(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020945
(43) 공개일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/21 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-0102325
(22) 출원일자 2023년08월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
포스코홀딩스 주식회사
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
(72) 발명자
이강호
경상북도 포항시 남구 지곡로 303(지곡동, 그린빌라)
박세민
경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 49 유강코아루1단지101동 803호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

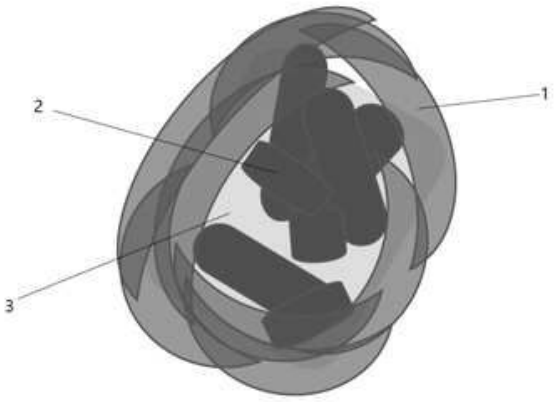
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 측면은 인조 흑연을 내부 코어로, 천연 흑연을 쉘로 함으로써, 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/583 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
김용중
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트
안정철
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트
김장열
경상북도 포항시 남구 지곡로 294(지곡동, 효자그린아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

인조 흑연을 포함하는 코어; 및

상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하는 쉘을 포함하는

리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 2

제1항에 있어서

상기 인조 흑연에 바인더가 결합되어 있는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 4

제1항에 있어서

상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3.0×10^{-7}/℃ 이상인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 인조 흑연은 흑연화된 침상 코크스 또는 피치 코크스, 고온 열처리된 폐코크스 또는 이들의 조합인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인조 흑연은 판상형의 인조 흑연인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 8

제1항에 있어서,

하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

[관계식 1]

R = B90/A90

(상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 바인더는 소프트카본계 바인더로서, 연화점이 100℃ 이상인 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 바인더는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함되어 있는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체.

청구항 12

인조 흑연을 포함하는 코어와,

상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하며, 상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향하는 쉘을 포함하는 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 인조 흑연은 비정질 탄소에 의해 서로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 14

제12항에 있어서,

비표면적은 $4m^2/g$ 이하인 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 15

제12항에 있어서,

스판(Span) 값이 1.25 이하인 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3.0×10^{-7}/℃ 이상인 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하인 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 18

제12항에 있어서,

하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하인 리튬 이차전지의 음극재.

[관계식 1]

R = B90/A90

(상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 비정질 탄소는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함되어 있는 리튬 이차전지의 음극재.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함하는 리튬 이차전지의 음극재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 인조 흑연 및 천연 흑연의 배합물을 가공함으로써 형성된 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극재를 포함하는 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충방전이 이루어지는 이차전지이다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로, 모바일 기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 또는 $LiCrO_2$와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극재로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based meterial)과 규소산화물(SiOx) 등의 금속계 물질이 사용되고 있다.

[0007] 전술한 음극재로서 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시킴으로써 전지가 파손되는 현상이 발생하여, 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다.

[0009] 리튬 이차전지의 음극에서 사용되는 탄소계 음극재는 리튬 금속의 전극 전위에 근접한 전위를 가지기 때문에, 이온 상태 리튬의 삽입 및 탈리 과정 동안 결정 구조의 변화가 적다. 따라서, 상기 탄소계 음극재는 전극에서의 지속적이고 반복적인 산화환원 반응을 가능하게 함으로써 리튬 이차전지의 고용량 특성 및 우수한 수명 특성에 기여하였다.

[0011] 상기 탄소계 음극재로는 결정질 탄소계 재료인 천연 흑연 및 인조 흑연 또는 비정질 탄소계 재료인 하드 카본 및 소프트 카본 등 다양한 형태의 재료가 사용되고 있다. 이 중에서도 가역성이 뛰어나 리튬 이차전지의 수명 특성에 유리한 흑연계 활물질이 가장 널리 사용되고 있다. 특히, 흑연계 활물질은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2 V로 낮기 때문에 흑연계 활물질을 이용한 전지는 3.6 V의 높은 방전 전압을 나타낼 수 있어 이를 포함하는 리튬 이차전지는 에너지 밀도 면에서 많은 이점을 갖는다.

[0013] 그러나, 흑연계 활물질은 이론 용량 값(예를 들면, LiC_6 음극의 경우 약 372mAh/g)이 상대적으로 낮아, 관련 시장에서 요구하는 전기화학적 특성을 만족시키기에는 아직은 다소 부족한 실정이다.

[0015] 따라서, 많은 연구자들이 주기율표 상의 IV족 원소(Si, Ge, Sn)에 관심을 가지고 있으며, 그 중에서도 특히 Si는 매우 높은 이론 용량($Li_{15}Si_4$: 3600mAh/g)과 낮은 작동 전압 (~0.1V vs. Li/Li+) 특성으로 인하여 매우 매력적인 재료로 각광받고 있다. 하지만, Si는 충방전시 리튬과의 반응에 의해서 큰 부피 팽창 및 수축이 일어나고, 이로 인해 실리콘 활물질 분말의 미분화 및 실리콘 활물질 분말과 집전체와 전기적 접촉 불량이 발생할 수 있다. 이러한 현상으로, Si를 포함하는 리튬 이차전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하될 수 있다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재용 전구체, 이로부터 제조된 음극재 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0019] 본 발명의 과제는 상술한 내용으로 한정되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 일 측면은 인조 흑연을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하는 쉘을 포함하는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제공하는 것이다.

[0023] 상기 인조 흑연에 바인더가 결합되어 있을 수 있으며, 상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향할 수 있다.

[0025] 상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3.0×10^{-7}/℃ 이상일 수 있다.

[0026] 상기 인조 흑연은 흑연화된 침상 코크스 또는 피치 코크스, 고온 열처리된 폐코크스 또는 이들의 조합일 수 있으며, 판상형의 인조 흑연일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하일 수 있다.

[0030] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하일 수 있다.

[0032] [관계식 1]

[0033] R = B90/A90

[0034] (상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

[0036] 상기 바인더는 소프트카본계 바인더로서, 연화점이 100℃ 이상일 수 있다.

[0037] 상기 바인더는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함되어 있을 수 있다.

[0039] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 또다른 일 측면은 인조 흑연을 포함하는 코어와, 상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하며, 상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향하는 쉘을 포함하는 리튬 이차전지의 음극재를 제공하는 것이다.

[0043] 상기 인조 흑연은 비정질 탄소에 의해 서로 결합되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0045] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재는 비표면적이 $4m^2/g$ 이하일 수 있으며, 스판(Span) 값이 1.25 이하일 수 있다.

[0047] 상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3.0×10^{-7}/℃ 이상일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하일 수 있다.

[0051] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재는 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하일 수 있다.

[0053] [관계식 1]

[0054] R = B90/A90

[0055] (상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

[0057] 상기 비정질 탄소는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함되어 있을 수 있다.

[0059] 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0061] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재는 높은 경도를 가진 인조 흑연을 내부 코어로, 전극 가공성이 우수한 천연 흑연을 쉘로 함으로써, 고용량 특성 및 우수한 가공성을 확보할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체 및 이로부터 제조된 음극재는 상기 코어-쉘 구조를 통해 수명 특성에 유리한 인조 흑연을 천연 흑연으로 보호함으로써 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도이다.

도 2는 SiOx가 삽입된 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도이다.

도 3은 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 SEM 이미지 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[0067] 본 명세서에서, "포함"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 나타내도록 사용된다.

[0069] 또한, 본 발명의 명세서에서 특별히 달리 규정하지 아니하는 한, % 단위는 중량%를 의미한다.

[0071] 결정질 탄소계 재료인 인조 흑연은 2,700 ℃ 이상의 높은 열에너지를 가해서 흑연 결정 구조를 만들기 때문에 천연 흑연보다 결정학적으로 안정된 구조를 갖는다. 그러므로, 상기 인조 흑연은 리튬이온의 반복적인 충방전에도 결정 구조의 변화가 작고, 이로써 천연 흑연에 비해 상대적으로 수명이 길다. 일반적으로, 인조 흑연계 음극재는 천연 흑연계보다 2~3배 정도 긴 수명을 갖는다.

[0073] 그렇지만, 상기 인조 흑연은 천연 흑연에 비해 전극 가공성이 열위하여, 천연 흑연을 일정비율 섞어서 쓰는 것이 바람직하다.

[0075] 그러므로, 리튬 이차전지의 용도 및 목적을 고려하여, 인조 흑연과 천연 흑연을 적정한 비율로 혼합함으로써 목적하는 수준의 전기화학적 특성을 확보하는 것이 필요하다.

[0077] 본 발명의 발명자들은 상대적으로 높은 경도를 가진 인조 흑연을 내부 코어에 위치시키고, 상대적으로 전극 가공성이 우수한 천연 흑연을 쉘에 위치시키는 경우, 고용량 특성 및 우수한 가공성을 가진 리튬 이차전지의 음극재를 제공할 수 있음을 알았다.

[0079] 이에 더하여, 본 발명의 발명자들은 상기 코어-쉘 구조를 통해 수명 특성에 유리한 인조 흑연을 천연 흑연으로 보호하여, 우수한 수명 특성을 가진 리튬 이차전지의 음극재를 제공할 수 있음을 또한 발견하였다.

[0081] 이러한 견지에서, 본 발명의 한 가지 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 인조 흑연을 포함하는 코어와, 상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하는 쉘을 포함할 수 있다.

[0083] 도 1은 이러한 코어-쉘 구조를 나타낸 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재 전구체의 모식도이다. 이를 살펴보면, 해당 음극재용 전구체는 천연 흑연(1)의 쉘 구조와 인조 흑연(2)의 코어 구조로 구성되어 있다.

[0085] 이때, 상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향하는 것이 바람직하다. 이렇듯 랜덤하게 배향된 인조 흑연은 실리콘의 팽창을 억제하여 수명 특성을 향상시키는 데에 기여할 뿐만 아니라, 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 용이하게 함으로써 전극의 고출력 특성을 확보하는데 기여할 수 있다.

[0087] 상기 인조 흑연의 랜덤 배향성을 측정할 수 있는 지표 중 한가지 예시로는 열팽창계수가 있을 수 있다. 이는 일반적으로 인조 흑연이 랜덤하게 배향될수록 해당 인조 흑연의 고온에서의 전반적인 팽창 정도가 커질 수 있기 때문이다. 이에 따라 인조 흑연의 열팽창계수도 비례하여 커질 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현례로 상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3×10^{-7}/℃ 이상일 수 있다.

[0089] 상기 인조 흑연은 흑연화된 침상 코크스 또는 피치 코크스, 고온 열처리된 폐코크스 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 폐코크스는 애치슨(Acheson) 흑연화로에서 패킹재로 사용된 코크스일 수 있다. 이 경우, 본 발명은 패킹재로 사용된 폐코크스를 음극재로 활용할 수 있으므로, 재활용이 가능하다는 점에서 환경친화적이라는 장점을 갖는다.

[0091] 또한, 상기 인조 흑연은 판상형의 인조 흑연일 수 있다. 이러한 판상형의 인조 흑연은 도 3의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 SEM 이미지 사진을 통해 확인할 수 있다.

[0093] 그리고, 상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하인 것이 바람직하다. D90이란 입도 분포의 체적 누적 90%에 상당하는 입경을 의미한다. 만일 천연 흑연의 D90 값이 20㎛ 미만인 경우, 천연 흑연의 쉘이 인조 흑연의 코어를 충분히 감쌀 수 없는 문제가 생길 수 있다. 보다 바람직한 하한은 21㎛이며, 보다 더 바람직한 하한은 23㎛이다. 반면, 만일 천연 흑연의 D90 값이 30㎛를 초과하는 경우, 천연 흑연이 과도하게 길어져 천연 흑연의 일부가 전해질에 노출될 수 있다. 이 경우 천연 흑연과 전해질 간의 접촉으로 불필요한 부반응이 일어날 수 있으므로, 본 발명은 천연 흑연의 D90 값의 상한을 30㎛로 할 수 있다. 보다 바람직한 상한은 29.5㎛이며, 보다 더 바람직한 상한은 28㎛이다.

[0095] 본 발명의 일 예시로서의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하인 인조 흑연과 천연 흑연을 포함할 수 있다. 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하인 경우, 코어로서 이용된 상기 인조 흑연이 외부와 접촉할 수 없도록 상기 천연 흑연을 포함하는 쉘이 코어 표면을 완전하게 둘러쌀 수 있다.

[0097] [관계식 1]

[0098] R = B90/A90

[0099] (상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

[0101] 만약 상기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 미만인 경우는 천연 흑연을 포함하는 쉘이 코어를 완전하게 둘러쌀 수 없기 때문에 코어 내 인조 흑연이 전해액으로 노출되어 낮은 초기 효율을 나타낸다고 하는 문제점이 있다. 보다 바람직하게 [관계식 1]에 의한 R 값은 0.55 이상일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 0.6 이상일 수 있다. 반면, R 값이 1.5 초과인 경우에는 천연 흑연의 쉘이 인조 흑연 코어를 둘러싸는 대신에 천연 흑연끼리 응집하면서 코어가 전해액으로 노출될 수 있기 때문에, 초기 효율이 저하하는 문제점이 발생할 수 있다. 보다 바람직하게 [관계식 1]에 의한 R 값은 1.3 이하일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 1.2 이하일 수 있다.

[0103] 한편, 상기 인조 흑연은 바인더로 결합되어 있는 것일 수 있다. 상기 바인더는 상기 인조 흑연이 탄화 후 탄소 지지층에 잘 형성될 수 있도록 하며, 음극재 내 치밀성을 확보하는 역할을 할 수 있다. 이렇듯 바인더(3)로 결합된 인조 흑연(2)을 본 발명의 모식도인 도 1을 통해 나타내었다.

[0105] 또한, 상기 바인더는 소프트카본계 또는 하드카본계일 수 있으나, 하드카본계 바인더는 흑연화 온도에서도 흑연의 망면 구조를 가지지 않아, 소프트카본계 바인더에 비해 상대적으로 음극재의 고용량에 기여하기 어려울 수 있으므로, 상기 바인더는 소프트카본계인 것이 보다 바람직하다. 다만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0107] 구체적으로, 소프트카본계 바인더로는 콜타르 및 석유계 피치 등이 있을 수 있고, 하드카본계 바인더로는 PVC, 페놀레진 및 PET 등이 있을 수 있다.

[0109] 상기 바인더의 연화점은 100℃ 이상일 수 있다. 이는 만일 바인더의 연화점이 100℃ 미만인 경우, 상기 음극재용 전구체의 제조과정 중 인조 흑연과 천연 흑연 간의 조립 및 구형화가 원활히 진행되지 않을 수 있기 때문이다.

[0111] 마지막으로, 상기 바인더는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 바인더가 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량%를 초과하여 과다하게 첨

가되는 경우, 음극재의 충분한 충방전용량을 확보할 수 없는 문제가 생길 수 있다. 보다 바람직한 상한은 20중량%이며, 보다 더 바람직한 상한은 15중량%이다.

[0113] 본 발명의 또다른 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0115] 즉, 본 발명은 흑연계 활물질에 비해 높은 이론 용량을 갖는 Si를 전구체 단계에서 산화물 형태로 투입함으로써 전극의 용량을 증대시킬 수 있다. 다만, SiOx가 10중량%를 초과하여 첨가되는 경우, 지속적인 충방전에서 기인한 SiOx의 팽창으로, 입자 크랙킹(cracking) 문제나 전기적 접촉이 상실되는 문제가 발생하여, 방전 용량이 낮아질 수 있다. 따라서, 본 발명의 비제한적인 일 구현례는 SiOx의 중량범위를 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 10중량% 이하로 할 수 있다.

[0117] 또한, 상기 SiOx는 상기 코어 내에 위치하는 것이 바람직하다. 이는 SiOx 팽창에서 비롯하는 구조상의 팽창을 억제하기 위함이다.

[0119] SiOx가 삽입된 본 발명의 또다른 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 모식도인 도 2를 살펴보면, 기존 코어-쉘 구조 코어 내부에 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)(4)가 코어 내에 추가적으로 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0121] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 인조 흑연을 내부 코어로, 천연 흑연을 쉘로 함으로써, 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.

[0123] 이하 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재에 대해 자세히 설명한다.

[0125] 상술한 음극재용 전구체를 탄화함으로써 제조된 리튬 이차전지의 음극재는 인조 흑연을 포함하는 코어와, 상기 코어를 둘러싸고, 천연 흑연을 포함하는 쉘을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명 음극재의 일 예시로, 상기 인조 흑연은 비정질 탄소에 의해 서로 결합되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0127] 상기 인조 흑연은 코어 내에서 랜덤(random)하게 배향할 수 있으며, 판상형의 인조 흑연일 수 있다. 또한, 상기 인조 흑연의 열팽창계수는 3.0×10^{-7}/℃ 이상일 수 있다.

[0129] 상기 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하일 수 있다.

[0131] 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하일 수 있다.

[0133] [관계식 1]

[0134] R = B90/A90

[0135] (상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

[0137] 상기 비정질 탄소는 소프트카본계 바인더가 탄화된 형태로서, 상기 소프트카본계 바인더는 연화점이 100℃ 이상일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 25중량% 이하로 포함되어 있을 수 있다.

[0139] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 추가적으로 포함할 수 있으며, 상기 SiOx는 상기 코어 내에 위치할 수 있다.

[0141] 상기 내용들에 대해서는 리튬 이차전지의 음극재용 전구체와 관련하여 전술한 내용과 동일하므로, 생략하기로 한다.

[0143] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 $4m^2/g$ 이하의 BET 법에 의해 측정된 비표면적을 가질 수 있다. 비표면적이 $4m^2/g$을 초과하는 경우, 음극재 내부에 공극이 생겨 인조 흑연의 일부가 외부에 노출됨에 따라 인조 흑연과 전해액이 접촉하는 문제가 생길 수 있다.

[0145] 또한, 본 발명의 일 예시로서의 리튬 이차전지의 음극재는 스판(Span) 값이 1.25 이하일 수 있다. 스판 값은 하기 식에 의해 도출될 수 있다. 하기 식에서 D90, D50 및 D10이란 각각 입도 분포의 체적 누적 90%, 50% 및 10%에 상당하는 입경을 의미한다. 스판(Span) 값이 1.25를 초과하는 경우, 음극재의 입도 분포가 균일하지 않아 음극 전극에 적용 시 입자 붕괴의 위험이 있으며, 이는 전극 수명 특성 저하로 이어질 수 있다.

[0147] 스판(span) = (D90-D10)/D50

[0149] 마지막으로, 본 발명의 음극재는 D10 값이 5.3㎛ 이상일 수 있다. D10 값이 5.3㎛ 미만인 경우, 미분의 양이 과다하여 음극재의 비표면적이 급격하게 증가할 수 있다.

[0151] 본 발명에 의한 리튬 이차전지의 음극재는 음극재용 전구체와 동일하게, 코어-쉘 구조를 형성함으로써 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.

[0153] 이하에서는 본 발명의 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0155] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법은 천연 흑연과 인조 흑연을 준비하는 단계; 상기 천연 흑연과 상기 인조 흑연을 분쇄하는 단계; 분쇄된 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 바인더를 투입하는 단계; 및 상기 바인더가 투입된 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 40m/s 이상 65m/s 이하의 선속도로 1분 이상 15분 이하의 시간동안 조립 및 구형화시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0157] 상기 천연 흑연과 인조 흑연을 분쇄하는 단계는 ACM(Air Classifier Mill) 또는 제트밀을 이용하여 행해질 수 있다. 이때, 분쇄 후 천연 흑연의 D90 값은 20㎛ 이상 30㎛ 이하인 것이 바람직하다. 해당 내용은 음극재용 전구체와 관련하여 상술한 바와 동일하므로, 생략하기로 한다. 본 발명의 한 가지 구현례에 따르면 상기 천연 흑연과 인조 흑연은 각각 별도로 분쇄되어 소망하는 입도를 가지는 것으로 선별될 수 있으나, 반드시 이로 한정

하는 것은 아니다.

[0159] 전술한 바와 같이, 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물에 바인더를 투입하여 조립 및 구형화 시키는 단계에서 상기 바인더가 투입된 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 40m/s 이상 65m/s 이하의 선속도로 1분 이상 15분 이하의 시간동안 조립 및 구형화시킬 수 있다. 만일 선속도가 40m/s 미만이거나 지속시간이 1분 미만인 경우, 조립 및 구형화에 필요한 원심력을 충분히 확보할 수 없는 문제가 생길 수 있다. 보다 바람직하게 조립 및 구형화 시 선속도는 45m/s 이상일 수 있으며, 지속시간은 3분 이상일수 있다. 또한, 보다 더 바람직하게 선속도는 50m/s 이상일 수 있고, 지속시간은 5분 이상일 수 있다. 반면, 만일 선속도가 65m/s 초과이거나 지속시간이 15분 초과인 경우, 조립 및 구형화된 입자가 오히려 깨져버려 본 발명에서 목적하는 전기화학적 성능을 확보하기 어려울 수 있다. 보다 바람직하게 조립 및 구형화 시 선속도는 60m/s 이하일 수 있으며, 지속시간은 10분 이하일수 있다. 또한, 보다 더 바람직하게 선속도는 55m/s 이하일 수 있고, 지속시간은 8분 이하일 수 있다.

[0161] 특히, 상기 혼합물은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 천연 흑연을 42중량% 이상 58중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0163] 만일 천연 흑연이 42중량% 미만으로 포함되거나 58중량% 초과로 포함되는 경우, 제조된 리튬 이차전지의 음극재용 전구체는 하기의 [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 이상 1.5 이하의 범위를 만족하지 못할 수 있다. 전술한 바와 같이, R 값이 0.5 미만인 경우, 천연 흑연의 쉘이 인조 흑연의 코어를 충분히 감쌀 수 없으며, R 값이 1.5 초과인 경우, R 값이 과도하게 커져 천연 흑연끼리 응집하면서 코어가 전해액으로 노출되는 문제가 발생할 수 있으므로, 본 발명의 제조방법 중 천연 흑연은 인조 흑연과 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 42중량% 이상 58중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게 천연 흑연은 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 45중량% 이상 55중량% 이하로 포함될 수 있고, 보다 더 바람직하게는 48중량% 이상 52중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0165] [관계식 1]

[0166] $R = B90/A90$

[0167] (상기 [관계식 1]에서 A90은 인조 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미하며, B90은 천연 흑연의 D90에 해당하는 입자의 직경을 의미한다.)

[0169] 다시 말해, 본 발명의 일 구현례에 의한 음극재용 전구체의 제조방법은 전체 흑연 대비 천연 흑연의 상대적 중량비율을 조절함으로써 상기 [관계식 1]에 의한 R 값을 제어할 수 있다.

[0171] 마지막으로, 상기 조립 및 구형화 단계는 수평식 또는 수직식 원심력을 이용한 설비를 이용하여 행해질 수 있으며, 상기 설비의 일 예시로 나라기계의 NHS 시리즈 또는 호소카와미크론의 메카노퓨전(Mechanofusion) 또는 Faculty가 있을 수 있다.

[0173] 한편, 본 발명의 또다른 일 구현례에 의한 리튬 이차전지의 음극재용 전구체의 제조방법에 의하면, 천연 흑연과 인조 흑연을 혼합하는 단계에서 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여, 10중량% 이하의 $SiOx(0 \leq x \leq 2)$를 추가적으로 함께 혼합할 수 있다.

[0175] 이는 전술한 바와 같이 본 발명은 흑연계 활물질에 비해 높은 이론 용량을 갖는 Si를 전구체 단계에서 산화물 형태로 투입함으로써 전극의 용량을 증대시킬 수 있기 때문이다. 다만, SiOx가 10중량%를 초과하여 첨가되는 경우, 지속적인 충방전에서 기인한 Si 입자의 팽창 문제가 발생할 수 있으므로, 그 상한을 10중량%로 할 수 있다.

[0177] 본 발명의 일 예시에 따른 리튬 이차전지의 음극재 제조방법은 상술한 음극재용 전구체를 800℃ 이상에서 탄화함으로써 제조할 수 있다. 본 발명은 음극재용 전구체를 800℃ 이상에서 탄화하여 기존 전구체 내부에 존재했던 휘발 성분을 증발시킬 수 있을 뿐만 아니라, 바인더를 굳혀 음극재의 내부 구조를 확보할 수 있다.

[0179] 이하 본 발명의 리튬 이차전지의 음극의 제조방법에 대하여 자세히 설명한다.

[0180]

[0181] 상기 음극은 본 발명 일 구현예에 따라 제조된 음극재, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 음극재 층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.

[0183] 상기 음극 집전체는 예를 들면, 구리 박, 니켈 박, 스테인리스 강, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0185] 상기 바인더로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스/스티렌-부타디엔러버, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더는 상기 음극재층 형성용 조성물의 총량에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.

[0187] 상기 도전재로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 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. 상기 도전재는 상기 음극재층 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%로 혼합될 수 있다.

[0189] **(실시예)**

[0190] **(실시예 1)**

[0191] **(1) 음극재의 제조**

[0192] 먼저, 인편상 천연 흑연과 애치슨(Acheson) 흑연화로에서 패킹재로 사용된 폐코크스인 인조 흑연을 준비하였다. 그 후, 상기 천연 흑연과 상기 인조 흑연을 분쇄하고, 각각을 50중량%씩 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물에 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 15중량%의 석탄계 피치 바인더를 투입하였다. 해당 바인더의 연화점은 110℃였다. 상기 바인더가 투입된 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 50m/s 선속도로 7분간 조립 및 구형화시켜 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제조하였다. 이때, 상기 조립 및 구형화 시 사용한 설비는 나라기계 NHS-5였다. 그 후, 상기 전구체를 850℃에서 탄화시켜 리튬 이차전지의 음극재를 제조하였다. 제조된 음극재의 입도 및 비표면적을 측정하여 표 1에 나타내었다. 이때 입도는 실라스(CILAS)사의 입도분석기 중 1060 모델로 측정하였다.

[0194] **(2) 물리적 성질 평가**

[0195] 그 후, 제조된 음극재 97중량%, 카복시 메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔 러버를 포함하는 바인더 2중량%, 카본블랙 도전재인 Super P 도전재 1중량%를 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극재 슬러리를 제조하였다.

[0197] 상기 음극재 슬러리를 구리(Cu) 집전체에 도포한 후, 100℃에서 10분 동안 건조하여 롤 프레스에서 압착하였다.

이후, 100℃ 진공 오븐에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 이때, 음극재가 구리(Cu) 집전체에서 분리되는 현상인 탈리 현상이 일어나는 시점을 측정하였다. 해당 시점을 표 1에 전극 접착력(시간)으로 나타내었다. 그리고, 제조된 음극재와 구리(Cu) 집전체와의 접착력(gf)를 측정하여 하기 표 1에 또한 나타내었다.

표 1

[0199]

구분	음극재의 입도 (㎛)				비표면적 (m^2/g)	전극 접착력 (시간)	접착력 (gf)
	D10	D50	D90	스판(Span)			
발명예1	8	16	27	1.19	3.5	12	930
발명예2	12	19	32	1.05	2.9	12	910
발명예3	6	13	22	1.23	3.8	12	850
비교예1	5	18	34	1.61	4.2	7	230

[0201] 상기 실험 결과, 발명예 1 내지 3은 인조 흑연을 코어로 하고, 천연 흑연을 쉘로 하는 코어-쉘 구조를 형성하였다. 도 3은 상기 코어-쉘 구조를 확인할 수 있는 SEM을 통해 관측한 발명예 1의 이미지 사진이다. 상기 발명예들은 4m^2/g 이하의 비표면적을 보여줌과 동시에 우수한 전극 접착력을 나타냈다.

[0203] 한편, 비교예 1의 경우, 스판(Span) 값이 1.25를 초과하여 음극재의 입도 분포가 균일하지 않아, 음극 전극에 적용 시 입자가 붕괴할 우려가 있다. 또한, 비교예 1의 음극재는 D10에 해당하는 입자의 입도가 5.3㎛ 미만으로서, 미분에 해당하는 입자의 양이 과도하여 비표면적이 4m^2/g을 초과하였다. 이로써 해당 비교예 1는 음극 내 공극이 발생하여 코어 내의 인조 흑연의 일부가 쉘 밖으로 노출됨에 따라 전극 접착력이 열위하였다.

[0205] **(실시예 2)**

[0206] **(1) 음극재의 제조**

[0207] 먼저, 인편상 천연 흑연과 애치슨(Acheson) 흑연화로에서 패킹재로 사용된 폐코크스인 인조 흑연을 분쇄 및 분급하여 하기 표 2에 따른 입도를 가지는 천연 흑연과 인조 흑연을 준비하였다. 이때 입도는 실라스(CILAS)사의 입도분석기 중 1060 모델로 측정하였다. 그 후, 전체 흑연의 합계 중량에 대하여 상기 천연 흑연과 상기 인조 흑연을 표 3에 나타난 중량비율로 혼합하고, 추가적으로 전체 흑연의 합계 중량에 대하여 5중량%의 SiOx(0 ≤ x ≤ 2)를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물에 상기 인조 흑연과 상기 천연 흑연의 합계 중량에 대하여 하기 표 3의 중량비율을 가지는 석유계 피치 바인더를 투입하였다. 해당 바인더의 연화점은 170℃였다. 상기 바인더가 투입된 혼합물을 고속 원심력을 이용한 설비를 이용하여 표 3에 나타난 선속도로 표 3에 나타난 시간 동안 조립 및 구형화시켜 리튬 이차전지의 음극재용 전구체를 제조하였다. 이때, 상기 조립 및 구형화 시 사용한 설비는 나라기계 NHS-5였다. 그 후, 상기 전구체를 850℃에서 탄화시켜 리튬 이차전지의 음극재를 제조하였다. 이처럼 음극재 제조 후, 음극재의 입도 및 비표면적을 측정하여 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[0209] **(2) 음극의 제조**

[0210] 제조된 음극재 97중량%, 카복시 메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔 러버를 포함하는 바인더 2중량%, Super P 도전재 1중량%를 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극재 슬러리를 제조하였다.

[0212] 상기 음극재 슬러리를 구리(Cu) 집전체에 도포한 후, 100℃에서 10분 동안 건조하여 롤 프레스에서 압착하였다. 이후, 100℃ 진공 오븐에서 12시간 동안 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 진공 건조 후 음극의 전극 밀도는 1.5~1.7g/cc가 되도록 하였다.

[0214] **(3) 전기 화학 평가**

[0215] 전기화학적 특성을 평가하기 위해 리튬 이차전지를 제조하였다. 구체적으로, 상기 방법으로 제조한 음극, 리튬 금속(Li-metal)의 상대 전극 및 에틸렌 카보네이트(EC, Ethylene Carbonate): 디메틸 카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate)의 부피 비율이 1:1인 혼합 용매에 1몰의 $LiPF_6$용액을 용해시킨 전해액을 이용하여 통상적인 제조방법에 따라 2032코인 셀 타입의 반쪽 전지(half coin cell)를 제조하였다.

[0217] 상기 전지의 용량, 초기효율, 50번째 사이클 후의 팽창율을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다. 이때 팽창율은 하기 식에 의해 도출하였다.

[0219] $$\text{팽창율}(\%)=\frac{(\text{50번째 사이클이 지난 후의 전극의 두께}-\text{Cu 집전체의 두께})-(\text{초기 전극의 두께}-\text{Cu 집전체의 두께})}{(\text{초기 전극의 두께}-\text{Cu 집전체의 두께})}\times 100(\%)$$

표 2

[0221]

구분	천연 흑연 입도 (㎛)				인조 흑연 입도 (㎛)				R 값
	D10	D50	D90	스판(Span)	D10	D50	D90	스판(Span)	
발명예 4	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	1.2
발명예 5	9.51	17.31	29.03	1.13	4.24	15.52	24.81	1.33	0.6
비교예 2	8.24	14.22	19.35	0.78	4.24	15.52	24.81	1.33	0.9
비교예 3	6.84	15.97	30.52	1.48	4.24	15.52	24.81	1.33	1.1
비교예 4	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	1.2
비교예 5	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	1.2
비교예 6	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	1.2
비교예 7	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	1.7
비교예 8	7.41	13.07	21.09	1.05	4.24	15.52	24.81	1.33	0.3

표 3

[0223]

구분	음극재 입도 (㎛)				흑연 함량 (중량%)		바인더 함량 (중량%)	조립 및 구형화 단계	
	D10	D50	D90	스판(Span)	천연 흑연	인조 흑연		선속도 (m/s)	시간 (분)
발명예 4	8.92	15.37	23.69	0.96	50	50	25	50	7
발명예 5	8.09	16.30	27.20	1.17	50	50	25	50	7
비교예 2	9.14	14.08	22.71	0.96	50	50	25	50	7
비교예 3	7.75	15.24	26.17	1.21	50	50	25	50	7
비교예 4	6.89	15.01	24.70	1.19	50	50	25	70	3
비교예 5	4.39	15.21	23.78	1.27	50	50	25	90	1
비교예 6	9.03	15.57	23.42	0.92	50	50	30	50	7
비교예 7	7.32	14.82	22.95	1.05	60	40	25	50	7
비교예 8	7.49	14.75	21.88	0.98	80	20	25	50	7

표 4

[0225]

구분	비표면적 (m^2/g)	용량(mAh/g)	초기효율(%)	50번째 사이클 후의 팽창율(%)
발명예 4	1.9	1017	89.2	48
발명예 5	3.7	1124	87.9	47
비교예 2	2.2	975	85.3	75
비교예 3	3.8	876	84.2	87
비교예 4	4.3	1082	83.4	76
비교예 5	5.1	981	79.5	69
비교예 6	1.5	965	91.2	52
비교예 7	4.1	875	79.2	62
비교예 8	4.2	889	83.3	78

[0227] 비교예 2의 경우, 천연 흑연의 D90의 입도가 본 발명에서 제시하는 범위에 미달하여, 천연 흑연의 쉘이 인조 흑연의 코어를 충분히 감싸지 못해 목적하는 수준의 전극 가공성을 확보할 수 없었으며, 전기화학적 특성도 저하되었다.

[0229] 반면, 비교예 3의 경우 천연 흑연의 D90의 입도가 본 발명에서 제시하는 범위를 초과하여 천연 흑연의 일부가 전해질에 노출됨에 따라 불필요한 부반응 사이트가 생성되었다. 이에 따라, 용량 및 팽창율 측면에서 열위한 성질을 나타내었다.

[0231] 비교예 4 및 5의 경우, 조립 및 구형화 시의 선속도가 65m/s를 초과하여 조립 및 구형화된 입자가 과도하게 빠른 원 운동으로 오히려 깨지는 문제가 발생하였고, 이로써 전기화학적 특성이 저하되었다.

[0233] 특히, 비교예 5의 경우, D10이 5.3㎛ 미만이었을 뿐만 아니라, 음극재의 스판(Span) 값이 1.25를 초과하여, 목적하는 수준의 전기화학적 특성을 확보할 수 없었다.

[0235] 비교예 6의 경우, 바인더가 25중량%을 초과하여 과도하게 포함됨으로써 고용량 특성을 확보할 수 없었다.

[0237] 비교예 7 및 8의 경우, [관계식 1]에 의한 R 값이 0.5 미만이거나 1.5를 초과하여, 본 발명이 목적하는 수준의 초기효율 특성을 확보할 수 없었다.

[0239] 반면, 발명예 4 및 5는 본 발명이 제안하는 구조 및 제조방법을 모두 만족함에 따라 해당 음극재를 포함하는 전극은 고용량 특성, 우수한 가공성 및 우수한 수명특성을 나타내었다.

[0241] **(실시예 3)**

[0242] **(실시예 2)**에서의 발명예 4에 포함된 상기 인조 흑연의 열팽창 계수는 3.3×10^{-7}/℃였다.

[0243] 비교예 9의 음극은 그 제조방법에 있어서, 해당 음극재 내에 포함되는 인조 흑연의 열팽창 계수가 1.7×10^{-7}℃인 점을 제외하고는 발명예 4과 동일하다.

[0244] 그 후, 발명예 4의 음극과 비교예 9의 음극의 전기화학적 특성을 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0246]

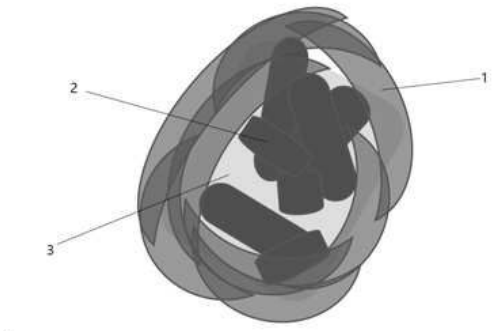
구분	비표면적 (m^2/g))	용량(mAh/g)	초기효율(%)	50번째 사이클 후의 팽창율(%)
발명예 4	1.9	1017	89.2	48
비교예 9	4.2	975	76.4	77

[0248] 비교예 9 음극의 경우, 코어 내의 인조 흑연이 특정 방향으로 배향함으로써 열팽창계수가 3.0×10^{-7}/℃에 미달하였고, 그 결과 전기화학적 특성이 좋지 않았다.

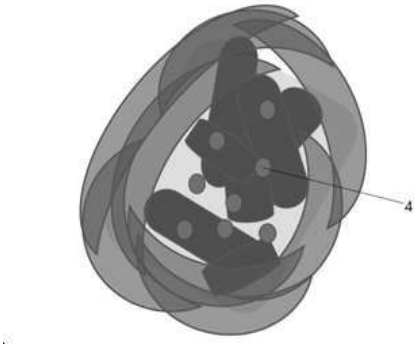
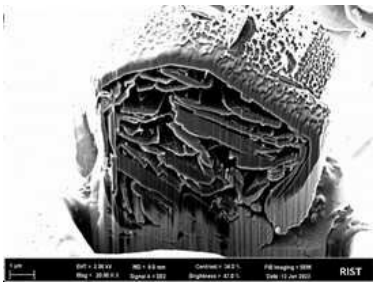
[0250] 반면, 발명예 4 음극의 경우, 코어 내의 인조 흑연이 랜덤적으로 배향함에 따라, 열팽창계수가 3.0×10^{-7}/℃ 이상이었을 뿐만 아니라, 전기화학적 특성이 우수하였다.

도면

도면1



도면2



도면3