 흑연 중에서 차지하는 수량비는 80% ~ 100%이다. 제1 음극 활물질에 비교적 많은 2차 입자가 포함된 경우, 활성 입자의 등방성이 높아지고 활성 이온의 삽입 경로가 단축되어, 전지의 급속 충전 능력이 더욱 향상될 수 있어, 사이클 성능 향상을 겸하여 고려할 수 있다.
- [0011] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 입도 비표면적은 $0.45 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로 $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 제1 음극 활물질의 입도 비표면적이 적당한 범위 이내이면, 전지의 급속 충전 성능, 사이클 성능 및 저장 성능이 더욱 향상될 수 있다.
- [0012] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $0.6 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.8$ 을 만족하며; 선택적으로, $0.8 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.4$ 이다. 제1 음극 활물질의 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 이 적당한 경우, 막층에 원활한 기공 구조 분포를 형성하기가 용이하여, 활성 이온을 신속하게 전달하고, 액상 전도 임피던스를 감소시키기에 유리하므로, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선될 수 있다.
- [0013] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v10} 은 $5 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $6 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 이다. 제1 음극 활물질의 D_{v10} 이 적당한 범위 이내이면, 활성 이온에 대한 비가역적 소모를 감소시키고, 단위 부피 내의 활물질의 질량을 높일 수 있어, 전지의 에너지 밀도, 사이클 성능과 고온 저장 성능을 향상시키기에 유리하다.
- [0014] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v90} 은 $14 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $16 \mu\text{m} \sim 18 \mu\text{m}$ 이다. 제1 음극 활물질의 D_{v90} 이 적당한 범위 이내이면, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 향상될 수 있다.
- [0015] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 분말체의 OI값은 2.0~4.0이고, 선택적으로 2.3~3.6이다. 제1 음극 활물질의 분말체의 OI값이 적당한 범위 이내이면, 활성 이온의 고속 삽입 통로가 많아져, 전지의 급속 충전 능력이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 음극 활물질의 분말체 OI값이 적절한 범위 이내이면, 충전 과정 중의

음극 극판의 팽창 효과를 감소시킬 수도 있어, 전지의 사이클 성능이 더욱 향상될 수 있다.

- [0016] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 이고, 선택적으로 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 이다. 제1 음극 활물질의 탭 밀도가 주어진 범위 이내이면, 입자 간의 우수한 접촉을 유지하기에 유리하고, 보다 우수한 입자 간 공극 구조를 획득할 수 있어 원활한 활성 이온의 전달 통로가 보장되며, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력과 에너지 밀도를 획득할 수 있다.
- [0017] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 2kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 $1.55 \text{ g/cm}^3 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ 이며, 선택적으로 $1.58 \text{ g/cm}^3 \sim 1.68 \text{ g/cm}^3$ 이다. 제1 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도가 주어진 범위 이내이면, 음극막층이 비교적 높은 압축 밀도를 가질 수 있어, 전지의 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0018] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로 $0.9 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 제1 음극 활물질의 비표면적(SSA)이 적당한 범위 이내이면, 전해액의 침투 및 활성 이온의 액상 전달이 향상되어, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력과 사이클 성능을 획득하기에 유리하다.
- [0019] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 그램 용량은 $345 \text{ mAh/g} \sim 360 \text{ mAh/g}$ 이고, 선택적으로 $350 \text{ mAh/g} \sim 358 \text{ mAh/g}$ 이다. 제1 음극 활물질의 그램 용량은 상기 범위 내에서 전지의 에너지 밀도 및 급속 충전 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 흑연의 적어도 일부 표면은 비정질 탄소 코팅층을 갖는다. 제1 흑연 표면에 활성 이온이 농축될 수 있는 탄소층이 형성되어 전하 전달 임피던스가 감소된다. 상기 제1 흑연을 사용하면 전지의 사이클 성능과 급속 충전 능력이 더욱 향상될 수 있다.
- [0021] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 흑연이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $\geq 80\%$ 이다. 선택적으로, 제1 흑연이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $90\% \sim 100\%$ 이다. 제1 음극막층에는 비교적 많은 제1 흑연이 포함되어 있어, 전지의 급속 충전 능력을 더욱 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0022] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극막층은 제2 음극 활물질을 포함하며, 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함하고, 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상을 포함한다.
- [0023] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 흑연 중 인조흑연이 차지하는 질량비는 $\geq 50\%$ 이다. 선택적으로, 제2 흑연 중 인조흑연이 차지하는 질량비는 $60\% \sim 100\%$ 이다. 제2 음극 활물질에는 비교적 많은 인조 흑연이 포함되어 있어, 전지의 에너지 밀도가 향상될 수 있으며, 전지의 사이클 성능과 고온 저장 성능이 개선될 수 있다.
- [0024] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v99} 는 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v99} 보다 크다. 선택적으로, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v99} 와 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v99} 의 비는 $2.0 \sim 2.6$ 이고, 더 선택적으로 $2.1 \sim 2.4$ 이다. 제2 음극 활물질과 제1 음극 활물질이 상기 조건을 만족할 경우, 전지의 에너지 밀도, 사이클 성능과 저장 성능을 개선할 수 있는 동시에, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력도 겸비할 수 있다.
- [0025] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 평균입경 D_{v50} 은 $15 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $16.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 이다. 제2 음극 활물질의 D_{v50} 이 상기 범위 이내이면, 활성 이온의 확산 경로가 단축됨과 동시에, 제2 음극 활물질이 비교적 높은 그램 용량을 가질 수 있어, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력, 에너지 밀도와 사이클 성능을 가질 수 있다.
- [0026] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 흑연은 1차 입자를 포함한다. 선택적으로, 1차 입자가 제2 흑연에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 이고; 선택적으로, 1차 입자가 제2 흑연에서 차지하는 수량비는 $60\% \sim 100\%$ 이다. 제2 흑연이 상기 조건을 만족할 경우, 물질이 비교적 높은 비등방성을 갖도록 하여, 흑연의 구조 안정성을 보장하고 음극막층의 압축 밀도를 향상시킴으로써, 전지의 에너지 밀도, 고온 저장 성능과 사이클 성능이 향상될 수 있다.
- [0027] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 $0.3 \sim 0.55$ 이고, 선택적으로 $0.4 \sim 0.5$ 이다. 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)이 상기 범위 이내이면, 전지의 사이클 성능과 에너지 밀도가 더욱 향상될 수 있다.

- [0028] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 입도 비표면적은 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로 $0.38 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 제2 음극 활물질의 입도 비표면적이 적당한 범위 이내이면, 활성 이온에 대한 비가역적 소모를 감소시켜, 전지의 사이클 성능과 저장 성능이 더욱 향상될 수 있다.
- [0029] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질은 $0.9 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.6$ 을 만족하고; 선택적으로, $1.0 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.4$ 이다. 제2 음극 활물질의 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 이 상기 범위 이내이면, 입자 간의 합리적인 기공 구조를 유지시킬 수 있어, 전지의 급속 충전 성능 및 부피 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0030] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v10} 은 $5 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $7 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ 이다. 제2 음극 활물질의 D_{v10} 이 상기 범위 이내이면, 전지의 사이클 성능과 저장 성능이 향상될 수 있다.
- [0031] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 D_{v90} 은 $24 \mu\text{m} \sim 38 \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로 $26 \mu\text{m} \sim 33 \mu\text{m}$ 이다. 제2 음극 활물질의 D_{v90} 이 상기 범위 이내이면, 전지의 사이클 성능과 급속 충전 능력이 향상될 수 있고, 전지의 에너지 밀도도 더욱 높일 수 있다.
- [0032] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 분말체의 OI값은 ≤ 14 이며, 선택적으로 6~11이다. 제2 음극 활물질의 OI값이 상기 범위 이내이면, 활성 이온의 삼입 경로를 단축시키는데 도움이 되며, 충전 과정에서 전지의 팽창을 감소시켜 전지의 급속 충전 능력, 사이클 성능과 에너지 밀도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0033] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이고, 선택적으로 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이다. 제2 음극 활물질의 탭 밀도가 주어진 범위 이내이면, 활성 입자간의 우수한 공극 구조를 유지시킬 수 있어, 전지의 급속 충전 능력과 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0034] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 $1.70 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이고, 선택적으로 $1.75 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이다. 제2 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도가 적당한 범위 이내이면, 음극막층의 압축 밀도가 향상되어 전지의 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0035] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로 $1.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 제2 음극 활물질의 비표면적(SSA)이 적당한 범위 이내이면, 전지가 비교적 높은 저장 성능과 사이클 성능을 획득하기에 유리하다.
- [0036] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 그램 용량은 $353 \text{ mAh}/\text{g} \sim 370 \text{ mAh}/\text{g}$ 이고, 선택적으로 $359 \text{ mAh}/\text{g} \sim 367 \text{ mAh}/\text{g}$ 이다. 제2 음극 활물질의 그램 용량은 상기 범위 내에서 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있으며, 전지의 사이클 성능도 향상시킬 수 있다.
- [0037] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 음극막층의 면 밀도는 $0.117 \text{ mg}/\text{mm}^2 \sim 0.130 \text{ mg}/\text{mm}^2$ 이고, 선택적으로 $0.120 \text{ mg}/\text{mm}^2 \sim 0.127 \text{ mg}/\text{mm}^2$ 이다. 음극막층의 면 밀도가 상기 범위 이내이면, 전지의 에너지 밀도와 급속 충전 능력이 더욱 개선될 수 있다.
- [0038] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 음극막층의 압축 밀도는 $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이고, 선택적으로 $1.66 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이다. 음극막층의 압축 밀도가 주어진 범위 이내이면, 전지의 에너지 밀도, 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선될 수 있다.
- [0039] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비는 $0.7 : 1 \sim 2.3 : 1$ 이고, 선택적으로 $0.7 : 1 \sim 1.0 : 1$ 이며, 선택적으로 $1.1 : 1 \sim 2.3 : 1$ 이다. 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비가 적당한 범위 이내이면, 전지의 급속 충전 능력 또는 에너지 밀도가 더욱 개선될 수 있다.
- [0040] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 제1 음극 활물질 또는 제2 음극 활물질은 실리콘계 물질, 주석계 물질, 소프트 카본, 하드 카본, 리튬티탄산 중의 하나 이상을 더 포함한다.
- [0041] 본 출원의 임의의 실시형태에서, 2차전지는 양극 극판을 포함하며, 양극 극판은 양극 집전체 및 양극 집전체의

적어도 하나의 표면에 설치되고 양극 활물질을 갖는 양극막층을 포함하며, 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염 및 이들 각각의 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함한다. 선택적으로, 양극 활물질은 식1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물 및 그 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함하며,

[0042] $Li_aNi_bCo_cM_dO_eA_f$ 식 1,

[0043] 식 1에서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$ 이고, M은 Mn, Al, Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti 및 B 중의 하나 이상으로부터 선택되며, A는 N, F, S 및 Cl 중의 하나 이상으로부터 선택된다.

[0044] 본 출원의 제2양태는 음극 집전체의 적어도 일측에 제2 음극 활물질을 포함하는 제2 음극막층을 형성하는 단계; 상기 제2 음극막층의 표면에 제1 음극 활물질을 포함하는 제1 음극막층을 형성하는 단계;를 적어도 포함하되, 여기서 상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $D_{v99} \leq 23 \mu m$ 인 2차전지의 제조방법을 제공한다.

[0045] 본 출원의 제3양태는 본 출원의 2차전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다.

[0046] 본 출원의 제4양태는 본 출원의 2차전지 또는 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다.

[0047] 본 출원의 제5양태는 본 출원의 2차전지, 배터리 모듈, 또는 배터리 팩 중의 적어도 하나를 포함하는 디바이스를 제공한다.

[0048] 본 출원의 배터리 모듈, 배터리 팩과 디바이스는 본 출원에서 제공하는 2차전지를 포함하기에, 적어도 상기 2차전지와 동일한 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0049] 본 출원의 실시예의 기술방안을 보다 명확히 설명하기 위하여, 이하 본 출원의 실시예에서 사용해야 하는 첨부도면에 대해 간단히 소개하고자 하며, 아래에 설명되는 첨부도면은 단지 본 출원의 일부 실시형태일 뿐, 당업계의 통상의 기술자에게 있어서, 창조적인 노동을 하지 않는 전제하에, 첨부도면을 근거로 기타 도면을 더 획득할 수 있음은 자명하다.

도 1은 본 출원의 2차전지의 일 실시형태의 개략도이다.

도 2는 본 출원의 2차전지의 일 실시형태의 분해 개략도이다.

도 3은 본 출원의 2차전지 중 음극 극판의 일 실시형태의 개략도이다.

도 4는 본 출원의 2차전지 중 음극 극판의 다른 일 실시형태의 개략도이다.

도 5는 본 출원의 제1 음극 활물질의 일 실시형태의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 6은 본 출원의 제2 음극 활물질의 일 실시형태의 SEM 사진이다.

도 7은 본 출원의 배터리 모듈의 일 실시형태의 개략도이다.

도 8은 본 출원의 배터리 팩의 일 실시형태의 개략도이다.

도 9는 도 8의 분해도이다.

도 10은 본 출원의 2차전지를 전원으로 사용하는 디바이스의 일 실시형태의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 출원의 발명 목적, 기술방안과 유의한 기술효과가 더욱 명확해지도록 하기 위하여, 이하 실시예에 결부하여 본 출원에 대해 더욱 상세히 설명한다. 본 명세서에 기술된 실시예는 본 출원을 해석하기 위한 것일 뿐, 본 출원을 한정하기 위한 것이 아님을 이해하여야 한다.

[0051] 간단함을 위하여, 본 명세서는 일부 수치 범위만 명확하게 공개하였다. 그러나, 임의의 하한은 임의의 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있고; 임의의 하한은 다른 하한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있으며, 마찬가지로 임의의 상한은 임의의 다른 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다. 또한, 명확하게 기재하지는 않았으나, 범위의 끝점 간의 각 점 또는 단일한 수

치는 모두 상기 범위 내에 포함된다. 따라서, 각 점 또는 단일한 수치는 자체의 하한 또는 상한으로서 임의의 다른 점 또는 단일한 수치와 조합되거나 또는 다른 하한 또는 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다.

- [0052] 본 명세서의 설명에서, 설명해야 할 부분으로는, 별도로 설명하지 않는 한, “이상”, “이하”는 그 수치 자체를 포함하며, “하나 이상” 중의 “다수”는 2종 또는 2종 이상을 의미한다.
- [0053] 본 명세서의 설명에서, 별도로 설명하지 않는 한, “또는”이라는 용어는 포괄적인 것이다. 예를 들면, “A 또는 B”라는 문구는 “A, B, 또는 A와 B 둘 다”를 나타낸다. 더 구체적으로, 이하 어느 하나의 조건은 모두 “A 또는 B”의 조건을 만족한다는 것은, A는 참(또는 존재한다)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않는다)인 경우; A는 거짓(또는 존재하지 않는다)이고 B는 참(또는 존재한다)인 경우; 또는 A와 B는 모두 참(또는 존재한다)인 것을 의미한다.
- [0054] “제1”, “제2” 등과 같은 관계용어는 단지 하나의 실체 또는 조작을 다른 하나의 실체 또는 조작과 구분하기 위한 것일 뿐이며, 이러한 실체 또는 조작 간에 반드시 어떠한 실제적인 관계 또는 순서가 있도록 요구하거나 암시하는 것은 아님을 이해하여야 한다.
- [0055] 본 출원의 상기 발명 내용은 본 출원에 공개된 각 실시형태 또는 각 구현방식을 모두 기술하고자 하는 것은 아니다. 이하 예시적인 실시형태를 보다 구체적으로 예를 들어 설명하고자 한다. 출원 명세서 전편 중의 여러 군데에서 일련의 실시예를 통해 지침을 제공하였으며, 이러한 실시예는 각종 조합 형식으로 사용될 수 있다. 각 구현예에서 예를 든 것은 단지 대표적인 조합일 뿐이며, 모든 것을 예로 든 것으로 해석해서는 안 된다.
- [0056] [2차전지]
- [0057] 2차전지는 충전전지 또는 축전지라고도 지칭하며, 전지가 방전된 후 충전 방식을 통해 활물질을 활성화시켜 계속 사용할 수 있는 전지를 의미한다.
- [0058] 통상적인 경우, 2차전지는 양극 극판, 음극 극판, 분리막 및 전해질을 포함한다. 전지를 충방전하는 과정에서, 활성 이온(예를 들어 리튬 이온)이 양극 극판과 음극 극판 사이에서 왕복하며 삽입 및 탈리된다. 분리막은 양극 극판과 음극 극판 사이에 설치되며, 주로 양극과 음극의 단락을 방지하는 역할을 함과 동시에, 이온이 통과될 수 있도록 한다. 전해질은 양극 극판과 음극 극판 사이에서 주로 이온을 전도하는 역할을 한다.
- [0059] [음극 극판]
- [0060] 2차전지는 음극 극판을 포함하며, 음극 극판은 통상적으로 음극 집전체 및 음극 집전체의 적어도 일층에 설치되는 음극막층을 포함한다.
- [0061] 발명자는 2차전지의 급속 충전 능력을 향상시키는 관건이 음극의 동력학 성능을 향상시키는데 있음을 발견하였다. 현재, 대부분 음극막층을 얇게 하거나 음극막층의 압축 밀도를 저하시키는 방식을 통해 음극의 동력학 성능을 향상시킨다. 그러나 많은 연구에서, 이 같은 음극 동력학을 향상시키는 방법은 전지의 낮은 SOC 상태(즉 충전 초기)의 동력학만 어느 정도 향상시킬 뿐, 전지의 높은 SOC 상태(즉 충전 말기)의 동력학 성능의 개선에 대해서는 뚜렷한 효과가 없어, 2차전지의 급속 충전 능력을 효과적으로 개선할 수 없고, 심지어 실제로 2차전지를 고배율로 충전할 수 없다는 것이 증명되었다. 또한, 전지의 에너지 밀도도 현저히 감소될 수 있다.
- [0062] 발명자는 다량의 연구를 더 진행하여 음극막층의 구성을 교묘하게 개선함으로써 상기 병목 현상을 타파하였다. 구체적으로, 본 출원의 2차전지에서, 음극 극판은 음극 집전체 및 음극막층을 포함하며, 상기 음극막층은 제1 음극막층과 제2 음극막층을 포함하고, 제2 음극막층은 음극 집전체와 제1 음극막층 사이에 위치하며; 제1 음극막층은 제1 음극 활물질을 포함하고, 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하며, 제1 흑연은 인조흑연이고, 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 이다.
- [0063] 본 출원의 2차전지는 다층막 구조의 음극 극판을 이용하여, 상층에 위치한 제1 음극막층에 제1 음극 활물질이 포함되도록 하며, 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 제1 음극 활물질의 D_{v99} 는 $\leq 23 \mu\text{m}$ 인 조건을 만족하도록 함으로써, 이를 통해 전지의 높은 SOC 상태에서도 음극 극판이 비교적 높은 활성 이온 고상 확산 속도를 가질 수 있음으로써, 급속 충전 능력이 효과적으로 향상된다.
- [0064] 어떠한 이론적 제한도 받지 않기를 바라며, 음극 활물질의 D_{v99} 는 업계에서 줄곧 중요하지 않으면서 비교적 제어하기 어려운 파라미터로 인식되어 무시되어 왔다. 그러나 본 발명자는 연구 과정에서 제1 음극막층 중의 제1 음극 활물질에 제1 흑연이 포함되고, 상기 제1 흑연이 인조 흑연이면서 제1 음극 활물질이 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만

족하는 경우, 음극 극판이 설사 충전 말기(비교적 높은 활성 이온 삽입량, 예를 들어 리튬 삽입량을 갖는다)더라도 양호한 전기화학적 반응 계면을 유지할 수 있고, 제1 음극 활물질 입자 내부는 양호한 활성 이온 확산 성능을 가질 수 있어, 활성 이온이 제1 음극 활물질의 벌크상에 신속하게 삽입되어 빠르게 이동할 수 있으며, 이 단계에서 활성 이온은 제1 음극막층에서의 확산 속도가 향상될 뿐만 아니라, 활성 이온이 제1 음극막층을 통해 내부의 제2 음극막층으로 신속하게 이동할 수도 있어, 이 단계에서 음극 극판의 전체적인 충전 속도와 충전 심도가 대폭 증가함으로써, 높은 SOC 상태에서 전지의 고배율 충전을 구현하고, 급속 충전 능력이 현저히 향상될 수 있음을 처음으로 발견하였다. 통상적인 경우, 낮은 SOC 상태는 일반적으로 30% SOC이하를 의미하고, 높은 SOC 상태는 일반적으로 60% SOC 이상을 의미한다.

[0065] 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 제1 음극 활물질이 $D_{v,99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족시켜, 높은 SOC 상태에서 충전되는 전지의 음과 농도 분극을 더 감소시킬 수 있음으로써, 전지의 사이클 성능을 향상시키기에도 유리하다.

[0066] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $D_{v,99} \leq 23 \mu\text{m}$, $\leq 22.5 \mu\text{m}$, $\leq 22 \mu\text{m}$, $\leq 21.5 \mu\text{m}$, 또는 $\leq 21 \mu\text{m}$ 을 만족할 수 있다. 제1 음극 활물질의 $D_{v,99}$ 이 상기 범위 이내이면, 전지가 높은 SOC 상태일 때의 리튬 삽입 속도가 더욱 향상될 수 있어, 분극이 감소되며, 이에 따라 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 향상된다.

[0067] 일부 실시형태에서, 상기 제1 음극 활물질의 $D_{v,99}$ 는 $\geq 15 \mu\text{m}$, $\geq 16 \mu\text{m}$, $\geq 17 \mu\text{m}$, $\geq 18 \mu\text{m}$, $\geq 19 \mu\text{m}$, 또는 $\geq 19.5 \mu\text{m}$ 이다. 제1 음극 활물질의 $D_{v,99}$ 가 상기 범위 이내이면, 제1 음극 활물질이 비교적 높은 그램 용량을 가질 수 있어, 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다. 또한, 제1 음극 활물질의 $D_{v,99}$ 가 상기 범위 이내이면, 그 중의 비교적 작은 입자를 감소시키는데 도움이 되며, 입자 내에 비교적 많은 활성 이온이 삽입될 수 있는 동시에, 음극막층에 원활한 기공 구조가 형성되도록 하기에 유리하여, 액상 전도 경로가 단축됨으로써, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능을 향상시키기에 유리하다. 작은 입자의 함량이 감소되면 음극에서의 전해액의 부반응을 감소시키기에 유리하므로, 전지의 고온 저장 성능도 향상될 수 있다.

[0068] 일부 선택 가능한 실시예에서, 제1 음극 활물질은 $17 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족한다. 예를 들어, 제1 음극 활물질은 $17.5 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 20.5 \mu\text{m}$, $18 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 21 \mu\text{m}$, $18 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 19 \mu\text{m}$, $19 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 20.5 \mu\text{m}$, $19.5 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 21 \mu\text{m}$, 또는 $20 \mu\text{m} \leq D_{v,99} \leq 22 \mu\text{m}$ 등을 만족한다. 예를 들어, $D_{v,99}$ 는 $22.9 \mu\text{m}$, $22.6 \mu\text{m}$, $21.7 \mu\text{m}$, $21.1 \mu\text{m}$, $20.4 \mu\text{m}$, $19.9 \mu\text{m}$, $19.2 \mu\text{m}$, $18.1 \mu\text{m}$, 또는 $17.6 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 제1 음극 활물질을 사용 시, 2차전지는 비교적 높은 급속 충전 능력, 사이클 성능, 고온 저장 성능과 에너지 밀도를 겸비할 수 있다.

[0069] 본 발명자는 깊은 연구를 거쳐, 본 출원의 2차전지가 상기 설계조건을 만족시키는 것을 기초로, 하기 파라미터 중의 하나 이상을 더 만족시킬 경우, 전지의 성능이 더욱 개선될 수 있음을 발견하였다.

[0070] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $8 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 13 \mu\text{m}$ 을 만족한다. 선택적으로, 제1 음극 활물질의 $D_{v,50}$ 은 $\leq 13 \mu\text{m}$, $\leq 12.5 \mu\text{m}$, 또는 $\leq 12 \mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 제1 음극 활물질의 $D_{v,50}$ 은 $\geq 8 \mu\text{m}$, $\geq 9 \mu\text{m}$, $\geq 10 \mu\text{m}$, 또는 $\geq 11 \mu\text{m}$ 이다. 예를 들어, 제1 음극 활물질은 $8.5 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 10 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 12 \mu\text{m}$, $9.5 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 11.5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 12 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 12 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 12.5 \mu\text{m}$, 또는 $11.5 \mu\text{m} \leq D_{v,50} \leq 12.8 \mu\text{m}$ 을 만족할 수 있다. 예를 들어, $D_{v,50}$ 은 $8.6 \mu\text{m}$, $9.8 \mu\text{m}$, $10.3 \mu\text{m}$, $11.2 \mu\text{m}$, $11.3 \mu\text{m}$, $11.4 \mu\text{m}$, $11.5 \mu\text{m}$, $11.7 \mu\text{m}$, $11.8 \mu\text{m}$, $12.4 \mu\text{m}$, $12.8 \mu\text{m}$, 또는 $14.5 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0071] 제1 음극 활물질의 $D_{v,50}$ 이 적당한 범위 이내이면, 제1 음극 활물질 입자 중 활성 이온의 이동 경로를 단축시킬 수 있는 동시에, 제1 음극막층에 원활한 기공 구조가 형성되기에 유리하며, 이에 따라 음극 극판이 양호한 액상 전달 성능 및 양호한 활성 이온 고상 확산 속도를 가짐으로써, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 제1 음극 활물질의 $D_{v,50}$ 이 적당한 범위 이내이면, 전해액의 입자 표면 상의 부반응을 감소시킬 수도 있어, 전지의 사이클 성능과 고온 저장 성능이 향상된다.

[0072] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.28~0.4이며, 예를 들어, 0.28 ~ 0.38, 0.29 ~ 0.34, 0.30 ~ 0.36, 또는 0.31 ~ 0.35일 수 있다. 제1 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)이 상기

범위 이내이면, 제1 음극막층에 비교적 짧은 액상 전달 경로가 형성되기 용이하며, 동시에 입자와 입자 간에 비교적 큰 접촉 면적을 구비하여 음극 극판 중의 전자 전도와 활성 이온 전달에 유리하여 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 향상된다. 또한, 제1 음극막층의 입자 사이가 밀접 접촉을 구현할 수 있으며, 이에 따라 음극 극판이 비교적 높은 압축 밀도를 획득할 수 있으므로, 전지의 에너지 밀도가 향상된다.

[0073] 설명해야 할 부분으로는, 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 음극 활물질 중 모든 입자의 입경이 음극 활물질의 부피 평균 입경 D_v50 으로부터 벗어난 이산 정도를 특징화할 수 있으며, 이는 음극 활물질의 입경 분포의 균일성을 반영할 수 있다.

[0074] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 $0.6 \leq (D_v90 - D_v10) / D_v50 \leq 1.8$ 을 만족한다. 예를 들어, 제1 음극 활물질의 $(D_v90 - D_v10) / D_v50$ 은 0.8 ~ 1.4, 0.9 ~ 1.5, 1.0 ~ 1.3일 수 있다. 음극 활물질의 $(D_v90 - D_v10) / D_v50$ 은 음극 활물질 중 비교적 큰 입자의 입경과 비교적 작은 입자의 입경이 부피 평균 입경 D_v50 을 벗어난 정도를 반영한다. 제1 음극 활물질의 $(D_v90 - D_v10) / D_v50$ 이 적당하면, 제1 음극막층의 가공 성능을 개선하여, 제1 음극막층이 전체적으로 높은 입자 분포 균일성과 원활한 기공 구조를 갖도록 하기에 유리하며, 이에 따라 음극막층의 서로 다른 영역에서 비교적 높은 활성 이온 전달 성능이 나타나기가 유리하여 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선된다.

[0075] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 부피 입경 분포 D_v90 은 14 μm ~ 21 μm 이다. 예를 들어, 16 μm ~ 18 μm , 17 μm ~ 19 μm , 또는 18 μm ~ 20 μm 일 수 있다. 제1 음극 활물질의 D_v90 이 적당한 범위 이내이면, 음극막층 중 활성 이온의 고상 확산 속도를 더욱 향상시킬 수 있으므로, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선된다. 또한, 음극 활물질은 비교적 높은 그램 용량을 가질 수도 있어, 전지의 에너지 밀도를 높이는 데 도움이 된다.

[0076] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 D_v10 은 5 μm ~ 9 μm 이며, 예를 들어 6 μm ~ 8 μm 일 수 있다. 제1 음극 활물질 중 작은 입자의 함량이 적으면, 전해액과 재료 간의 부반응을 감소시킬 수 있고, 활성 이온의 비가역적 소모를 감소시킬 수 있어, 사이클 성능과 고온 저장 성능이 향상된다. 제1 음극 활물질의 D_v10 이 적당한 범위 이내이면, 단위 부피 내의 활물질 비율을 높일 수도 있어 전지의 에너지 밀도가 향상된다.

[0077] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 입도 비표면적은 0.45 m^2/g ~ 0.65 m^2/g 이며, 예를 들어 0.5 m^2/g ~ 0.63 m^2/g , 0.48 m^2/g ~ 0.55 m^2/g , 또는 0.52 m^2/g ~ 0.6 m^2/g 일 수 있다.

[0078] 설명해야 할 부분으로는, 본 출원의 음극 활물질의 “입도 비표면적”은 통상적인 음극 활물질의 “비표면적”과 동일하지 않다. 현재 업계의 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 대부분 가스 흡착 BET법으로 얻으며, 단지 음극 활물질의 물리 흡착 비표면적을 특징화하는데 사용된다. 그러나 본 출원의 음극 활물질의 “입도 비표면적”은 레이저 회절 입도 분석법으로 얻으며, 음극 활물질의 형상이 구형도를 벗어난 정도를 특징화하는데 사용될 수 있다.

[0079] 발명자는 제1 음극 활물질의 입도 비표면적이 적당한 범위 내인 경우, 제1 음극막층 내의 탈리 이온 통로를 더욱 개선하여 전하 교환 임피던스를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제1 음극막층이 더욱 원활한 기공을 획득하도록 함으로써 전해액의 침투성이 향상되고, 이에 따라 음극 극판 중의 활성 이온 고상과 액상 전달 속도가 더욱 향상되므로, 전지의 급속 충전 성능과 사이클 성능이 더욱 향상된다는 것을 발견하였다. 제1 음극 활물질의 상기 입도 비표면적은 또한 SEI(solid electrolyte interphase, 고체 전해질 계면)막의 막형성 효율을 높이고, 전해액에 대한 소모를 감소시킬 수 있어, 전지의 사이클 성능이 더욱 개선된다. 이 외에, 제1 음극 활물질은 적당한 입도 비표면적을 가지며, 제1 음극막층의 입자 사이가 밀접 접촉될 수도 있어, 전지의 에너지 밀도를 높이는 데 도움이 된다.

[0080] 일부 실시형태에서, 도 5에 도시된 바와 같이, 제1 음극 활물질은 2차 입자를 포함할 수 있다. 선택적으로, 2차 입자가 제1 음극 활물질에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 이다. 예를 들어, 2차 입자가 제1 음극 활물질에서 차지하는 수량비는 55% ~ 95%, 60% ~ 100%, 65% ~ 85%, 70% ~ 100%, 75% ~ 90%, 75% ~ 85%, 80% ~ 100%, 80% ~ 90%, 85% ~ 95%, 또는 90% ~ 100%일 수 있다. 제1 음극 활물질에 적당한 비율의 2차 입자가 포함되는 경우, 제1 음극막층 중의 탈리 활성 이온 통로가 증가하고, 활성 이온 삽입 경로가 단축되며, 이에 따라 전지의 급속 충전 능력이 더욱 향상될 뿐만 아니라, 분극이 감소되어, 음극에서 전해액의 부반응을 감소시킬 수 있어, 전지의 우

수한 사이클 성능과 저장 성능을 겸하여 고려할 수 있게 된다.

- [0081] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 예를 들어 $0.85 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.15 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.9 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $0.95 \sim 1.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 제1 음극 활물질의 비표면적(SSA)이 적당한 범위 내이면, 전해액의 막층 중의 침투성을 개선하여 활성 이온의 액상 전달을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 재료 표면이 비교적 높은 전기화학적 반응 활성을 가질 수 있어, 삽입 시 활성 이온이 고상 중에 적시에 전달될 수 있는 동시에, 재료와 전해액 간의 부반응이 비교적 적도록 보장함으로써, 전지가 높은 급속 충전 능력과 사이클 성능을 획득하기에 유리하다.
- [0082] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 분말체의 OI값은 2.0~4.0이며, 예를 들어 2.2 ~ 3.2, 2.3 ~ 3.6, 2.5 ~ 3.4, 또는 2.8 ~ 3.8일 수 있다. 제1 음극 활물질의 분말체의 OI값이 작으면 입자의 각 방향에 모두 활성 이온 삽입구를 가지므로, 양극으로부터의 활성 이온을 신속하게 수신할 수 있어, 급속 충전 능력이 더욱 향상된다. 또한, 등방성 입자 구조는 활성 입자의 삽입 시 팽창률을 분산시키기에 유리하여, 사이클 팽창률이 감소되며, 이에 따라 사이클 성능이 한층 더 향상될 수 있다.
- [0083] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이며, 예를 들어 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.15 \text{ g}/\text{cm}^3$, $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.25 \text{ g}/\text{cm}^3$, 또는 $1.05 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ 일 수 있다. 제1 음극 활물질의 탭 밀도가 주어진 범위 내이면, 제1 음극막층 중의 입자 간에 양호한 접촉이 형성될 수 있고, 더욱 양호한 입자간 공극 구조를 획득할 수 있어, 원활한 활성 이온 전달 통로가 보장됨으로써, 전지의 급속 충전 능력이 향상될 수 있다. 동시에, 입자 사이가 밀착되어 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0084] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 2kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이며, 예를 들어 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.63 \text{ g}/\text{cm}^3$, $1.58 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.68 \text{ g}/\text{cm}^3$, 또는 $1.60 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.68 \text{ g}/\text{cm}^3$ 일 수 있다. 제1 음극 활물질의 2kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도가 주어진 범위 내이면, 제1 음극막층 중의 입자 사이가 밀착 접촉될 수 있어, 단위 부피 내의 활물질 함량이 높아지며, 이에 따라 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0085] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 그램 용량은 $345 \text{ mAh}/\text{g} \sim 360 \text{ mAh}/\text{g}$ 이며, 예를 들어 $350 \text{ mAh}/\text{g} \sim 358 \text{ mAh}/\text{g}$, $351 \text{ mAh}/\text{g} \sim 356 \text{ mAh}/\text{g}$, 또는 $352 \text{ mAh}/\text{g} \sim 355 \text{ mAh}/\text{g}$ 일 수 있다. 제1 음극 활물질의 그램 용량이 비교적 높으면 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다. 제1 음극 활물질의 그램 용량이 상기 범위 내이면, 재료의 활성 이온 이동 경로가 비교적 짧다는 것을 의미하기도 하며, 따라서 전지의 급속 충전 능력이 향상될 수 있다.
- [0086] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질의 적어도 일부 표면은 비정질 탄소 코팅층을 갖는다. 선택적으로, 제1 음극 활물질의 80% 이상의 표면에 비정질 탄소 코팅층이 피복된다. 또한, 제1 음극 활물질의 90%~100%의 표면에 비정질 탄소 코팅층이 피복된다.
- [0087] 비정질 탄소 코팅층은 유기 탄소원이 탄화되어 형성된 것일 수 있다. 예를 들어, 유기 탄소원은 고분자 중합체, 예를 들어 코올타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 야자껍질 등의 고분자 소재로부터 선택될 수 있다.
- [0088] 비정질 탄소 코팅층은 제1 음극 활물질에 대해 전해액을 분리하는 보호 작용을 일으킬 수 있어, 구조 안정성이 향상됨과 동시에, 입자의 활성 이온 확산 속도를 높일 수도 있어, 전지의 사이클 성능과 급속 충전 능력이 더욱 향상된다.
- [0089] 일부 실시형태에서, 제1 흑연이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $\geq 80\%$ 이다. 예를 들어, 제1 흑연이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 85% ~ 100%, 90% ~ 100%, 또는 95% ~ 100%일 수 있다. 제1 음극막층에 비교적 많은 제1 흑연이 함유되면, 제1 음극 활물질이 활성 이온 삽입량이 높을 때의 음극 극판의 활성 이온 확산 성능을 개선하는 역할을 충분히 발휘할 수 있으므로, 음극 극판 전체가 이 단계에서 비교적 높은 충전 속도와 충전 심도를 가질 수 있게 되어, 전지의 급속 충전 능력을 효과적으로 높이는 효과를 달성할 수 있다.
- [0090] 일부 실시형태에서, 음극 극판 중의 제1 음극 활물질은 본 출원의 상기 제1 흑연 이외에, 일정량의 다른 흔히 사용되는 음극 활물질, 예를 들어, 천연 흑연, 실리콘계 물질, 주석계 물질, 소프트 카본, 하드 카본, 리튬티탄 산 중의 하나 이상을 선택적으로 포함할 수도 있다.
- [0091] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질은 실리콘계 물질을 더 포함한다. 실리콘계 물질은 단일원소 실리콘, 실리콘 산화물(SiO_x , $0 < x < 2$), 실리콘 탄소 복합물, 실리콘 질소 복합물, 실리콘 합금물질 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 실리콘계 물질은 제1 음극막층에서 공극 구조를 개선하는 역할을 할 수 있어, 전해액의 침투 및

액체 유지에 용이하고, 동시에 극판의 용량을 높일 수도 있음으로써, 전지의 급속 충전 능력과 에너지 밀도가 더욱 향상될 수 있다.

- [0092] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질에 실리콘계 물질이 더 포함된 경우, 실리콘계 물질이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $\leq 10\%$ 이다. 예를 들어 실리콘계 물질이 제1 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 1% ~ 8%, 2% ~ 6%, 또는 3% ~ 7%일 수 있다. 제1 음극 활물질 중 적절한 양의 실리콘계 물질이 포함되면, 전지의 급속 충전 능력과 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 동시에, 전지가 사이클 성능과 고온 저장 성능을 겸하여 고려하도록 할 수 있다.
- [0093] 본 출원의 2차전지에서, 제2 음극막층은 제2 음극 활물질을 포함한다. 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함한다. 제2 흑연과 제1 흑연의 물질 종류는 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.
- [0094] 본 출원의 2차전지에서, 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 제2 음극 활물질은 비교적 높은 사이클 안정성과 높은 그램 용량을 가질 수 있음으로써, 전지의 사이클 성능과 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0095] 일부 실시형태에서, 제2 흑연은 인조 흑연을 포함한다. 선택적으로, 인조 흑연이 제2 흑연에서 차지하는 질량비는 $\geq 50\%$ 이다. 예를 들어, 인조 흑연이 제2 흑연에서 차지하는 질량비는 60% ~ 100%, 70% ~ 100%, 80% ~ 100%, 또는 90% ~ 100%일 수 있다. 인조 흑연의 구조는 안정성이 비교적 우수하다. 제2 음극 활물질에 비교적 많은 인조 흑연이 포함될 경우, 음극막층 내층(제2 음극막층)의 양호한 기공 구조를 유지하여 음극막층 내층도 비교적 높은 전해액 침투성과 유지율을 갖도록 하기에 유리하며, 이에 따라 음극 극판의 전체적인 이온 전달 속도가 더욱 향상될 수 있어 전지의 급속 충전 능력이 향상된다. 또한, 제2 음극 활물질 중 비교적 많은 인조 흑연이 포함될 경우, 전해액 친화성을 높일 수도 있어, 전지의 사이클 성능과 고온 저장 성능이 개선된다.
- [0096] 일부 실시형태에서, 제2 흑연은 인조 흑연과 천연 흑연을 동시에 포함할 수 있다.
- [0097] 일부 실시형태에서, 제2 흑연에 인조 흑연과 천연 흑연이 동시에 포함된 경우, 천연 흑연이 제2 음극 활물질에서 차지하는 질량비는 $\leq 40\%$ 이며, 예를 들어 5% ~ 40%, 10% ~ 30%, 또는 10% ~ 20%이다. 제2 음극 활물질에 일정량의 천연 흑연이 포함되면, 음극 극판의 동력학 성능이 더욱 향상될 수 있어, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력을 획득할 수 있다. 제2 음극 활물질 중 인조 흑연과 천연 흑연의 비율을 적절히 함으로써, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능 및 고온 저장 성능의 균형을 맞출 수 있다.
- [0098] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 $D_{,99}$ 는 제1 음극 활물질의 부피 입경분포 $D_{,99}$ 보다 크다. 제2 음극 활물질의 $D_{,99}$ 가 크면, 음극의 용량을 높이기 유리하고, 전해액과 음극 활물질 간의 부반응을 감소시킬 수도 있음으로써, 전지의 에너지 밀도, 사이클 성능과 고온 저장 성능이 개선된다.
- [0099] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 $D_{,99}$ 는 28 μm ~ 55 μm , 30 μm ~ 50 μm , 40 μm ~ 55 μm , 40 μm ~ 50 μm , 또는 45 μm ~ 50 μm 일 수 있다. 예를 들어, 제2 음극 활물질의 $D_{,99}$ 는 41.6 μm , 44.5 μm , 45.2 μm , 48.7 μm , 50.1 μm , 52.3 μm , 또는 54.8 μm 일 수 있다.
- [0100] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 $D_{,99}$ 와 제1 음극 활물질의 $D_{,99}$ 의 비는 2.0~2.6이며, 예를 들어 2.1 ~ 2.45, 2.1 ~ 2.4, 2.2 ~ 2.6, 또는 2.2 ~ 2.5일 수 있다. 제2 음극 활물질의 $D_{,99}$ 와 제1 음극 활물질의 $D_{,99}$ 의 비가 상기 범위 이내이면, 전지의 에너지 밀도, 사이클 성능과 고온 저장 성능을 개선할 수 있는 동시에, 음극이 비교적 높은 활성 이온과 전자 전달 능력을 갖도록 보장할 수도 있어, 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력을 더 겸비할 수 있다.
- [0101] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 평균 입경 $D_{,50}$ 은 15 μm ~ 21 μm 이다. 예를 들어 15 μm ~ 18 μm , 16 μm ~ 19 μm , 16 μm ~ 18 μm , 16 μm ~ 17 μm , 16.5 μm ~ 20 μm , 17 μm ~ 20 μm 또는 17 μm ~ 21 μm 일 수 있다. 예를 들어, $D_{,50}$ 은 15.9 μm , 16.1 μm , 16.5 μm , 16.6 μm , 16.8 μm , 16.9 μm , 17.5 μm 일 수 있다. 제2 음극 활물질의 $D_{,50}$ 이 상기 범위 이내이면, 제2 음극막층이 비교적 높은 활성 이온 확산 능력을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 전해액의 음극에서의 부반응이 감소될 수도 있어, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 향상된다. 또한, 상기 제2 음극 활물질은 비교적 높은 그램 용량을 가질 수도 있어 전지가 비교적 높은 에너지 밀도를 획득할 수 있다.

- [0102] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질은 $0.9 \leq (D_{v,90}-D_{v,10})/D_{v,50} \leq 1.6$ 을 만족한다. 예를 들어, 제2 음극 활물질의 $(D_{v,90}-D_{v,10})/D_{v,50}$ 은 1.0 ~ 1.4, 1.05 ~ 1.35, 또는 1.1 ~ 1.25일 수 있다. 제2 음극 활물질의 $(D_{v,90}-D_{v,10})/D_{v,50}$ 이 상기 범위 이내이면, 입자의 축적 성능이 개선될 수 있어 활물질의 비율이 향상되며, 따라서 전지의 부피 에너지 밀도가 높아진다. 특히, 음극막층 전체의 입자 분포 균일성이 우수하고, 입자 간에 합리적인 기공 구조가 형성되어, 전지의 급속 충전 능력이 향상될 수 있다.
- [0103] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 $D_{v,10}$ 은 $5 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 이며, 예를 들어 $6 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, $7 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$, 또는 $7 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 제2 음극 활물질 중의 작은 입자가 적으면, 전해액의 음극에서의 부반응과 활성 이온에 대한 비가역적 소모가 감소될 수 있으며, 따라서 전지의 사이클 성능과 저장 성능이 향상된다.
- [0104] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 부피 입경분포 $D_{v,90}$ 은 $24 \mu\text{m} \sim 38 \mu\text{m}$ 이며, 예를 들어 $26 \mu\text{m} \sim 33 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 제2 음극 활물질 중 큰 입자가 적으면, 음극막층의 활성 이온과 전자 전달 성능이 향상되어 분극이 감소될 수 있으며, 전지의 사이클 성능과 급속 충전 능력이 향상된다. 또한, 제2 음극 활물질은 비교적 높은 그램 용량을 가질 수도 있어 전지의 에너지 밀도가 더욱 높아진다.
- [0105] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 도 6에 도시된 바와 같이, 제2 흑연은 1차 입자를 포함하고, 또한 1차 입자가 제2 흑연에서 차지하는 수량비는 $\geq 50\%$ 이다. 예를 들어, 1차 입자가 제2 흑연에서 차지하는 수량비는 55% ~ 95%, 60% ~ 100%, 65% ~ 90%, 65% ~ 80%, 70% ~ 100%, 75% ~ 90%, 80% ~ 100%, 90% ~ 100%, 또는 95% ~ 100%일 수 있다. 제2 음극 활물질에 적당한 비율의 1차 입자가 포함되면, 비교적 높은 구조 안정성을 획득할 수 있고, 전해액의 음극에서의 부반응을 더 감소시킬 수도 있음으로써, 전지의 고온 저장 성능과 사이클 성능이 향상된다. 또한, 상기 제2 음극 활물질을 사용하면 음극막층의 압축 밀도를 향상시킬 수도 있어 전지의 에너지 밀도가 높아진다.
- [0106] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.3 ~ 0.55이다. 예를 들어, 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)은 0.39 ~ 0.49, 0.4 ~ 0.5, 0.42 ~ 0.48, 또는 0.43 ~ 0.46이다. 제2 음극 활물질의 입도 균일성(Uniformity)이 상기 범위 이내이면, 음극막층의 압축 밀도가 더욱 높아질 수 있음으로써 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있으며; 동시에, 제2 음극막층 내에 양호한 전해 침투 기공이 구비될 수 있어, 전지의 사이클 성능이 높아질 수 있다.
- [0107] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 입도 비표면적은 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 예를 들어 $0.36 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.48 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.38 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $0.42 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 제2 음극 활물질의 입도 비표면적이 적당한 범위 이내이면, 제2 음극막층 내에 비교적 많은 탈리 이온 통로와 적절한 공극 구조가 구비될 수 있어, 음극이 낮은 임피던스를 갖도록 보장할 수 있는 동시에, 전해액과 활성 이온에 대한 소모를 더욱 감소시킬 수도 있음으로써, 전지의 사이클 성능과 저장 성능이 더욱 향상된다. 또한, 제2 음극 활물질이 적당한 입도 비표면적을 가지면, 제2 음극막층의 입자 사이가 밀착 접촉될 수도 있어 전지의 에너지 밀도가 높아진다.
- [0108] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 예를 들어 $1.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 제2 음극 활물질의 비표면적(SSA)이 적당한 범위 이내이면, 제2 음극막층이 높은 활성 이온 고상 확산 성능을 가질 수 있는 동시에, 물질과 전해액 간의 부반응이 비교적 적도록 보장할 수 있음으로써, 전지가 높은 급속 충전 능력, 사이클 성능과 저장 성능을 획득하기에 유리하다.
- [0109] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 분말체 OI값은 ≤ 14 이며, 선택적으로 5 ~ 14, 6 ~ 11, 7 ~ 10이다. 제2 음극 활물질은 양호한 활성 이온 삽입 성능을 가질 뿐만 아니라, 음극막층에 비교적 낮은 사이클 팽창을 갖도록 함으로써 전지가 비교적 높은 급속 충전 능력, 사이클 성능과 에너지 밀도를 갖도록 한다.
- [0110] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 그램 용량은 $353 \text{ mAh/g} \sim 370 \text{ mAh/g}$ 이며, 예를 들어 $359 \text{ mAh/g} \sim 367 \text{ mAh/g}$, 또는 $360 \text{ mAh/g} \sim 365 \text{ mAh/g}$ 일 수 있다. 제2 음극 활물질의 그램 용량이 비교적 높으면 전지의 에너지 밀도를 더욱 높일 수 있다. 제2 음극 활물질의 그램 용량이 상기 범위 이내이면, 물질의 사이클 안정성이 우수하다는 것을 더 의미하기에, 전지의 사이클 성능이 향상될 수 있다.
- [0111] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 탭 밀도는 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 이며, 예를 들어 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1$

g/cm³, 또는 0.95 g/cm³ ~ 1.08 g/cm³ 일 수 있다. 제2 음극 활물질의 탭 밀도가 주어진 범위 이내이면, 제2 음극막층 중의 입자간에 밀접 접촉을 형성할 수 있는 동시에, 활성 입자 간에 우수한 공극 구조를 유지할 수 있으므로, 전지의 급속 충전 능력과 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

- [0112] 일부 실시형태에서, 제2 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도는 1.70 g/cm³ ~ 1.85 g/cm³이며, 예를 들어 1.75 g/cm³ ~ 1.82 g/cm³일 수 있다. 제2 음극 활물질의 2 kN의 압력하에서의 분말 압축 밀도가 적당한 범위 이내이면, 음극막층의 압축 밀도를 향상시킬 수 있어, 전지의 에너지 밀도가 높아진다.
- [0113] 본 출원의 2차전지에서, 상기 제2 음극 활물질은 본 출원의 상기 제2 흑연 이외에, 일정량의 다른 통상적인 음극 활물질, 예를 들어, 실리콘계 물질, 주석계 물질, 소프트 카본, 하드 카본, 리튬탄산 중의 하나 이상을 선택적으로 포함할 수도 있다.
- [0114] 본 출원의 음극막층은 통상적으로는 음극 슬러리를 코팅하고 건조시켜 형성된다. 음극 슬러리는 음극 활물질 및 선택적인 도전재와 점결제 등을 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 탈이온수일 수 있다.
- [0115] 본 출원의 2차전지에서, 상기 제1 음극막층 또는 제2 음극막층은 통상적으로 음극 활물질 및 선택적인 점결제, 선택적인 도전재 및 기타 선택 가능한 보조제를 포함한다. 당업계의 기술자라면 실제 필요에 따라 선택할 수 있을 것이다. 예시로서, 도전재는 초전도 탄소, 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등), 탄소점, 탄소나노튜브, 그래핀, 및 탄소 나노섬유 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 점결제는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 수용성 불포화 수지 SR-1B, 수성 아크릴 수지, 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA) 및 카르복시메틸 키토산(CMCS) 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 기타 선택 가능한 보조제는 예를 들어 증점제(예컨대 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨, CMC-Na), PTC 서미스터 물질 등이다.
- [0116] 일부 실시형태에서, 상기 음극막층의 면 밀도는 0.117 mg/mm² ~ 0.130 mg/mm²이며, 예를 들어 0.117 mg/mm² ~ 0.125 mg/mm², 0.118 mg/mm² ~ 0.122 mg/mm², 0.120 mg/mm² ~ 0.127 mg/mm², 또는 0.121 mg/mm² ~ 0.125 mg/mm² 일 수 있다. 설명해야 할 부분으로는, 상기 음극막층의 면 밀도는 음극막층 전체의 면 밀도(즉 제1 음극막층과 제2 음극막층의 면 밀도의 총합)를 의미한다. 음극막층의 면 밀도가 상기 범위 이내이면, 음극 극판이 비교적 높은 용량을 가질 수 있고, 활성 이온과 전자가 막층에서 이동하는 거리와 임피던스를 감소시킬 수 있어, 전지의 에너지 밀도와 급속 충전 능력이 더욱 향상된다.
- [0117] 일부 실시형태에서, 음극막층의 압축 밀도는 1.65 g/cm³ ~ 1.75 g/cm³이고, 예를 들어 1.65 g/cm³ ~ 1.68 g/cm³, 1.66 g/cm³ ~ 1.70 g/cm³, 또는 1.68 g/cm³ ~ 1.72 g/cm³일 수 있다. 설명해야 할 부분으로는, 상기 음극막층의 압축 밀도는 음극막층 전체의 압축 밀도(즉 음극막층의 면 밀도와 두께의 비)를 의미한다. 음극막층의 압축 밀도가 주어진 범위 이내이면, 음극 극판이 비교적 높은 가역적 용량을 가질 수 있는 동시에, 양호한 낮은 사이클 팽창 성능과 동력학 성능을 갖도록 할 수 있어, 전지의 에너지 밀도, 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선된다.
- [0118] 일부 실시형태에서, 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비는 0.7 : 1 ~ 2.3 : 1이다. 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비가 적당한 범위 이내에 있도록 함으로써, 전지의 급속 충전 능력 또는 에너지 밀도가 더욱 개선될 수 있다. 보다 높은 급속 충전 능력을 획득하기 위하여, 선택적으로 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비는 0.7 : 1 ~ 1.0 : 1, 0.75 : 1 ~ 0.9 : 1, 또는 0.8 : 1 ~ 1.0 : 1일 수 있다. 보다 높은 에너지 밀도를 획득하기 위하여, 선택적으로, 제2 음극막층과 제1 음극막층의 두께비는 1.1 : 1 ~ 2.3 : 1, 1.3 ~ 2.1 : 1, 또는 1.5 ~ 2 : 1일 수 있다.
- [0119] 일부 실시형태에서, 음극막층의 총 두께는 선택적으로 60 μm ~ 90 μm이며, 예를 들어 65 μm ~ 80 μm일 수 있다. 상기 음극막층의 총 두께는 제1 음극막층과 제2 음극막층의 두께의 총합이다.
- [0120] 본 출원의 2차전지에서, 상기 음극 집전체는 금속 호일 또는 복합 집전체(금속 재료를 고분자 기재에 설치하여 복합 집전체를 형성할 수 있다)를 채택할 수 있다. 예시로서, 음극 집전체는 동박을 채택할 수 있다.
- [0121] 본 출원의 2차전지에서, 음극막층은 음극 집전체의 일측에 설치될 수 있고, 음극 집전체의 양측에 동시에 설치될 수도 있다. 예를 들어, 음극 집전체는 그 자체의 두께 방향이 마주보는 양측에 설치되고, 음극막층은 음극 집전체가 마주보는 양측 중의 어느 한 측 또는 양측에 설치된다.

- [0122] 도 3은 본 출원의 음극 극판(10)의 일 실시형태의 개략도이다. 음극 극판(10)은 음극 집전체(101), 음극 집전체(101) 양측에 각각 설치되는 제2 음극막층(103) 및 제2 음극막층(103)에 설치되는 제1 음극막층(102)으로 구성된다.
- [0123] 도 4는 본 출원의 음극 극판(10)의 다른 실시형태의 개략도이다. 음극 극판(10)은 음극 집전체(101), 음극 집전체의 일측에 설치되는 제2 음극막층(103) 및 제2 음극막층(103)에 설치되는 제1 음극막층(102)으로 구성된다.
- [0124] 설명해야 할 부분으로는, 본 출원에서 제시하는 각 음극막층 파라미터(예를 들어 막층 두께, 압축 밀도, 면 밀도 등)는 모두 단일한 막층의 파라미터 범위를 의미한다. 음극막층이 음극 집전체의 양측에 설치되는 경우, 그 중 어느 일 측의 막층 파라미터가 본 출원을 만족한다면, 본 출원의 보호범위 내에 포함되는 것으로 간주한다. 또한 본 출원의 상기 막층 두께, 압축 밀도, 면 밀도 등의 범위는 모두 냉간 압연을 거쳐 압축된 후 전지를 조립하기 위한 막층 파라미터이다.
- [0125] 또한, 본 출원의 2차전지에서, 음극 극판은 음극막층 이외의 기타 부가적인 기능층을 배제하지 않는다. 예를 들어 일부 실시형태에서, 본 출원의 상기 음극 극판은 음극 집전체와 제2 음극막층 사이에 설치되는 도전성 프라이머층(예를 들어 도전제와 점결제로 구성되는)을 더 포함할 수 있다. 또 다른 일부 실시형태에서, 본 출원의 상기 음극 극판은 제1 음극막층 표면을 커버하는 커버 보호층을 더 포함한다.
- [0126] 본 출원에서, 음극 활물질의 D_v99 , D_v90 , D_v50 , D_v10 , 입도 균일성(Uniformity), 입도 비표면적은 모두 레이저 회절 입도분석법으로 측정할 수 있다. 예를 들어 표준 GB/T 19077.1-2016을 참조하여, 레이저 입도분석기(예를 들어 Malvern Master Size 3000)로 측정한다.
- [0127] 여기서, D_v99 는 상기 음극 활물질의 누적 부피 분포 백분율이 99%에 도달 시에 해당하는 입자 크기이고; D_v90 은 상기 음극 활물질의 누적 부피 분포 백분율이 90%에 도달 시에 해당하는 입자 크기이며; D_v50 은 상기 음극 활물질의 누적 부피 분포 백분율이 50%에 도달 시에 해당하는 입자 크기이고; D_v10 은 상기 음극 활물질의 누적 부피 분포 백분율이 10%에 도달 시에 해당하는 입자 크기이다.
- [0128] 본 출원에서, 1차 입자 및 2차 입자는 당업계에 공지된 의미이다. 1차 입자는 응집 상태를 형성하지 않은 입자를 의미한다. 2차 입자는 2개 또는 2개 이상의 1차 입자가 응집되어 형성되는 응집 상태의 입자를 의미한다. 1차 입자와 2차 입자는 주사전자현미경으로 촬영한 SEM 이미지를 통해 쉽게 구분할 수 있다.
- [0129] 1차 입자 또는 2차 입자가 음극 활물질에서 차지하는 수량비는 당업계에 공지된 측정기 및 방법으로 측정할 수 있으며, 예를 들어 주사전자현미경으로 측정할 수 있다. 2차 입자의 수량비의 예시적 측정 방법은, 음극 활물질을 전도성 접착제에 배치 및 점착하여 길이 6 cm × 폭 1.1 cm의 피측정 샘플을 제조하고; 주사전자현미경(예를 들어 ZEISS Sigma 300)을 사용하여 입자의 형상을 시험하는 단계를 포함한다. 시험은 JY/T010-1996을 참조할 수 있다. 시험 결과의 정확성을 확보하기 위하여, 피측정 샘플에서 다수(예를 들어 5개)의 다른 영역을 무작위로 선택하여 스캔 시험을 수행하고, 일정 확대 배율(예를 들어 1000배)에서, 각 영역 중 2차 입자의 수량이 총 입자 수량에서 차지하는 백분율을 계산하며, 즉 2차 입자가 상기 영역에서 차지하는 수량비이다. 다수의 시험 영역의 시험 결과의 평균값을 시험 결과로 한다. 시험 결과의 정확성을 확보하기 위하여, 다수의 시험 샘플(예를 들어 10개)을 취하여 상기 시험을 반복 수행하고, 각 시험 샘플의 평균값을 취하여 최종적인 시험 결과로 한다. 마찬가지로 상기 1차 입자가 제2 음극 활물질에서 차지하는 수량비를 시험할 수 있다.
- [0130] 본 출원에서, 음극 활물질의 분말체 OI값은 당업계에 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 시험할 수 있다. 예를 들어 X선 분말 회절기(예를 들어 Bruker D8 Discover)를 사용하여, JIS K 0131-1996, JB/T4220-2011에 의거하여 음극 활물질의 X선 회절 스펙트럼을 얻은 다음, OI값 = C_{004}/C_{110} 에 따라 음극 활물질의 분말체 OI값을 계산할 수 있다. 여기서, C_{004} 는 흑연 004 결정면의 특징 회절 피크의 피크 면적이고, C_{110} 은 흑연 110 결정면의 특징 회절 피크의 피크 면적이다.
- [0131] 본 출원의 X선 회절 분석 시험에서, 양극 타겟으로서 구리 타겟을 사용할 수 있으며, $CuK\alpha$ 선을 방사선원으로 하고, 선 파장 $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ 이며, 주사 2θ 각 범위는 $20^\circ \sim 80^\circ$ 이고, 주사율은 $4^\circ/\text{min}$ 이다.
- [0132] 본 출원에서, 음극 활물질의 탭 밀도는 당업계에 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 시험할 수 있다. 예를 들어 GB/T 5162-2006을 참조하여, 분말체 탭 밀도 시험기를 사용하여 측정한다. 예를 들어 단동 박스터(Dandong Baxter)의 BT-301을 사용하며, 시험 파라미터는 다음과 같다. 진동 주파수: 250 ± 15 회/분, 진폭: 3 ± 0.2 mm, 진동 횟수: 5000회, 눈금 실린더: 25 mL.

- [0133] 본 출원에서, 음극 활물질의 2 kN 압력하에서의 분말체 압축 밀도는 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어 표준 GB/T24533-2009를 참조하여, 전자 압력 시험기(예를 들어 UTM7305형)를 통해 측정한다. 예시적인 시험 방법은 다음과 같다. 1g의 음극 활물질을 취하여, 바닥 면적이 1.327 cm^2 인 금형에 투입하고, 200 kg(2 kN에 해당)까지 가압하여 30 s간 압력을 유지한 다음, 압력을 해제하고 10 s 동안 유지한 후, 음극 활물질의 2 kN 압력하에서의 분말체 압축 밀도를 기록 및 계산한다.
- [0134] 본 출원에서, 음극 활물질의 비표면적(SSA)은 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어 표준 GB/T 19587-2017을 참조하여, 질소가스 흡착 비표면적 분석 시험 방법으로 시험하고, BET (Brunauer Emmett Teller)법으로 계산할 수 있으며, 이중 질소가스 흡착 비표면적 분석 시험은 미국 Micromeritics사의 Tri-Star 3020형 비표면적 공경 분석 시험기를 통해 실시될 수 있다.
- [0135] 음극 활물질의 그램 용량은 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예시적인 시험 방법은 다음과 같다. 제조된 음극 활물질, 도전제 카본 블랙(Super P), 점결제 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 질량비에 따라 91.6 : 1.8 : 6.6로 용매 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리를 동박 집전체에 도포하고, 건조기에서 건조 후 준비해둔다. 금속 리튬시트를 대향전극으로 하고, 폴리에틸렌(PE) 박막을 분리막으로 사용한다. 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 1 : 1 : 1의 부피비에 따라 혼합한 다음 LiPF_6 를 상기 용액에 균일하게 용해시켜 전해액을 획득하며, 이중 LiPF_6 의 농도는 1mol/L이다. 아르곤 가스로 보호되는 글러브박스에 CR2430형 버튼형 전지를 장착한다. 단추형 전지를 12시간 동안 정지한 후, 25℃에서, 0.05C 정전류로 0.005V까지 방전시키고, 10분 동안 정지하며, 50 μA 의 전류로 다시 0.005V까지 정전류 방전하고, 10분 동안 정지한 다음, 10 μA 의 전류로 다시 0.005V까지 정전류 방전하고, 0.1C의 정전류로 2V까지 충전하여, 충전 용량을 기록한다. 충전 용량과 음극 활물질 질량의 비가 즉 제조된 음극 활물질의 그램 용량이다.
- [0136] 본 출원에서, 음극막층의 두께는 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법, 예를 들어 마이크로미터(예를 들어 Mitutoyo 293-100형, 정밀도 0.1 μm)로 시험할 수 있다.
- [0137] 본 출원에서, 제1 음극막층과 제2 음극막층 각각의 두께는 주사전자현미경(예를 들어 ZEISS Sigma 300)을 통해 시험할 수 있다. 샘플의 제조는 다음과 같다. 먼저 음극 극판을 일정 치수의 피측정 샘플(예를 들어 2 cm \times 2 cm)으로 잘라, 파라핀을 통해 음극 극판을 샘플 스테이지에 고정시킨다. 이후 샘플 스테이지를 샘플 홀더에 장입하고 잠가 고정시킨 후, 아르곤 이온 단면 연마기(예를 들어 IB-19500CP)의 전원을 켜고 진공 흡입하며(예를 들어 10^{-4} Pa), 아르곤 가스 유량(예를 들어 0.15 MPa)과 전압(예를 들어 8 KV) 및 연마 시간(예를 들어 2시간)을 설정하여 샘플 스테이지가 스윙 모드로 연마를 시작하도록 조정한다. 샘플 시험은 JY/T010-1996을 참조할 수 있다. 시험 결과의 정확성을 보장하기 위하여, 피측정 샘플 중 다수(예를 들어 5개)의 각기 다른 영역을 취하여 스캔 시험을 하고, 일정 확대 배율(예를 들어 500배)에서, 척도 시험 영역 중 제1 음극막층과 제2 음극막층 각각의 두께를 판독하고, 다수의 시험 영역의 평균값을 취하여 시험 결과로 한다.
- [0138] 본 출원에서, 음극막층의 면 밀도는 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어 단면을 코팅하고 냉간 압연을 거친 후의 음극 극판(양면이 코팅된 음극 극판이라면, 먼저 그 중 일면의 음극막층을 닦아낼 수 있다)을 취하여 면적이 S1인 작은 원판으로 잘라 그 무게를 칭량하고 M1이라 기록한다. 이후 상기 무게를 칭량한 후의 음극 극판의 음극막층을 닦아내고, 음극 집전체의 중량을 측정하여 M0이라 기록하며, 음극막층의 면 밀도 = (음극 극판의 중량(M1)-음극 집전체의 중량(M0))/S1이다.
- [0139] 본 출원에서, 음극막층의 압축 밀도는 당업계의 공지된 의미이며, 당업계에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 음극막층의 압축 밀도 = 음극막층의 면 밀도/음극막층의 두께이다.
- [0140] 설명해야 할 부분으로는, 상기 음극막층 또는 음극 활물질의 각종 파라미터 시험의 경우, 전지의 제조과정에서 샘플링하여 시험할 수 있고, 제조가 완료된 후의 2차전지로부터 샘플링하여 시험할 수도 있다.
- [0141] 상기 샘플의 제조가 완료된 2차전지로부터 샘플링하는 경우, 예시로서, 이하 단계에 따라 샘플링을 수행할 수 있다.
- [0142] (1) 2차전지를 방전 처리하고(안전을 위해, 일반적으로 전지가 완전 방전 상태가 되도록 한다); 전지를 분리하여 음극 극판을 꺼낸 후, 디메틸 카보네이트(DMC)를 사용하여 음극 극판을 일정 시간(예를 들어 2~10시간) 동안 담그고; 음극 극판을 꺼내어 일정 온도와 시간 하에 건조 처리하여(예를 들어 60℃, 4 h), 건조 후 음극 극판을 꺼낸다. 이때 건조된 음극 극판에서 샘플링하여 본 출원의 상기 음극막층과 관련된 각 파라미터를 시험할 수 있

다.

- [0143] (2) 단계 (1)의 건조된 음극 극판을 일정 온도 및 시간 하에 베이킹하고(예를 들어 400°C, 2 h), 베이킹 후의 음극 극판 중 어느 한 영역에서, 먼저 제1 음극 활물질을 샘플링하되(블레이드로 분말을 긁어 샘플링할 수 있다), 분말을 긁어내는 깊이는 제1 음극막층과 제2 음극막층의 경계 영역을 초과하지 않도록 한 다음; 동일한 방식으로 제2 음극 활물질을 샘플링한다.
- [0144] 음극막층의 제조 과정에서, 제1 음극막층과 제2 음극막층 간의 경계 영역에 상호 융합층이 존재할 가능성이 있으므로(즉 상호 융합층에는 제1 음극 활물질과 제2 음극 활물질이 동시에 존재한다), 시험의 정확성을 위하여, 제2 음극 활물질을 샘플링 시, 먼저 상호 융합층을 긁어낸 다음, 다시 제2 음극 활물질의 분말을 긁어 샘플링할 수 있다.
- [0145] (3) 단계 (2)에서 수집된 제1 음극 활물질과 제2 음극 활물질을 각각 사별 처리하여(예를 들어 200메쉬의 시브로 사별한다), 최종적으로 본 출원의 상기 각 물질 파라미터를 시험하는데 사용될 수 있는 제1 음극 활물질과 제2 음극 활물질 샘플을 얻는다.
- [0146] 상기 샘플링 과정에서, 광학현미경 또는 주사전자현미경을 사용하여 제1 음극막층과 제2 음극막층 간의 경계 영역의 위치 판단을 보조할 수 있다.
- [0147] [양극 극판]
- [0148] 본 출원의 2차전지에서, 양극 극판은 양극 집전체 및 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 설치되면서 양극 활물질을 포함하는 양극막층을 포함한다. 예를 들어, 양극 집전체는 자체의 두께 방향에서 마주보는 2개의 표면을 구비하며, 양극막층은 양극 집전체의 2개의 마주보는 표면 중의 어느 하나 또는 둘 다에 설치된다.
- [0149] 본 출원의 2차전지에서, 상기 양극 활물질은 당업계에 공지된 2차전지용 양극 활물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염 및 이들 각각의 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 리튬 전이금속 산화물의 예시는 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 산화물, 리튬 망간 코발트 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 및 이들의 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염의 예시는 리튬 철 인산염, 리튬 철 인산염과 탄소의 복합물질, 리튬 망간 인산염, 리튬 망간 인산염과 탄소의 복합물질, 리튬 철 망간 인산염, 리튬 철 망간 인산염과 탄소의 복합물질, 및 그 각각의 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 본 출원은 이러한 물질에만 한정되지 않고, 기타 2차전지의 양극 활물질로 사용될 수 있는 종래의 공지의 물질을 사용할 수도 있다.
- [0150] 일부 선택적인 실시형태에서, 전지의 에너지 밀도를 더욱 향상시키기 위하여, 양극 활물질은 식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물 및 그 개질 화합물 중의 하나 이상을 포함할 수 있으며,
- [0151] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 식 1,
- [0152] 식 1에서, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$ 이며, M은 Mn, Al, Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti 및 B 중의 하나 이상으로부터 선택되고, A는 N, F, S 및 Cl 중의 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0153] 본 출원에서, 상기 각 물질의 개질 화합물은 양극 활물질에 대한 도핑 개질 또는 표면 코팅 개질일 수 있다.
- [0154] 본 출원의 2차전지에서, 상기 양극막층은 통상적으로 양극 활물질 및 선택적인 점결체와 선택적인 도전체를 포함하며, 통상적으로 양극 슬러리를 코팅하고 건조, 냉간 압연을 거쳐 형성된다. 양극 슬러리는 통상적으로는 양극 활물질 및 선택적인 도전체와 점결체 등을 용매에 분산시켜 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)일 수 있다.
- [0155] 예시로서, 양극막층의 점결체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 중의 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0156] 예시로서, 양극막층에 사용되는 도전체는 초전도 탄소, 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등), 탄소점, 탄소나노튜브, 그래핀, 및 탄소 나노섬유 중의 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0157] 본 출원의 2차전지에서, 상기 양극 집전체는 금속 호일 또는 복합 집전체(금속 재료를 고분자 기체에 설치하여

복합 집전체를 형성할 수 있다)를 채택할 수 있다. 예시로서, 양극 집전체는 알루미늄박을 채택할 수 있다.

- [0158] [전해질]
- [0159] 본 출원의 2차전지는 전해질의 종류에 대해 구체적인 제한이 없으며, 필요에 따라 선택할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 고체 전해질 및 액체 전해질(즉 전해액) 중의 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0160] 일부 실시형태에서, 전해질은 전해액을 채택한다. 전해액은 전해질염과 용매를 포함한다.
- [0161] 일부 실시형태에서, 전해질염은 LiPF_6 (리튬 헥사플루오로포스페이트), LiBF_4 (리튬 테트라플루오로보레이트), LiClO_4 (과염소산 리튬), LiAsF_6 (리튬 헥사플루오로아르세네이트), LiFSI (리튬비스플루오로설포닐이미드), LiTFSI (리튬트리플루오로메탄설포닐이미드), LiTFS (리튬 트리플루오로메탄설포네이트), LiDFOB (리튬 디플루오로옥살라토보레이트), LiBOB (리튬 비스옥살라토보레이트), LiPO_2F_2 (리튬 디플루오로포스페이트), LiDFOP (리튬 디플루오로옥살레이트포스페이트) 및 LiTFOP (리튬 테트라플루오로옥살레이트포스페이트) 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0162] 일부 실시형태에서, 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 메틸 포르메이트(MF), 메틸 아세테이트 에스테르(MA), 에틸 아세테이트(EA), 프로필 아세테이트(PA), 메틸 프로피오네이트(MP), 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP), 메틸 부티레이트(MB), 에틸 부티레이트(EB), 1,4-부티로락톤 (GBL), 설퍼산(SF), 디메틸 설퍼산(MSM), 메틸 에틸 설퍼산(EMS) 및 디에틸 설퍼산(ESE) 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0163] 일부 실시형태에서, 전해액 중 첨가제가 선택적으로 더 포함될 수 있다. 예를 들어 첨가제는 음극 막형성 첨가제를 포함할 수 있고, 양극 막형성 첨가제를 포함할 수도 있으며, 전지의 특정 성능을 개선할 수 있는 첨가제, 예를 들어 전지의 과충전 성능을 개선하는 첨가제, 전지의 고온 성능을 개선하는 첨가제, 전지의 저온 성능을 개선하는 첨가제 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0164] [분리막]
- [0165] 전해액을 채택한 2차전지, 및 일부 고체 전해질의 2차전지에는, 분리막이 더 포함된다. 분리막은 양극 극판과 음극 극판 사이에 설치되어 분리하는 역할을 한다. 본 출원은 분리막의 종류에 대해 특별한 제한이 없으며, 양호한 화학 안정성과 기계 안정성을 갖는 임의의 공지의 다공성 구조의 분리막을 선택하여 사용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 분리막의 재질은 유리섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 분리막은 단층 박막일 수 있고, 다층 복합 박막일 수도 있다. 하나 이상으로부터 분리막이 다층 복합 박막일 경우, 각 층의 재질은 동일하거나 상이하다.
- [0166] 일부 실시형태에서, 양극 극판, 음극 극판과 분리막은 권취 공정 또는 라미네이션 공정을 통해 전극 어셈블리로 제조될 수 있다.
- [0167] 일부 실시형태에서, 2차전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 상기 외부 패키지는 상기 전극 어셈블리 및 전해질을 패키징하기 위한 것일 수 있다.
- [0168] 일부 실시형태에서, 2차전지의 외부 패키지는 하드 케이스, 예를 들어 하드 플라스틱 케이스, 알루미늄 케이스, 스틸 케이스 등일 수 있다. 2차전지의 외부 패키지는 소프트 팩, 예를 들어 파우치형 소프트 팩일 수도 있다. 소프트 팩의 재질은 플라스틱일 수 있으며, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 등 중의 하나 이상일 수 있다.
- [0169] 본 출원은 2차전지의 형상에 대해 특별한 제한이 없으며, 원기둥형, 사각형 또는 기타 임의의 형상일 수 있다. 도 1은 예시로서의 사각형 구조의 2차전지(5)이다.
- [0170] 일부 실시형태에서, 도 2를 참조하면, 외부 패키지는 하우징(51)과 덮개판(53)을 포함할 수 있다. 여기서, 하우징(51)은 바닥판 및 바닥판 상에 연결되는 측판을 포함할 수 있으며, 바닥판과 측판이 둘러싸여 수용 챔버를 형성한다. 하우징(51)은 수용 챔버와 연통하는 개구를 구비하며, 덮개판(53)은 상기 개구를 덮어 상기 수용 챔버를 밀폐시키기 위한 것이다. 양극 극판, 음극 극판과 분리막은 권취 공정 또는 라미네이션 공정을 통해 전극 어셈블리(52)를 형성할 수 있다. 전극 어셈블리(52)는 상기 수용 챔버에 패키징된다. 전해액은 전극 어셈블리(52)에 침투된다. 2차전지(5)에 포함되는 전극 어셈블리 (52)의 수량은 하나 이상일 수 있으며, 필요에 따라 조

절할 수 있다.

- [0171] 일부 실시형태에서, 2차전지는 배터리 모듈로 조립될 수 있고, 배터리 모듈에 포함되는 2차전지의 수량은 다수일 수 있으며, 구체적인 수량은 배터리 모듈의 응용 및 용량에 따라 조절할 수 있다.
- [0172] 도 7은 일 예시로서의 배터리 모듈(4)이다. 도 7을 참조하면, 배터리 모듈(4)에서, 다수의 2차전지(5)는 배터리 모듈(4)의 길이 방향을 따라 순차적으로 배열되어 설치된 것일 수 있다. 물론, 기타 임의의 방식에 따라 배열될 수도 있다. 또한 체결 부재를 통해 상기 다수의 2차전지(5)를 고정시킬 수 있다.
- [0173] 선택적으로, 배터리 모듈(4)은 수용 공간을 구비한 하우징을 더 포함할 수 있으며, 다수의 2차전지(5)가 상기 수용 공간에 수용된다.
- [0174] 일부 실시형태에서, 상기 배터리 모듈은 배터리 팩으로 조립될 수도 있으며, 배터리 팩에 포함되는 배터리 모듈의 수량은 배터리 팩의 응용과 용량에 따라 조절할 수 있다.
- [0175] 도 8과 도 9는 일 예시로서의 배터리 팩(1)이다. 도 8과 도 9를 참조하면, 배터리 팩(1)에는 배터리 케이스 및 배터리 케이스에 설치되는 다수의 배터리 모듈(4)이 포함될 수 있다. 배터리 케이스는 상부 케이스 몸체(2)와 하부 케이스 몸체(3)를 포함하며, 상부 케이스 몸체(2)는 하부 케이스 몸체(3)를 덮어 배터리 모듈(4)을 수용하기 위한 밀폐 공간을 형성하기 위한 것이다. 다수의 배터리 모듈(4)은 임의의 방식에 따라 배터리 케이스에 배치될 수 있다.
- [0176] **제조방법**
- [0177] 본 출원의 제2양태의 실시형태는 2차전지의 제조방법을 제공하며, 상기 2차전지의 음극 극판을 제조하는 방법은, 음극 집전체의 적어도 일측에 제2 음극 활물질을 포함하는 제2 음극막층을 형성하는 단계; 상기 제2 음극막층의 표면에 제1 음극 활물질을 포함하는 제1 음극막층을 형성하는 단계를 포함하되; 여기서, 상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경 분포는 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 이다.
- [0178] 본 출원의 2차전지의 제조방법에서, 제1 음극 활물질 및 선택적인 도전제, 선택적인 점결제와 기타 선택적인 보조제를 용매(예를 들어 탈이온수)에 분산시켜, 제1 음극 활물질 슬러리를 형성할 수 있다. 제2 음극 활물질 및 선택적인 도전제, 선택적인 점결제와 기타 선택적인 보조제를 용매(예를 들어 탈이온수)에 분산시켜, 제2 음극 활물질 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0179] 본 출원의 2차전지의 제조방법에서, 제1 음극 활물질 슬러리와 제2 음극 활물질 슬러리는 한 번에 동시에 도포될 수 있고, 두 번으로 나누어 도포될 수도 있다.
- [0180] 일부 실시형태에서, 제1 음극 활물질 슬러리와 제2 음극 활물질 슬러리는 한 번에 동시에 도포된다. 한 번에 동시에 도포하면 제1 음극막층과 제2 음극막층 간의 점결성이 더욱 우수해져, 막층 경계면의 임피던스를 감소시키기 유리하며, 전지의 급속 충전 능력과 사이클 성능이 더욱 개선된다.
- [0181] 본 출원에서 사용되는 제2 음극 활물질은 상업적인 경로를 통해 얻거나 또는 당업계에 공지된 방법을 통해 제조하여 획득한다. 당업계의 기술자라면 실제 사용 환경에 따라 적절히 선택할 수 있을 것이다.
- [0182] 본 출원에서 사용되는 제1 음극 활물질에서, 제1 흑연은 본 발명자가 자체적으로 연구한 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 제1 흑연의 제조방법은 이하 단계 a)~e)를 포함한다.
- [0183] a) 석유 코크스 원료를 제공하되, 상기 석유 코크스 원료의 D_{v99} 는 $15 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 석유 코크스 원료의 D_{v99} 는 $16 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$, $17 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$, $17 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, 또는 $17 \mu\text{m} \sim 19 \mu\text{m}$ 이다.
- [0184] b) 석유 코크스 원료를 성형 및 분급 처리하여 전구체를 획득하되, 여기서 전구체의 D_{v99} 는 $16 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 전구체의 D_{v99} 는 $17 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$, $17.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $18 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$, 또는 $18 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 이다.
- [0185] c) 상기 전구체를 조립하여 조립 생성물을 획득하되, 상기 조립 생성물의 D_{v99} 는 $17 \mu\text{m} \sim 24 \mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 조립 생성물의 D_{v99} 는 $18 \mu\text{m} \sim 24 \mu\text{m}$, $19 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$, 또는 $19 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 이다.
- [0186] d) 상기 조립 생성물을 $2800^\circ\text{C} \sim 3200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 흑연화 처리하고, 사별하여 인조 흑연을 획득하되, 상기 인

조 흑연의 D_{v99} 는 17 μm ~ 26 μm 이다. 선택적으로, 인조 흑연의 D_{v99} 는 18 μm ~ 24 μm , 19 μm ~ 26 μm , 21 μm ~ 26 μm , 20 μm ~ 25 μm , 20 μm ~ 23 μm , 또는 19.5 μm ~ 22 μm 이다.

- [0187] e) 유기 탄소원을 이용하여 상기 인조 흑연을 코팅하고, 열처리를 거쳐 인조 흑연의 적어도 일부 표면에 비정질 탄소 코팅층을 형성한 후, 사별하여 제1 흑연을 획득한다. 상기 제1 흑연의 D_{v99} 는 $\leq 23 \mu\text{m}$ 이다.
- [0188] 일부 실시형태에서, 단계 a)의 상기 석유 코크스 원료는 석유계 비침상 코크스, 석유계 침상 코크스 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 예시로서, 석유 코크스 원료는 석유 하소코크스, 침상 석유 생코크스와 비침상 석유 생코크스 중의 하나 이상으로부터 선택된다. 예를 들어, 상기 석유 코크스 원료는 비침상 석유 생코크스를 포함한다.
- [0189] 일부 실시형태에서, 단계 a)의 상기 석유 코크스 원료의 D_{v50} 은 5.5 μm ~ 11 μm 이며; 예를 들어 6 μm ~ 11 μm , 7 μm ~ 10 μm , 6.5 μm ~ 8 μm , 7 μm ~ 8.5 μm , 또는 8 μm ~ 11 μm 이다. 석유 코크스 원료의 D_{v50} 이 적당한 범위 이내이도록 하면, 제1 흑연의 D_{v50} 을 필요한 범위 내에서 제어하기가 용이하다.
- [0190] 일부 실시형태에서, 단계 a) 중의 석유 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 은 1% ~ 12%일 수 있으며; 예를 들어 3% ~ 10%, 5% ~ 9%, 6% ~ 8%, 7% ~ 8.5%, 또는 7.5% ~ 8.5% 등이다. 이와 같이 하면 제1 흑연의 입도 분포를 개선할 수 있다. 석유 코크스 원료의 휘발분 함량은 당업계의 공지의 방법을 이용하여 시험할 수 있다. 예를 들어 SH/T 0026-1990을 참조하여 측정한다.
- [0191] 일부 실시형태에서, 단계 b) 중의 전구체의 D_{v50} 은 7 μm ~ 12 μm 이며; 예를 들어 7.5 μm ~ 11 μm , 또는 8 μm ~ 10 μm 이다.
- [0192] 일부 실시형태에서, 단계 b) 중의 전구체의 입도 균일성(uniformity) U_1 은 $0.2 \leq U_1 \leq 0.55$ 를 만족하며; 예를 들어, $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$, $0.25 \leq U_1 \leq 0.45$, $0.3 \leq U_1 \leq 0.45$, $0.3 \leq U_1 \leq 0.4$, $0.35 \leq U_1 \leq 0.55$, 또는 $0.35 \leq U_1 \leq 0.45$ 를 만족한다. 이와 같이 하면 제1 흑연의 입도 균일성을 개선할 수 있다.
- [0193] 일부 실시형태에서, 단계 c) 중의 조립 생성물의 D_{v50} 은 8 μm ~ 14 μm 이며; 예를 들어 10 μm ~ 14 μm , 또는 11 μm ~ 13 μm 이다.
- [0194] 일부 실시형태에서, 단계 c)에서, 전구체와 점결제를 혼합한 다음, 고온 조립을 실시할 수 있다. 점결제는 피치(pitch)일 수 있다. 단계 c)에서 당업계의 공지된 장비, 예를 들어 조립기를 이용하여 조립할 수 있다. 선택적으로, 혼합 온도는 20°C ~ 40°C으로, 혼합 주파수는 35 Hz ~ 38 Hz로, 혼합 시간은 50 min ~ 65 min으로 제어할 수 있으며, 이후 6°C/min ~ 10°C/min으로 300°C ~ 400°C까지 승온시켜 1 h~2 h 동안 보온하고, 다시 6°C/min ~ 10°C/min으로 500°C ~ 600°C까지 승온시켜 1 h~2 h 동안 보온한 다음, 6°C/min ~ 10°C/min으로 700°C ~ 800°C까지 승온시켜 1 h~2 h 동안 보온한 후, 자연 냉각시켜 조립 생성물을 획득한다.
- [0195] 일부 실시형태에서, 단계 c)에서, 조립 과정에 투입되는 점결제의 용량 C_2 와 석유 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 사이는 $8\% \leq C_1 + C_2 \leq 17\%$ 를 만족한다. 이와 같이 하면 조립 정도를 개선할 수 있어, 제1 흑연의 2차 입자 수량비가 수요를 만족시킬 수 있다. 예를 들어, $8\% \leq C_1 + C_2 \leq 15\%$, $9\% \leq C_1 + C_2 \leq 14\%$, 또는 $10\% \leq C_1 + C_2 \leq 13\%$ 이다. 조립 과정에 투입되는 점결제의 용량 C_2 는 조립 과정에서 투입되는 점결제의 중량이 전구체의 총 중량에서 차지하는 백분율이다.
- [0196] 일부 실시형태에서, 단계 c)에서, 조립 과정에 투입되는 점결제의 용량 C_2 와 석유 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 및 전구체의 입도 균일성 U_1 사이는 $21\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 50\%$ 을 만족한다. 이와 같이 하면 조립 정도가 더욱 개선될 수 있다. 예를 들어, $25\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 45\%$, $25\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 38\%$, $27\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 38\%$, $30\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 40\%$, 또는 $31\% \leq (C_1 + C_2)/U_1 \times 100\% \leq 35\%$ 이다.
- [0197] 일부 실시형태에서, $0\% \leq C_2 \leq 16\%$ 이며; 예를 들어, $1\% \leq C_2 \leq 12\%$, $2\% \leq C_2 \leq 10\%$, $4\% \leq C_2 \leq 7\%$, 또는 $5\% \leq C_2 \leq 9\%$ 이다.

- [0198] 일부 실시형태에서, 제1 흑연의 입도 균일성(uniformity)을 개선하기 위하여, 단계 d)에서 획득한 인조 흑연의 입도 균일성 U_2 는 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$ 을 만족시킬 수 있다. 선택적으로, $0.25 \leq U_2 \leq 0.45$, $0.26 \leq U_2 \leq 0.43$, $0.3 \leq U_2 \leq 0.4$, 또는 $0.33 \leq U_2 \leq 0.38$ 이다.
- [0199] 일부 실시형태에서, 단계 e)에서, 유기 탄소원은 피치(예를 들어 석탄 피치, 석유 피치), 페놀 수지, 아자겍질 등 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0200] 일부 실시형태에서, 단계 e)에서, 열처리 온도는 $700^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ 일 수 있으며, 예를 들어 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 이다.
- [0201] 일부 실시형태에서, 단계 e)에서, 코팅 과정에 투입되는 유기 탄소원의 용량 C_3 과 석유 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 및 조립 과정에서 투입되는 점결제의 용량 C_2 사이는 $10\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 25\%$ 를 만족하며, 예를 들어, $11\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 20\%$, $12\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 18\%$, 또는 $13\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 16\%$ 이다. 코팅 과정에 투입되는 유기 탄소원의 용량 C_3 과 석유 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 및 조립 과정에서 투입되는 점결제의 용량 C_2 사이가 상기 관계를 만족하면, 제1 흑연 중 2차 입자의 수량비를 개선할 수 있다.
- [0202] 코팅 과정에 투입되는 유기 탄소원의 용량 C_3 은 코팅 과정에서 투입되는 유기 탄소원의 중량이 인조 흑연의 총 중량에서 차지하는 백분율이다. 일부 실시형태에서, $2\% \leq C_3 \leq 8\%$, $2\% \leq C_3 \leq 5\%$, $3\% \leq C_3 \leq 5\%$, 또는 $2\% \leq C_3 \leq 3\%$ 이다.
- [0203] 일부 실시형태에서, 단계 e)에서, 코팅 과정에 투입되는 유기 탄소원의 용량 C_3 과 코크스 원료의 휘발분 함량 C_1 , 조립 과정에서 투입되는 점결제의 용량 C_2 및 인조 흑연의 입도 균일성 U_2 사이는 $20\% \leq (C_1 + C_2 + C_3)/U_2 \times 100\% \leq 56\%$ 을 만족하며; 예를 들어, $30\% \leq (C_1 + C_2 + C_3)/U_2 \times 100\% \leq 48\%$, $40\% \leq (C_1 + C_2 + C_3)/U_2 \times 100\% \leq 48\%$ 이다.
- [0204] 일부 실시형태에서, 단계e)에서, 유기 탄소원은 $1.2\% \leq C_3 \times \text{잔탄율} \leq 2.5\%$ 를 만족하며, 예를 들어, $1.5\% \leq C_3 \times \text{잔탄율} \leq 2.4\%$, $1.8\% \leq C_3 \times \text{잔탄율} \leq 2.3\%$, 또는 $2\% \leq C_3 \times \text{잔탄율} \leq 2.2\%$ 이다.
- [0205] 단계 e)가 상기 공정 조건을 만족 시, 음극 활물질의 입도 균일성, 및 입도 비표면적과 2차 입자의 수량비를 더욱 최적화할 수 있으며, 이에 따라 전지의 성능이 더욱 개선된다.
- [0206] 잔탄율은 유기 탄소원의 잔탄율이며, LP-5731 콜타르의 코킹값 시험기로 측정할 수 있다. 시험은 GB/T268 《석유 제품의 잔탄 측정법》, GB/T8727-2008 《콜타르 제품의 코킹값 측정방법》을 참조할 수 있다.
- [0207] 제1 음극 활물질 중의 기타 음극 활물질은 상법적인 경로를 통해 획득하거나 또는 당업계의 공지된 방법으로 제조하여 얻을 수 있다.
- [0208] 본 출원의 음극 극판의 제조방법 이외에, 본 출원의 2차전지의 기타 구조와 제조방법은 공지된 것이다. 예를 들어 본 출원의 양극 극판은 이하 제조 방법을 따를 수 있다. 양극 활물질 및 선택적인 도전제와 점결제 등을 혼합한 후 용매(예를 들어 NMP)에 분산시키고, 균일하게 교반하여 양극 집전체에 코팅하고, 건조, 냉간 압연하여 양극 극판을 제조한다.
- [0209] 일부 실시형태에서, 음극 극판, 양극 극판, 분리막과 전해액을 조립하여 2차전지를 형성할 수 있다. 예시로서, 양극 극판, 분리막, 음극 극판은 권취 공정 또는 라미네이션 공정을 통해 전극 어셈블리를 형성할 수 있으며; 전극 어셈블리를 외부 패키지에 담고, 전해액을 주입한 후, 진공 패키징, 정지, 활성화(formation), 성형 등 공정을 거쳐 2차전지를 제조한다.
- [0210] 본 출원의 2차전지의 선택적 기술 특징은 마찬가지로 본 출원의 제조방법에 적용된다.
- [0211] **디바이스**
- [0212] 본 출원의 제3양태의 실시형태는 본 출원의 2차전지, 배터리 모듈, 또는 배터리 팩 중의 적어도 하나를 포함하는 디바이스를 제공한다. 상기 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩은 상기 디바이스의 전원으로 사용될 수 있고, 상기 디바이스의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수도 있다. 상기 디바이스는 이동장비(예를 들어 핸드폰, 노트북 컴퓨터 등), 전기차량(예를 들어 순수 전기차, 하이브리드 전기차, 플러그인 하이브리드 전기차, 전기 자

전거, 전기 스쿠터, 전동 골프카트, 전동카트 등), 전기 열차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0213] 상기 디바이스는 사용의 필요에 따라 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩을 선택할 수 있다.

[0214] 도 10은 일 예시로서의 디바이스이다. 상기 디바이스는 순수 전기차, 하이브리드 전기차, 또는 플러그인 하이브리드 전기차 등이다. 고출력 및 높은 에너지 밀도에 대한 상기 디바이스의 요구를 만족시키기 위하여, 배터리 팩 또는 배터리 모듈을 채택할 수 있다.

[0215] 다른 예시로서의 디바이스는 핸드폰, 태블릿, 노트북 컴퓨터 등일 수 있다. 상기 디바이스는 통상적으로 경박화를 요구하며, 2차전지를 전원으로 사용할 수 있다.

[0216] **실시예**

[0217] 하기의 실시예는 본 출원에 공개된 내용을 구체적으로 기술하며, 이러한 실시예는 본 출원의 공개 내용의 범위 내에서 실시되는 각종 수정과 변화가 당업계의 기술자에게 있어서 자명한 것이므로 단지 서술적으로만 설명하기 위한 것이다. 별도로 언급하지 않는 한, 이하 실시예에 보고되는 모든 분량, 백분율, 및 비율은 모두 중량계에 기초하며, 또한 실시예에서 사용되는 모든 시약은 상업적으로 획득하거나 통상적인 방법에 따라 합성하여 얻을 수 있고, 추가 처리를 필요로 하지 않고 직접 사용할 수 있으며, 실시예에서 사용되는 기기들은 모두 상업적으로 구입 가능한 것이다.

[0218] 이하 각 실시예와 비교예에서, 제2 음극 활물질로 사용된 인조 흑연 A 및 천연 흑연, 제1 음극 활물질로 사용된 인조 흑연 C 및 일산화규소 SiO₂는 모두 상업적으로 구입할 수 있고, 하기 방법을 통해 제조하여 얻을 수도 있다. 제1 음극 활물질로 사용된 인조 흑연 B(즉, 제1 흑연)는 본 명세서에 기술된 방법을 통해 제조하여 얻을 수 있다.

[0219] (1) 인조 흑연 A의 제조:

[0220] 비침상 석유 생코크스를 분쇄하여 석유 코크스 원료를 획득하고; 석유 코크스 원료를 성형, 분급 처리하여 전구체를 획득한 다음, 전구체를 2800℃~3200℃에서 흑연화 처리하여 인조 흑연 A를 획득한다.

[0221] 상기 제조방법에서, 선택적으로 점결제인 피치를 사용하여 전구체를 조립함으로써, 인조 흑연 A의 입자 형상을 성형할 수 있다(예를 들어, 1차 입자가 인조 흑연 A에서 차지하는 수량비를 조정할 수 있다).

[0222] 상기 과정에서, 물질 제조 공정의 제어를 통해, 인조 흑연 A가 15 μm ≤ D_{v,50} ≤ 17.5 μm, 40 μm ≤ D_{v,99} ≤ 55 μm, 그램 용량은 353 mAh/g ~ 370 mAh/g을 만족하도록 한다.

[0223] (2) 인조 흑연 B의 제조:

[0224] 석유 코크스를 분쇄하여 석유 코크스 원료를 획득하고; 석유 코크스 원료를 성형, 분급 처리하여 전구체를 획득한 후, 점결제인 피치를 사용하여 전구체를 조립한 다음, 조립 생성물을 2800℃~3200℃에서 흑연화 처리하여 인조 흑연을 획득하며; 다시 피치로 인조 흑연을 코팅한 후, 탄화 처리, 사별을 거쳐, 인조 흑연 B를 획득한다.

[0225] 상기 과정에서, 본 출원의 진술한 제조 공정에 따라 제어하여(표 2 참조), 인조 흑연 B가 8 μm ≤ D_{v,50} ≤ 13 μm, D_{v,99} ≤ 23 μm, 그램 용량은 348 mAh/g ~ 360 mAh/g을 만족하도록 한다.

[0226] (3) 인조 흑연 C의 제조:

[0227] 비침상 석유 생코크스 또는 석유 하소코크스 원료를 사용하여, 원료를 분쇄, 성형, 분급하여 전구체를 획득하고, 점결제인 피치를 사용하여 전구체를 조립한 다음, 조립 생성물을 2800℃~3200℃의 온도에서 흑연화 처리하고, 다시 피치로 인조 흑연을 코팅한 후, 탄화 처리, 사별을 거쳐, 인조 흑연 C를 획득한다.

[0228] 상기 과정에서, 물질 제조공정의 제어를 통해, 인조 흑연 C가 12 μm ≤ D_{v,50} ≤ 17 μm, 25 μm ≤ D_{v,99} ≤ 45 μm, 그램 용량은 350 mAh/g ~ 360 mAh/g을 만족하도록 한다.

[0229] (4) 천연 흑연은 선전(Shenzhen)시 BTR New Energy Materials Inc.로부터 구입할 수 있으며, 천연 흑연은 12 μm ≤ D_{v,50} ≤ 19 μm, 24 μm ≤ D_{v,99} ≤ 37 μm, 그램 용량은 360 mAh/g ~ 370 mAh/g을 만족한다.

[0230] (5) 일산화규소 SiO₂는 신에츠 케미컬(ShinEtsu)에서 구입 가능하다.

- [0231] **실시예 1**
- [0232] 음극 극판의 제조
- [0233] 제2 음극 활물질인 인조 흑연 A, 도전제인 카본 블랙(Super P), 점결제인 부타디엔 고무(SBR)와 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(CMC-Na)을 96 : 1.5 : 1.5 : 1의 질량비로 적절한 양의 용매인 탈이온수에서 충분히 교반 혼합하여, 균일한 제2 음극 슬러리가 형성되도록 하며; 여기서, 제2 음극 활물질의 D₉₉¹은 45.2 μm이다.
- [0234] 제1 음극 활물질인 인조 흑연 B, 도전제인 카본 블랙(Super P), 점결제인 부타디엔 고무(SBR)와 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(CMC-Na)을 96 : 1.5 : 1.5 : 1의 질량비로 적절한 양의 용매인 탈이온수에서 충분히 교반 혼합하여, 균일한 제1 음극 슬러리가 형성되도록 하며; 여기서, 제1 음극 활물질의 D₉₉²은 22.9 μm이다.
- [0235] 이중 챔버 코팅장비를 통해, 제2 음극 슬러리와 제1 음극 슬러리를 동시에 압출한다. 제2 음극 슬러리를 음극 집전체의 동박에 코팅하여 제2 음극막층을 형성하고, 제1 음극 슬러리를 제2 음극막층에 코팅하여 제1 음극막층을 형성하며; 건조, 냉간 압연을 거친 후 음극 극판을 획득한다. 여기서, 음극막층의 면 밀도는 0.123 mg/cm²이고, 압축 밀도는 1.7 g/cm³이며, 이 중 제2 음극 막층과 제1 음극막층의 두께비는 1 : 1이다.
- [0236] 양극 극판의 제조
- [0237] 양극 활물질인 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811), 도전제인 Super P, 점결제인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 97 : 1.5 : 1.5의 질량비에 따라 적절한 양의 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)에서 충분히 교반 혼합하여, 균일한 양극 슬러리를 형성하고; 양극 슬러리를 양극 집전체인 알루미늄박의 표면에 코팅한 후, 건조, 냉간 압연을 거쳐 양극 극판을 획득한다. 여기서, 양극막층의 면 밀도는 0.188 mg/cm²이고, 압축 밀도는 3.5 g/cm³이다.
- [0238] 전해액의 제조
- [0239] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 4 : 3 : 3의 부피비로 혼합한 다음, LiPF₆를 상기 용액에 균일하게 용해시켜 전해액을 얻으며, 이 중 LiPF₆의 농도는 1 mol/L이다.
- [0240] 분리막
- [0241] PE 분리막을 사용한다.
- [0242] 2차전지의 제조
- [0243] 양극 극판, 분리막, 음극 극판을 순서대로 적층하고 권취하여 전극 어셈블리를 획득하며; 전극 어셈블리를 외부 패키지에 투입하고, 상기 전해액을 투입한 후, 패키징, 정치, 활성화(formation), 에이징(aging) 등 공정을 거친 후 2차전지를 획득한다.
- [0244] **실시예 2~30 및 비교예 1~6**
- [0245] 제조방법은 실시예 1과 유사하고, 구별점은 음극 극판 제조 단계 중의 관련 파라미터를 제어하여 상응하는 2차 전지를 획득하는 것이며, 상세한 내용은 표 2와 표 3을 참조한다.
- [0246] 시험 부분
- [0247] 1) 전지의 급속 충전 능력 시험
- [0248] 25℃에서, 상기 각 실시예와 비교예의 전지를 1C(즉 1 h 내에 이론 용량을 완전히 방출하는 전류값)의 전류로 1차 충전과 방전을 실시하며, 구체적으로, 전지를 1C 배율의 정전류로 전압4.25V까지 충전한 후, 전류가 ≤ 0.05C까지 정전압 충전하고 5 min 동안 정치하며, 0.33C 배율의 정전류로 전압 2.8V까지 방전하여, 그 실제 용량을 CO로 기록한다.
- [0249] 이후 전지를 순차적으로 1.0C0, 1.3C0, 1.5C0, 1.8C0, 2.0C0, 2.3C0, 2.5C0, 3.0C0로 전지의 완전 충전 컷오프 전압인 4.25V 또는 0V 음극 컷오프 전위(먼저 도달한 것을 기준으로)까지 정전류 충전하고, 매 회 충전이 완료된 후 1C0로 전지의 완전 방전 컷오프 전압인 2.8V까지 전지를 방전시켜야 하며, 각기 다른 충전 배율로 10%, 20%, 30%, …, 80%의 SOC(State of Charge, 하전 상태)까지 충전되었을 때에 해당하는 음극 전위를 기록하여, 다른 SOC 상태에서의 충전 배율-음극 전위 곡선을 그려, 선형 피팅 후 각기 다른 SOC 상태에서의 음극 전위

가 0V일 때에 해당하는 충전 배율을 얻고, 상기 충전 배율이 바로 상기 SOC 상태에서의 충전 윈도우로서, 각각 C10%SOC, C20%SOC, C30%SOC, C40%SOC, C50%SOC, C60%SOC, C70%SOC, C80%SOC로 기록하며, 공식 $(60/C20\%SOC + 60/C30\%SOC + 60/C40\%SOC + 60/C50\%SOC + 60/C60\%SOC + 60/C70\%SOC + 60/C80\%SOC) \times 10\%$ 에 따라 상기 전지가 10% SOC로부터 80% SOC에 이르는 충전 시간 T(전지에서 리튬이 석출되지 않는다는 전제하에)을 계산하고, 단위는 min이다. 상기 시간이 짧을수록, 전지의 급속 충전 능력이 우수하다.

[0250] 2) 전지의 저장 성능 시험

[0251] 25℃에서, 상기 각 실시예와 비교예에서 제조된 2차전지를 1.0C로 2.8V 에 이를 때까지 정전류 방전한 다음; 1.0C로 4.25V까지 정전류 충전하고, 전류가 $\leq 0.05C$ 에 이를 때까지 계속 정전압 충전하며, 이때 전지는 만충전 상태로, 즉 100% SOC 상태이다. 만충전 상태인 전지를 5 min 동안 정치한 후, 1.0C로 2.8V까지 정전류 방전하고, 이때의 방전 용량이 전지의 1C/1C에서의 실제 용량이며, C_0 으로 기록한다.

[0252] 이후 25℃에서, 전지를 1C₀로 4.25V까지 정전류 충전하고, 전류가 $\leq 0.05C$ 에 이를 때까지 계속 정전압 충전하며, 이때 전지는 만충전 상태이다. 만충전 상태의 전지를 60℃의 환경에서 저장한다. 이미 정해진 용량 테스트 프로세스에 따라, 비정기적으로 전지를 꺼내어, 25℃에서 먼저 전지를 1C₀로 2.8V까지 정전류 방전한 다음, 1C₀로 4.25V까지 정전류 충전하고, 전류가 $\leq 0.05C$ 에 이를 때까지 계속 정전압 충전하고, 5 min 동안 정치한 후, 1.0C로 2.8V까지 정전류 방전하며, 이때의 방전 용량이 바로 한 번의 저장 주기 후의 가역적 용량으로서, C_n로 기록하며; 이 저장 주기의 용량 유지율은 $C_n/C_0 \times 100\%$ 이다. 저장 시험 테스트를 반복하여, 용량 유지율이 80%에 이르면 시험을 중지하고, 이때의 저장 시간(일)을 기록한다.

[0253] 설명해야 할 부분으로는, 매 회 전지를 꺼내어 용량 시험을 완료한 후, 전지를 1C₀으로 4.25V까지 충전한 다음, 전류가 $\leq 0.05C$ 에 이를 때까지 정전압 충전하여, 전지가 만충전 상태가 되도록 한 다음, 60℃에서 저장한다.

[0254] 3) 전지의 사이클 성능 시험

[0255] 25℃에서, 실시예 및 비교예에서 제조된 2차전지를 0.33C로 충전 컷오프 전압 4.25V까지 정전류 충전한 후, 전류가 0.05C에 이를 때까지 정전압 충전하고, 5 min 동안 정치한 후, 다시 0.33C로 방전 컷오프 전압 2.8V까지 정전류 방전하여, 그 초기 용량을 C₀으로 기록한다. 이후 표 1의 상기 전략에 따라 충전하고, 0.33C로 방전하여 매 회 사이클 방전 용량 C_n을 기록하여, 사이클 용량 유지율($C_n/C_0 \times 100\%$)이 80%에 이르면 사이클 수를 기록한다. 사이클 수가 많을수록, 전지의 사이클 수명이 높음을 나타낸다.

[0256] 표 1

전지의 상태SOC	하전	충전 배율(C)
0 ~ 10%		0.33
10% ~ 20%		4
20% ~ 30%		3
30% ~ 40%		2.4
40% ~ 50%		2
50% ~ 60%		1.6
60% ~ 70%		1.4
70% ~ 80%		1
80% ~ 100%		0.33

[0257]

[0258] 실시예 1~30 및 비교예 1~6의 시험 결과는 표 3을 참조한다.

[0259]

표 2: 인조후면 B의 제조 파라미터

번호	종류	식유 코르크스 원료			진구체			조립		흑연화		코팅	
		D _{v50} (μm)	D _{v99} (μm)	C ₁ (%)	D _{v50} (μm)	D _{v99} (μm)	C _{1+C₂} (%)	조립 생성물 D _{v99} (μm)	인조 흑연 D _{v99} (μm)	C ₂ ×관탄율(%)	C ₁ +C ₂ +C ₃ (%)		
실시에 1	비침상 식유 생코르크스	8.2	19.8	7.97	8.6	20.9	13.0	22.8	23.1	2.10	16.0		
실시에 2	비침상 식유 생코르크스	7.8	19.3	7.86	8.2	20.0	12.9	21.8	21.3	2.10	15.9		
실시에 3	비침상 식유 생코르크스	7.4	18.8	7.58	7.8	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6		
실시에 4	비침상 식유 생코르크스	7.2	18.3	7.12	7.6	18.9	12.1	19.9	19.5	2.10	15.1		
실시에 5	비침상 식유 생코르크스	6.9	17.5	6.86	7.2	17.8	11.9	19.2	18.3	2.10	14.9		
실시에 6	비침상 식유 생코르크스	6.6	16.8	6.52	6.9	17.2	11.5	18.7	17.9	2.10	14.5		
실시에 7	비침상 식유 생코르크스	5.5	18.8	7.58	5.9	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6		
실시에 8	비침상 식유 생코르크스	6.1	18.8	7.58	6.6	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6		
실시에 9	비침상 식유 생코르크스	6.4	18.8	7.58	6.9	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6		
실시에 10	비침상 식유 생코르크스	7.0	18.8	7.58	7.4	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6		
실시에 11	비침상 식유 생코르크스	7.3	18.8	7.58	7.7	19.7	12.6	20.9	20.8	2.00	15.6		
실시에 18	비침상 식유 생코르크스	7.3	18.8	4.58	7.7	19.7	8.8	20.9	20.8	2.10	11.8		
실시에 19	비침상 식유 하소코르크스 + 생코르크스	7.3	18.8	5.54	7.7	17.9	9.8	18.6	20.1	2.20	12.8		
실시에 20	비침상 식유 하소코르크스 + 비침상 식유 생코르크스	7.3	18.8	6.54	7.7	17.9	11.2	18.6	20.1	2.20	14.2		
실시에 21	비침상 식유 하소코르크스 + 비침상 식유 생코르크스	7.3	18.8	7.14	7.7	18.5	12.1	19.2	20.6	2.10	15.1		
실시에 22	비침상 식유 생코르크스	7.3	18.8	7.58	7.7	18.3	14.6	22.3	23.5	1.22	17.6		

[0260]

[0261]

표 3

번호	제 2 음극막층(하층막)				제 1 음극막층(상층막)				D _{v,99} ¹ /D _{v,99} ²	전지 금속 충전 능력(min)	전지 저장 성능(일)	전지 사이클 성능(횟수)
	제 2 음극 활물질		제 1 음극 활물질		제 1 음극 활물질		제 1 음극 활물질					
	종류	D _{v,99} ¹ (μm)	D _{v,50} (μm)	1 차 입자 수량비	종류	D _{v,99} ² (μm)	D _{v,50} (μm)	2 차 입자 수량비				
실시에 1	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	22.9	12.5	90%	1.97	23.4	622	2212
실시에 2	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	21.1	11.9	90%	2.14	22.1	619	2231
실시에 3	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	21.3	617	2239
실시에 4	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	19.2	11.4	90%	2.35	20.5	615	2247
실시에 5	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	18.1	11.0	90%	2.50	19.6	611	2264
실시에 6	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	17.6	10.4	90%	2.57	19.1	596	2301
실시에 7	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	8.5	90%	2.19	18.5	565	2357
실시에 8	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	9.3	90%	2.19	19.2	579	2323
실시에 9	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	10.2	90%	2.19	19.8	585	2316
실시에 10	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.1	90%	2.19	20.4	597	2269
실시에 11	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.5	90%	2.19	20.8	609	2251
실시에 12	인조흑연 A	45.2	16.5	30%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	18.2	526	2283
실시에 13	인조흑연 A	45.2	16.5	55%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	18.7	534	2271
실시에 14	인조흑연 A	45.2	16.5	65%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	19.1	542	2269
실시에 15	인조흑연 A	45.2	16.5	75%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	19.7	593	2258
실시에 16	인조흑연 A	45.2	16.5	85%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	20.2	612	2243
실시에 17	인조흑연 A	45.2	16.5	98%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.19	21.5	630	2220
실시에 18	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	55%	2.19	23.8	652	2153
실시에 19	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	65%	2.19	22.6	642	2189
실시에 20	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	75%	2.19	21.9	636	2200
실시에 21	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	85%	2.19	21.5	633	2221
실시에 22	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	95%	2.19	20.4	611	2252

[0262]

번호	제 2 음극막층(하층막)				제 1 음극막층(상층막)				D _v 99 ¹ /D _v 99 ²	전지 급속 충전 능력(min)	전지 저장 성능(일)	전지 사이클 성능(회수)
	제 2 음극 활물질				제 1 음극 활물질							
	종류	D _v 99 ¹ (μm)	D _v 50 (μm)	1 차 입자 수량비	종류	D _v 99 ² (μm)	D _v 50 (μm)	2 차 입자 수량비				
실시에 23	인조흑연 A	52.3	16.9	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.54	23.4	631	2123
실시에 24	인조흑연 A	50.1	16.8	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.43	22.7	626	2156
실시에 25	인조흑연 A	48.7	16.6	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.36	21.6	621	2186
실시에 26	인조흑연 A	44.5	16.1	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.16	20.2	613	2258
실시에 27	인조흑연 A	41.6	15.9	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.02	19.7	605	2286
실시에 28	60%인조흑연 A + 40%천연흑연	42.2	17.3	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.05	18.5	513	1846
실시에 29	80%인조흑연 A + 20%천연흑연	43.1	16.7	90%	인조흑연 B	20.6	11.7	90%	2.09	18.2	539	1733
실시에 30	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	95%의 인조흑연 B+5%의 일산화규소 SiO	19.9	11.4	90%	2.27	20.6	521	1621
비교예 1	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 C	35.2	11.7	90%	1.28	35.2	612	2054
비교예 2	60%인조흑연 A + 40%천연흑연	42.2	17.3	90%	인조흑연 C	35.2	11.7	90%	1.20	28.3	522	1554
비교예 3	80%인조흑연 A + 20%천연흑연	43.1	16.7	90%	인조흑연 C	35.2	11.7	90%	1.22	29.8	546	1623
비교예 4	인조흑연 A	45.2	16.5	90%	인조흑연 C	37.5	16.5	90%	1.21	36.2	636	1989
비교예 5	60%인조흑연 A + 40%천연흑연	42.2	17.3	90%	인조흑연 C	37.5	16.5	90%	1.13	33.9	557	1533
비교예 6	80%인조흑연 A + 20%천연흑연	43.1	16.7	90%	인조흑연 C	37.5	16.5	90%	1.15	34.7	574	1496

[0263]

[0264]

표 3의 결과를 통해 알 수 있다시피, 본 출원의 실시예의 2차전지는 다층막 구조의 음극 극판을 이용하여, 상층에 위치한 제1 음극막층에 제1 음극 활물질이 포함되도록 하고, 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 제1 음극 활물질의 D_v99는 ≤ 23 μm인 조건을 만족하도록 함으로써, 이를 통해 높은 SOC 상태에서 전지의 고배율 충전이 가능해져, 급속 충전 능력이 현저히 향상된다. 또한, 전지는 더욱 높은 사이클 성능과 비교적 높은 저장 성능을 더 겸비할 수 있다.

[0265]

비교예 1~6의 전지는 상기 조건을 충족하지 못하여, 급속 충전 능력이 떨어지고, 사이클 수명이 짧으며, 저장 성능을 높이기에도 불리하다.

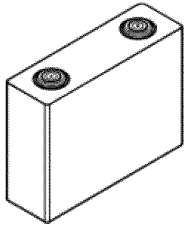
[0266]

이상의 내용은 단지 본 출원의 구체적인 실시형태일 뿐, 본 출원의 보호범위는 이에 국한되지 않으며, 본 기술 분야를 숙지하는 기술자라면 본 출원에 개시된 기술 범위 내에서 각종 등가의 수정 또는 교체를 쉽게 생각할 수 있으며, 이러한 수정 또는 교체는 모두 본 출원의 보호범위 내에 포함되어야 한다. 따라서, 본 출원의 보호범위는 청구항의 보호범위를 기준으로 하여야 한다.

도면

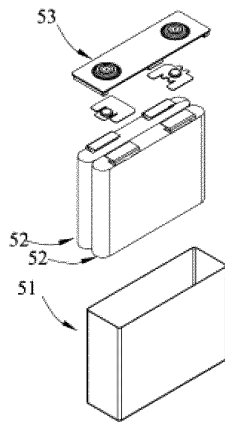
도면1

5

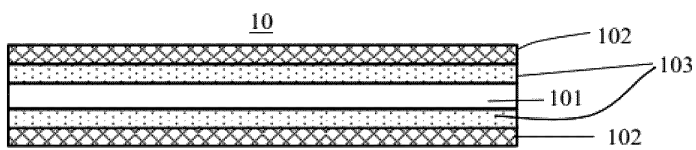


도면2

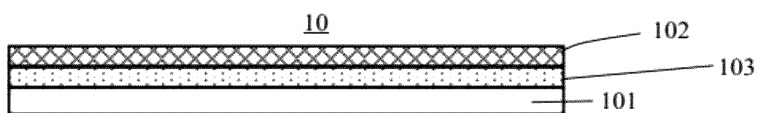
5



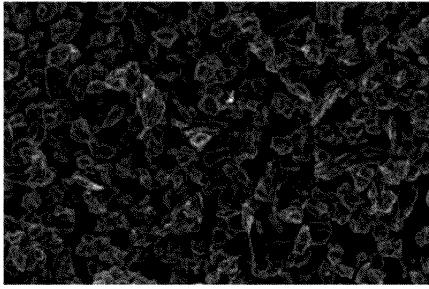
도면3



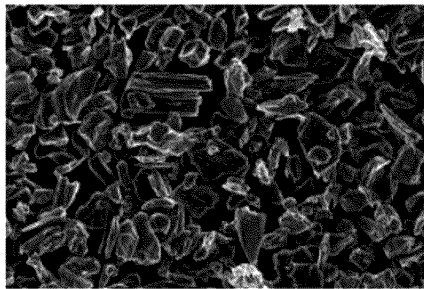
도면4



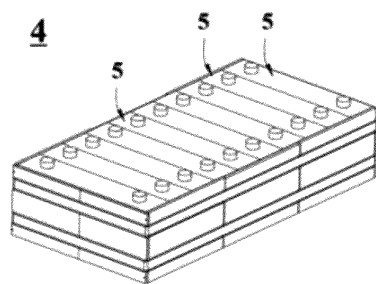
도면5



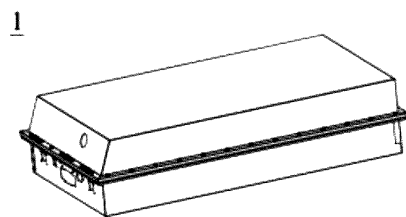
도면6



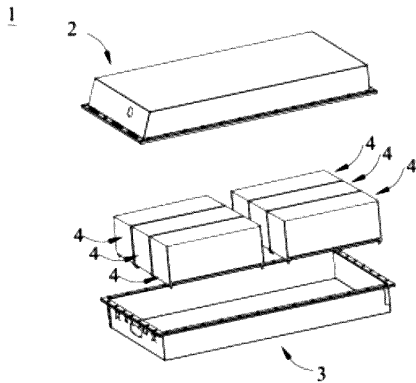
도면7



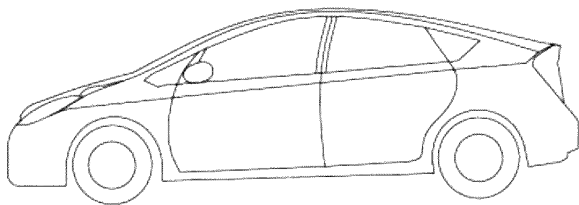
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 23

【변경전】

2차전지의 제조방법에 있어서,

음극 집전체의 적어도 일측에 제2 음극 활물질을 포함하는 제2 음극막층을 형성하는 단계;

상기 제2 음극막층의 표면에 제1 음극 활물질을 포함하는 제1 음극막층을 형성하는 단계;를 적어도 포함하되,

상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족하고,

상기 제2 음극막층(103)은 제2 음극 활물질을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함하고, 상기 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상을 포함하는, 2차전지의 제조방법.

【변경후】

2차전지의 제조방법에 있어서,

음극 집전체의 적어도 일측에 제2 음극 활물질을 포함하는 제2 음극막층을 형성하는 단계;

상기 제2 음극막층의 표면에 제1 음극 활물질을 포함하는 제1 음극막층을 형성하는 단계;를 적어도 포함하되,

상기 제1 음극 활물질은 제1 흑연을 포함하고, 상기 제1 흑연은 인조 흑연이며, 상기 제1 음극 활물질의 부피 입경분포는 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 을 만족하고,

상기 제2 음극막층은 제2 음극 활물질을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 제2 흑연을 포함하고, 상기 제2 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 중의 하나 이상을 포함하는, 2차전지의 제조방법.