

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 6월 27일 (27.06.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/136079 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/016609
- (22) 국제출원일: 2023년 10월 25일 (25.10.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0183044 2022년 12월 23일 (23.12.2022)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤종수 (YOON, Jong Su); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이택수 (LEE, Taek Soo); 34122 대전광역시

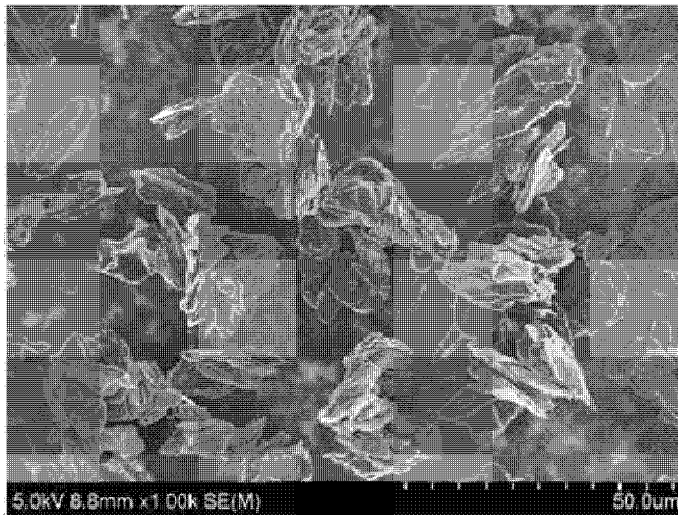
유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 조진호 (CHO, Jin Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 전신욱 (JEON, Shin Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김영곤 (KIM, Young Gon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong Gyun); 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 B동 309호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode for a lithium secondary battery and a method for manufacturing same. The negative electrode has a structure in which a first negative electrode active layer and a second negative electrode active layer are sequentially stacked on a negative electrode collector, wherein the first negative electrode active layer includes artificial graphite and natural graphite as carbon-based negative electrode active materials, and wherein the adhesion between the negative electrode active layer and the negative electrode collector is enhanced by adjusting the orientation index ($O.I_{1st}$) of the carbon-based negative electrode active materials contained in the first negative electrode active layer, and the content of the artificial graphite, within a certain range. A secondary battery comprising the negative electrode active layer exhibits an excellent lifespan.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 음극은 음극 집전체 상에 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고, 제1 음극 활성층에 탄소계 음극활물질로서 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하되, 제1 음극 활성층에 함유된 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{1st}$)와 인조 흑연의 함량이 특정 범위를 조절함으로써 음극 활성층과 음극 집전체의 접착력이 뛰어나고, 이를 포함하는 이차전지의 수명이 우수한 이점이 있다.

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2022.12.23.자 한국 특허 출원 제10-2022-0183044호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [3]

배경기술

- [4] 최근에는 휴대형 전자기기와 같은 소형 장치뿐 아니라, 하이브리드 자동차나 전기 자동차의 배터리 팩 또는 전력저장장치와 같은 중대형 장치에도 이차전지가 널리 적용되고 있다.
- [5] 이러한 이차전지는 양극/분리막/음극의 적층 구조로 이루어진 충방전이 가능한 발전소자로서, 일반적으로 양극은 리튬 금속 산화물을 양극활물질로 포함하고, 음극은 흑연 등의 탄소계 활물질을 포함하여 충전 시 양극에서 방출된 리튬 이온이 음극의 탄소계 활물질 내부로 흡장되고, 방전 시 탄소계 활물질 내부에 함유된 리튬 이온이 양극의 리튬 금속 산화물로 흡장되어 충방전이 반복되는 구성을 갖는다.
- [6] 한편, 음극에 쓰이는 음극 활물질로는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소가 사용되고 있으며, 이 중에서도 결정질 탄소가 용량이 높아 주로 사용되고 있다. 이러한 결정질 탄소로는 천연흑연, 인조 흑연 등의 흑연계 탄소가 있다.
- [7] 상기 흑연계 탄소는 그 종류에 따라 그 특성에 차이가 있다. 예컨대, 천연 흑연의 경우 고출력을 나타내고, 집전체에 대해 우수한 접착력을 나타내지만 인조 흑연에 비해 저항 및 수명 특성 면에 있어서는 상대적으로 부족하다. 그러나, 상기 인조 흑연은 표면의 결함(defect)이나 관능기의 함량이 적으므로, 집전체에 대한 접착력이 약하고, 전해액에 저온 성능 향상을 목적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 혼합하여 사용 시, 상기 프로필렌 카보네이트가 흑연의 층간 구조를 이루는 각 층을 박리(exfoliation)시켜 파괴되는 문제점이 있다.
- [8] 이에 따라, 각 종류에 따른 특성을 적절히 조합하여 각각의 장점을 살리기 위한 혼합 흑연을 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 적용하기 위한 시도가 있었다. 그러나, 이와 같은 혼합 흑연의 경우 집전체에 대한 접착력이 감소되어 수명 특성 및 내충격 안정성 등에서 만족할 만한 수준에 이르기 어려운 한계가 있다.
- [9] 따라서, 흑연계 탄소를 음극활물질이에 따른 이점을 살릴 수 있으면서도, 이에 따른 단점을 해결할 수 있는 새로운 기술의 개발을 필요로 한다.
- [10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명의 목적은 음극활물질로서 흑연계 탄소를 포함하면서 집전체에 대한 접착력이 높고 수명 특성 등의 전지 성능이 우수한 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[14] 본 발명은 일실시예에서,

[15] 음극 집전체; 음극 집전체의 적어도 일면에 마련되고, 제1 탄소계 음극활물질을 함유하는 제1 음극 활성층; 및 상기 제1 음극 활성층 상에 마련되며, 제2 탄소계 음극활물질을 함유하는 제2 음극 활성층을 포함하고,

[16] 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며,

[17] 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극을 제공한다:

[18] [식 1]

$$[19] \quad O.I = I_{004}/I_{110}$$

[20] 식 1에서,

[21] I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,

[22] I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.

[23] 이때, 제1 탄소계 음극활물질에 함유된 인조 흑연의 함량은 제1 탄소계 음극활물질의 전체 중량에 대하여 50 중량%를 초과할 수 있다.

[24] 또한, 상기 제2 탄소계 음극활물질은 인조 흑연을 포함할 수 있다.

[25] 아울러, 상기 제2 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{2nd}$)는 제1 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{1st}$)에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 가질 수 있다.

[26] 상술된 인조 흑연은 인편상 입자일 수 있고, 천연 흑연은 구상 입자일 수 있다. 또한, 상기 인조 흑연의 평균 입도는 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이고, 천연 흑연의 평균 입도는 $15\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 이 되, 인조 흑연의 평균 입도가 천연 흑연의 평균 입도 보다 작을 수 있다.

[27] 한편, 상기 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층의 총 두께는 $50\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[28] 여기서, 상기 제1 음극 활성층의 평균 두께는 제2 음극 활성층의 평균 두께에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 가질 수 있다.

[29]

[30] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

- [31] 음극 집전체 상에 제1 탄소계 음극활물질을 포함하는 제1 음극 슬러리와 제2 탄소계 음극활물질을 포함하는 제2 음극 슬러리를 동시에 도포하는 단계;
- [32] 도포된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리에 자기장을 인가하는 단계; 및
- [33] 자기장이 인가된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하여 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층을 형성하는 단계를 포함하고,
- [34] 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며,
- [35] 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다:
- [36] [식 1]
- [37] $O.I = I_{004}/I_{110}$
- [38] 식 1에서,
- [39] I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,
- [40] I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.
- [41] 이때, 상기 자기장을 인가하는 단계는 2,000G 내지 6,000G의 자기장이 인가될 수 있다.
- [42] 또한, 상기 자기장을 인가하는 단계는 5초 내지 60초 동안 수행될 수 있다.
- [43] 이와 더불어, 상기 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층을 형성하는 단계는 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하는 단계; 및 건조된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 압연하는 단계를 포함할 수 있다.

[44]

발명의 효과

- [45] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체 상에 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고, 제1 음극 활성층에 탄소계 음극활물질로서 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하되, 제1 음극 활성층에 함유된 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{1st}$)와 인조 흑연의 함량이 특정 범위를 조절함으로써 음극 활성층과 음극 집전체의 접착력이 뛰어나고, 이를 포함하는 이차전지의 수명이 우수한 이점이 있다.

[46]

도면의 간단한 설명

- [47] 도 1 및 도 2는 각각 본 발명에서 따른 탄소계 음극활물질 중 인조 흑연 및 천연 흑연의 형상을 분석한 주사전자현미경 이미지이다.

[48]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [50] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [51] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [52] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [53] 또한, 본 발명에서, "주성분으로 포함하다"란 전체 중량(또는 전체 부피)에 대하여 정의된 성분을 50 중량% 이상(또는 50 부피% 이상), 60 중량% 이상(또는 60 부피% 이상), 70 중량% 이상(또는 70 부피% 이상), 80 중량% 이상(또는 80 부피% 이상), 90 중량% 이상(또는 90 부피% 이상) 또는 95 중량% 이상(또는 95 부피% 이상) 포함하는 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, "음극활물질로서 흑연을 주성분으로 포함하다"란 음극활물질 전체 중량에 대하여 흑연을 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상 포함하는 것을 의미할 수 있으며, 경우에 따라서는 음극활물질 전체가 흑연으로 이루어져 흑연이 100 중량%로 포함하는 것을 의미할 수도 있다.
- [54]
- [55] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [56]
- [57] **리튬 이차전지용 음극**
- [58] 본 발명은 일실시예에서,
- [59] 음극 집전체; 음극 집전체의 적어도 일면에 마련되고, 제1 탄소계 음극활물질을 함유하는 제1 음극 활성층; 및 상기 제1 음극 활성층 상에 마련되며, 제2 탄소계 음극활물질을 함유하는 제2 음극 활성층을 포함하고,
- [60] 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며,
- [61] 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극을 제공한다:
- [62] [식 1]

[63] $O.I = I_{004}/I_{110}$

[64] 식 1에서,

[65] I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,

[66] I_{110} 은 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.

[67]

[68] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체의 적어도 일면에 탄소계 활물질을 포함하는 음극 활성층을 포함한다. 상기 음극 활성층은 음극의 전기적 활성을 구현하는 층으로서, 전지의 충방전 시 전기화학적 산화환원 반응을 구현하는 음극활물질을 포함하는 전극 슬러리를 전극 집전체의 양면에 도포한 후 이를 건조 및 압연함으로써 제조된다.

[69] 이때, 상기 음극 활성층은 전지의 충방전 시 가역적 산화환원 반응을 통해 전기적 활성을 구현하기 위하여 음극활물질로서 탄소계 활물질을 포함한다. 구체적으로, 상기 탄소계 활물질은 탄소 원자를 주성분으로 하는 소재를 의미하며, 이러한 탄소계 활물질로는 흑연계 탄소를 포함할 수 있다. 상기 흑연계 탄소는 천연 흑연, 인조 흑연 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[70] 상기 흑연계 탄소는 분말 형태를 가지며, 상기 분말은 구상, 인편상, 부정형 등의 형상을 갖는 입자로 구성될 수 있다. 여기서, "인편상 입자"라 함은 얇은 두께를 갖는 판상형 형태의 입자를 의미하는 것으로, 입자의 표면은 1:2~1:20의 평균 종횡비를 갖는 것일 수 있다.

[71] 하나의 예로서, 상기 인조 흑연은 인편상 입자를 포함하고, 상기 천연 흑연은 구상의 입자를 포함할 수 있다.

[72] 이 경우, 상기 인조 흑연은 도 1에 나타낸 바와 같이 복수의 인편상 입자가 집합하여 형성된 구형의 조립물을 형성하는 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 1개의 흑연 조립물은 인편 형상의 흑연이 2~100개, 바람직하게는 3~20개 집합하여 형성될 수 있다. 본 발명은 인조 흑연의 입자 형상을 상기와 같이 제어함으로써 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 인조 흑연의 평균 크기 대비 비표면적을 높일 수 있으므로 음극 집전체에 대한 접착력이 개선될 수 있다.

[73] 또한, 상기 천연 흑연은 도 2에 나타낸 바와 같이 구상 입자를 포함하되, 구형화도가 0.75 이상일 수 있으며, 예를 들어 0.75 내지 1.0; 0.75 내지 0.95; 0.8 내지 0.95; 또는 0.90 내지 0.99일 수 있다. 여기서, "구형화도"란 탄소계 음극활물질을 이차원 입자로 투영 시 입자의 중심을 지나는 임의의 직경 중 가장 길이가 짧은 직경(단경)과 가장 길이가 긴 직경(장경)의 비율을 의미할 수 있으며, 구형화도가 1인 경우 입자의 형태는 구형임을 의미한다. 상기 구형화도는 입자 형상 분석기를 통해 측정되거나, 주사전자현미경(SEM) 촬영을 통해 입자 이미지를 분석함으로써 측정될 수 있다. 본 발명은 천연 흑연의 형상을 구형에 가깝게 구현함으로써 음극 활성층의 전기 전도도를 높게 구현할 수 있으므로 전지의 용량을 개선

할 수 있으며, 입자의 비표면적을 증가시킬 수 있으므로 음극 활성층과 집전체간의 접착력을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

- [74] 또한, 상기 흑연계 탄소는 그 크기가 소정의 범위를 만족하도록 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 인조 흑연은 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있고, 천연 흑연의 평균 입도는 $15\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 상기 천연 흑연의 평균 입도가 인조 흑연의 평균 입도 보다 클 수 있다. 여기서, 상기 인조 흑연의 평균 입도는 복수의 인편상 입자가 집합된 조립물의 평균 크기를 의미할 수 있다.
- [75] 구체적으로, 상기 인조 흑연의 평균 입도(D_{50})는 $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$; $5\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$; $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$; $15\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$; $12\mu\text{m}$ 내지 $18\mu\text{m}$; 또는 $8\mu\text{m}$ 내지 $14\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 천연 흑연의 평균 입도(D_{50})는 $15\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$; $20\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$; $18\mu\text{m}$ 내지 $23\mu\text{m}$; 또는 $21\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [76] 하나의 예로서, 상기 인조 흑연의 평균 입도는 $8\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 상기 천연 흑연의 평균 입도는 $18\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [77] 인조 흑연 및 천연 흑연의 최소 입경이 각각 $5\mu\text{m}$ 및 $15\mu\text{m}$ 미만이면 단위 부피당 입자의 수의 증가로 인하여 많은 양의 바인더가 필요하므로 음극의 전기적 물성이 저하되고 전지의 충방전 시 음극활물질의 수축 및 팽창으로 인한 부피 변화율이 높아 음극 활성층의 내구성이 저하될 수 있다. 반면, 인조 흑연 및 천연 흑연의 최대 입경이 각각 $20\mu\text{m}$ 및 $25\mu\text{m}$ 를 초과하면 팽창이 심해져서 충방전이 반복됨에 따라 입자간 결합성과 입자와 집전체와의 결합성이 떨어지게 되어 사이클 특성이 크게 감소될 수 있다.
- [78] 또한, 본 발명은 인조 흑연이 천연 흑연보다 평균 입도가 작게 제어함으로써 음극 활성층 내에 함유된 복수의 천연 흑연들 사이에 인조 흑연이 조밀하게 채워진 구조를 구현할 수 있다. 이러한 구조를 통해, 본 발명의 음극은 음극 활성층의 저항이 저감되는 한편, 음극의 에너지 밀도가 증가하여 출력 성능이 보다 향상될 수 있다.
- [79] 한편, 상기 음극 활성층은 2개의 개별 층이 적층된 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 음극은 음극 집전체 상에 제1 음극 활성층이 마련되고, 상기 제1 음극 활성층 상에 제2 음극 활성층이 마련된 구조를 가질 수 있다. 본 발명은 음극 활성층의 구조를 2층 구조로 구현함으로써 음극 활성층의 각 영역별로 요구되는 물성들을 보다 용이하게 제어할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 음극 활성층은 음극 집전체과 인접한 영역에서는 활성층과 음극 집전체의 접착력을 보다 높게 구현하고; 전기 화학 반응의 밀도가 높게 나타나는 활성층 표면과 인접한 영역에서는 전기 화학 반응에 의해 발생하는 에너지의 밀도를 보다 높게 구현할 수 있는 이점이 있다.
- [80] 이를 위하여, 음극 활성층을 구성하는 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층은 상이한 조성을 가질 수 있다.
- [81] 구체적으로, 제1 음극 활성층은 제1 탄소계 음극활물질을 포함하고, 제2 음극 활성층은 제2 탄소계 음극활물질을 포함한다. 이때, 상기 제1 탄소계 활물질과 제2

탄소계 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 중 1종 이상의 흑연계 탄소를 포함하되, 각 탄소계 활물질에 포함된 흑연계 탄소의 종류 및 함량/함량 비율은 다를 수 있다.

- [82] 하나의 예로서, 상기 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하고, 제2 탄소계 음극활물질은 인조 흑연만을 포함할 수 있다.
- [83] 여기서, 상기 제1 탄소계 음극활물질은 인조 흑연을 제1 탄소계 음극활물질 전체 중량에 대하여 50 중량%를 초과하도록 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는 제1 탄소계 음극활물질 전체 중량에 대하여 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 60 중량% 내지 99 중량%; 60 중량% 내지 90 중량%; 65 중량% 내지 95 중량%; 70 중량% 내지 95 중량%; 75 중량% 내지 95 중량%; 또는 75 중량% 내지 90 중량%로 포함할 수 있다.
- [84] 본 발명은 제1 음극 활성층에 함유된 제1 탄소계 음극활물질 중 인조 흑연의 함량을 상기 범위와 같이 제어함으로써 음극 집전체와 인접한 영역에서의 전기 저항을 저감시킬 수 있으므로 음극의 고출력 성능을 향상시킬 수 있고 이차전지를 장시간 충방전 하는 경우 음극 활성층의 열화를 억제할 수 있다.
- [85] 나아가, 본 발명에 따른 음극은 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층에 함유된 각 제1 탄소계 음극활물질과 제2 탄소계 음극활물질이 소정의 각도로 배향될 수 있다. 여기서, "탄소계 음극활물질이 배향(또는 정렬)되다"란 탄소계 음극활물질, 구체적으로는 흑연계 탄소의 평면 분자 구조를 나타내는 특정 결정면이 음극 집전체에 대하여 소정의 각도/기울기를 갖도록 배열되는 것을 의미할 수 있다. 이는 흑연계 탄소의 입자 자체가 갖는 특정면이 음극 집전체에 대하여 소정의 각도/기울기를 갖도록 배열되는 것과는 차이가 있다.
- [86] 본 발명에서는 음극 활성층에 함유된 탄소계 음극활물질, 즉 흑연계 탄소가 음극 집전체에 대하여 수직에 가깝도록 결정면이 정렬될 수 있으며, 구체적으로는 음극 집전체에 대하여 60° 이상, 70° 이상, 70~90°, 80~90°, 65~85° 또는 70~85°의 각도를 갖도록 정렬될 수 있다. 이러한 탄소계 음극활물질(예컨대, 흑연계 탄소)의 정렬도는 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질에 대한 결정면 분석을 통해 판단될 수 있다.
- [87] 하나의 예로서, 상기 음극 활성층은 탄소계 활물질이 음극 집전체에 대하여 일정 방향으로 정렬되어, 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 하기 식 1로 나타내는 탄소계 활물질의 평균 정렬도가 0.1 내지 0.9를 만족할 수 있다:
- [88] [식 1]
- [89] $O.I = I_{004}/I_{110}$
- [90] 식 1에서,
- [91] I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,
- [92] I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.

- [93] 상기 식 1은 X선 회절 측정 시 탄소계 활물질, 즉 흑연계 탄소가 갖는 결정 구조가 일정한 방향, 구체적으로는 음극 집전체 표면에 대하여 정렬된 정도를 나타내는 지표가 될 수 있다. 보다 구체적으로, 음극 활성층은 X선 회절 측정 시 탄소계 활물질인 흑연에 대한 피크는 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$, $42.4\pm 0.2^\circ$, $43.4\pm 0.2^\circ$, $44.6\pm 0.2^\circ$, $54.7\pm 0.2^\circ$ 및 $77.5\pm 0.2^\circ$ 를 나타낸다. 이는 각각 흑연의 [0,0,2]면, [1,0,0]면, [1,0,1]R면, [1,0,1]H면, [0,0,4]면, [1,1,0]면을 나타내는 것이다. 또한, $2\theta=43.4\pm 0.2^\circ$ 에서 나타나는 피크는 탄소계 활물질의 [1,0,1]R면과 전류 집전체, 예를 들어 구리(Cu)의 [1,1,1]면에 해당하는 피크가 중복(overlap)되어 나타난 것으로 볼 수도 있다.
- [94] 이 중 [0,0,4]면을 나타내는 $2\theta=54.7\pm 0.2^\circ$ 에서의 피크와 [1,1,0]면을 나타내는 $2\theta=77.5\pm 0.2^\circ$ 에서의 피크의 면적 비율, 구체적으로는 상기 피크의 강도를 적분하여 얻어지는 면적의 비율을 통해 탄소계 활물질(즉, 흑연계 탄소)의 정렬 정도(O.I)를 측정할 수 있다. 여기서, $2\theta=54.7\pm 0.2^\circ$ 에서의 피크는 흑연의 결정면 중 음극 집전체와의 기울기를 갖는 [0,0,4]면을 나타내는 피크이므로, 상기 정렬 정도(O.I)는 그 값이 0에 가까울수록 음극 집전체 표면에 대한 기울기가 90° 에 가깝고, 그 값이 커질수록 음극 집전체 표면에 대한 기울기가 0° 또는 180° 에 가까움을 의미할 수 있다.
- [95] 또한, 본 발명의 음극은 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층에 각각 함유된 탄소계 활물질이 음극 집전체에 대하여 소정의 방향을 갖도록 정렬될 수 있으며, 이에 따라 상기 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질은 서로 다른 정렬도(O.I)를 가질 수 있다. 구체적으로, 제1 음극 활성층에 함유된 제1 탄소계 활물질은 제2 음극 활성층에 함유된 제2 탄소계 활물질보다 큰 정렬도(O.I)를 가질 수 있다.
- [96] 하나의 예로서, 상기 제2 음극 활성층에 함유된 제2 탄소계 활물질의 정렬도(O.I_{2nd})는 제1 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질의 정렬도(O.I_{1st})에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 가질 수 있으며, 보다 구체적으로는 50% 내지 99%; 60% 내지 99%; 70% 내지 99%; 80% 내지 99%; 또는 60% 내지 85%의 비율을 가질 수 있다.
- [97] 이 경우, 제2 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질의 정렬도(O.I_{2nd})는 0.1 내지 0.9일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.1 내지 0.7; 0.1 내지 0.5; 0.2 내지 0.6; 0.4 내지 0.7; 0.3 내지 0.5; 또는 0.1 내지 0.4일 수 있다.
- [98] 본 발명에 따른 음극은 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층에 각각 함유된 탄소계 활물질의 정렬도(O.I)를 상술된 바와 같이 제어함으로써; 제2 음극 활성층에서의 전해질 및 리튬 이동도가 향상되어 전극 용량이 증가할 수 있으며; 제1 음극 활성층과 음극 집전체의 접착력을 보다 강화할 수 있다.
- [99] 나아가, 상기 제2 음극 활성층은 제2 탄소계 음극활물질이 음극 집전체에 일정한 각도/기울기를 갖도록 정렬되어 표면에 위치하는 임의의 3지점에 대한 CIE 색차계 분석 시 소정의 색차값을 나타낼 수 있다.

- [100] 하나의 예로서, 상기 제2 음극 활성층은 표면에 위치하는 임의의 3지점에 대한 CIE 색차계 분석 시 L^* 값이 40 이하이고, ΔL^* 이 10 미만일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 음극 활성층 표면에 위치하는 임의의 3지점에 대한 CIE 색차계 분석 시 L^* 값은 30 내지 40; 30 내지 35; 32 내지 35; 또는 31 내지 34.5일 수 있고, ΔL^* 은 8 미만, 5 미만, 3 미만, 또는 2 미만일 수 있다.
- [101] L^* 값은 색상의 밝기를 나타내는 요소로서, $L^*=0$ 이면 흑색(black)을 나타내며, $L^*=100$ 이면 백색(white)을 나타낸다. 본 발명에서의 음극 활성층은 탄소계 음극 활물질로서 흑연을 주성분으로 포함하여 흑색을 나타내므로 30 이상의 L^* 을 가지며, 음극 활성층에 함유된 흑연들은 음극 집전체에 대하여 균일하게 결정 배향되어 복수 지점에서의 L^* 편차(즉, ΔL^*)가 낮을 수 있다.
- [102] 한편, 상기 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층의 총 두께는 50 μm 내지 300 μm 일 수 있으며, 구체적으로는 50 μm 내지 250 μm ; 100 μm 내지 250 μm ; 또는 100 μm 내지 200 μm 일 수 있다. 본 발명은 음극 활성층의 총 두께를 상기 범위로 조절함으로써 전극의 에너지 밀도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질의 정렬도를 균일하게 제어할 수 있다.
- [103] 또한, 상기 제1 음극 활성층의 평균 두께는 제2 음극 활성층의 평균 두께에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 가질 수 있으며, 구체적으로는 제2 음극 활성층의 평균 두께에 대하여 10% 내지 50%; 10% 내지 40%; 30% 내지 50%; 40% 내지 70%; 50% 내지 99%; 60% 내지 99%; 70% 내지 99%; 60% 내지 85%; 또는 80% 내지 100%의 비율을 가질 수 있다. 본 발명은 제1 음극 활성층의 평균 두께를 상기 범위로 조절함으로써 음극 집전체와 음극 활성층의 접착력을 향상시키면서 전체 음극 활성층이 구현할 수 있는 충방전 용량 및 출력을 용이하게 증대시킬 수 있다.
- [104] 한편, 본 발명에 따른 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 탄소계 음극활물질과 함께 규소계 음극 활물질을 더 포함할 수 있다.
- [105] 이러한 규소계 음극활물질로는 규소(Si), 탄화규소(SiC), 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO₂) 중 1종 이상을 포함하는 규소계 물질을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 규소계 물질은 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO₂)가 균일하게 혼합되거나 복합화되어 음극 활성층에 포함되는 경우 이들은 산화규소(SiO_q, 단, $0.8 \leq q \leq 2.5$)로 표시될 수 있다.
- [106] 아울러, 상기 규소계 음극활물질은 각 음극 활성층에 함유된 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량%로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 음극활물질 전체 중량에 대하여 1 내지 9 중량부, 3 내지 7 중량부, 5 내지 15 중량부, 11 내지 19 중량부, 또는 13 내지 17 중량부로 포함할 수 있다.
- [107] 본 발명은 규소계 음극활물질의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 충방전에 따른 음극 활성층의 부피 변화율을 최소화할 수 있으며, 동시에 전지의 초기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.

- [108] 또한, 본 발명에 따른 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 음극활물질과 함께, 필요에 따라 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [109] 상기 도전재는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등을 1종 이상 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [110] 하나의 예로서, 상기 음극 활성층은 도전재로서 카본 블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등을 단독으로 함유하거나 병용할 수 있다.
- [111] 이때, 상기 도전재의 함량은 음극 활성층 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 8 중량부, 0.1 내지 5 중량부, 0.1 내지 3 중량부, 2 내지 6 중량부 또는 0.5 내지 2 중량부일 수 있다. 본 발명은 도전재의 함량을 상기와 같은 범위로 제어함으로써 낮은 함량의 도전재로 인해 음극의 저항이 증가하여 충전 용량이 저하되는 것을 방지할 수 있으며, 과량의 도전재로 인해 음극활물질의 함량이 저하되어 충전 용량이 저하되거나 음극 활성층의 로딩량 증가로 인해 급속 충전 특성이 떨어지는 문제를 예방할 수 있다.
- [112] 아울러, 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서 전극의 전기적 물성을 저하시키지 않는 범위에서 적절히 적용될 수 있으나, 구체적으로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 술폰화된 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [113] 상기 바인더의 함량은 음극 활성층 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부일 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 8 중량부, 0.1 내지 5 중량부, 0.1 내지 3 중량부 또는 2 내지 6 중량부일 수 있다. 본 발명은 음극 활성층에 함유된 바인더의 함량을 상기 범위로 제어함으로써 낮은 함량의 바인더로 인해 활성층의 접착력이 저하되거나 과량의 바인더로 인해 전극의 전기적 물성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [114] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 이와 더불어, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여 1~500 μm 에서 적절하게 적용될 수 있다.

[115]

[116] 리튬 이차전지

- [117] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [118] 양극, 상술된 본 발명의 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [119]
- [120] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 각각 복수의 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 배치된 전극 조립체와; 리튬염 및 전해질 첨가제가 비수계 유기용매에 용해된 형태를 갖는 전해질 조성물을 포함한다. 이때, 상기 리튬 이차전지는 음극 집전체 상에 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고, 제1 음극 활성층에 탄소계 음극활물질로서 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하되, 제1 음극 활성층에 함유된 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{1st}$)와 인조 흑연의 함량이 특정 범위를 조절된 본 발명의 음극을 포함한다. 이에 따라, 상기 리튬 이차전지는 음극 활성층과 음극 집전체의 접착력이 뛰어나고, 이를 포함하는 이차전지의 수명이 우수한 이점이 있다.
- [121] 상기 음극은 상술된 구성과 동일한 구성을 가지므로 구체적인 설명은 생략한다.
- [122] 또한, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질을 포함하는 슬러리를 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되는 양극 활성층을 구비하며, 필요에 따라 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [123] 상기 양극활물질은 양극 집전체 상에서 전기화학적으로 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 가역적으로 리튬 이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1 및 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 산화물 중 1종 이상을 포함할 수 있다:
- [124] [화학식 1]
- [125] $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^1_v]O_2$
- [126] [화학식 2]
- [127] $LiM^2_pMn_qP_rO_4$
- [128] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
- [129] M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [130] x, y, z, w 및 v는 각각 $1.0 \leq x \leq 1.30$, $0.5 \leq y < 1$, $0 < z \leq 0.3$, $0 < w \leq 0.3$, $0 \leq v \leq 0.1$ 이 되, $y+z+w+v=1$ 이고,
- [131] M^2 는 Ni, Co 또는 Fe이며,
- [132] p는 $0.05 \leq p \leq 1.0$ 이고,
- [133] q는 1-p 또는 2-p이며,
- [134] r는 0 또는 1이다.
- [135]

- [136] 상기 화학식 1 및 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 산화물은 각각 니켈(Ni)과 망간(Mn)을 고함량으로 함유하는 물질로서, 양극활물질로 사용하는 경우, 고용량 및/또는 고전압의 전기를 안정적으로 공급할 수 있는 이점이 있다.
- [137] 이때, 상기 화학식 1로 나타내는 리튬 금속 산화물로는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 등을 포함할 수 있고, 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_q\text{Mn}_{1-q}\text{PO}_4$ 등을 포함할 수 있으며, 이들을 단독으로 사용하거나 병용하여 사용할 수 있다.
- [138] 또한, 상기 양극활물질은 양극 활성층 중량 기준 85 중량부 이상 포함될 수 있으며, 구체적으로는 90 중량부 이상, 93 중량부 이상 또는 95 중량부 이상 포함될 수 있다.
- [139] 아울러, 상기 양극 활성층은 양극활물질과 함께 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.
- [140] 이때, 상기 도전재는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 적용할 수 있으나, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [141] 아울러, 상기 도전재는 각 양극 활성층 중량 기준 0.1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~4 중량부; 2~4 중량부; 1.5~5 중량부; 1~3 중량부; 0.1~2 중량부; 또는 0.1~1 중량부로 포함할 수 있다.
- [142] 또한, 상기 바인더는 양극활물질, 양극 첨가제 및 도전재가 서로 결합되게 하는 역할을 수행하며, 이러한 기능을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 포함할 수 있다.
- [143] 이와 더불어, 상기 바인더는 각 양극 활성층 중량 기준 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 1~5 중량부로 포함할 수 있다.
- [144] 상기 양극 활성층의 총 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 50 μm 내지 300 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 μm 내지 200 μm ; 80 μm 내지 150 μm ; 120 μm 내지 170 μm ; 150 μm 내지 300 μm ; 200 μm 내지 300 μm ; 또는 150 μm 내지 190 μm 일 수 있다.
- [145] 또한, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알

루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 총 두께를 고려하여 3~500 μm 에서 적절하게 적용될 수 있다.

[146] 한편, 각 단위셀의 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성 박막으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌; 폴리에틸렌; 폴리에틸렌-프로필렌 공중합체 중 1종 이상의 중합체를 포함하는 것을 사용할 수 있다. 상기 분리막은 상술된 중합체를 포함하는 시트나 부직포 등의 다공성 고분자 기재 형태를 가질 수 있으며, 경우에 따라서는 상기 다공성 고분자 기재 상에 유기물 또는 무기물 입자가 유기 바인더에 의해 코팅된 복합 분리막의 형태를 가질 수도 있다. 아울러, 상기 분리막은 기공의 평균 직경이 0.01~10 μm 일 수 있고, 평균 두께는 5~300 μm 일 수 있다.

[147] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 특별히 제한되는 것은 아니나, 스택형; 지그재그형; 또는 지그재그-스택형 전극 조립체를 포함할 수 있는 형태의 이차전지일 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 파우치형 이차전지 또는 각형 이차전지일 수 있다.

[148]

[149] 음극의 제조방법

[150] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[151] 음극 집전체 상에 제1 탄소계 음극활물질을 포함하는 제1 음극 슬러리와 제2 탄소계 음극활물질을 포함하는 제2 음극 슬러리를 동시에 도포하는 단계;

[152] 도포된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리에 자기장을 인가하는 단계; 및

[153] 자기장이 인가된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하여 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층을 형성하는 단계를 포함하고,

[154] 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며,

[155] 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다:

[156] [식 1]

$$[157] \quad O.I = I_{004}/I_{110}$$

[158] 식 1에서,

[159] I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,

[160] I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.

[161]

- [162] 본 발명에 따른 음극의 제조방법은 음극 집전체 상에 탄소계 활물질을 포함하는 음극 슬러리를 도포하고, 도포된 음극 슬러리의 표면에 자기장을 인가함으로써 음극 슬러리 내 탄소계 활물질을 음극 집전체의 표면에 대하여 소정의 각도를 갖도록 정렬시키며, 이후 연속적으로 탄소계 활물질의 무질서도가 낮아진 음극 슬러리를 건조하여 음극 활성층을 형성함으로써 음극을 제조할 수 있다.
- [163] 여기서, 상기 음극 슬러리를 도포하는 단계는 음극 집전체 상에 2종의 음극 슬러리를 동시에 토출함으로써 한번에 수행될 수 있다.
- [164] 구체적으로, 음극 슬러리를 도포하는 단계는 제1 탄소계 음극활물질을 포함하는 제1 음극 슬러리와 제2 탄소계 음극활물질을 포함하는 제2 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 동시 도포함으로써 수행될 수 있다.
- [165] 이때, 상기 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리는 상이한 조성을 가질 수 있다. 구체적으로, 제1 음극 슬러리는 제1 탄소계 음극활물질을 포함하고, 제2 음극 슬러리는 제2 탄소계 음극활물질을 포함한다. 이때, 상기 제1 탄소계 활물질과 제2 탄소계 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 중 1종 이상의 흑연계 탄소를 포함하되, 각 탄소계 활물질에 포함된 흑연계 탄소의 종류 및 함량/함량 비율은 다를 수 있다.
- [166] 하나의 예로서, 상기 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하고, 제2 탄소계 음극활물질은 인조 흑연만을 포함할 수 있다.
- [167] 상기 천연 흑연과 인조 흑연에 대한 입자 형태, 평균 입도 등에 대한 구성은 상술된 구성과 동일한 구성을 가지므로 구체적인 설명은 생략한다.
- [168] 또한, 상기 제1 음극 슬러리를 도포하는 단계와 제2 음극 슬러리를 도포하는 단계는 당업계에서 통상적으로 적용되는 방식이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 예컨대, 상기 도포는 딥 코팅, 다이 코팅, 콤마 코팅, 그라비아 코팅 또는 바 코팅 방법에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하게는 듀얼 슬롯 다이를 이용한 다이 코팅에 의해 수행될 수 있다.
- [169] 아울러, 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리에 자기장을 인가하는 단계는 각 음극 슬러리에 함유된 탄소계 활물질의 결정면이 음극 집전체에 대하여 소정의 각도를 갖도록 정렬시키는 단계일 수 있다. 이를 위하여, 자기장을 인가하는 단계는 음극 집전체 상에 순차적으로 도포된 음극 슬러리의 표면, 즉 표면 노출된 제2 음극 슬러리 표면에 자기장이 인가될 수 있으며, 이때 인가된 자기장에 의해 제2 음극 슬러리 하부에 위치하는 제1 음극 슬러리 또한 탄소계 음극활물질의 결정면이 소정의 각도로 정렬될 수 있다.
- [170] 이때, 앞서 언급된 각 음극 슬러리에 함유된 탄소계 활물질의 정렬도(O.I)는 인가되는 자기장의 세기나 자기장에 노출되는 시간 등에 의해 조절될 수 있다.
- [171] 예컨대, 상기 자기장을 인가하는 단계는 2,000G(가우스, Gauss) 내지 6,000G(가우스, Gauss)의 자기장이 인가될 수 있으며, 구체적으로는 2,500G 내지 5,500G; 3,000G 내지 5,500G; 3,500G 내지 5,500G; 4,000G 내지 5,500G; 3,500G 내지 4,500G; 또는 4,500G 내지 5,000G의 자기장이 인가될 수 있다.

- [172] 또한, 상기 자기장을 인가하는 단계는 5초 내지 60초 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로는 10초 내지 60초; 10초 내지 30초; 30초 내지 60초; 40초 내지 50초; 15초 내지 35초; 또는 10초 내지 50초 동안 수행될 수 있다.
- [173] 하나의 예로서, 상기 자기장을 인가하는 단계에는 음극 슬러리에 $4,700 \pm 100G$ 의 자기장이 12초 내지 33초 동안 인가될 수 있다.
- [174] 본 발명은 자기장을 인가하는 단계에서 상술된 자기장의 세기 및 인가 시간을 만족하도록 제2 음극 슬러리에 자기장을 인가함으로써 제2 음극 슬러리에 함유된 제2 탄소계 음극활물질은 물론 제2 음극 슬러리의 하부에 위치하는 제1 음극 슬러리의 제1 탄소계 활물질을 음극 집전체에 대하여 소정의 각도를 갖도록 정렬시킬 수 있다.
- [175] 또한, 상기 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층을 형성하는 단계는 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하는 단계; 및 건조된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 압연하는 단계를 포함할 수 있다.
- [176] 이때, 상기 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하는 단계는 음극 활성층 내에 함유된 탄소계 활물질의 정렬을 유지할 수 있는 방식이라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다.
- [177] 예컨대, 상기 건조하는 단계는 열풍 건조기, 진공 오븐기 등을 이용하여 음극 슬러리에 열 에너지를 가함으로써 음극 슬러리를 건조시킬 수 있다.
- [178] 아울러, 건조된 음극 슬러리를 압연하는 단계는 롤 프레스 등을 이용하여 건조된 음극 슬러리에 압력을 가함으로써 음극 활성층의 밀도를 증가시키는 단계이다. 이때, 상기 압연은 상온보다 높은 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [179] 구체적으로, 상기 압연은 $50^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$ 의 온도, 보다 구체적으로는 $60^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$; $75^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$; $85^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$; $50^{\circ}C$ 내지 $90^{\circ}C$; $60^{\circ}C$ 내지 $80^{\circ}C$ 또는 $65^{\circ}C$ 내지 $90^{\circ}C$ 의 온도로 수행될 수 있다. 구체적으로는 상기 압연은 $2m/s$ 내지 $7m/s$ 의 압연 속도로 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 $2m/s$ 내지 $6.5m/s$; $2m/s$ 내지 $6m/s$; $2m/s$ 내지 $5.5m/s$; $2m/s$ 내지 $5m/s$; $2m/s$ 내지 $4.5m/s$; $2m/s$ 내지 $4m/s$; $2.5m/s$ 내지 $4m/s$; $2.5m/s$ 내지 $3.5m/s$; $3.5m/s$ 내지 $5m/s$; $5m/s$ 내지 $7m/s$; $5.5m/s$ 내지 $6.5m/s$ 또는 $6m/s$ 내지 $7m/s$ 의 압연 속도로 수행될 수 있다. 아울러, 상기 압연은 $50MPa$ 내지 $200MPa$ 의 압력 조건하에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 $50MPa$ 내지 $150MPa$; $50MPa$ 내지 $100MPa$; $100MPa$ 내지 $200MPa$; $150MPa$ 내지 $200MPa$ 또는 $80MPa$ 내지 $140MPa$ 의 압력 조건하에서 수행될 수 있다.
- [180] 본 발명은 건조된 음극 슬러리의 압연을 상기 온도, 속도 및/또는 압력 조건하에서 수행함으로써 형성되는 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층에 함유된 탄소계 활물질의 정렬도 변화를 최소화하면서 음극의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [181] 한편, 상기 음극 슬러리는 탄소계 활물질 이외에 도전제, 바인더, 증점제 등을 더 포함할 수 있으며, 이들은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것들로 적용될 수 있다.
- [182]

발명의 실시를 위한 형태

- [183] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [184] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [185]
- [186] 실시예 1~4 및 비교예 1~2. 리튬 이차전지용 음극의 제조
- [187] 하기 표 1에 나타난 조건을 반영하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.
- [188] 먼저, 천연 흑연 및 인조 흑연을 탄소계 활물질로서 준비하고, 도전재로서 카본 블랙과 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 준비하였다.
- [189] 준비된 탄소계 음극활물질 95 중량부, 카본 블랙 1 중량부, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부 및 스티렌부타디엔 고무(SBR) 2.5 중량부를 고휘분 50%가 되도록 물과 혼합하여 제1 음극 슬러리 및 제2 음극 슬러리를 제조하였다.
- [190] 이때, 제1 음극 슬러리에 포함된 제1 탄소계 음극활물질은 하기 표 1에 나타난 바와 같이 ① 입자 형상, ② 입자의 평균 입도, ③ 각 탄소계 음극활물질 내 함량이 조절되었다. 단, 탄소계 음극활물질의 입자 형상인 구상인 경우 구형화도는 0.70~0.95를 만족하였다. 또한, 제2 음극 슬러리에 포함된 제2 탄소계 음극활물질은 제1 탄소계 음극활물질에 포함된 인조 흑연과 동일한 것을 사용하였다.
- [191] 각 음극 슬러리가 준비되면, 롤투롤 이송(이송 속도: 5 m/min)되고 있는 구리 박판(두께: 8 μ m) 상에 듀얼 다이 코터를 이용하여 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 동시 캐스팅하였다. 이때, 구리 박판의 이송 방향을 따라 평균 두께가 각각 90 μ m 및 100 μ m가 되도록 제1 음극 슬러리 및 제2 음극 슬러리를 캐스팅하였다.
- [192] 그런 다음, 도포된 제2 음극 슬러리 표면에 4,750 \pm 50G의 자기장을 하기 표 1과 같은 시간 동안 인가하고, 자기장이 인가된 음극 슬러리를 열풍 건조하여 음극 활성층을 형성하였다. 형성된 음극 활성층을 50 \pm 1 $^{\circ}$ C에서 100~150MPa의 압력 및 3 m/s의 이송 속도로 압연하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.
- [193] [표1]

	제1 탄소계 음극활물질						자기장 인가 시간 [초]
	천연 흑연			인조 흑연			
	형상	입도 [μ m]	함량 [중량%]	형상	입도 [μ m]	함량 [중량%]	
실시예 1	구상	20	5	인편상	17	95	15
실시예 2	구상	20	20	인편상	17	80	15
실시예 3	구상	20	60	인편상	17	40	15
실시예 4	구상	20	20	인편상	17	80	3

비교예 1	구상	20	100	-	-	-	15
비교예 2	-	-	-	인편상	17	100	15

[194]

[195] 제조된 음극을 대상으로 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD)을 수행하여 스펙트럼을 측정하였다. 이때, 제1 음극 활성층의 스펙트럼은 제2 음극 활성층의 X선 회절 분광(XRD) 측정한 후 제2 음극 활성층을 박리하여 제거하고, 노출된 제1 음극 활성층 표면에 대하여 X선 회절을 측정하였으며, X선 회절(XRD)의 측정 조건은 다음과 같다:

[196]

- 타겟: Cu(K α 선) 흑연 단색화 장치

[197]

- 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 1도, 수신 슬릿 = 0.1mm, 산란 슬릿 = 1도

[198]

- 측정 구역: [1,1,0] 면: 76.5 도 < 2 θ < 78.5도 / [0,0,4] 면: 53.5 도 < 2 θ < 56.0도.

[199]

[200] 상기 조건으로 측정된 스펙트럼으로부터 식 1에 따른 각 탄소계 활물질의 평균 정렬도(O.I)를 산출하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

[201]

[식 1]

[202]

$$O.I = I_{004}/I_{110}$$

[203]

식 1에서,

[204]

I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,

[205]

I_{110} 은 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.

[206]

[207]

이와 별도로, 제조된 각 음극을 대상으로 제2 음극 활성층 표면에서 가로 10 cm 및 세로 10 cm의 단위 면적 내에 존재하는 임의의 3지점을 설정하였다. 그 후, 분광 색차계를 이용하여 설정된 3지점에 대한 CIE 색차계를 측정하였다. 측정된 3지점의 결과값으로부터 L* 평균값을 구하고, ΔL^* 을 얻기 위하여 상기 L* 평균값을 기준으로 3지점이 갖는 편차의 평균값을 산출하였다. 그런 다음, CIE 색차계가 측정된 제2 음극 활성층을 박리하여 제거하고, 노출된 제1 음극 활성층에 표면에 대하여 동일한 방법으로 CIE 색차계를 측정하였다. 측정된 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[208]

[표2]

	제1 음극 활성층			제2 음극 활성층		
	정렬도(O.I _{1st})	L*	ΔL	정렬도(O.I _{2nd})	L*	ΔL
실시예 1	0.21	34.13	0.2	0.19	32.85	0.1

실시 예 2	0.24	34.22	0.2	0.18	32.56	0.2
실시 예 3	0.27	34.91	0.3	0.18	32.79	0.2
실시 예 4	0.57	39.06	0.2	0.31	34.11	0.3
비교 예 1	0.33	39.06	0.3	0.19	32.98	0.4
비교 예 2	0.18	34.55	0.4	0.19	32.75	0.3

[209]

[210] **비교예 3. 리튬 이차전지용 음극의 제조**

[211] 제1 및 제 2 음극 슬러리의 캐스팅 이후 자기장을 인가하지 않는 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.

[212] 제조된 음극의 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 탄소계 활물질의 정렬도 (O.I)가 각각 5.41 및 16.87 이었다. 또한, 제1 음극 활성층의 L* 및 ΔL 은 각각 43 및 0.4이고, 제2 음극 활성층의 L* 및 ΔL 은 각각 39 및 0.3이었다.

[213]

[214] **실시예 5~8 및 비교예 4~6. 리튬 이차전지의 제조**[215] 양극활물질로서 입자크기 $5\mu\text{m}$ 인 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 를 준비하고, 카본계 도전제 및 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드와 94:3:3의 중량 비율로 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 형성하고, 알루미늄 박판 상에 캐스팅하고 120°C 진공오븐에서 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다.[216] 상기 얻어진 양극과 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 각각 제조된 음극의 사이에 $18\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌으로 이루어진 분리막을 개재시키고, 케이스에 삽입한 다음, 전해질 조성물을 주입하여 리튬 이차전지를 조립하였다.

[217] 이때, 각 리튬 이차전지에 적용된 음극의 종류는 하기 표 3에 나타내었다.

[218] [표3]

	적용된 음극의 종류
실시예 5	실시예 1에서 제조된 음극
실시예 6	실시예 2에서 제조된 음극
실시예 7	실시예 3에서 제조된 음극
실시예 8	실시예 4에서 제조된 음극
비교예 4	비교예 1에서 제조된 음극
비교예 5	비교예 2에서 제조된 음극

비교예 6	비교예 3에서 제조된 음극
-------	----------------

[219]

[220] 실험예.

[221] 본 발명에 따른 음극이 갖는 i) 음극 집전체와 음극 활성층간 접착력 및 ii) 음극의 에너지 밀도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[222]

[223] 가) 음극 집전체와 음극 활성층간 접착력 평가

[224] 실시예 1~4와 비교예 1~3에서 제조된 음극을 가로 및 세로의 길이가 각각 25mm, 70mm가 되도록 절단하여 시편을 제작하였다.

[225] 양면 테이프를 이용하여 준비된 시편을 유리판에 부착하였으며, 이때 집전체가 유리판에 대면하도록 배치하였다. 유리판에 고정된 시편을 인장 시험기에 고정시킨 후, 각 음극의 음극 활성층을 25°C에서 100mm/min 속도로 90°의 각도로 박리하였다. 이때, 실시간으로 측정된 박리력을 음극 집전체와 음극 활성층의 계면 접착력으로 정의하였으며, 측정된 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[226]

[227] 나) 에너지 밀도 평가[228] 실시예 1~4와 비교예 1~3에서 제조된 각 음극들을 2cm²의 크기로 구멍을 뚫고, 3단자법에 의한 정전류 충방전을 수행하여 충방전 용량을 측정하였다. 구체적으로 각 음극의 에너지 밀도 평가는 각 음극을 시료 전극으로 포함하는 시료 전지를 제작하여 측정하였다. 이때, 상기 시료 전지는 각 음극, 분리막 및 상대 전극을 적층한 적층체를 포함하고, 이와 별도로 상부에 기준 전극을 도입한 구조를 갖도록 설계되었다. 또한, 상기 시료 전지는 전해액(10)으로서 에틸렌카보네이트(EC) 및 메틸에틸카보네이트(MEC)의 혼합 용액(EC:MEC=1:2, vol.:vol.)에 LiPF₆을 1M의 농도가 되도록 용해한 용액이 적용되었으며, 상기 상대전극 및 기준전극으로 금속 리튬을 사용하고, 분리막에는 폴리에틸렌 미공막을 사용하였다.[229] 얻어진 시료 전지들은 각 음극의 면적에 대하여 0.2mA/cm²의 정전류로 0V(V vs. Li/Li+)까지 충전하고, 0.2 mA/cm²의 정전류로 1V(V vs. Li/Li+)까지 방전을 수행한 후 각 시료 전지의 단위 부피당 초기 충방전 효율을 산출하였다. 산출된 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[230] [표4]

	접착력 [gf/cm]	초기 충방전 효율 [%]
실시예 1	41	95.3
실시예 2	43	95.0
실시예 3	38	94.7
실시예 4	40	93.8
비교예 1	21	93.5

비교예 2	11	95.4
비교예 3	9	92.1

- [231] 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체와 음극 활성층 간의 접착력이 높고 에너지 밀도가 큰 것을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예에서 제조된 음극들은 음극 집전체와 음극 활성층이 박리되는데 35 gf/cm 이상의 박리력이 요구되고, 초기 충방전 효율이 93.6% 이상인 것으로 확인되었다.
- [232] 이는 실시예의 음극들이 음극 집전체 상에 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고, 제1 음극 활성층에 탄소계 음극활물질로서 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하되, 제1 음극 활성층에 함유된 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{st}$)와 인조 흑연의 함량이 특정 범위가 조절됨으로써 음극 집전체와 음극 활성층간의 접착력이 증가되고, 음극 활성층의 전기적 성능이 향상됨을 의미하는 것이다.
- [233] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체와 음극 활성층 간의 접착력이 우수하고 에너지 밀도가 높음을 알 수 있다.
- [234]
- [235] 이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [236] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

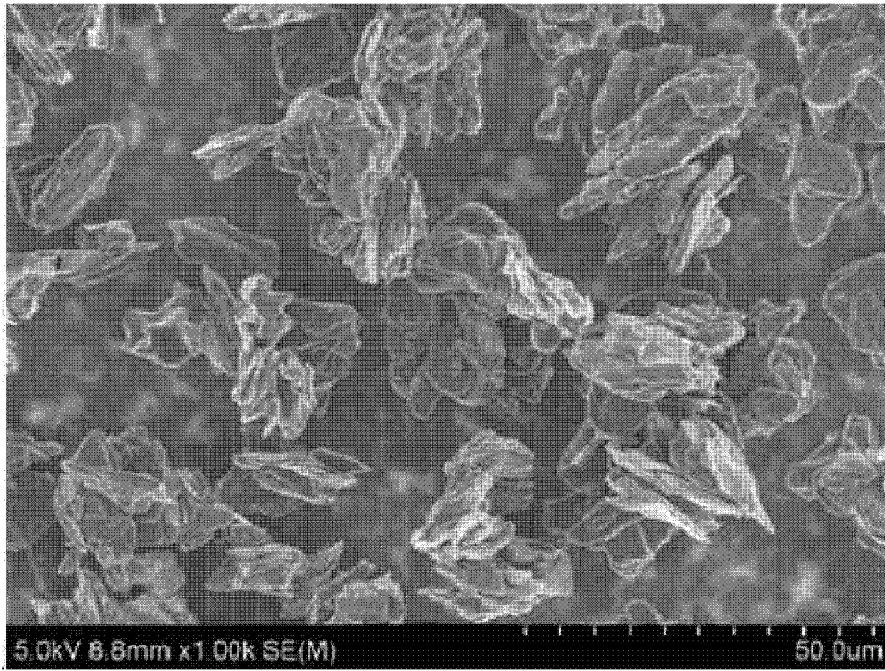
청구범위

- [청구항 1] 음극 집전체; 음극 집전체의 적어도 일면에 마련되고, 제1 탄소계 음극활물질을 함유하는 제1 음극 활성층; 및 상기 제1 음극 활성층 상에 마련되며, 제2 탄소계 음극활물질을 함유하는 제2 음극 활성층을 포함하고, 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며, 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극:
- [식 1]
- $$O.I = I_{004}/I_{110}$$
- 식 1에서,
 I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,
 I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 인조 흑연의 함량은 제1 탄소계 음극활물질의 전체 중량에 대하여 50 중량%를 초과하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 제2 탄소계 음극활물질은 인조 흑연을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 인조 흑연은 인편상 입자이고,
 천연 흑연은 구상 입자인 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 인조 흑연의 평균 입도는 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이고;
 천연 흑연의 평균 입도는 $15\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 이 되,
 인조 흑연의 평균 입도가 천연 흑연의 평균 입도 보다 작은 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 제1 음극 활성층과 제2 음극 활성층의 총 두께는 $50\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 제1 음극 활성층의 평균 두께는 제2 음극 활성층의 평균 두께에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 갖는 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 제2 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{2nd}$)는 제1 탄소계 음극활물질의 정렬도($O.I_{1st}$)에 대하여 10% 내지 100%의 비율을 갖는 리튬 이차전지용 음극.

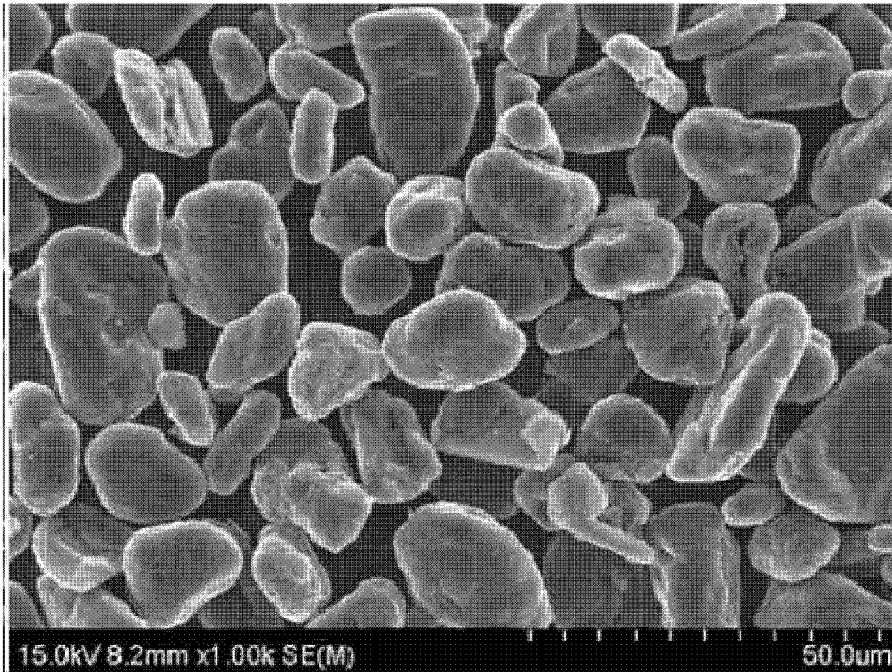
- [청구항 9] 음극 집전체 상에 제1 탄소계 음극활물질을 포함하는 제1 음극 슬러리와 제2 탄소계 음극활물질을 포함하는 제2 음극 슬러리를 동시에 도포하는 단계;
 도포된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리에 자기장을 인가하는 단계;
 및
 자기장이 인가된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하여 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층을 형성하는 단계를 포함하고,
 제1 탄소계 음극활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하며,
 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층은 하기 식 1로 나타내는 탄소계 음극 활물질의 정렬도(O.I)가 각각 0.1 내지 0.9인 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법:
 [식 1]

$$O.I = I_{004}/I_{110}$$
 식 1에서,
 I_{004} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [0,0,4] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타내고,
 I_{110} 는 음극 활성층에 대한 X선 회절 분광(XRD) 측정 시 [1,1,0] 결정면을 나타내는 피크의 면적을 나타낸다.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 자기장을 인가하는 단계는 2,000G 내지 6,000G의 자기장이 인가되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
 자기장을 인가하는 단계는 5초 내지 60초 동안 수행되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
 제1 음극 활성층 및 제2 음극 활성층을 형성하는 단계는,
 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 건조하는 단계; 및
 건조된 제1 음극 슬러리와 제2 음극 슬러리를 압연하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/016609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/583(2010.01); B01D 39/16(2006.01); D01D 5/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 50/249(2021.01); H01M 50/258(2021.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차전지용 음극(cathode for lithium secondary battery), 천연흑연(natural graphite), 인조흑연(artificial graphite), 자기장(magnetic field)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2018-0035693 A (LG CHEM, LTD.) 06 April 2018 (2018-04-06) See paragraphs [0043], [0055], [0094]-[0102] and [0107]-[0108]; and claims 1-2, 11-12, 14-15 and 20.	1-12
A	CN 113036298 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECH. CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) See paragraphs [0041] and [0074]-[0086]; and claims 1-2, 6 and 10.	1-12
A	KR 10-2022-0146194 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 November 2022 (2022-11-01) See entire document.	1-12
A	KR 10-2022-0028258 A (UIF (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION), YONSEI UNIVERSITY) 08 March 2022 (2022-03-08) See entire document.	1-12
A	KR 10-2021-0123480 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14) See entire document.	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 February 2024		Date of mailing of the international search report 02 February 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/016609

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0035693	A	06 April 2018	CN	108701816	A	23 October 2018
				CN	108701816	B	12 November 2021
				EP	3396745	A2	31 October 2018
				EP	3396745	A4	12 June 2019
				EP	3396745	B1	01 November 2023
				KR	10-1966144	B1	05 April 2019
				US	2019-0305308	A1	03 October 2019
				US	2022-0328833	A1	13 October 2022
				WO	2018-062836	A2	05 April 2018
				WO	2018-062836	A3	14 June 2018

CN	113036298	A	25 June 2021	CN	113036298	B	11 February 2022

KR	10-2022-0146194	A	01 November 2022	CN	115241417	A	25 October 2022
				EP	4080604	A2	26 October 2022
				EP	4080604	A3	02 November 2022
				JP	2022-167890	A	04 November 2022
				US	2022-0352543	A1	03 November 2022

KR	10-2022-0028258	A	08 March 2022	KR	10-2509597	B1	13 March 2023

KR	10-2021-0123480	A	14 October 2021	CN	113939929	A	14 January 2022
				EP	3965184	A1	09 March 2022
				EP	3965184	A4	18 January 2023
				US	2022-0255059	A1	11 August 2022
				WO	2021-201399	A1	07 October 2021

KR	10-2544496	B1	20 June 2023	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/583(2010.01); B01D 39/16(2006.01); D01D 5/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 50/249(2021.01); H01M 50/258(2021.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지용 음극(cathode for lithium secondary battery), 천연흑연(natural graphite), 인조흑연(artificial graphite), 자기장(magnetic field)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2018-0035693 A (주식회사 엔지화학) 2018.04.06 단락 [0043], [0055], [0094]-[0102], [0107]-[0108]; 청구항 1-2, 11-12, 14-15, 20	1-12
A	CN 113036298 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECH. CO., LTD.) 2021.06.25 단락 [0041], [0074]-[0086]; 청구항 1-2, 6, 10	1-12
A	KR 10-2022-0146194 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.11.01 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2022-0028258 A (연세대학교 산학협력단) 2022.03.08 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2021-0123480 A (주식회사 엔지에너지솔루션) 2021.10.14 전체 문헌	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년02월01일(01.02.2024)	2024년02월02일(02.02.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2544496 B1 (주식회사 엘지에너지솔루션) 2023.06.20 요약: 청구항 1, 3-7, 9-12 *위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원의 등록된 공보임	1-12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0035693 A	2018/04/06	CN 108701816 A	2018/10/23
		CN 108701816 B	2021/11/12
		EP 3396745 A2	2018/10/31
		EP 3396745 A4	2019/06/12
		EP 3396745 B1	2023/11/01
		KR 10-1966144 B1	2019/04/05
		US 2019-0305308 A1	2019/10/03
		US 2022-0328833 A1	2022/10/13
		WO 2018-062836 A2	2018/04/05
		WO 2018-062836 A3	2018/06/14
-----	-----	-----	-----
CN 113036298 A	2021/06/25	CN 113036298 B	2022/02/11
KR 10-2022-0146194 A	2022/11/01	CN 115241417 A	2022/10/25
		EP 4080604 A2	2022/10/26
		EP 4080604 A3	2022/11/02
		JP 2022-167890 A	2022/11/04
		US 2022-0352543 A1	2022/11/03
-----	-----	-----	-----
KR 10-2022-0028258 A	2022/03/08	KR 10-2509597 B1	2023/03/13
KR 10-2021-0123480 A	2021/10/14	CN 113939929 A	2022/01/14
		EP 3965184 A1	2022/03/09
		EP 3965184 A4	2023/01/18
		US 2022-0255059 A1	2022/08/11
		WO 2021-201399 A1	2021/10/07
-----	-----	-----	-----
KR 10-2544496 B1	2023/06/20	없음	
-----	-----	-----	-----