(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 3 월 27 일 (27.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/046405 A2

(51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008054

(22) 국제출원일: 2013 년 9 월 6 일 (06.09.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0103638 2012 년 9 월 19 일 (19.09.2012) KR

(71) 출원인: **전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE)** [KR/KR]; 463-816 경기도 성남시 분당구 야탑동 68 번지, Gyeonggi-do (KR). **에스케이 테크놀로지 이노베이션 컴퍼니 (SK TECHNOLOGY INNOVATION COMPANY)** [GB/GB]; 케이만 아일랜드, 그랜드 케이만 케이와이 1-1104, 우글랜드 하우스, 피오박스 309, Cayman Islands (VG).

(72) 발명자: **박민식 (PARK, Minsik)**; 443-727 경기도 수원시 영통구 매영로 310 번길 12, 531 동 1703 호 (영통동, 신나무실 5 단지아파트), Gyeonggi-do (KR). **조용남 (JO, Yongnam)**; 446-735 경기도 용인시 기흥구 구갈로 16 한성 2 차아파트 203 동 204 호, Gyeonggi-do (KR). **김영준 (KIM, Youngjun)**; 446-913 경기도 용인시 기흥구 보정동 죽전자이 2 차아파트 428 호, Gyeonggi-do (KR). **우상길 (WOO, Sanggil)**; 446-859 경기도 용인시 기흥구 보정동 1283 상록데시앙아파트 102 동 1004 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **박종한 (PARK, Chonghan)**; 152-740 서울시 구로구 디지털로 26 길 5, 319 (구로동, 에이스하이엔드타워), Seoul (KR).

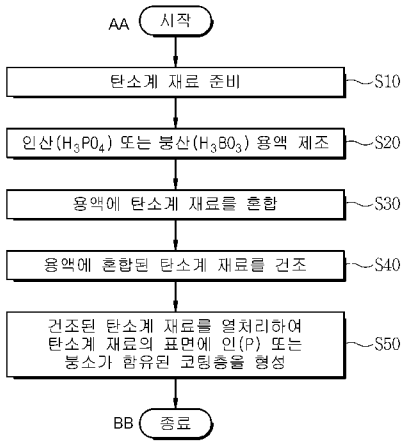
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL, NONAQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법



S10 ... Preparing carbon-based material
S20 ... Preparing phosphoric acid (H_3PO_4) or boric acid (H_3BO_3) solution
S30 ... Mixing carbon-based material with solution
S40 ... Drying carbon-based material mixed with solution
S50 ... Forming coating layer comprising phosphorus (P) or boron on surface of carbon-based material by heat-treating dried carbon-based material
AA ... Start
BB ... End

(57) **Abstract**: The present invention relates to an anode active material, a nonaqueous lithium secondary battery comprising the same, and a preparation method thereof, wherein a surface of a carbon-based material is modified without using an electrolyte additive and the reactivity and structural stability of the surface are improved, thereby ensuring lifetime characteristics without deteriorating charge/discharge efficiency and high rate characteristics and enhancing high temperature storage characteristics and low temperature characteristics when the carbon-based material is applied as an anode active material for a nonaqueous lithium secondary battery. According to the present invention, the anode active material comprises a carbon-based material; and a coating layer comprising phosphorus (P) or boron (B) formed on the surface of the carbon-based material, wherein the coating layer comprises a phosphorus (P) or boron (B) compound through treatment with phosphoric acid (H_3PO_4) or boric acid (H_3BO_3).

(57) **요약서**: 본 발명은 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 전해질 첨가제를 사용하지 않고 탄소계 재료의 표면을 개질하며 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 충방전 효율 및 고율 특성의 열화 없이 장수명 특성을 확보할 수 있고, 고온 저장 특성 및 저온 특성을 향상시키기 위한 것이다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 탄소계 재료와, 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 인(P) 또는 붕소(B)의 코팅층을 포함한다. 이때 코팅층은 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 인(P) 또는 상기 붕소(B)의 화합물을 포함한다.

WO 2014/046405 A2

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용되는 탄소계 재료의 표면에 인 또는 붕소를 함유하는 피막(surface film)이 형성된 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지, 리튬이차전지 등과 같은 신형의 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[3] 이 중 리튬이차전지는 금속 리튬을 음극 활물질로 하며 비수용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬이 매우 이온화 경향이 큰 금속이기 때문에 고전압 발현이 가능하여 에너지 밀도가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다. 리튬메탈을 음극 활물질로 하는 리튬이차전지는 차세대전지로서 장기간에 걸쳐서 이용되고 있다.

[4] 이러한 리튬이차전지에 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용할 경우 리튬의 충방전 전위가 기존 비수계 전해질의 안정한 범위보다 낮아 충방전 시 전해질의 분해반응이 일어나게 된다. 이로 인해 탄소계 음극 활물질 표면에 피막을 형성하게 된다. 즉 리튬 이온이 탄소계 재료에 삽입(intercalation)되기에 앞서 전해질이 분해되어 전극 표면에 피막을 형성하는데, 이 피막은 리튬 이온을 통과시키는 성질은 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지고 있기 때문에, 일단 피막이 형성되면 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 의한 전해질 분해가 억제되고 선택적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리(de-intercalation)만 가능하게 된다. 이와 같은 피막은 SEI(Solid Electrolyte Interface 또는 Solid Electrolyte Interphase)로 불리고 있다.

[5] 이와 같이 형성된 피막은 반복되는 충방전 과정을 통해 분해 형성을 반복하게 되고, 불안정한 피막의 형성은 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용한 현재의 리튬이차전지의 낮은 초기 충방전 효율과 수명특성 열화와, 고율특성 저하의 근본적인 원인으로 지적되고 있다.

[6] 이러한 이유로 인해 탄소계 재료를 적용한 비수계 리튬이차전지의 장수명 특성 확보를 위해 다양한 VC(vinylene carbonate), FEC(fluoroethylene carbonate) 등의 기존 카보네이트계 전해질보다 분해 전위가 높은 전해질 첨가제를 이용하여 탄소계 음극 활물질의 표면을 안정화하는 방법이 제안되고 있다.

[7] 그러나 이러한 전해질 첨가제는 수명특성은 향상시킬 수 있지만, 용량, 고율특성 및 충방전 효율의 저하 문제는 해결할 수 없었다.

[8] 따라서 탄소계 소재 표면을 다양한 방법으로 개질하여 안정된 피막 형성을 유도하는 연구가 진행 중이지만 아직까지 기존 첨가제를 사용하는 것 보다 우수한 특성을 나타내는 기술은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서 본 발명의 목적은 전해질 첨가제를 사용하지 않고 탄소계 재료의 표면을 개질하며 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 충방전 효율 및 고율 특성의 열화 없이 장수명 특성을 확보할 수 있고, 고온 저장 특성 및 저온 특성이 향상된 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

[10] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소계 재료와, 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 인(P) 또는 붕소(B)을 함유하는 코팅층을 포함하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[11] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은, 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)을 함유하는 화합물을 포함한다.

[12] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 코팅층에서, 상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)의 양은 10 wt% 이하일 수 있다.

[13] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, XPS 분석을 통해 상기 탄소계 재료의 표면에 2p peak가 131~135eV인 상기 인(P)이 존재한다.

[14] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, XPS 분석을 통해 상기 탄소계 재료의 표면에 1s peak가 190~197eV인 상기 붕소(B)가 존재한다.

[15] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 코팅층은 상기 탄소계 재료의 표면에 균일하게 형성될 수 있다.

[16] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유 및 열분해 탄소 중에 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[17] 본 발명에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 탄소계 재료는 입도가 20㎛ 이하일 수 있다.

[18] 본 발명은 또한, 전술된 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 비수계 리튬이차전지를 제공한다.

[19] 본 발명은 또한, 탄소계 재료를 준비하는 단계와, 상기 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층을 형성하는 코팅 단계를 포함하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[20] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅 단계는 상기 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 상기 탄소계 재료에 혼합하는 혼합

단계와, 상기 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액이 혼합된 상기 탄소계 재료를 건조하는 건조 단계와, 건조된 상기 탄소계 재료를 열처리하여 상기 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)을 함유하는 코팅층을 형성하는 열처리 단계를 포함할 수 있다.

[21] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 혼합 단계에서 상기 탄소계 재료에 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 5wt% 이하를 포함하는 용액을 혼합할 수 있다.

[22] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 건조 단계는 상온~100℃에서 수행할 수 있다.

[23] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 열처리 단계는 500~1000℃의 비활성가스 분위기에서 1~10시간 수행할 수 있다.

[24] 그리고 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법에 있어서, 상기 코팅층은 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)을 함유하는 화합물일 수 있다.

발명의 효과

[25] 본 발명에 따르면, 카보네이트계 전해질 첨가제를 사용하지 않고 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소계 재료의 표면에 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층을 형성함으로써, 탄소계 재료의 표면에 보다 안정적인 피막의 형성을 유도할 수 있다.

[26] 그리고 안정적인 피막을 통하여 음극 활물질의 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 고율 특성의 열화 없이 장수명 특성을 확보할 수 있고, 고온 저장 특성 및 저온 특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명에 따른 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층이 형성된 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법에 따른 흐름도이다.

[28] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[29] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따른 음극 활물질을 보여주는 SEM(scanning electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 사진이다.

[30] 도 5 및 도 6은 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따른 음극 활물질의 EDS 및 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[31] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[32] 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계

리튬이차전지의 율별 방전 특성을 비교한 그래프이다.

[33] 도 9 및 도 10은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 고온 저장 특성을 비교한 그래프이다.

[34] 도 11은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 저온 특성을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[35] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흩트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[36] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[37] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[38] 본 발명에 따른 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질은 탄소계 재료와, 탄소계 재료의 표면에 형성된 인(P) 또는 붕소(B)을 함유하는 코팅층을 포함한다.

[39] 여기서 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소 등의 비정질 탄소로 이루어진 물질 중에서 적어도 하나가 사용될 수 있다. 탄소계 재료는 입도가 20㎛ 이하이며, 바람직하게는 7㎛ 이하인 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[40] 그리고 코팅층으로 사용되는 인(P) 또는 붕소(B)는 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 도입할 수 있다. 이때 인(P)과 붕소(B)는 탄소계 재료의 표면에 탄소계 재료를 이루는 물질 또는 산소와 화학적 또는 물리적으로 결합하여 화합물 형태로 존재한다. 따라서 코팅층은 인(P)과 붕소(B)를 함유하는 화합물을 포함한다.

[41] 이러한 코팅층은 탄소계 재료의 표면에 균일하게 형성될 수 있다. 이때 인(P) 또는 붕소(B)의 양은 10wt% 이하이며, 바람직하게는 5wt% 이하를 사용하는 것이다.

[42] 이와 같은 본 발명에 따른 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질의 제조 방법에 대해서 도 1을 참조하여 설명하면 다음과 같다. 도 1은 본 발명에 따른 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층이 형성된 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의

제조 방법에 따른 흐름도이다.

[43] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질의 제조 방법은 탄소계 재료를 준비하는 단계(S10)와, 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층을 형성하는 코팅 단계(S10~S50)를 포함한다.

[44] 먼저 S10단계에서 탄소계 재료를 준비한다. 이때 탄소계 재료로는 평균입자 크기(입도)가 20㎛ 이하일 수 있다. 탄소계 재료로는 다양한 소재가 가능하지만, 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3)과의 조합성을 고려할 때 흑연계 소재를 사용하는 것이 바람직하다.

[45] 다음으로 S20단계에서 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 제조한다. 예컨대 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 5wt% 이하를 탈이온수에 용해시켜 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 제조할 수 있다.

[46] 다음으로 S30단계에서 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 탄소계 재료에 혼합한다. 예컨대 탄소계 재료에 5wt% 이하의 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 혼합할 수 있다.

[47] 이어서 S40단계에서 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액이 혼합된 탄소계 재료를 건조한다. 건조는 상온~100℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 예컨대 건조는 100℃에서 2시간 동안 수행할 수 있다.

[48] 그리고 S50단계에서 건조된 탄소계 재료를 열처리하여 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)의 코팅층을 형성함으로써, 본 발명에 따른 음극 활물질을 얻을 수 있다. 열처리는 500~1000℃의 비활성가스 분위기에서 1~10시간 수행할 수 있으며, 예컨대 800℃의 질소가스 분위기에서 2시간 동안 수행할 수 있다.

[49] 이와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질은 카보네이트계 전해질 첨가제를 사용하지 않고 탄소계 재료의 표면에 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는 코팅층을 형성함으로써, 탄소계 재료의 표면에 보다 안정적인 피막(SEI)의 형성을 유도할 수 있다.

[50] 그리고 이러한 안정적인 피막을 통하여 음극 활물질의 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 고율 특성의 열화 없이 장수명 특성을 확보할 수 있고, 고온 저장 특성 및 저온 특성을 개선할 수 있다.

[51] 이와 같은 본 발명에 따른 음극 활물질을 적용한 비수계 리튬이차전지의 장수명특성, 고율특성, 고온 저장 특성, 저온 특성을 평가하기 위해서, 아래와 같이 음극 활물질과 그를 이용한 비수계 리튬이차전지를 제조하였다. 이때 실시예의 경우, 음극 활물질로 표면에 코팅층이 형성된 천연흑연을 사용하였다. 비교예의 경우, 음극 활물질로 표면처리되지 않은 천연흑연과, 탈이온수로 표면처리된 천연흑연을 사용하였다. 그리고 음극 활물질을 제외하면 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 제조는 동일하게 진행되기 때문에, 실시예에 따른 비수계 리튬이차전지의 제조 방법을 중심으로 설명하도록 하겠다.

[52] 탄소계 재료 중 천연흑연 표면에 인(P) 또는 붕소(B)을 도입하기 위하여 인산(H_3PO_4)와 붕산(H_3BO_3)을 각각 2wt% 중량비를 탈이온수에 녹인 후 천연흑연 표면에 균일하게 코팅을 하고, 최종적으로 800℃에서 열처리를 통해 인(P) 또는 붕소(B)를 표면에 포함하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제조하였다.

[53] 표1에 나타낸 바와 같이, 비교예1은 탄소계 소재 중 7㎛ 이하의 입도를 갖는 표면처리되지 않은 천연흑연을 사용하였다. 실시예1은 비교예1에 따른 천연흑연의 표면에 인산(H_3PO_4) 처리된 재료이고, 실시예2는 붕산(H_3BO_3)이 표면에 처리된 천연흑연이다. 비교예2는 이종원소 처리효과를 확인하기 위하여 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3) 대신 탈이온수만 사용하여 동일하게 열처리를 수행한 천연흑연이다.

[54] 표 1

[Table 1]

	모재	표면처리	함량	건조 온도	열처리 온도
비교예 1	천연흑연	-	-	-	-
비교예 2	천연흑연	Water	2wt%	100℃	800℃
실시예 1	천연흑연	H_3PO_4	2wt%	100℃	800℃
실시예 2	천연흑연	H_3BO_3	2wt%	100℃	800℃

[55] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[56] 도 2에 도시된 바와 같이, XRD 분석 결과 비교예1, 실시예1 및 2가 실질적으로 동일한 파형을 그리고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3) 처리 후 천연흑연 모재의 표면에 비교예1에 따른 천연흑연과 비교할 때, 구조 변화나 불순물 형성은 관찰되지 않았으며, 평균입도 및 비표면적의 변화도 미미한 것을 확인할 수 있다.

[57] 실시예1 및 2와 같이, 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3)으로 표면 처리된 천연흑연은 표면에 인(P)과 붕소(B)가 포함되어 있는 것을 도 3 내지 조 6의 EDS(energy dispersive spectroscopy) 및 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)의 분석 결과를 통하여 확인할 수 있다. 여기서 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따른 음극 활물질을 보여주는 SEM (scanning electron microscope)및 EDS 사진이다. 도 5 및 도 6은 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따른 음극 활물질의 EDS 및 XPS 분석 결과를 보여주는 그래프이다. 여기서 도 3은 실시예1를 나타내고, 도 4는 실시예2를 나타내며, (a)는 SEM 사진이고, (b)는 EDS 사진이다.

[58] 도 3 내지 도 6에 도시된 바와 같이, EDS 및 XPS 분석 결과로 인(P)과 붕소(B)가 천연흑연의 표면에 균일하게 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 각각 2 wt%의 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3)으로 처리된 천연흑연의 표면에 EDS를 이용한

엘리먼트 매핑(element mapping) 결과, 실시예1은 표면에 인(P)을 0.46 wt%, 실시예2는 붕소(B)를 0.45 wt% 포함하는 것을 확인하였다. 실시예1과 2의 표면에 잔존하는 인(P)과 붕소(B)는 XPS 분석 결과로도 검증 되었다.

[59] 실시예1은 표면에 인(P)의 2p peak인 131~135eV이 명확하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 실시예2는 붕소(B)의 1s peak인 190~197eV이 명확하게 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 천연흑연의 표면에 존재하는 인(P)과 붕소(B)가 천연흑연의 탄소와 특정 결합을 형성하고 있는 것임을 시사하는 것이다. 인(P)은 주로 5+(134.5 eV) 형태로 존재하며, 붕소(B)는 주로 3+(193.1 eV) 형태로 존재하는 것을 확인하였다.

[60] 이러한 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용하여 아래와 같이 비수계 리튬이차전지를 제조하였다. 즉 음극 활물질 96 wt%, 결착제 SBR과 증점제 CMC를 각각 2 wt%로 하여, 물을 용매로 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 포일위에 코팅 후 건조를 통해 전극을 제작하였다. 이때 전극의 로딩레벨은 5 mg/cm^2, 합제밀도는 1.5 g/cc 이다. 전기화학 특성은 리튬메탈 대극을 이용하여 half cell 제작 후 평가하였으며, 전해질은 1M LiPF6 in EC/EMC를 사용하였다.

[61] 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 장수명 특성을 평가한 결과는 도 7과 같다. 여기서 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[62] 비교예와 실시예의 수명평가는 0.01~2.0 V vs. Li/Li$^+$ 전위영역에서 72 mA/g의 정전류로 3회 충방전 후, 180 mA/g의 정전류로 50회 충방전을 진행하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[63] 도 7을 참조하면, 비교예1과 2의 용량 및 수명 특성 차이는 미미하지만, 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3) 처리된 실시예1과 2는 용량 및 수명 특성이 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 천연흑연의 표면에 인(P) 및 붕소(B)의 도입을 통하여, 천연흑연 표면에 보다 안정적인 피막 형성을 유도함으로써 수명 특성이 개선된 것으로 판단된다.

[64] 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 율별 방전 특성을 평가한 결과는 도 8과 같다. 여기서 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 율별 방전 특성을 비교한 그래프이다.

[65] 도 8을 참조하면, 충전은 72 mA/g의 정전류로 진행하였으며, 방전은 72 mA/g(0.2C), 180 mA/g(0.5C), 360 mA/g(1.0C), 1080 mA/g(3.0C), 1800 mA/g(5.0C)의 정전류로 수행하고, 수행 결과를 0.2C 용량에 대한 유지율로 나타내었다. 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3) 처리된 실시예1과 2는 비교예1과 2에 비해 향상된 율별 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[66] 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 고온 저장 특성을 평가한 결과는 도 9 및 도 10과 같다. 여기서 도 9 및 도 10은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 고온 저장 특성을

비교한 그래프이다.

[67] 도 9 및 도 10을 참조하면, 충전 상태로 셀을 80℃에서 48 시간 동안 저장 후 72 mA/g의 정전류로 측정된 방전 용량과 상온에서 재충전 후 방전용량 유지율을 비교해보면, 비교예1에 비해 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3)으로 처리된 실시예1과 2가 고온 저장에 의한 자가방전율이 작게 나타나며, 상온 충전 시 회복용량도 개선된 것을 알 수 있다.

[68] 그리고 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 저온 특성을 평가한 결과는 도 11과 같다. 여기서 도 11은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 저온 특성을 비교한 그래프이다.

[69] 도 11을 참조하면, -20℃에서 24시간 저장 후 360 mA/g의 정전류로 6분간 충전 후 OCV(open circuit voltage) 거동을 비교하였다. 인산(H_3PO_4)과 붕산(H_3BO_3)으로 처리된 실시예1과 2가 비교예1에 비해 리튬 전착 후 회복 시간이 빠른 것을 확인할 수 있었으며, 이는 천연흑연의 열적 안정성이 개선된 것을 의미한다.

[70] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

청구범위

[청구항 1] 탄소계 재료;
상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 인(P) 또는 붕소(B)을 함유하는 코팅층;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 코팅층은,
인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)을 함유하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 코팅층에서,
상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)의 양은 10 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
XPS 분석을 통해 상기 탄소계 재료의 표면에 2p peak가 131~135eV인 상기 인(P)이 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
XPS 분석을 통해 상기 탄소계 재료의 표면에 1s peak가 190~197eV인 상기 붕소(B)가 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 코팅층은 상기 탄소계 재료의 표면에 균일하게 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 탄소계 재료는,
인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유 및 열분해 탄소 중에 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 입도가 20㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지.

[청구항 10] 탄소계 재료를 준비하는 단계;
상기 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)를 함유하는

코팅층을 형성하는 코팅 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 코팅 단계는,
상기 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액을 상기 탄소계 재료에 혼합하는 혼합 단계;
상기 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액이 혼합된 상기 탄소계 재료를 건조하는 건조 단계;
건조된 상기 탄소계 재료를 열처리하여 상기 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소(B)을 함유하는 코팅층을 형성하는 열처리 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

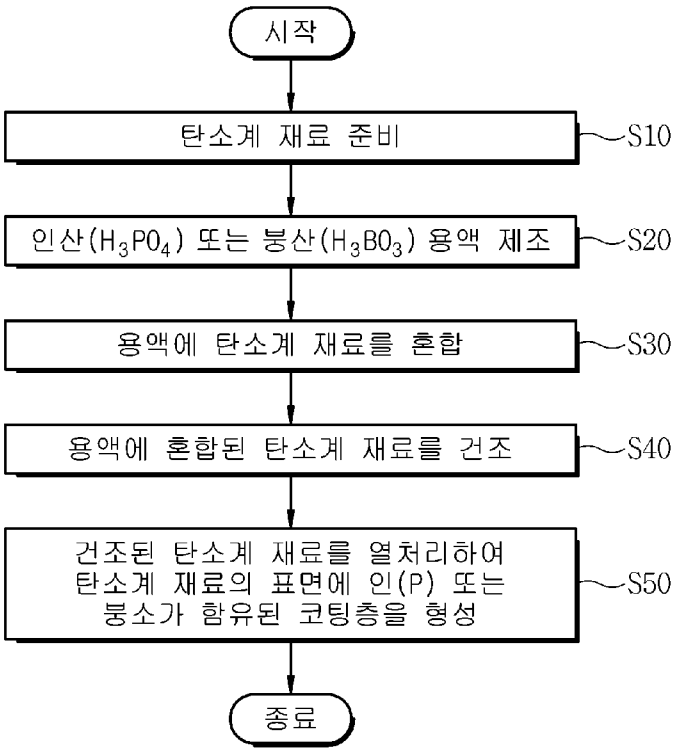
[청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 혼합 단계에서
상기 탄소계 재료에 인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 5wt% 이하를 포함하는 용액을 혼합하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 건조 단계는,
상온~100℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

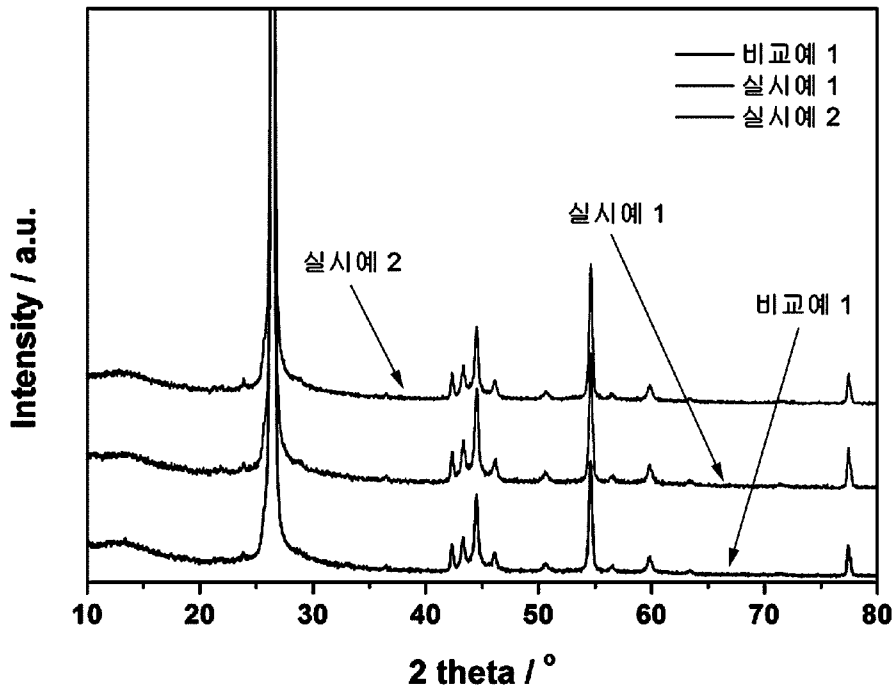
[청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 열처리 단계는,
500~1000℃의 비활성가스 분위기에서 1~10시간 수행하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 코팅층은,
인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 처리를 통하여 상기 탄소계 재료의 표면에 형성된 상기 인(P) 또는 상기 붕소(B)을 함유하는 화합물인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

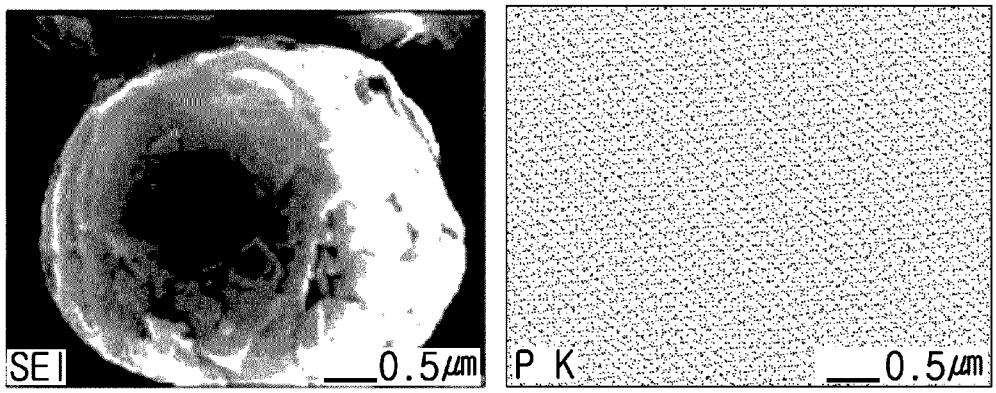
[Fig. 1]


시작
탄소계 재료 준비
S10
인산(H_3PO_4) 또는 붕산(H_3BO_3) 용액 제조
S20
용액에 탄소계 재료를 혼합
S30
용액에 혼합된 탄소계 재료를 건조
S40
건조된 탄소계 재료를 열처리하여 탄소계 재료의 표면에 인(P) 또는 붕소가 함유된 코팅층을 형성
S50
종료

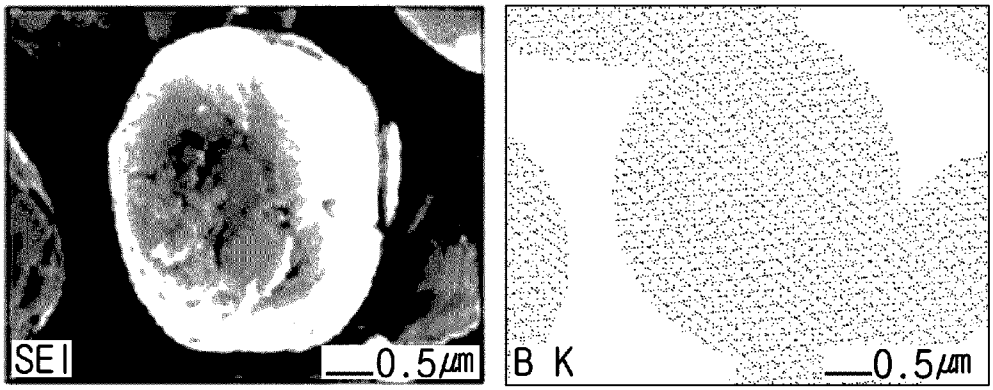
[Fig. 2]


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 1
실시예 2
비교예 1
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
2 theta / °

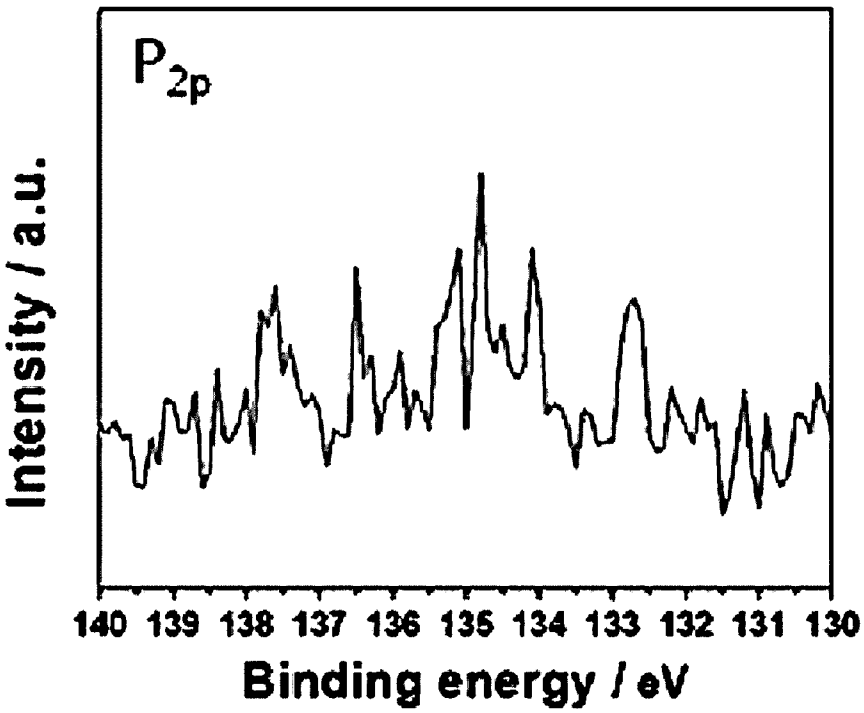
[Fig. 3]



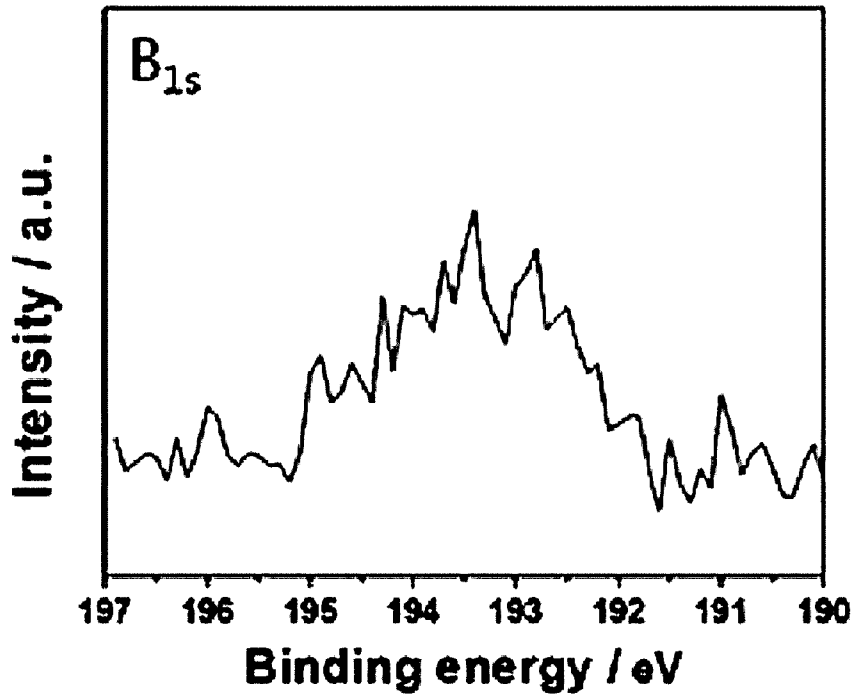
[Fig. 4]



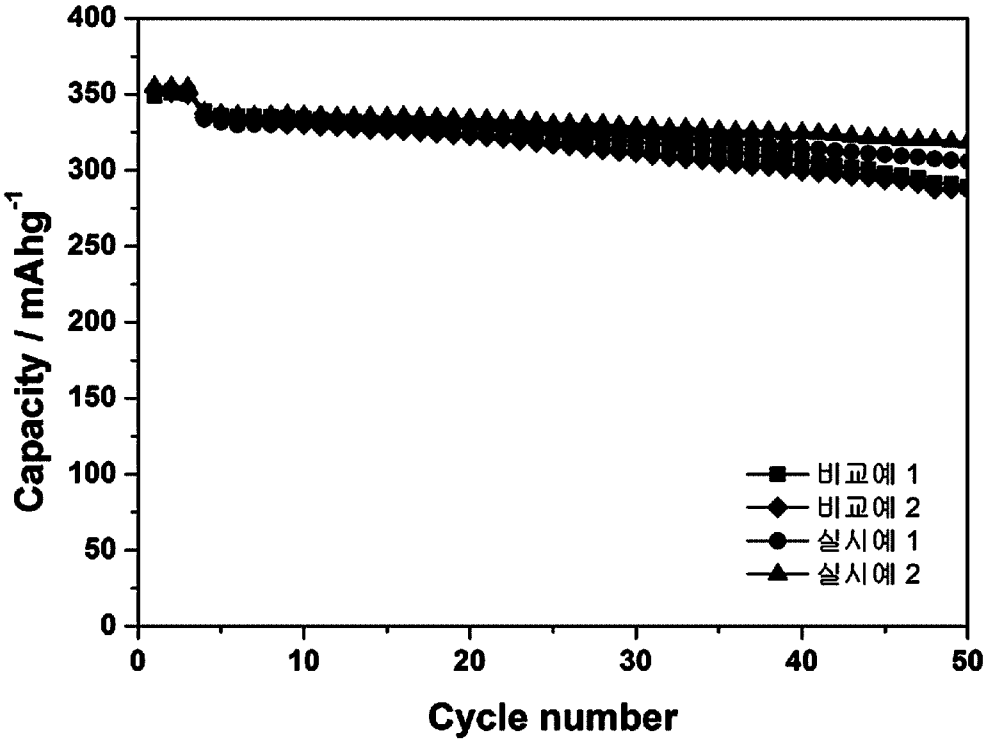
[Fig. 5]



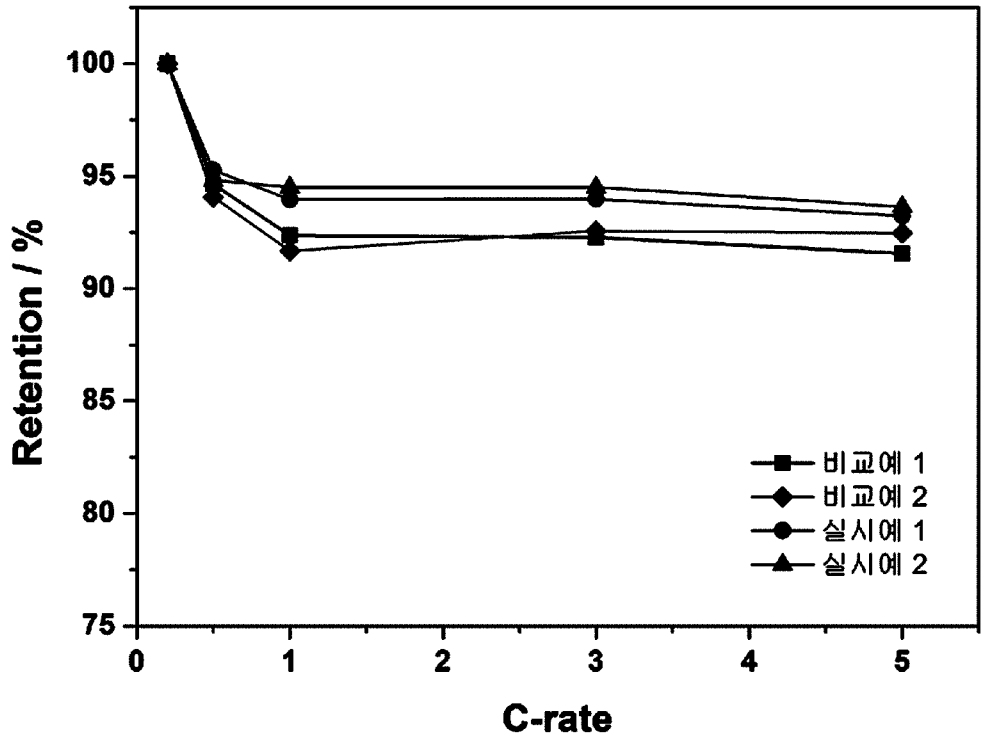
[Fig. 6]


B1s
Intensity / a.u.
197
196
195
194
193
192
191
190
Binding energy / eV

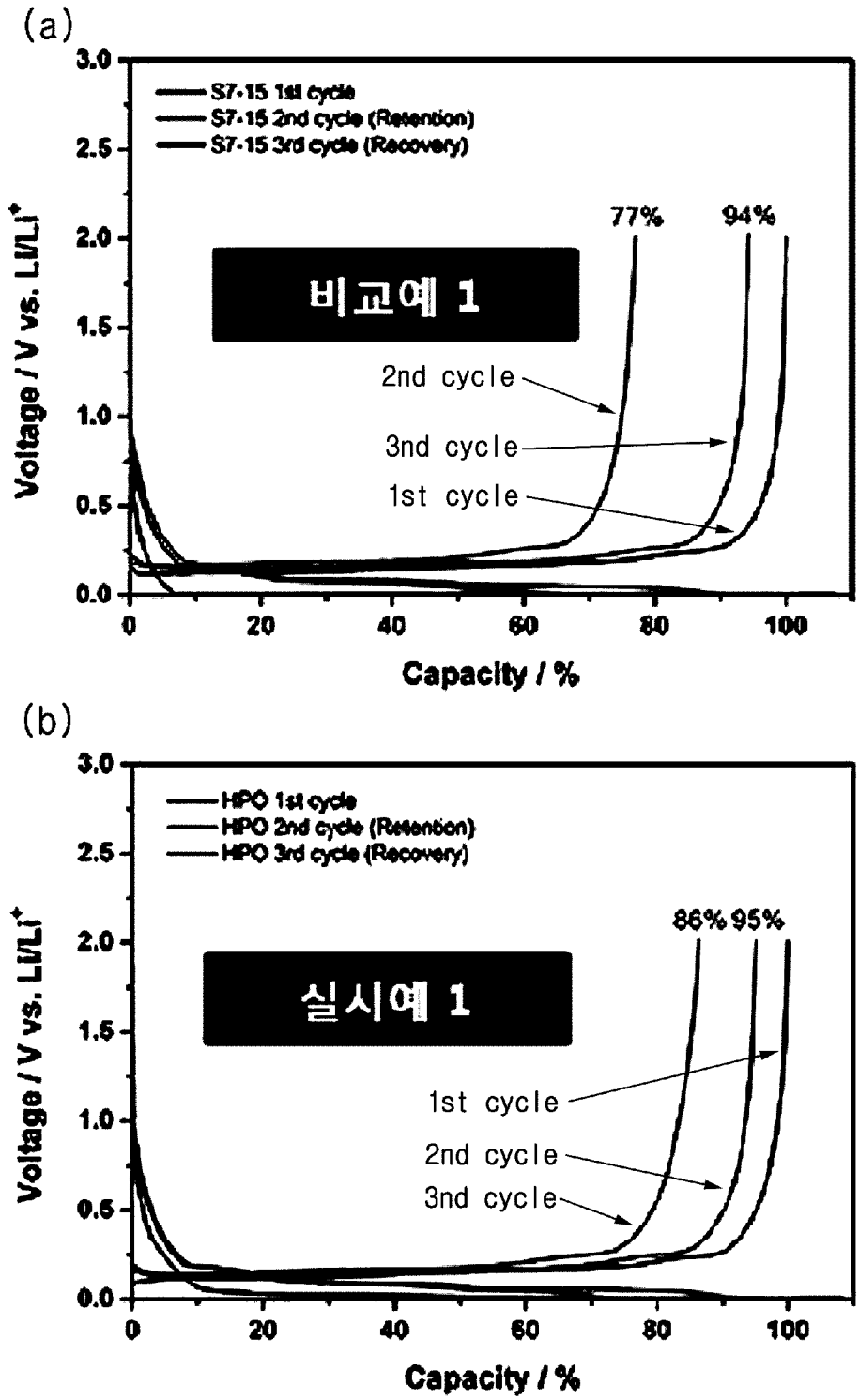
[Fig. 7]


400
350
300
250
200
150
100
50
0
Capacity / mAhg-1
0
10
20
30
40
50
Cycle number
비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2

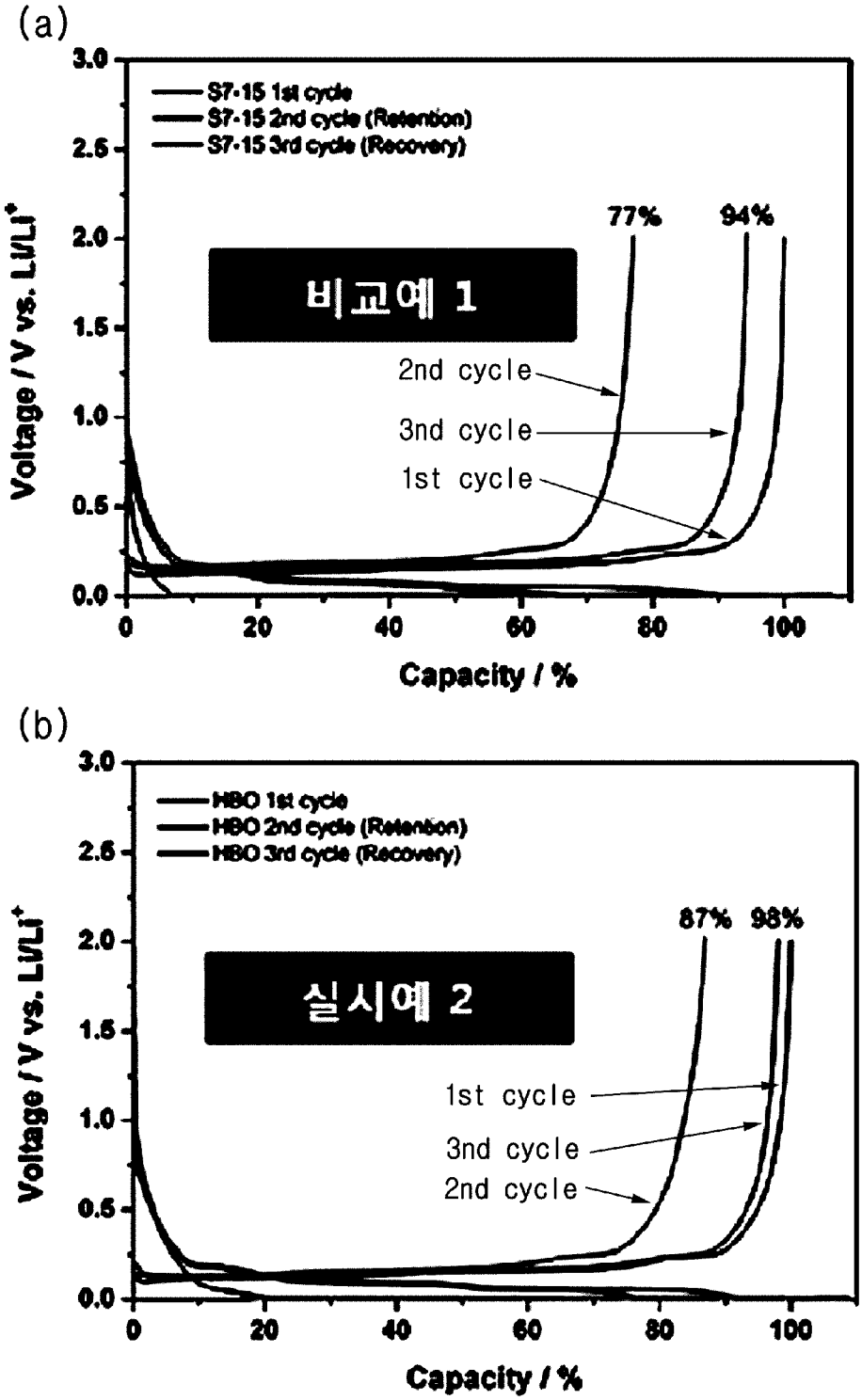
[Fig. 8]



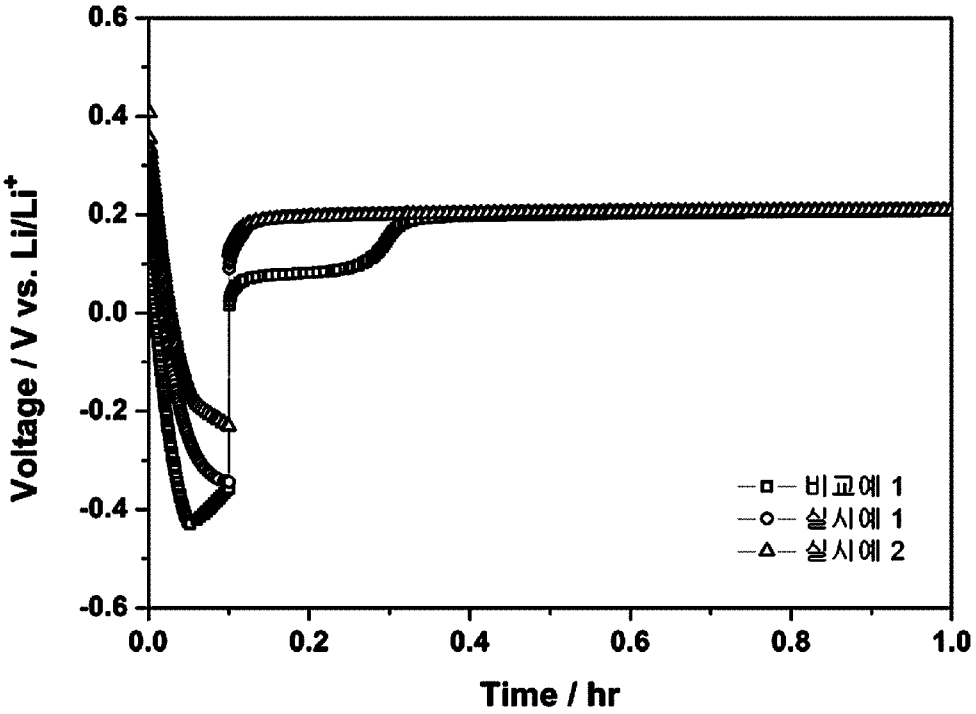
[Fig. 9]


(a)
S7-15 1st cycle
S7-15 2nd cycle (Retention)
S7-15 3rd cycle (Recovery)
77%
94%
비교예 1
2nd cycle
3nd cycle
1st cycle
Voltage / V vs. Li/Li+
Capacity / %
(b)
HPO 1st cycle
HPO 2nd cycle (Retention)
HPO 3rd cycle (Recovery)
86%
95%
실시예 1
1st cycle
2nd cycle
3nd cycle
Voltage / V vs. Li/Li+
Capacity / %

[Fig. 10]


(a)
S7-15 1st cycle
S7-15 2nd cycle (Retention)
S7-15 3rd cycle (Recovery)
77%
94%
비교예 1
2nd cycle
3nd cycle
1st cycle
Voltage / V vs. Li/Li+
Capacity / %
(b)
HBO 1st cycle
HBO 2nd cycle (Retention)
HBO 3rd cycle (Recovery)
87%
98%
실시예 2
1st cycle
3nd cycle
2nd cycle
Voltage / V vs. Li/Li+
Capacity / %

[Fig. 11]


0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage / V vs. Li/Li+
Time / hr
비교예 1
실시예 1
실시예 2