

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 25일 (25.06.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/130465 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017411
- (22) 국제출원일: 2019년 12월 10일 (10.12.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0163075 2018년 12월 17일 (17.12.2018)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최희원 (CHOI, Hee Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 우상욱 (WOO, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 박려림 (PIAO, Li Lin); 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong Gyun); 05854 서울시 송파구 법원로 114 엠스튜디오 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,

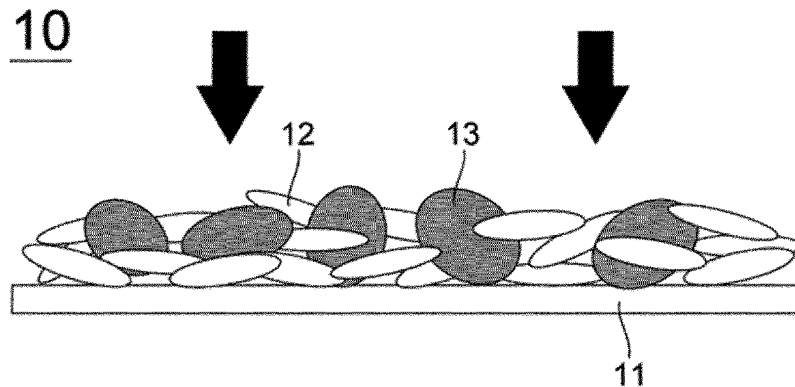
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, ANODE COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for a secondary battery, which has improved cycle swelling properties and rapid charge performance, an anode comprising same, and a method for manufacturing same. The anode active material is a mixture of artificial graphite and spherical natural graphite, wherein the spherical natural graphite has an average particle diameter (D₅₀) of 12 μ m or less, with D₉₀-D₁₀ value ranging from 5 to 12 μ m.

(57) 요약서: 본 발명은 사이클 스웰링 특성 및 급속충전 성능이 향상된 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극, 이의 제조방법에 관한 것으로 상기 음극 활물질은 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 것이고, 상기 구형화 천연 흑연의 평균 입경(D₅₀)이 12 μ m 이하이고, D₉₀-D₁₀ 값이 5 내지 12 μ m인 것을 특징으로 한다.



WO 2020/130465 A1

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2018.12.17.자 한국 특허 출원 제10-2018-0163075호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 이차전지용 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 사이클 스웰링 및 고율 충전 특성이 향상된 음극 활물질, 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격이 상승하고, 환경오염에 대한 관심이 증폭되면서 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있고, 특히, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있다.
- [4] 대표적으로 전지의 형상 면에서는 얇은 두께로 휴대폰 등과 같은 제품들에 적용될 수 있는 각형 이차전지와 파우치형 이차전지에 대한 수요가 높고, 재료 면에서는 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성의 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.
- [5] 일반적으로, 이차전지는 집전체의 표면에 전극활물질을 포함하는 전극 합제를 도포하여 양극과 음극을 구성하고 그 사이에 분리막을 개재하여 전극조립체를 만든 후, 원통형 또는 각형의 금속 캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극조립체에 주로 액체 전해질을 주입 또는 함침시키거나 고체 전해질을 사용하여 제조된다.
- [6] 또한 이차전지는 양극/분리막/음극 구조의 전극조립체가 어떠한 구조로 이루어져 있는지에 따라 분류되기도 하는 바, 대표적으로는, 긴 시트형의 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취한 구조의 젤리-롤(권취형) 전극조립체, 소정 크기의 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 순차적으로 적층한 스택형(적층형) 전극조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 적층한 바이셀(Bi-cell) 또는 풀셀(Full cell)들을 분리막 시트로 권취한 구조의 스택/폴딩형 전극조립체 등을 들 수 있다.
- [7] 한편, 전극은 이온의 교환을 통해서 전류를 발생시키는데, 전극을 이루는 양극 및 음극은 금속으로 이루어진 전극 집전체에 전극 활물질이 도포된 구조로 이루어진다.
- [8] 그 중 상기 음극의 경우 종래에는, 이차전지는 음극으로 리튬 금속이

- 사용되었으나, 덴드라이트(dendrite) 형성에 따른 전지 단락과, 이에 의한 폭발의 위험성이 알려지면서, 구조적 및 전기적 성질을 유지하면서, 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 화합물로 대체되고 있다.
- [9] 상기 탄소계 화합물은 표준 수소 전극 전위에 대해 약 -3V의 매우 낮은 방전 전위를 갖고, 흑연판층(graphenelayer)의 일축 배향성으로 인한 매우 가역적인 충방전 거동으로 인해 우수한 전극 수명 특성(cycle life)을 나타낸다. 또한, Li 이온 충전 시 전극전위가 0V Li/Li⁺로서 순수한 리튬 금속과 거의 유사한 전위를 나타낼 수 있기 때문에, 산화물계 양극과 전지를 구성할 때, 더 높은 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다.
- [10] 상기 탄소계 화합물은 결정질 탄소와 비정질 탄소가 있다. 결정질 탄소는 천연 흑연과 인조 흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소가 대표적이며, 비정질 탄소는 고분자 수지를 탄화시켜서 얻는 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbons, hard carbons)와, 피치(pitch)를 열처리하여 얻는 이흑연화성 탄소(graphitizable carbons, soft carbons) 등이 있다.
- [11] 특히 탄소계 물질로, 높은 용량을 갖는 천연 흑연이나 고온특성 등의 우수한 인조 흑연이 사용되나, 인 조흑연의 경우 천연 흑연 대비 낮은 용량을 발현하며, 2차 입자화 및 코팅 처리로 인하여 음극 슬러리의 제조 및 전극 접착력 저하 등 공정성이 좋지 않고, 전극 압연 특성이 떨어지는 문제점들을 가지고 있다. 또한, 천연 흑연의 경우 높은 배향도에 따른 스웰링 현상이나 급속 충전 성능의 열위를 보이며, 인조 흑연 대비 표면에 작용기가 상대적으로 많아, 고온 특성이 좋지 않은 문제가 있다.
- [12] 한국공개특허 10-2015-0073107에는 상기 탄소계 음극 활물질로서 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합하고, 상기 인조 흑연은 모자이크 코크스계 인조 흑연인 것이 개시되어 있다. 그러나 상기와 같이 천연 흑연을 사용할 경우 전극의 기계적 강도가 약해지고 충방전시 사이클 스웰링 및 급속충전 성능이 좋지 않다. 이 경우 충방전시 전극이 부풀어 사이클 수명 감소 등의 문제점이 발생할 수 있다.
- [13] 따라서 상기와 같은 문제의 해결을 위한 기술 개발이 필요한 실정이다.
- [14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합한 혼합물을 사용한 음극 활물질에 있어서, 입경이 작고 입도 분포가 균일한 구형화된 천연 흑연을 사용함으로써, 천연 흑연을 사용함에도 인조 흑연 수준으로 사이클 특성, 스웰링 특성 및 급속충전 성능이 향상된 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [16] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은,

- [17] 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 것이고,
 [18] 상기 구형화 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})이 $12\mu\text{m}$ 이하이고, $D_{90}-D_{10}$ 값이 5 내지 $12\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [19] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 인조 흑연은 상기 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 하여 65 내지 85중량%로 포함되고, 상기 구형화 천연 흑연은 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 하여 15 내지 35중량%로 포함될 수 있다.
- [20] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})은 9 내지 $11\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [21] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 천연 흑연의 $D_{90}-D_{10}$ 값은 7 내지 $9\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [22] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 음극 활물질의 탭 밀도는 1.10 내지 1.25g/cc 일 수 있다.
- [23] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 음극 활물질은 압연 후 집전체에 대한 접착력이 20 내지 35gf/cm 일 수 있다.
- [24] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 인조 흑연은 콜타르(coal tar), 콜타르 핏치(coaltar pitch), 석유 핏치(petroleum pitch) 또는 중유(heavy oil)를 열처리하여 제조된 핏치 코크스일 수 있다.
- [25] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 구형화 천연 흑연은 인편상의 천연 흑연을 산이나 염기로 처리한 뒤, 구형화 장치에서 30 m/s 내지 100 m/s의 로터 속도(rotor speed)로 10분 내지 30분 동안 구형화시킴으로써 얻어질 수 있다.
- [26] 또한 본 발명은 이차전지용 음극을 제공하는바, 상기 이차전지용 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 코팅된 음극 합제층을 포함하며,
 [27] 상기 음극 합제층은 도전재, 바인더 및 상기 음극 활물질을 포함한다.
 [28] 또한 본 발명은 이차전지용 음극을 제조하는 방법을 제공하는바 상기 이차전지용 음극의 제조방법은 음극 합제를 준비하는 단계 및 상기 음극 합제를 집전체 상에 도포한 뒤, 건조하는 단계를 포함하며, 상기 음극 합제에 포함된 음극 활물질은 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 혼합물을 포함하고,
 [29] 상기 음극 활물질은 전술한 바와 같다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 의하면, 인조 흑연 및 입경이 작고 입도 균일화된 구형화된 천연 흑연을 혼합한 음극 활물질을 사용하여 사이클 특성, 스웰링 특성 및 급속충전 등의 셀 성능을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극의 구조를 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [33] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」 뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다.
- [34] 본원 명세서 전체에서, "포함하다" 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, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 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 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부뿐 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [35] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [36] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [37]
- [38] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.
- [39] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은 흑연재를 주성분으로 포함한다.
- [40] 구체적으로 상기 음극 활물질은 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 것이다. 일반적으로 인조 흑연은 고온 특성이 우수하나, 낮은 용량 및 낮은

공정성을 나타낸다는 문제가 있으므로, 초기 방전 용량이 우수한 천연 흑연을 혼합하여 활물질의 용량을 개선시킬 수 있다. 그러나 천연 흑연은 충방전 사이클이 반복되면서, 천연 흑연의 가장자리 부분에서 발생하는 전해액 분해 반응으로 인하여 스웰링 현상이 발생하고, 충방전 효율 및 용량이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 천연 흑연은 내부 공극이 많고, 전극 압연 시 내부 공극이 막히면서 기계적 스트레스를 많이 받는다는 문제점이 있다.

- [41] 따라서 후술하는 바와 같이, 입경이 작고 입도가 균일화된 구형화 천연 흑연을 인조 흑연과 혼합하여 인조 흑연과 천연 흑연의 장점을 보유하면서도 기존 천연 흑연의 단점이었던 낮은 사이클 특성, 스웰링 특성 및 급속충전 특성을 개선할 수 있다.
- [42] 구체적으로, 상기 구형화 천연 흑연은 평균 입경(D_{50})이 $12\mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 이차전지의 초기 효율을 감안하여 바람직하게는 $11\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 9 내지 $11\mu\text{m}$ 일 수 있다. 평균 입경이 상기 범위 내인 구형화 천연 흑연을 사용함으로써, 고에너지 밀도에서 급속 충전 능력을 향상 시키는 장점을 얻을 수 있다. 구형화 천연 흑연의 평균 입경이 $12\mu\text{m}$ 를 초과할 경우, 후술하는 바와 같이 전극(음극)의 탭 밀도 및 활물질의 접착력 특성이 감소하여 전극의 스웰링 현상 개선 효과가 감소한다. 이차전지의 충방전 성능이 감소할 수 있다.
- [43] 또한 본 발명에 따르면, 천연 흑연 사용시 발생할 수 있는 성능 저하를 개선하기 위해서는 입도 분포가 균일해야 하는바, 상기 구형화 천연 흑연의 입도 분포에서, $D_{90}-D_{10}$ 값은 5 내지 $12\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 7 내지 $9\mu\text{m}$ 일 수 있다. 여기서 D_{90} 은 입자경 순서로 가장 작은 입자로부터 누적이 90%가 되는 입경이고, D_{10} 은 입자경 순서로 가장 작은 입자로부터 누적이 10%가 되는 입경이고, D_{50} 은 입자경 순서로 가장 작은 입자로부터 누적이 50%가 되는 입경을 의미한다. 상기 $D_{90}-D_{10}$ 값이 작을수록 입도 분포 곡선이 샤프하게 나타난다. 상기 $D_{90}-D_{10}$ 이 $5\mu\text{m}$ 미만일 경우 급속 충전 특성이 저하될 수 있으며, $D_{90}-D_{10}$ 이 $12\mu\text{m}$ 를 초과할 경우 적절한 밀도를 얻기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 즉 $D_{90}-D_{10}$ 이 상기 범위를 벗어날 경우 활물질 충전 밀도(Tap density)가 너무 낮아지는 문제가 발생하여, 전극 활물질층 두께가 두꺼워지고 그만큼 프레스성이 떨어지게 되므로, 고에너지 밀도 구현에 단점이 있다.
- [44] 상기 구형화 천연 흑연의 입경은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고재현성 및 고분해성의 결과를 얻을 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 구형화 천연 흑연의 입경 측정은 구형화 천연 흑연을 에탄올/물의 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포를 토대로 산출할 수 있다.
- [45] 또한 상기 구형화 천연 흑연은 일반적인 천연 흑연에 기계적 외력을 가하고,

조립 구형화 처리를 실시함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, 구형화 천연 흑연은 인편상의 천연 흑연을 산이나 염기로 처리한 뒤, 구형화 장치에서 30 m/s 내지 100 m/s의 로터 속도(rotor speed)로 10분 내지 30분 동안 구형화시킴으로써 제조될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [46] 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.10 내지 1.25g/cc일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1.15 내지 1.20g/cc일 수 있다. 활물질의 탭 밀도는 탭 밀도(tap density)는 분말을 충전할 때 일정한 조건으로 용기를 진동시켜 얻어지는 분말의 겉보기 밀도이다. 본 발명에 있어서, 상기 탭 밀도의 측정은, 탭 밀도 측정기인 LOGAN사제의 TAP-2S를 이용하여 탭핑 2000회를 실시한 후 측정할 수 있다.
- [47] 탭 밀도(tap density)가 높을수록 전극의 충전밀도(packing density)를 높일 수 있다. 구체적으로, 전극 제조를 위해 활물질을 바인더나 도전재와 혼합한 후 얇은 막 상태로 집전체 위에 코팅한 후에 압력을 가하여 전극을 단단하게 만든다. 이때, 충진이 잘되지 않으면 전극을 얇게 만들 수 없고, 부피를 많이 차지하게 때문에 주어진 전지의 부피조건에서 고용량을 구현할 수 없게 된다.
- [48] 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 상기 천연 흑연의 입경에 영향을 받으며, 천연 흑연의 입경이 클수록 탭 밀도가 감소하고, 천연 흑연의 입경이 작을수록 탭 밀도가 증가할 수 있다. 일반적으로 활물질과 전극 집전체 사이의 접착력을 향상시키기 위해서는, 입자간의 접촉 면적이 커지면 접착면적이 커지고 이로 인해 접착력이 향상되기 때문에 탭 밀도가 큰 것이 바람직하다.
- [49] 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도가 1.10g/cc 미만일 경우 입자 간의 접촉 면적이 충분하지 않아 접착력 특성이 저하될 수 있으며, 단위 부피당 에너지 밀도가 감소할 수 있다. 반면에 구형화 천연 흑연의 탭 밀도가 1.25g/cc를 초과하는 경우에는 전극의 만곡성(tortuosity) 저하 및 전해액 함침성(wet-ability)이 저하되어 충방전시의 출력특성이 저하되며, 초기 효율의 감소와 고온 특성의 열화를 야기할 수 있다는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.
- [50] 아울러, 본 발명에 따른 음극 활물질에서 상기 구형화 천연 흑연의 구형화도는 0.94 내지 0.98일 수 있으며, 구체적으로 0.95 내지 0.96일 수 있다. 상기 구형화도는 상기 제1 입자의 장경 대비 단경을 의미할 수 있다. 상기 구형화도는 입자 형상 분석기틀 통해 측정될 수 있다. 구체적으로, 입자형상분석기틀 통해 상기 구형화 천연 흑연 입자들의 구형화도 누적 분포를 도출한 뒤, 구형화도가 큰 입자들부터의 분포 비율이 50%에 해당하는 구형화도를 상기 제1 입자의 구형화도로 판단할 수 있다.
- [51] 상기 구형화 천연 흑연 입자의 구형화도가 0.94 미만인 경우, 상기 제1 입자의 지나치게 굴곡진 표면에 의해 전극 접착력이 낮은 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 구형화 천연 흑연 입자의 구형화도가 0.98 초과인 경우, 높은 구형화도를 도출하기 위해 많은 양의 구형화 천연 흑연 입자가 요구되므로, 제조 수율이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [52] 또한 본 발명에 따른 음극 활물질에서 상기 구형화 천연 흑연의 압연 후

집전체에 대한 접착력은 20 내지 35gf/cm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 25 내지 30gf/cm일 수 있다. 일반적으로 천연 흑연은 표면에 작용기가 존재하여 표면의 결함이나 작용기의 함량이 적은 인조 흑연에 비해 집전체에 우수한 접착력을 나타내므로, 구형화 천연 흑연의 압연 후 집전체에 대한 접착력이 상기 범위 이내일 경우 이후에 인조 흑연이 혼합된 음극 활물질의 집전체에 대한 접착력이 향상될 수 있다.

[53] 상기 구형화된 천연 흑연의 집전체에 대한 접착력은 입경에 따라 영향을 받을 수 있으며, 입경이 클수록 표면적이 작아지고 집전체에 대한 접착력 또한 작아지게 된다. 상기 구형화된 천연 흑연의 집전체에 대한 접착력이 20gf/cm 미만인 경우 음극 활물질이 집전체로부터 쉽게 박리됨에 따라 사이클이 진행되면서 전지의 용량이 급격히 저하될 수 있다. 반면에 전극 접착력이 35gf/cm 를 초과할 경우 전극 저항 증가로 고속 충전 특성이 저하될 수 있다.

[54] 다음으로 본 발명에서 사용되는 인조 흑연에 대하여 설명한다.

[55] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 음극 활물질에 포함되는 인조 흑연은 핏치 코크스와 같은 전구체로부터 제조될 수 있으며, 상기 핏치 코크스는 콜타르(coal tar), 콜타르 핏치(coal tar pitch), 석유 핏치(petroleum pitch) 또는 중유(heavy oil) 등의 탄소 전구체를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 코크스는 기계적으로 분쇄되고 연마된 후, 2800°C 내지 3000°C의 온도에서 열처리(흑연화)하여 제조될 수 있다.

[56] 상기 인조 흑연은 한정되지 아니하고, 분말상, 플레이크상, 블록상, 판상, 또는 봉상일 수 있으나, 가장 우수한 출력 특성을 나타내기 위해서는 리튬 이온의 이동거리가 짧을수록 좋고, 전극 방향으로의 이동거리가 짧기 위해서는 인조 흑연의 결정립 배향도가 등방성을 나타내는 것이 바람직하므로, 플레이크상, 또는 판상, 더욱 상세하게는 플레이크상이 바람직하다.

[57] 또한 상기 인조 흑연의 탭 밀도는 0.80 내지 1.00g/cc일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.85 내지 0.95g/cc일 수 있다. 상기 인조 흑연 입자의 탭 밀도가 0.80g/cc 미만일 경우 입자 간의 접촉 면적이 충분하지 않아 접착력 특성이 저하될 수 있으며 단위 부피당 에너지 밀도가 감소할 수 있다. 반면에 인조 흑연의 탭 밀도가 1.00g/cc를 초과할 경우 전극의 만곡성(tortuosity) 저하 및 전해액 함침성(wet-ability)이 저하되어 충방전시의 출력특성이 저하되며, 초기 효율의 감소와 고온 특성의 열화를 야기할 수 있다는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.

[58] 또한 상기 인조 흑연의 평균 입경(D_{50})은 9 내지 30 μm 일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 20 μm 일 수 있다. 상기 인조 흑연의 평균 입경이 9 μm 미만일 경우 비표면적 증가로 인하여 이차전지의 초기 효율이 감소하여 전지 성능이 저하될 수 있고, 상기 인조 흑연의 평균 입경이 30 μm 를 초과할 경우 전극 접착력이 감소하여 전지의 사이클 특성이 저하될 수 있다.

[59] 특히, 상기 인조 흑연의 평균 입경(D_{50})은 상기 구형화 천연 흑연의 평균

입경(D₅₀)의 1 내지 2배이고, 바람직하게는 1.2 내지 1.7배일 수 있다. 인조 흑연의 평균 입경과 구형화 천연 흑연의 평균 입경의 비가 상기 범위 내일 때 전극 내 활물질의 충전 밀도가 개선되고, 활물질의 비표면적을 감소시켜 전해액과의 부반응을 방지할 수 있다.

[60] 상기 인조 흑연의 평균 입경이 상기 구형화 천연 흑연의 평균 입경 배율이 상기 범위를 벗어날 경우, 어느 한 쪽 입자의 크기가 비대해져 인조 흑연과 구형화 천연 흑연이 균일하게 분포되기 어렵고, 그 결과 전지의 출력 특성이 저하될 수 있다.

[61] 또한 본 발명에 따른 음극 활물질에서, 상기 인조 흑연은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 하여 65 내지 85중량%로 포함되고, 더욱 바람직하게는 70 내지 80%로 포함될 수 있다.

[62] 아울러 상기 구형화 천연 흑연은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 하여 15 내지 35중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[63] 상기 음극 활물질에서 상기 인조 흑연의 함량이 65% 미만이고 구형화 천연 흑연의 함량이 35%를 초과할 경우, 천연 흑연의 함량이 지나치게 크므로 고온에서 전해액과의 부반응이 일어나 스웰링 현상이 발생할 수 있고, 내부 공극으로 인해 전극의 기계적 특성이 약화되며, 급속충전 성능이 감소하여 본 발명의 목적을 달성할 수 없다. 반대로 상기 인조 흑연의 함량이 85중량%를 초과하고 구형화 천연 흑연의 함량이 15% 미만일 경우에는 인조 흑연의 함량이 지나치게 커서 전지의 용량이 감소하며, 공정성이 감소하며, 압연 특성이 떨어지는 문제점이 발생하여 바람직하지 않다.

[64] 또한 인조 흑연과 구형화 천연 흑연 중 하나가 지나치게 많이 사용될 경우, 각 입자들의 모폴로지에 의하여 음극 활물질 층 내 공극이 지나치게 존재하게 되어, 인조 흑연과 천연 흑연 간 충전이 원활하게 이루어지지 못한다. 그 결과 음극 활물질 내 입자들 간의 접착력 및 음극 활물질과 집전체 간의 접착력이 열악해질 수 있다. 상기 범위에서 인조 흑연과 구형화 천연 흑연의 양이 조절될 경우 음극 활물질층 내 공극이 줄어들며, 인조 흑연과 구형화 천연 흑연이 서로 원활하게 맞물린 상태로 존재하게 되므로 전극 접착력이 향상될 수 있다.

[65] 또한 본 발명에 따른 음극 활물질은 인조 흑연과 구형화 천연 흑연의 결합에 조력하는 점착제 성분을 더 포함할 수 있다. 상기 점착제는 구형화 천연 흑연과 인조 흑연의 결합에 조력하는 성분으로서, 하드 카본(Hard carbon) 전구체, 소프트 카본(soft carbon) 전구체 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 상기 음극 활물질에 인조 흑연 및 천연 흑연 외에 상기 점착제 성분이 더 포함될 경우, 상기 점착제는 1 내지 40중량%로 포함될 수 있다. 상기 하드 카본 전구체는 슈크로오스(sucrose), 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알코올 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리아미드 수지, 퓨란수지, 셀룰로오스 수지, 스티렌 수지, 폴리이미드 수지, 에폭시 수지,

염화비닐 수지 등을 사용할 수 있으며, 상기 소프트 카본은 코크스, 니들 코크스, 폴리비닐클로라이드, 메조페이스 핏치, 타르, 중질유가 사용될 수 있다.

[66]

[67] 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다.

[68] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극의 구조를 나타낸 모식도이다.

[69] 도 1을 참조하면, 상기 음극(10)은 집전체(11) 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며, 상기 음극 합제에는 필요에 따라 바인더, 도전제, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다. 이 때 음극 활물질로는 전술한 인조 흑연(12)과 구형화 천연 흑연(13)의 혼합물이 사용될 수 있다.

[70] 음극 집전체용 시트의 경우, 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[71] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[72] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[73] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올핀계 중합체;

- 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [74] 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다. 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시 메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [75] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산 (oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [76] 본 발명은 또한 본 방법에 의해서 제조된 이차 전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 이차 전지는 본 발명에 의해 제조된 이차전지용 전극을 둘 이상 포함하고, 상기 이차전지용 전극 사이에 분리막이 개재된 상태로 권취된 것을 특징으로 하는 전극조립체가 전지 케이스에 내장되어 있는 구조이며, 상기 전극 조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조이다. 상기 이차전지용 전극은 양극 및/또는 음극일 수 있다. 이 때 상기 음극은 전술한 바와 같은 것을 사용할 수 있으며, 상기 음극은 전극조립체로 조립된 후 전해액과 함께 전지케이스에 밀봉되어 활성화 공정을 거쳐 리튬 이차전지로 제조될 수 있다. 상기 이차전지는 원통형 전지, 각형 전지, 파우치형 전지, 코인형 전지일 수 있으며, 전지의 형상에 특별한 제한이 있는 것은 아니다.
- [77] 상기 전극조립체는 양극과 음극 및 그 사이에 개재되어 있는 분리막으로 이루어진 구조라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴딩형 구조, 또는 스택형 구조, 또는 스택/폴딩형(SNF) 구조, 또는 라미네이션/스택형(LNS)구조 구조일 수 있다.
- [78] 상기 폴딩형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 양극, 분리막, 및 음극이, 각각의 일단과 타단이 서로 교차하지 않는 구조일 수 있다.
- [79] 또한 상기 스택형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 양극, 분리막, 및 음극이, 각각의 일단과 타단이 서로 교차하는 구조일 수 있다.
- [80] 상기 스택/폴딩형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 상기 분리막은, 제1 분리막과 제2 분리막을 포함하고, 상기 양극, 제1 분리막 및 음극은 각각의 일단과 타단이 서로 교차하지 않고, 상기 제2 분리막은, 전극 탭이 형성되지 않은 전극의측면을 감싸고 있는 구조일 수 있다.
- [81] 상기 라미네이션/스택형 구조의 전극조립체는, 일면 또는 양면에 분리막이

접합(laminate)되어 있는 개량된 전극을 하나 이상 포함하고 있을 수 있다. 상기 개량된 전극은, 예를 들어, 분리막이 양극 또는 음극의 일면에, 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 분리막이 양극의 양면 또는 음극의 양면에, 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 양극과 음극의 사이에 분리막이 개재된 상태에서 양극, 분리막 및 음극이 서로 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다.

[82] 본 발명에 따른 이차전지에서, 상기 양극은 집전체 상에 양극 활물질을 포함하고 있는 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며 상기 양극 합제에는 필요에 따라 바인더, 도전제, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[83] 본 발명에서, 양극 집전체의 경우 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[84] 본 발명에서 양극 활물질은, 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$ 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 등과 같이 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d < 1$ 임, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ 또는 Y 이고, $\text{A} = \text{F}, \text{P}$ 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (여기서, $\text{M} =$ 전이금속, 바람직하게는 $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 또는 Ni 이고, $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$ 또는 Ti 이고, $\text{X} = \text{F}, \text{S}$ 또는 N 이며, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[85] 상기 양극에서 바인더, 도전제, 충전제 등의 첨가 물질은 전술한 바와 같다.

[86] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 극박이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이

- 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [87] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [88] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [89] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.
- [90] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [91] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [92] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [93] 하나의 바람직한 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[94]

[95] 본 발명의 음극의 제조방법은 음극 합제를 준비하는 단계 및 상기 음극 합제를 집전체 상에 도포한 뒤 건조하는 단계를 포함한다.

[96] 또한 상기 음극 합제에 포함된 음극 활물질은 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 혼합물을 포함하고,

[97] 구체적으로 상기 음극 활물질은 전술한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.

[98] 더욱 구체적으로, 상기 음극의 제조방법에 있어서, 상기 음극 합제를 준비하는 단계는 천연 흑연을 구형화 하는 단계; 인조흑연을 제조하는 단계; 및 상기 구형화 천연 흑연, 인조흑연을 혼합하는 단계를 포함한다.

[99] 상기 천연 흑연을 구형화하는 단계; 는 일반적인 인편상 천연흑연에 기계적 외력을 가하는 가하여 구형화 처리를 하는 단계로서, 상술한 바와 같이 인편상의 천연흑연을 산이나 염기로 처리한 뒤, 구형화 장치에서 30 m/s 내지 100 m/s의 로터 속도(rotor speed)로 10분 내지 30분 동안 구형화시킴으로써 얻어질 수 있다.

[100] 상기 인조 흑연을 제조하는 단계; 는 상기 콜타르(coal tar), 콜타르 핏치(coal tar pitch), 석유 핏치(petroleum pitch) 또는 중유(heavy oil) 등의 탄소 전구체를 코킹 처리하여 핏치 코크스를 제조하는 단계; 및 상기 코크스를 기계적으로 분쇄되고 연마한 후, 2800°C 내지 3000°C 의 온도에서 열처리(흑연화)하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[101] 또한 상기 천연 흑연을 구형화 하는 단계; 및 인조 흑연을 제조하는 단계; 는 제조된 구형화 천연 흑연 및 인조 흑연 입자의 입도 분포가 균일하도록 분급하는 단계; 를 더 포함할 수 있다.

[102] 상기 분급하는 단계를 통해 구형화 천연 흑연 및 인조 흑연의 평균 입경(D50)을 전술한 수치대로 조절할 수 있으며, 특히 상기 분급하는 단계를 통해 D_{90} - D_{10} 값을 5 내지 12 μ m, 바람직하게는 7 내지 9 μ m가 되도록 조절할 수 있다.

[103] 상기 분급 공정은 어떠한 방법으로 실시하여도 무방하나, 기류 분급 공정으로 실시하는 것이 적절하다. 기류 분급 공정을 실시하는 경우, 기류 분급 공정의 조건은 활물질 종류 등에 따라서 적절하게 조절할 수 있다.

[104] 구형화 천연 흑연 및 인조 흑연이 준비되면 상기 구형화 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합하며, 혼합 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 헨셀 믹서나 스파르탄 루더와 같은 고속 초퍼를 갖는 것이나, 나우터 믹서, 리본 믹서 등을 사용해서 고속으로 균일하게 혼합할 수 있다.

[105] 상기 구형화 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합하고, 바인더 및 도전제를 첨가하고 여기에 물과 같은 용매를 첨가하여 음극 합제 슬러리를 제조하며, 필요에 따라 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제를 더 포함할 수 있다.

[106]

[107] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다. 본

발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[108]

[109] [실시예 1]

[110] 음극의 제조

[111] 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $11\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $15\mu\text{m}$, D_{10} 이 $6\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $9\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.15g/cc 였으며(탭 밀도 측정기인 LOGAN사제의 TAP-2S를 이용하여 탭핑 2000회를 실시하여 측정함), 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 25gf/cm 였다. 상기 인조 흑연은 평균 입경(D_{50})이 $15.5\mu\text{m}$ 인 플레이크상의 인조 흑연(탭 밀도: 0.90g/cc)을 사용하였다.

[112] 상기 천연 흑연을 음극 활물질로 사용하였으며, 도전제는 SuperC65, 바인더는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 각각 96.6:1:1.3:1.1의 중량비로 혼합하고, 물을 첨가하여 슬러리를 제조하였다.

[113] 상기와 같이 제조된 슬러리를 구리 호일에 도포하고, 약 130°C 에서 10시간 진공 건조한 후 1.4875cm^2 의 면적을 갖는 음극을 제조하였다. 이 때 음극의 로딩량은 3.61mAh/cm^2 이 되도록 제조하였다.

[114]

[115] 전지셀의 제조

[116] 상기 음극 활물질을 구리 호일에 도포하여 1.7671cm^2 의 면적에 로딩량은 3.61mAh/cm^2 이 되도록 작업 전극(음극)을 제조하고, 알루미늄 호일에 양극 활물질로 LiCoO_2 (LCO)를 포함하는 양극 합제를 도포하여 1.4875cm^2 의 카운터 전극(양극)을 제조하였다. 상기 작업 전극과 카운터 전극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 그리고 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸렌 카보네이트(EMC)가 1:4의 부피비로 혼합된 비수 전해액 첨가제 VC 0.5중량% 첨가된 용매에 1M LiPF_6 을 첨가하여 비수 전해액을 제조한 후 상기 전극 조립체에 주입하였다. 상기 전극 조립체를 케이스에 투입하여 코인 타입의 풀셀(Full-cell) 이차전지를 제조하였다.

[117] 아울러 상기 음극 활물질을 구리 호일에 도포하여 1.4875cm^2 의 면적에 로딩량은 3.61mAh/cm^2 이 되도록 작업 전극(음극)을 제조하고, 카운터 전극(양극)으로 1.7671cm^2 의 면적을 갖는 리튬 금속을 사용하였다. 상기 작업 전극과 카운터 전극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 그리고 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸렌 카보네이트(EMC)가 1:4의 부피비로 혼합된 비수 전해액 첨가제 VC 0.5중량% 첨가된 용매에 1M LiPF_6 을 첨가하여 비수 전해액을 제조한 후 상기 전극 조립체에 주입하였다. 상기 전극 조립체를 케이스에 투입하여 코인 타입의 하프셀(Half-cell) 이차전지를

제조하였다.

[118]

[119] [실시예 2]

[120] 음극의 제조

[121] 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $9\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $13\mu\text{m}$, D_{10} 이 $6\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $7\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.20g/cc 였으며, 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 30gf/cm 였다. 상기 인조 흑연은 평균 입경(D_{50})이 $14.5\mu\text{m}$ 인 플레이크상의 인조 흑연(탭 밀도: 0.93g/cc)을 사용하였다.

[122] 상기 천연 흑연을 음극 활물질로 사용하였으며, 도전제는 SuperC65, 바인더는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 각각 96.6:1:1.3:1.1의 중량비로 혼합하고, 물을 첨가하여 슬러리를 제조하였다.

[123] 상기와 같이 제조된 슬러리를 구리 호일에 도포하고, 약 130°C 에서 10시간 진공 건조한 후 1.4875cm^2 의 면적을 갖는 음극을 제조하였다. 이 때 음극의 로딩량은 3.61mAh/cm^2 이 되도록 제조하였다.

[124]

[125] 전지셀의 제조

[126] 상기 실시예 2의 음극 활물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.

[127]

[128] [실시예 3]

[129] 음극 활물질에 있어 상기 실시예 1의 인조 흑연을 85중량% 포함하고, 실시예 1의 구형화 천연 흑연을 15중량% 포함한 것을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.

[130]

[131] [실시예 4]

[132] 음극 활물질에 있어 상기 실시예 1의 인조 흑연을 70중량% 포함하고, 실시예 1의 구형화 천연 흑연을 30중량% 포함한 것을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.

[133]

[134] [실시예 5]

[135] 음극 활물질에 있어 상기 실시예 1의 인조 흑연을 65중량% 포함하고, 실시예 1의 구형화 천연 흑연을 35중량% 포함한 것을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.

[136]

[137] [비교예 1]

- [138] 음극 활물질에 있어 상기 실시예 1의 인조 흑연을 90중량% 포함하고, 실시예 1의 구형화 천연 흑연을 10중량% 포함한 것을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.
- [139]
- [140] [비교예 2]
- [141] 음극 활물질에 있어 상기 실시예 1의 인조 흑연을 60중량% 포함하고, 실시예 1의 구형화 천연 흑연을 40중량% 포함한 것을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 전지(코인 타입의 풀셀 및 하프셀 전지)를 제조하였다.
- [142]
- [143] [비교예 3]
- [144] 실시예 1의 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $15\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $21\mu\text{m}$, D_{10} 이 $7\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $14\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.15g/cc 였으며, 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 15gf/cm 였다.
- [145] 상기의 음극 활물질을 사용하여 음극 및 이를 포함하는 코인 타입의 풀셀 및 하프셀을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [146]
- [147] [비교예 4]
- [148] 실시예 1의 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $17\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $28\mu\text{m}$, D_{10} 이 $10\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $18\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.10g/cc 였으며, 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 14gf/cm 였다.
- [149] 상기의 음극 활물질을 사용하여 음극 및 이를 포함하는 코인 타입의 풀셀 및 하프셀을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [150]
- [151] [비교예 5]
- [152] 실시예 1의 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $11\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $21\mu\text{m}$, D_{10} 이 $6\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $15\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.05g/cc 였으며, 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 11gf/cm 였다.

- [153] 상기의 음극 활물질을 사용하여 음극 및 이를 포함하는 코인 타입의 풀셀 및 하프셀을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [154]
- [155] [비교예 6]
- [156] 실시예 1의 인조 흑연 80중량% 및 구형화 천연 흑연 20중량%를 포함하는 음극 활물질을 사용하여 음극을 제조하였다. 이 때 구형화 천연 흑연은 인편상 흑연을 조립화 및 구형화하는 단계에서 바인더를 첨가하여 플레이크 사이에 접착제를 작용하도록 하였다. 구체적으로 상기 음극 활물질에 입경이 작고 입도 균일화된 천연 흑연을 사용하였으며, 상기 천연 흑연은 입도 분포에서 평균 입경(D_{50})이 $14\mu\text{m}$ 였으며, D_{90} 이 $27\mu\text{m}$, D_{10} 이 $8\mu\text{m}$ 로, $D_{90}-D_{10}$ 은 $19\mu\text{m}$ 였다. 또한 상기 구형화 천연 흑연의 탭 밀도는 1.00g/cc 였으며, 이에 따른 전극 접착력이 압연 후 8gf/cm 였다.
- [157] 상기의 음극 활물질을 사용하여 음극 및 이를 포함하는 코인 타입의 풀셀 및 하프셀을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [158]
- [159] 상기 실시예 및 비교예에 사용된 인조 흑연과 구형화 천연 흑연의 함량을 표 1에 나타내었으며, 각 실시예 및 비교예에 사용된 천연 흑연의 물성을 표 2에 나타내었다.
- [160]
- [161] [표1]

| 구분 | 인조 흑연 함량(중량%) | 구형화 천연 흑연 함량(중량%) |
|-------|---------------|-------------------|
| 실시예 1 | 80 | 20 |
| 실시예 2 | 80 | 20 |
| 실시예 3 | 85 | 15 |
| 실시예 4 | 70 | 30 |
| 실시예 5 | 65 | 35 |
| 비교예 1 | 90 | 10 |
| 비교예 2 | 60 | 40 |
| 비교예 3 | 80 | 20 |
| 비교예 4 | 80 | 20 |
| 비교예 5 | 80 | 20 |
| 비교예 6 | 80 | 20 |

[162] [표2]

| 구분 | D ₅₀ (μ m) | D ₉₀ (μ m) | D ₁₀ (μ m) | D ₉₀ -D ₁₀ (μ m) | 탭밀도(g/cc) | 접착력(gf/cm) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|-----------|------------|
| 실시예 1 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 실시예 2 | 9 | 13 | 6 | 7 | 1.20 | 30 |
| 실시예 3 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 실시예 4 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 실시예 5 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 비교예 1 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 비교예 2 | 11 | 15 | 6 | 9 | 1.15 | 25 |
| 비교예 3 | 15 | 21 | 7 | 14 | 1.15 | 15 |
| 비교예 4 | 17 | 28 | 10 | 18 | 1.10 | 14 |
| 비교예 5 | 11 | 21 | 6 | 15 | 1.05 | 11 |
| 비교예 6 | 14 | 27 | 8 | 19 | 1.00 | 8 |

[163] [실험예 1]

[164] 인-시투 SAC 스웰링 테스트(In-situ SAC Swelling Test)

[165] 상기 제조된 코인 타입의 풀셀을 사용하여, SOC를 0부터 95%까지 되도록 충전 범위를 정하고, 첫 번째 사이클을 0.1C, 두 번째 사이클을 0.2C, 세 번째 사이클부터 30번째 사이클까지 0.5C로 충전하면서, 충방전시 음극 전극 두께의 변화를 스웰링 비율(Swelling Ratio, %)로 나타내었다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[166]

[167] [실험예 2]

[168] 리튬 플레이팅 테스트(Li-Plating Test)

[169] 상기 제조된 코인 타입의 하프셀을 사용하여, 상기 하프셀을 1C로 3사이클 동안 충방전 후, 3C로 15분간 충전하여 그 프로필을 1차 미분하였다. 이 때 dQ/dV에서 나타나는 변곡점을 확인하여 음극 표면에 리튬 석출이 일어나는 시점의 SOC인 리튬 플레이팅 SOC(Li-Plating SOC, %)를 정량화하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[170]

[171] [실험예 3]

[172] 음극 전극의 접착력 평가(Peel Strength Test)

[173] 음극 전극을 공극률 28%로 압연하여 Peel Strength Test를 진행하였다. 이 때 슬라이드 글라스를 이용하여 전극이 90도 직각 방향을 향하도록 하고 집전체를

벗겨내어 전극 접착력(벗김 강도)를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[174] [표3]

| 구분 | Swelling Ratio (%) | Li-Plating SOC (%) | 전극 접착력(gf/cm) |
|-------|--------------------|--------------------|---------------|
| 실시예 1 | 20.1 | 41 | 25 |
| 실시예 2 | 21.2 | 38 | 30 |
| 실시예 3 | 22.3 | 40 | 20 |
| 실시예 4 | 24.8 | 38 | 17 |
| 실시예 5 | 25.2 | 37 | 22 |
| 비교예 1 | 27.4 | 32 | 18 |
| 비교예 2 | 27.9 | 28 | 23 |
| 비교예 3 | 28.3 | 32 | 15 |
| 비교예 4 | 29.5 | 31 | 14 |
| 비교예 5 | 26.8 | 34 | 11 |
| 비교예 6 | 30.6 | 30 | 8 |

[175] 상기 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질을 사용한 실시예 1 및 실시예 2는 입경이 작고, 입도 분포가 균일한 구형화 천연 흑연을 사용하였으며, 그 결과 입경이 크고 입도 분포가 균일하지 못한 비교예 3 내지 비교예 6에 비해 활물질과 집전체 사이의 전극 접착력이 향상되었으며, 이에 따라 스웰링 비율이 감소하고, 사이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.

[176] 그리고 음극 활물질에 포함되는 구형화 천연 흑연의 비율을 달리한 실시예 1, 실시예 3 내지 5 및 비교예 1, 비교예 2를 비교하면, 상기 실시예에서 사용된 음극 및 전지의 스웰링 비율 및 사이클 특성이 비교예에 비해 향상됨을 알 수 있다.

[177] 또한 본원 발명의 구형화 천연 흑연의 탭 밀도 및 전극 접착력 범위를 벗어날 경우 음극 활물질의 집전체에 대한 전극 접착력이 향상되고, 이에 따라 스웰링 비율이 감소하며 사이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.

[178]

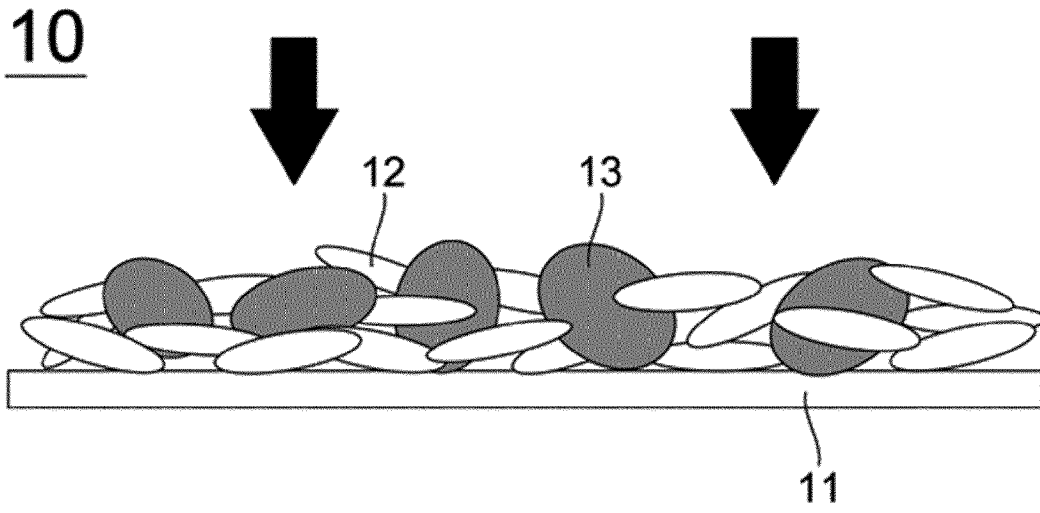
[179] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

- [180] [부호의 설명]
- [181] 10: 음극
- [182] 11: 집전체
- [183] 12: 인조 흑연
- [184] 13: 구형화 천연 흑연

청구범위

- [청구항 1] 이차전지용 음극 활물질로서,
상기 음극 활물질은 인조 흑연 및 구형화 천연 흑연을 혼합한 것이고,
상기 구형화 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})이 $12\mu\text{m}$ 이하이고, $D_{90}-D_{10}$ 값이 5 내지 $12\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 인조 흑연은 상기 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 하여 65 내지 85중량%로 포함되고, 상기 구형화 천연 흑연은 음극 활물질의 전체 중량을 기준으로 15 내지 35중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 천연 흑연의 평균 입경(D_{50})은 9 내지 $11\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 천연 흑연의 $D_{90}-D_{10}$ 값은 7 내지 $9\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 천연 흑연의 탭 밀도는 1.10 내지 1.25g/cc인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 천연 흑연은 압연 후 집전체에 대한 접착력이 20 내지 35gf/cm인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 인조 흑연은 콜타르(coal tar), 콜타르 핏치(coaltar pitch), 석유 핏치(petroleum pitch) 또는 중유(heavy oil)를 열처리하여 제조된 핏치 코크스인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 구형화 천연흑연은 인편상의 천연흑연을 산이나 염기로 처리한 뒤, 구형화 장치에서 30 m/s 내지 100 m/s의 로터 속도(rotor speed)로 10분 내지 30분 동안 구형화시킴으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 9] 집전체 및 상기 집전체 상에 코팅된 음극 합제층을 포함하며,
상기 음극 합제층은 도전재, 바인더 및 제 1항 내지 제 8항중 어느 하나의 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [청구항 10] 음극과, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 제 9항의 음극인 것을 특징으로 하는 이차전지.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/133

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: anode active material, synthetic graphite, spherical natural graphite, average diameter (D50), D90, D10

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | KR 10-2018-0130182 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 07 December 2018 See claims 1, 6; paragraphs [0058], [0063], [0069], [0070]; example 1. | 1-10 |
| Y | WO 2018-097212 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 31 May 2018 See claims 1, 9; paragraphs [0045]-[0047], [0052], [0054], [0097], [0195], [0196]; table 1. | 1-10 |
| DY | KR 10-2015-0073107 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2015 See claims 1, 7, 8, 10-12; paragraphs [0047], [0050], [0066], [0067], [0072]; example 1. | 1-10 |
| A | KR 10-2018-0085928 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 July 2018 See claims 1, 3, 11; paragraphs [0093], [0095]; table 4. | 1-10 |
| A | JP 2007-324067 A (NIPPON CARBON CO., LTD.) 13 December 2007 See the entire document. | 1-10 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report

03 APRIL 2020 (03.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017411

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|----------------------------------------|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2018-0130182 A | 07/12/2018 | CN 108933276 A | 04/12/2018 |
| | | US 2018-0342755 A1 | 29/11/2018 |
| WO 2018-097212 A1 | 31/05/2018 | CN 110024189 A | 16/07/2019 |
| | | KR 10-2019-0077446 A | 03/07/2019 |
| | | US 2019-0273248 A1 | 05/09/2019 |
| | | WO 2018-097212 A1 | 31/05/2018 |
| KR 10-2015-0073107 A | 30/06/2015 | CN 105659417 A | 08/06/2016 |
| | | CN 105659417 B | 12/10/2018 |
| | | EP 3086392 A1 | 26/10/2016 |
| | | EP 3086392 A4 | 30/11/2016 |
| | | EP 3086392 B1 | 19/12/2018 |
| | | JP 2016-532241 A | 13/10/2016 |
| | | JP 6243012 B2 | 06/12/2017 |
| | | KR 10-1790400 B1 | 25/10/2017 |
| | | PL 3086392 T3 | 30/04/2019 |
| | | TW 201539848 A | 16/10/2015 |
| | | TW 1562445 B | 11/12/2016 |
| | | US 10177380 B2 | 08/01/2019 |
| | | US 2016-0181612 A1 | 23/06/2016 |
| | | US 2019-0165373 A1 | 30/05/2019 |
| | | WO 2015-093894 A1 | 25/06/2015 |
| | | KR 10-2018-0085928 A | 30/07/2018 |
| WO 2018-135848 A1 | 26/07/2018 | | |
| JP 2007-324067 A | 13/12/2007 | CN 101485017 A | 15/07/2009 |
| | | CN 101485017 B | 28/03/2012 |
| | | EP 2037515 A1 | 18/03/2009 |
| | | EP 2037515 A1 | 16/12/2009 |
| | | EP 2037515 B1 | 13/07/2011 |
| | | JP 4989114 B2 | 01/08/2012 |
| | | KR 10-1310300 B1 | 23/09/2013 |
| | | KR 10-2009-0016462 A | 13/02/2009 |
| | | US 2010-0297500 A1 | 25/11/2010 |
| | | US 8728668 B2 | 20/05/2014 |
| WO 2007-141905 A1 | 13/12/2007 | | |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; H01M 10/05; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/133

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: 음극 활물질(anode active material), 인조흑연(synthetic graphite), 구형화 천연 흑연(spherical natural graphite), 평균 입경(average diameter, D50), D90, D10

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y | KR 10-2018-0130182 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2018.12.07 청구항 1, 6; 단락 [0058], [0063], [0069], [0070]; 실시예 1 | 1-10 |
| Y | WO 2018-097212 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2018.05.31 청구항 1, 9; 단락 [0045]-[0047], [0052], [0054], [0097], [0195], [0196]; 표 1 | 1-10 |
| DY | KR 10-2015-0073107 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.30 청구항 1, 7, 8, 10-12; 단락 [0047], [0050], [0066], [0067], [0072]; 실시예 1 | 1-10 |
| A | KR 10-2018-0085928 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.07.30 청구항 1, 3, 11; 단락 [0093], [0095]; 표 4 | 1-10 |
| A | JP 2007-324067 A (NIPPON CARBON CO., LTD.) 2007.12.13 전체 문헌 | 1-10 |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| | |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 국제조사의 실제 완료일 2020년 04월 02일 (02.04.2020) | 국제조사보고서 발송일 2020년 04월 03일 (03.04.2020) |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2018-0130182 A | 2018/12/07 | CN 108933276 A US 2018-0342755 A1 | 2018/12/04 2018/11/29 |
| WO 2018-097212 A1 | 2018/05/31 | CN 110024189 A KR 10-2019-0077446 A US 2019-0273248 A1 WO 2018-097212 A1 | 2019/07/16 2019/07/03 2019/09/05 2018/05/31 |
| KR 10-2015-0073107 A | 2015/06/30 | CN 105659417 A CN 105659417 B EP 3086392 A1 EP 3086392 A4 EP 3086392 B1 JP 2016-532241 A JP 6243012 B2 KR 10-1790400 B1 PL 3086392 T3 TW 201539848 A TW I562445 B US 10177380 B2 US 2016-0181612 A1 US 2019-0165373 A1 WO 2015-093894 A1 | 2016/06/08 2018/10/12 2016/10/26 2016/11/30 2018/12/19 2016/10/13 2017/12/06 2017/10/25 2019/04/30 2015/10/16 2016/12/11 2019/01/08 2016/06/23 2019/05/30 2015/06/25 |
| KR 10-2018-0085928 A | 2018/07/30 | US 2019-0386307 A1 WO 2018-135848 A1 | 2019/12/19 2018/07/26 |
| JP 2007-324067 A | 2007/12/13 | CN 101485017 A CN 101485017 B EP 2037515 A1 EP 2037515 A1 EP 2037515 B1 JP 4989114 B2 KR 10-1310300 B1 KR 10-2009-0016462 A US 2010-0297500 A1 US 8728668 B2 WO 2007-141905 A1 | 2009/07/15 2012/03/28 2009/03/18 2009/12/16 2011/07/13 2012/08/01 2013/09/23 2009/02/13 2010/11/25 2014/05/20 2007/12/13 |