(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 2 월 20 일 (20.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/036461 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/21* (2017.01)
H01M 4/587 (2010.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
C01B 32/205 (2017.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/010432

(22) 국제출원일: 2019 년 8 월 16 일 (16.08.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0096155 2018 년 8 월 17 일 (17.08.2018) 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 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이재욱 (**LEE, Jae Wook**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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.

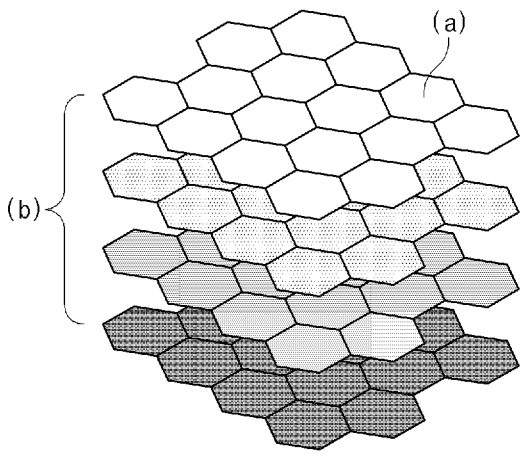
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

WO 2020/036461 A1

(54) **Title:** ANODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PREPARING ANODE ACTIVE MATERIAL, ANODE, AND SECONDARY BATTERY INCLUDING ANODE

(54) **발명의 명칭:** 음극 활물질, 상기 음극 활물질의 제조 방법, 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to an anode active material comprising: a core including artificial graphite; and a carbon coating layer arranged on the core, wherein the specific surface area of an edge plane is 1.0 m^2/g to 1.9 m^2/g, and to an anode including the anode active material, and a secondary battery including the anode.

(57) **요약서:** 본 발명은 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층; 을 포함하며, 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g 인 음극 활물질, 이를 포함하는 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질, 상기 음극 활물질의 제조 방법, 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 08월 17일자 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0096155호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며, 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g인 음극 활물질, 상기 음극 활물질의 제조 방법, 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[6] 최근 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 연구가 다양하게 행해지고 있다. 특히, 이러한 장치의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가지면서 우수한 수명 및 사이클 특성을 가지는 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[7] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하고 있는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하고 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 전극 조립체에 리튬 이온을 함유한 비수 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다. 상기 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소계 활물질, 및 실리콘계 활물질 등이 사용되고 있다.

[8] 상기 탄소계 활물질로는 인조흑연, 천연흑연, 하드카본 등의 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔으며, 이 중에서도 뛰어난 가역성으로 리튬 이차전지의 수명 특성을 보장할 수 있는 흑연계 활물질이 가장 널리 사용되고 있다. 상기 흑연계 활물질은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2V로 낮기 때문에, 흑연계 활물질을 이용한 전지는 3.6V의 높은 방전 전압을 나타낼 수 있으므로, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 많은 이점을 제공하고 있다.

[9] 한편, 이차전지는 사용 중 온도가 상승하게 되며, 이에 따라 고온 저장 시의 이차전지의 기능이 저하되는 문제가 발생하게 된다. 특히, 고온 저장 시 음극과 전해액 간의 부반응이 발생하게 되고, 가역 반응에 참여하여야 할 리튬이 손실되어, 고온 저장 후에 잔존하는 용량이 작은 것이 문제가 된다.

[10] 종래에는 고온 저장 시 이차전지의 기능 저하를 억제하기 위해, 서로 다른 입경을 가지는 인조흑연을 혼합하여 음극을 제조하는 기술이 소개되어 왔다. 다만, 이러한 기술은 상대적으로 크기가 작은 인조흑연의 낮은 용량에 의해 음극의 에너지 밀도가 저하되고 전해액 간의 부반응이 원활하게 해결되지 않는 점에서 바람직하지 않다.

[11] 따라서, 고온 저장 시 음극과 전해액 간의 부반응 사이트를 최소화하고, 가역 반응에 참여하는 리튬의 손실을 최소화할 수 있는 새로운 기술이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명의 목적은 고온 저장 시 음극과 전해액 간의 부반응 사이트를 최소화하고, 가역 반응에 참여하는 리튬의 손실을 최소화할 수 있는 음극 활물질, 상기 음극 활물질의 제조 방법, 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[13] 본 발명은 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며, 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g인 음극 활물질을 제공한다.

[14] 또한, 본 발명은 니들 코크스를 준비하는 단계; 상기 니들 코크스를 10MPa 내지 20MPa의 압력으로 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 니들 코크스를 탄소질 전구체와 혼합한 뒤, 3000℃ 이상의 온도에서 열처리하여 코어를 준비하는 단계; 및 상기 코어 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[15] 또한, 본 발명은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은, 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며, 엣지 플레인의 비표면적이 0.5m^2/g 내지 1.1m^2/g인 음극을 제공한다.

[16] 또한, 본 발명은 상기 음극; 양극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명에 따르면, 인조흑연을 포함하며, 전해액과 부반응을 일으키는 엣지 플레인의 비표면적이 작은 수준인 음극 활물질을 사용하므로, 고온 저장 시 음극과 전해액과의 부반응이 억제될 수 있으며, 그로 인해 가역 반응에 참여해야 할 리튬의 손실이 줄어들 수 있다. 이에 따라, 제조된 전지의 초기 효율 및 고온 저장 시의 용량 유지율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 발명의 음극 활물질이 포함하는 인조흑연의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[19] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[20] 본 명세서에서 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 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, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[21]

[22] **<음극 활물질>**

[23]

[24] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은, 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며, 상기 음극 활물질의 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g일 수 있다.

[25]

[26] 상기 코어는 인조흑연을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 코어는 상기 인조흑연으로 구성될 수 있다.

[27] 상기 인조흑연은 리튬 흡수 능력이 우수하므로, 음극 활물질이 인조흑연을 포함하는 경우, 음극의 에너지 밀도가 개선되어 이차전지의 충방전 특성, 특히 이차전지의 효율이 향상될 수 있다.

[28] 상기 인조흑연은 복수의 1차 입자가 조립화된 형태의 2차 입자일 수 있다. 상기 2차 입자 형태의 인조흑연은 단일 입자에 비해 전해액과 부반응을 일으키는 사이트를 적게 가지므로, 전해액과 음극의 부반응이 억제될 수 있다. 상기 1차 입자 역시 인조흑연에 해당할 수 있다.

[29] 상기 1차 입자의 평균 입경(D_{50})은 7㎛ 내지 10㎛일 수 있으며, 구체적으로 8㎛ 내지 9㎛일 수 있고, 더욱 구체적으로 8.5㎛ 내지 8.7㎛일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이차 전지의 급속 충전 성능이 개선될 수 있다.

[30] 상기 2차 입자는 복수개의 1차 입자들이 조립화되어 형성된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 인조흑연은 적어도 2 이상의 1차 입자들이 서로 결합하여 형성된 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 1차 입자들은 피치 바인더 등의 탄소질 전구체가 흑연화되어 형성되는 물질들을 매개로 하여 서로 결합될 수 있다. 상기 인조흑연은 표면이 굴곡질 수 있으며, 일 예로 플레이크(flake) 형태, 스파이크(spike) 형태일 수 있다.상기 인조흑연(2차 입자)의 평균 입경(D_{50})은 15㎛ 내지 20㎛일 수 있으며, 구체적으로 16㎛ 내지 17㎛일 수 있고, 더욱 구체적으로 16.2㎛ 내지 17㎛일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 이차

전지의 용량 및 효율이 높은 수준으로 달성될 수 있으며, 이차 전지의 급속 충전 성능이 향상될 수 있다.

[31] 도 1은 인조흑연의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 상기 인조흑연은 6개의 탄소로 이루어진 육각형의 고리가 평면적으로 이어진 층들을 포함한다. 상기 층들은 평행하게 적층되며, 구체적으로 상기 층들은 [0001] 방향으로 적층된다. 상기 적층 방향에 수직한 면, 즉 상기 각 층의 면은 기저면(베이슬 플레인, basal plane)이며(도 1의 (a)), 상기 기저면은 (0001)면에 해당할 수 있다. 또한, 입자 형태의 인조흑연에 있어서, 상기 기저면들 각각의 가장자리들이 모여 엣지 플레인(edge plane)을 구성한다(도 1의 (b)). 상기 엣지 플레인은 동일 평면 상의 탄소 원자들로만 구성된 것은 아니며, 복수의 면들이 지그재그(zig-zag) 형태로 존재할 수 있다. 상기 엣지 플레인은 상기 기저면과 대체로 수직 또는 수직에 가까운 방향으로 존재한다.

[32] 상기 엣지 플레인은 동일 평면 상에 존재하지 않는 탄소 원자들이 포함되어 있으며, 전해액과 부반응을 일으키는 사이트(site)가 가장 많이 존재하는 곳에 해당한다. 따라서, 본 발명에서는 상기 엣지 플레인의 비표면적이 낮은 수준의 인조흑연을 음극 활물질로 사용하여 전해액과의 부반응을 제어하는 것에 일 특징이 있다. 또한, 탄소 코팅층의 함량이 적으므로, 상기 탄소 코팅층의 존재에도 불구하고 상기 인조흑연의 엣지 플레인의 비표면적은, 음극 활물질의 엣지 플레인의 비표면적과 유사한 수준이다.

[33]

[34] 상기 탄소 코팅층은 상기 코어 상에 배치될 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 코팅층은 상기 코어의 적어도 일부를 덮을 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 탄소 코팅층은 상기 코어의 전부를 덮을 수 있다.

[35] 상기 탄소 코팅층은 상기 인조흑연에 리튬 이온의 출입을 용이하게 하거나, 리튬 이온의 확산 저항을 낮출 수 있어 급속 충전 성능 향상에 기여할 수 있다. 또한, 상기 탄소 코팅층은 음극 활물질의 경도(hardness)를 향상시킬 수 있고, 이에 따라 음극 활물질의 구조적 안정성 향상, 압연 시 구조적 변화를 최소화할 수 있다.

[36] 상기 탄소 코팅층은 소프트카본을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 소프트카본으로 구성될 수 있다. 하드 카본이 아닌 상기 소프트카본이 사용될 경우, 전지의 고온 저장 성능이 개선될 수 있다.

[37] 상기 탄소 코팅층은 상기 음극 활물질 내에 3중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 3.5중량% 내지 4.5중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분히 높은 방전 용량과 초기 효율이 달성되면서도, 급속 충전 성능이 향상될 수 있다.

[38]

[39] 상기 음극 활물질의 엣지 플레인의 비표면적은 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g일 수 있으며, 구체적으로 1.3m^2/g 내지 1.9m^2/g, 보다 구체적으로 1.5m^2/g 내지 1.7m^2

/g일 수 있다. 상기 비표면적이 1.0m^2/g미만인 경우, 전하의 이동에 대한 저항이 지나치게 증가하므로, 전지의 급속 충전 성능이 저하될 수 있다. 반면, 상기 비표면적이 1.9m^2/g초과인 경우, 음극과 전해액의 반응성이 지나치게 높아서, 고온 저장 및 고온 사이클에서 전지의 내구성이 저하된다. 따라서, 상기 범위를 만족하는 경우, 높은 수준의 급속 충전 성능을 가지며, 고온 성능이 유지될 수 있는 전지가 도출될 수 있다.

[40] 상기 음극 활물질의 엣지 플레인의 비표면적은 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 질소 흡착법을 통해 상기 음극 활물질의 질소 흡착 비표면적(BET)을 구한 뒤, 밀도함수이론(Density Functional Theory)를 통해 상기 질소 흡착 비표면적에서 결함면(defect edge plane), 기저면(basal plane), 프리스매틱 면(prismatic edge plane)을 정량화할 수 있다. 이는 상기 결함면, 기저면, 및 프리스매틱 면의 각각의 탄소 원자 밀도가 다르며, 탄소 원자의 밀도가 높을수록 흡착 에너지가 크다는 점에 기인한다. 이 때, 결함면과 프리스매틱 면의 비표면적의 합을 상기 엣지 플레인의 비표면적으로 본다. 측정에 사용된 장비는 ASAP2000(Accelerated Surface Area and Porosimetry System)일 수 있다.

[41]

[42] **<u><음극 활물질의 제조 방법></u>**

[43]

[44] 본 발명의 다른 실시예에 따른 음극 활물질의 제조 방법은 니들 코크스를 준비하는 단계; 상기 니들 코크스를 10MPa 내지 20MPa의 압력으로 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 니들 코크스를 탄소질 전구체와 혼합한 뒤, 3000℃ 이상의 온도에서 열처리하여 코어를 준비하는 단계; 및 상기 코어 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 제조 방법에 따를 시, 상술한 일 실시예에 따른 음극 활물질이 제조될 수 있다.

[45]

[46] 상기 니들 코크스를 준비하는 단계에 있어서, 상기 니들 코크스는 석탄계 니들 코크스와 석유계 니들 코크스 등으로 분류되며, 본 발명에서 사용되는 니들 코크스는 석유계 니들 코크스인 것이 바람직하다. 상기 니들 코크스는 침상 구조를 포함하며, 결정자 배열이 다소 불규칙하게(random) 존재하고 있으므로, 이를 통해 음극 활물질을 제조하게 될 시, 리튬 이온의 확산에 좀 더 유리하다.

[47] 한편, 모자이크 코크스를 통해서는 본 발명의 음극 활물질의 효과가 나타날 수없다. 모자이크 코크스의 경우, 니들 코크스에 비해 침상 구조가 적은 둥근 형상이며, 결정자 배열이 보다 규칙적으로 배열되어 있으므로, 이를 통해 음극 활물질을 제조하게 될 시, 리튬 이온의 확산이 어렵다.

[48] 상기 니들 코크스의 평균 입경(D_{50})은 4㎛ 내지 6㎛일 수 있으며, 구체적으로 4.5㎛ 내지 5.5㎛일 수 있고, 보다 구체적으로 4.8㎛ 내지 5.2㎛일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 적절한 분쇄 압력을 통해 상기 니들 코크스가 용이하게 분쇄될 수 있다.

[49]

[50] 상기 니들 코크스를 10MPa 내지 20MPa의 압력으로 분쇄하는 단계에 있어서, 상기 분쇄는 분쇄 공정, 분쇄 혼합 공정, 열처리탄 분쇄 공정, 분쇄탄 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 방법에 의해 수행될 수 있다. 구체적으로 분쇄 혼합 공정이 균등한 압력 및 열을 가하여 니들 코크스를 보다 용이하게 분쇄할 수 있으므로 가장 바람직하다.

[51] 상기 분쇄에 적용되는 압력은 10MPa 내지 20MPa인 것이 바람직하며, 구체적으로 12MPa 내지 18MPa, 보다 구체적으로 14MPa 내지 16MPa일 수 있다. 상기 압력이 10MPa 미만인 경우, 분쇄가 목적하는 정도로 이루어지지 않아서, 균등하고 일정한 분쇄된 니들 코크스를 수득하기 어렵다. 상기 압력이 20MPa 초과인 경우, 반대로 니들 코크스가 지나치게 분쇄되며, 음극 활물질의 엣지 플레인의 비표면적 제어가 어려운 문제가 있다.

[52] 상기 분쇄는 조크러셔(Jaw crusher), 자이러토리크러셔(Gyratory crusher), 롤 밀(Roll mill), 엣지 러너(Edge runner) 등이 사용될 수 있다.

[53] 상기 분쇄된 니들 코크스를 탄소질 전구체와 혼합한 뒤, 3000℃ 이상의 온도에서 열처리하여 코어를 준비하는 단계에 있어서, 상기 탄소질 전구체는 콜 타르 피치(coal-tar pitch) 등의 피치 바인더, 레이온 및 폴리아크릴로니트릴계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질 또는 상기 물질의 전구체일 수 있다.

[54] 상기 열처리는 상기 분쇄된 니들 코크스가 투입된 반응로에서 진행될 수 있고, 상기 열처리 온도는 상기 반응로의 온도일 수 있다. 상기 열처리를 통해 인조흑연을 포함하는 코어가 준비될 수 있다.

[55] 상기 열처리 온도는 3000℃ 이상일 수 있으며, 구체적으로 3000℃ 내지 3500℃일 수 있으며, 보다 구체적으로 3200℃ 내지 3400℃일 수 있다. 상기 온도가 3000℃ 미만인 경우, 제조된 인조흑연의 흑연화도 및 결정화도가 낮아서, 음극 활물질의 용량이 낮은 문제가 있다. 즉, 3000℃ 이상의 온도에서 열처리가 진행되어야 흑연화도 및 결정화도가 높은 인조흑연이 제조될 수 있으므로, 충분한 방전 용량과 효율이 나타날 수 있다.

[56] 상기 열처리는 8시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로 9시간 내지 11시간, 보다 구체적으로 10시간 내지 11시간 동안 수행될 수 있다. 상술한 시간을 만족하는 경우, 흑연화도 및 결정화도가 높은 인조흑연이 제조될 수 있으므로, 충분한 방전 용량과 효율이 나타날 수 있다.

[57]

[58] 상기 코어 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계에 있어서, 상기 탄소 코팅층은 소프트 카본일 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 콜 타르 피치(coal-tar pitch) 등의 피치 바인더, 레이온 및 폴리아크릴로니트릴계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질 또는 상기 물질의 전구체를 상기 코어의 표면에 제공한 후, 이를 열처리함으로써 형성될 수 있다. 상기 탄소 코팅층을 형성하기 위한 열처리

공정은 코팅층의 균일한 형성을 도모하는 측면에서 1,000℃ 내지 4,000℃ 온도 범위에서 실시할 수 있다.

[59]

[60] 상술한 것처럼, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질, 즉 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g인 음극 활물질이 제조되기 위해서는 인조흑연 제조에 사용된 코크스가 니들 코크스이어야 하며, 10MPa 내지 20MPa의 분쇄 압력으로 상기 니들 코크스가 분쇄되어야 하며, 3000℃ 이상의 온도로 열처리 되어야 한다. 나아가, 탄소 코팅층의 함량이 낮은 수준을 유지하는 경우에 있어서, 인조흑연의 낮은 엣지 플레인 비표면적이 음극 활물질의 낮은 엣지 플레인 비표면적으로 이어질 수 있다.

[61]

[62] <음극>

[63]

[64] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 음극은, 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은, 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며, 상기 음극의 엣지 플레인의 비표면적이 0.5m^2/g 내지 1.1m^2/g 일 수 있다. 상기 음극은 상술한 일 실시예의 음극 활물질을 사용하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 본 실시예(음극)에서 언급되는 음극 활물질은 상술한 일 실시예의 음극 활물질이 제조 과정에서 사용되어 최종적으로 음극에 포함된 형태를 의미한다.

[65]

[66] 상기 음극은 집전체를 포함할 수 있다. 상기 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체로는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 구리, 니켈과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 집전체로 사용할 수 있다. 상기 집전체의 두께는 6㎛ 내지 20㎛일 수 있으나, 상기 집전체의 두께가 이에 제한되는 것은 아니다.

[67]

[68] 상기 음극 활물질층은 상기 집전체 상에 배치될 수 있다. 상기 음극 활물질층은 상기 집전체의 일면 또는 양면을 덮을 수 있다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질 및 바인더를 포함할 수 있다. 보다 상세하게는, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질, 바인더, 및 도전재를 포함할 수 있다.

[69]

[70] 상기 음극 활물질은, 상술한 일 실시예의 음극 활물질이 제조 과정에서 사용되어 최종적으로 음극에 포함된 형태일 수 있다. 따라서, 본 실시예의

음극이 포함하는 음극 활물질의 특징은 상술한 실시예의 음극 활물질의 특징을 모두 포함할 수 있다.

[71] 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 내 92중량% 내지 97중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 95.6중량% 내지 95.9중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 제조되는 음극의 에너지 밀도가 충분한 수준일 수 있다.

[72]

[73] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자일 수 있다.

[74]

[75] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는, 바람직하게는 카본블랙일 수 있으며, 더욱 구체적으로 수십 나노미터의 평균 입경을 가지는 카본블랙일 수 있다.

[76]

[77] 상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 내지 20%일 수 있으며, 구체적으로 12% 내지 16%일 수 있고, 보다 구체적으로 13% 내지 15%일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 전지의 급속 충전 성능 및 고온에서의 내구성이 개선될 수 있다. 상기 공극률은 다음과 같은 방식으로 측정 및 계산될 수 있다. 구체적으로, ASAP2000(Accelerated Surface Area and Porosimetry System)를 통해, 음극에 대해서 질소 흡착법을 통한 비표면적을 측정한 뒤, BJT flotting 프로그램을 이용하여 상기 공극률이 도출되었다.

[78]

[79] 상기 음극의 엣지 플레인의 비표면적은 0.5m^2/g 내지 1.1m^2/g일 수 있으며, 구체적으로 0.5m^2/g 내지 0.85m^2/g일 수 있고, 보다 구체적으로 0.5m^2/g 내지 0.80m^2/g일 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.70m^2/g 내지 0.80m^2/g 일 수 있다. 상기 비표면적이 0.5m^2/g미만인 경우, 전하의 이동에 대한 저항이 지나치게

증가하므로, 전지의 급속 충전 성능이 저하될 수 있다. 반면, 상기 비표면적이 1.1m²/g초과인 경우, 음극과 전해액의 반응성이 지나치게 높아서 리튬 이온의 손실이 증가한다. 이에 따라, 고온 저장 및 고온 사이클에서 전지의 내구성이 저하된다. 따라서, 상기 범위를 만족하는 경우, 높은 수준의 급속 충전 성능을 가지며, 고온 성능이 유지될 수 있는 전지가 도출될 수 있다.

[80] 또한, 상기 범위는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 사용하는 경우에 있어서 달성될 수 있다. 즉, 엣지 플레인의 비표면적이 1.0m²/g 내지 1.9m²/g인 상술한 실시예의 음극 활물질을 음극 슬러리에 포함시킨 뒤 이 후 음극 제조 공정을 거치는 것을 통해 상기 음극의 엣지 플레인의 비표면적이 0.5m²/g 내지 1.1m²/g일 수 있다.

[81] 상기 음극의 엣지 플레인의 비표면적은 다음과 같이 측정될 수 있다. 제조된 음극을 8mm×8mm로 타발하여 시편을 준비하고, 상기 시편 60개를 튜브에 넣어, 질소 흡착법으로 비표면적을 측정한다. 이 후, 밀도함수이론을 통해 결함면, 기저면, 프리스매틱 면 각각의 비표면적을 구하고, 결함면과 프리스매틱 면의 비표면적 합을 상기 음극의 엣지 플레인 비표면적으로 한다.

[82]

[83] <u><이차 전지></u>

[84]

[85] 본 발명은 양극, 음극, 전해액 및 분리막을 포함하는 이차전지로서, 상기 음극은 상술한 실시예의 음극과 동일하며, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지일 수 있다.

[86] 상기 이차전지는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 분리막을 넣고 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 투입하여 제조할 수 있다.

[87]

[88] 상기 양극은 양극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 $Li_{x1}CoO_2(0.5<x1<1.3)$, $Li_{x2}NiO_2(0.5<x2<1.3)$, $Li_{x3}MnO_2(0.5<x3<1.3)$, $Li_{x4}Mn_2O_4(0.5<x4<1.3)$, $Li_{x5}(Ni_{a1}Co_{b1}Mn_{c1})O_2(0.5<x5<1.3, 0<a1<1, 0<b1<1, 0<c1<1, a1+b1+c1=1)$, $Li_{x6}Ni_{1-y1}Co_{y1}O_2(0.5<x6<1.3, 0<y1<1)$, $Li_{x7}Co_{1-y2}Mn_{y2}O_2(0.5<x7<1.3, 0\leq y2<1)$, $Li_{x8}Ni_{1-y3}Mn_{y3}O_2(0.5<x8<1.3, O\leq y3<1)$, $Li_{x9}(Ni_{a2}Co_{b2}Mn_{c2})O_4(0.5<x9<1.3, 0<a2<2, 0<b2<2, 0<c2<2, a2+b2+c2=2)$, $Li_{x10}Mn_{2-z1}Ni_{z1}O_4(0.5<x10<1.3, 0<z1<2)$, $Li_{x11}Mn_{2-z2}Co_{z2}O_4(0.5<x11<1.3, 0<z2<2)$, $Li_{x12}CoPO_4(0.5<x12<1.3)$ 및 $Li_{x13}FePO_4(0.5<x13<1.3)$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합물일 수 있다.

[89]

[90] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 포함되는 분리막으로는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을

적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[91]

[92] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 포함되는 전해액은 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 프로필, 초산 메틸, 초산 에틸, 초산 프로필, 초산 펜틸, 프로 피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 에틸 및 프로피온산 부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 혼합 유기 용매일 수 있다.

[93] 또한, 본 발명에 따른 상기 전해액은 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 상기 리튬염의 음이온은 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $F_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[94] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 이차전지일 수 있으나, 충방전 디바이스에 해당하는 것이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[95]

[96] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다.

[97] 상기 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 중대형 디바이스 전원으로 사용될 수 있다.

[98]

[99] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[100]

[101] **실시예 1: 음극 활물질의 제조**

[102] 평균 입경(D_{50})이 5㎛인 니들 코크스를 분쇄 압력기를 통해 15MPa의 압력으로 분쇄하였다. 이 후, 상기 분쇄된 니들 코크스를 피치 바인더와 혼합한 뒤, 3300℃의 온도에서 상기 분쇄된 니들 코크스를 열처리하여, 평균 입경(D_{50})이

17㎛인 2차 입자 형태의 인조흑연을 제조하였다.

[103] 이 후, 상기 인조흑연 20kg에 피치 바인더를 800g 혼합하고 교반한 뒤, 2000℃의 열처리를 3시간 동안 진행하여 상기 인조흑연 상에 탄소 코팅층을 형성시켰다. 이렇게 제조된 음극 활물질에서, 상기 탄소 코팅층의 함량은 4중량% 였다.

[104]

[105] **실시예 2: 음극 활물질의 제조**

[106] 분쇄 압력을 12MPa로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 음극 활물질을 제조하였다.

[107]

[108] **실시예 3: 음극 활물질의 제조**

[109] 분쇄된 니들 코크스에 가하는 열처리 온도를 3100℃로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 음극 활물질을 제조하였다.

[110]

[111] **실시예 4: 음극 활물질의 제조**

[112] 분쇄 조건을 조절하여 인조흑연 1차 입자의 평균 입경(D_{50})이 7㎛이고, 인조흑연 2차 입자의 평균 입경(D_{50})이 15㎛인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 음극 활물질을 제조하였다.

[113]

[114] **비교예 1: 음극 활물질의 제조**

[115] 실시예 1에서, 인조흑연 대신 평균 입경(D_{50})이 15㎛인 2차 입자 형태의 천연흑연을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 비교예 1의 음극 활물질을 준비하였다.

[116]

[117] **비교예 2: 음극 활물질의 제조**

[118] 니들 코크스 대신 모자이크 코크스를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 음극 활물질을 제조하였다.

[119]

[120] **비교예 3: 음극 활물질의 제조**

[121] 분쇄 압력을 28MPa로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 음극 활물질을 제조하였다.

[122]

[123] **비교예 4: 음극 활물질의 제조**

[124] 분쇄 압력을 36MPa로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 음극 활물질을 제조하였다.

[125]

[126] **비교예 5: 음극 활물질의 제조**

[127] 분쇄된 니들 코크스에 가한 열처리의 온도를 2800℃로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 5의 음극 활물질을 제조하였다.

[128]

[129] [표1]

	물질	코크스 종류	분쇄 압력(MPa)	열처리 온도(℃)	2차 입자 평균 입경(D50) (㎛)	엣지 플레인의 비표면적(m^2/g)
실시예 1	인조흑연	니들 코크스	15	3300	17	1.5
실시예 2	인조흑연	니들 코크스	12	3300	17	1.25
실시예 3	인조흑연	니들 코크스	16	3100	17	1.40
실시예 4	인조흑연	니들 코크스	14	3300	15	1.78
비교예 1	천연흑연	-	-	-	15	2.48
비교예 2	인조흑연	모자이크 코크스	15	3300	17	2.89
비교예 3	인조흑연	니들 코크스	28	3300	17	2.21
비교예 4	인조흑연	니들 코크스	36	3300	17	2.78
비교예 5	인조흑연	니들 코크스	15	2800	17	2.65

[130] 상기 음극 활물질들의 엣지 플레인의 비표면적은 다음과 같은 방법으로 측정되었다. 질소 흡착법을 통해 상기 음극 활물질의 질소 흡착 비표면적(BET)을 구한 뒤, 밀도함수이론을 통해 상기 질소 흡착 비표면적에서 결함면, 기저면, 프리스매틱 면을 정량화하였다. 이 때, 결함면과 프리스매틱 면의 비표면적의 합을 상기 엣지 플레인의 비표면적으로 하였다. 측정에 사용된 장비는 ASAP2000(Accelerated Surface Area and Porosimetry System)였다.상기 음극 활물질의 2차 입자 평균 입경(D_{50})은 레이저 회절법을 통해 측정되었다.

[131]

[132] **실시예 5: 음극 및 전지의 제조**

[133]

[134] (1) 음극의 제조

[135] 실시예 1의 음극 활물질, 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(SBR)과

카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 도전재인 super C65를 95.6:1:2.3:1.1 중량비로 증류수에 첨가 및 혼합하여 혼합물 고형분 47%의 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 20㎛인 구리 집전체에 도포 및 건조하여 예비 전극을 제조하였다. 이 때, 순환되는 공기의 온도는 80℃였다. 이어서, 예비 전극을 Gap20의 압력으로 압연(roll press)을 하고 130℃의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조시킨 뒤, 1.4875cm^2의 코인셀 크기로 타발하여 음극 활물질층을 포함하는 음극을 제조하였다. 상기 음극 활물질층의 로딩양은 3.61mAh/cm^2였다.

[136]

[137] (2) 전지의 제조

[138] 1.7671㎠의 원형으로 절단한 리튬(Li) 금속 박막을 양극으로 하였다. 상기 양극과 상기 제조된 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)가 부피비가 1:4으로 혼합되고 비닐렌 카보네이트가 0.5 중량%로 혼합된 용매에, 1M 농도의 $LiPF_6$가 용해된 전해액을 주입하여, 리튬 코인 하프 셀(coin half-cell)을 제조하였다.

[139]

[140] **실시예 6: 음극 및 전지의 제조**

[141] 음극 제조 시, 압연을 Gap10 압력으로 진행한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 전지를 제조하였다.

[142]

[143] **실시예 7 내지 9: 음극 및 전지의 제조**

[144] 실시예 1의 음극 활물질 대신 실시예 2 내지 4의 음극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 전지를 제조하였다.

[145]

[146] **비교예 6 내지 10: 음극 및 이차전지의 제조**

[147] 실시예 1의 음극 활물질 대신 비교예 1 내지 5의 음극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 전지를 제조하였다.

[148]

[149] **비교예 11: 음극 및 이차전지의 제조**

[150] 실시예 1의 음극 활물질 대신 비교예 3의 음극 활물질을 사용하고, 음극 제조 시 압연을 Gap5 압력으로 진행한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.

[151]

[152] [표2]

	음극 활물질	음극의 엣지 플레인의 비표면적	음극의 공극률(%)
실시예 5	실시예 1	0.75	14
실시예 6	실시예 1	0.80	15
실시예 7	실시예 2	0.58	10
실시예 8	실시예 3	0.82	15
실시예 9	실시예 4	0.95	18
비교예 6	비교예 1	1.50	30
비교예 7	비교예 2	1.28	27
비교예 8	비교예 3	1.37	28
비교예 9	비교예 4	1.45	29
비교예 10	비교예 5	1.62	31
비교예 11	비교예 3	2.08	36

[153] 상기 음극의 엣지 플레인의 비표면적은 다음과 같은 방법으로 구해졌다. 상기 음극을 8mm×8mm로 타발하여 시편을 준비하고, 상기 시편 60개를 튜브에 넣어, 질소 흡착법으로 비표면적을 측정하였다. 이 후, 밀도함수이론을 통해 결함면, 기저면, 프리스매틱 면 각각의 비표면적을 구하고, 결함면과 프리스매틱 면의 비표면적 합을 상기 음극의 엣지 플레인 비표면적으로 하였다. 측정에 사용된 장비는 ASAP2000(Accelerated Surface Area and Porosimetry System)였다.상기 음극의 공극률(%)은, ASAP2000(Accelerated Surface Area and Porosimetry System)를 통해 질소 흡착법을 통한 음극 비표면적을 측정한 뒤, BJT flotting 프로그램을 이용하여 도출되었다.

[154]

[155] **실험예 1: 초기 효율 및 고온 저장 후 용량 유지율 평가**

[156] 실시예 5 내지 9 및 비교예 6 내지 11 각각의 전지에 대하여, 초기 효율 및 고온 저장 후 용량 유지율을 평가하였다.

[157] 구체적으로, 각각의 전지를 전해액 주입 시점으로부터 24시간 동안 방치시킨 뒤, 0.1C-rate 정전류 충전 후 0.005V에서부터 CV충전을 진행하였다. 이 후, 0.1C-rate로 1.5V까지 방전시켰다. 상기와 같이 1회 충방전 시키면서 초기 효율을 평가하였다. 이 후 두번의 충방전 사이클을 추가로 진행한 뒤, SOC 90% 상태의 전지를 60℃의 반응로에서 4주 동안 보관하였다. 이 후, 전지를 0.1C로 방전시키면서 잔존하는 용량을 확인하여 용량 유지율을 평가하였다.

[158] 용량 유지율(%) = (고온 저장 후 방전 용량 / 초기 방전 용량)×100

[159]

[160] [표3]

	음극의 엣지 플레인의 비표면적	초기 효율(%)	용량 유지율(%)
실시예 5	0.75	94.2	94.8
실시예 6	0.80	93.1	93.1
실시예 7	0.58	93.9	93.6
실시예 8	0.82	92.9	92.8
실시예 9	0.95	92.6	91.1
비교예 6	1.50	91.9	90.8
비교예 7	1.28	92.1	91.0
비교예 8	1.37	92.0	90.8
비교예 9	1.45	91.8	89.1
비교예 10	1.62	91.5	88.7
비교예 11	2.08	90.3	85.4

[161] 상기 표 3을 참조하면, 상기 측정 방법에 따른 엣지 플레인 비표면적이 0.5cm^2/g 내지 1.1m^2/g인 음극을 사용한 전지(실시예 5 내지 9)의 경우, 그렇지 않은 음극을 사용한 전지(비교예 6 내지 11)에 비해, 고온 저장 시의 초기 효율과 용량 유지율이 높은 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 인조흑연을 포함하는 코어; 및
상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며,
엣지 플레인의 비표면적이 1.0m^2/g 내지 1.9m^2/g인 음극 활물질.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연은 1차 입자가 조립화된 형태의 2차 입자인 음극 활물질.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 1차 입자의 평균 입경(D_{50})은 7㎛ 내지 10㎛인 음극 활물질.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 인조흑연의 평균 입경(D_{50})은 15㎛ 내지 20㎛인 음극 활물질.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 코팅층은 소프트 카본을 포함하는 음극 활물질.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 코팅층은 상기 음극 활물질 내에 3중량% 내지 5중량%로 포함되는 음극 활물질.

[청구항 7] 니들 코크스를 준비하는 단계;
상기 니들 코크스를 10MPa 내지 20MPa의 압력으로 분쇄하는 단계;
상기 분쇄된 니들 코크스를 탄소질 전구체와 혼합한 뒤, 3000℃ 이상의 온도에서 열처리하여 코어를 준비하는 단계; 및
상기 코어 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 니들 코크스의 평균 입경(D_{50})은 4㎛ 내지 6㎛인 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 9] 청구항 7에 있어서,
상기 열처리는 8시간 내지 12시간 동안 수행되는 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 10] 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 음극 활물질층을 포함하고,
상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며,
상기 음극 활물질은, 인조흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하며,
엣지 플레인의 비표면적이 0.5m^2/g 내지 1.1m^2/g인 음극.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 음극 활물질은 청구항 1의 음극 활물질인 음극.

[청구항 12] 청구항 10에 있어서,
상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 내지 20%인 음극.

[청구항 13] 청구항 10 내지 12 중 어느 하나의 음극;

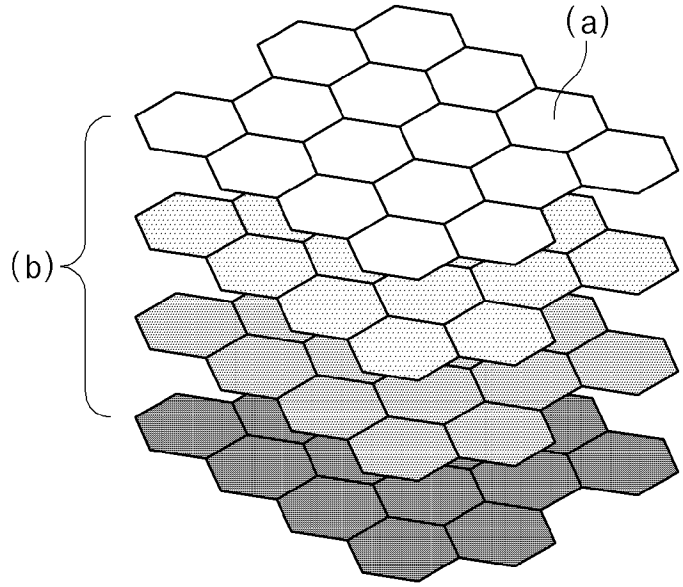
양극;

상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및

전해질을 포함하는 이차 전지.

WO 2020/036461 PCT/KR2019/010432

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/010432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C01B 32/205(2017.01)i, C01B 32/21(2017.01)i, C01B 32/05(2017.01)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; B60W 10/06; B60W 20/00; C01B 31/02; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/133; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 4/62; C01B 32/205; C01B 32/21; C01B 32/05

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: artificial graphite, edge plane, surface area, needle cokes, anode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4840449 B2 (CHUO DENKI KOGYO CO., LTD.) 21 December 2011 See paragraphs [0011]-[0053].	1-6,10-13
A		7-9
A	JP 2015-174630 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 October 2015 See paragraphs [0021]-[0027].	1-13
A	KR 10-2018-0007618 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 January 2018 See paragraphs [0065], [0103] and claims 1-12.	1-13
A	KR 10-2017-0048210 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2017 See claims 11-16.	1-13
A	JP 2016-170930 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. et al.) 23 September 2016 See paragraph [0047].	1-13
A	KR 10-2015-0027167 A (SHOWA DENKO K.K.) 11 March 2015 See paragraphs [0035]-[0040] and claim 1.	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 NOVEMBER 2019 (21.11.2019)	**22 NOVEMBER 2019 (22.11.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
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	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/010432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4840449 B2	21/12/2011	CN 101641285 A	03/02/2010
		CN 101641285 B	10/10/2012
		EP 2128086 A1	02/12/2009
		JP 2012-046419 A	08/03/2012
		JP 5365674 B2	11/12/2013
		KR 10-1121808 B1	21/03/2012
		KR 10-2009-0104129 A	05/10/2009
		US 2010-0035149 A1	11/02/2010
		US 8394530 B2	12/03/2013
		WO 2008-093724 A1	07/08/2008
JP 2015-174630 A	05/10/2015	None	
KR 10-2018-0007618 A	23/01/2018	CN 109478647 A	15/03/2019
		US 2019-0229325 A1	25/07/2019
		WO 2018-012821 A1	18/01/2018
KR 10-2017-0048210 A	08/05/2017	None	
JP 2016-170930 A	23/09/2016	JP 6534835 B2	26/06/2019
KR 10-2015-0027167 A	11/03/2015	CN 104521038 A	15/04/2015
		CN 104521038 B	22/08/2017
		JP 6154380 B2	28/06/2017
		KR 10-1887952 B1	13/08/2018
		WO 2014-024473 A1	13/02/2014

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/010432

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C01B 32/205(2017.01)i, C01B 32/21(2017.01)i, C01B 32/05(2017.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; B60W 10/06; B60W 20/00; C01B 31/02; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/133; H01M 4/38; H01M 4/587; H01M 4/62; C01B 32/205; C01B 32/21; C01B 32/05

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: 인조흑연(artificial graphite), 엣지 플레인(edge plane), 비표면적(surface area), 니들 코크스(needle cokes), 음극(anode)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4840449 B2 (CHUO DENKI KOGYO CO., LTD.) 2011.12.21 단락 [0011]-[0053] 참조.	1-6,10-13
A		7-9
A	JP 2015-174630 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2015.10.05 단락 [0021]-[0027] 참조.	1-13
A	KR 10-2018-0007618 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.01.23 단락 [0065], [0103] 및 청구항 1-12 참조.	1-13
A	KR 10-2017-0048210 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.08 청구항 11-16 참조.	1-13
A	JP 2016-170930 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. 등) 2016.09.23 단락 [0047] 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0027167 A (쇼와 덴코 가부시키가이샤) 2015.03.11 단락 [0035]-[0040] 및 청구항 1 참조.	1-13

☐ 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 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
2019년 11월 21일 (21.11.2019)	2019년 11월 22일 (22.11.2019)

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/010432

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4840449 B2	2011/12/21	CN 101641285 A	2010/02/03
		CN 101641285 B	2012/10/10
		EP 2128086 A1	2009/12/02
		JP 2012-046419 A	2012/03/08
		JP 5365674 B2	2013/12/11
		KR 10-1121808 B1	2012/03/21
		KR 10-2009-0104129 A	2009/10/05
		US 2010-0035149 A1	2010/02/11
		US 8394530 B2	2013/03/12
		WO 2008-093724 A1	2008/08/07
JP 2015-174630 A	2015/10/05	없음	
KR 10-2018-0007618 A	2018/01/23	CN 109478647 A	2019/03/15
		US 2019-0229325 A1	2019/07/25
		WO 2018-012821 A1	2018/01/18
KR 10-2017-0048210 A	2017/05/08	없음	
JP 2016-170930 A	2016/09/23	JP 6534835 B2	2019/06/26
KR 10-2015-0027167 A	2015/03/11	CN 104521038 A	2015/04/15
		CN 104521038 B	2017/08/22
		JP 6154380 B2	2017/06/28
		KR 10-1887952 B1	2018/08/13
		WO 2014-024473 A1	2014/02/13