



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0100271
(43) 공개일자 2016년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 31/0446 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0065915(분할)
(22) 출원일자 2016년05월27일
심사청구일자 2016년05월27일
(62) 원출원 특허 10-2015-0022703
원출원일자 2015년02월13일
심사청구일자 2015년02월13일

(71) 출원인
(주)포스코켄텍
경상북도 포항시 남구 신항로 110 (청림동)
(72) 발명자
정지권
충청남도 천안시 동남구 통정1로 20-1, 204호 (신방동, 힐링하우스)
이현영
충청남도 천안시 동남구 용곡2길 43-11, 113동 603호(용곡동, 용곡한라비발디아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

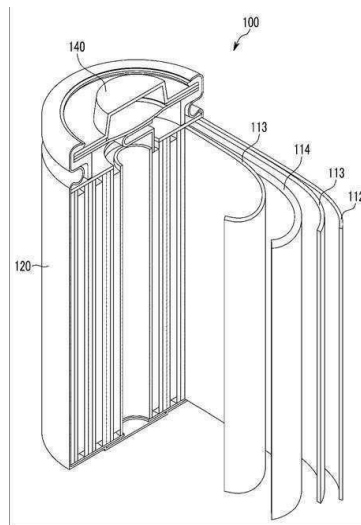
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 구체적으로는, 코어-셸 구조의 탄소계 복합체의 표면에 흑연화된 도전성 물질이 균일하게 분산된 형태로 부착된, 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

(72) 발명자

이경목

세종특별자치시 초지원읍 섬골길 59, 104동 1102
호(세종이편한세상아파트)

이미령

경상남도 창원시 성산구 비읍로 42 (사파동)

명세서

청구범위

청구항 1

결정질 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어;의 외면을 피복하고, 비정질 탄소계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 탄소계 복합체;

상기 탄소계 복합체의 표면에 균일하게 분산된 형태로 부착된 것인, 흑연화된 도전성 물질;을 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연화된 도전성 물질은,

카본 블랙(Carbon Black), 탄소 나노튜브(Carbon Nanotube), 탄소 섬유(Vapor Growth Carbon Fiber, VGCF), 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 어느 하나의 도전성 물질이 흑연화된 것인,

이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대한 상기 흑연화된 도전성 물질의 함량은,

0.1 내지 5 중량%인,

이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는,

이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 이차 전지는 리튬 이차 전지인 것인,

이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로서 이차 전지의 사용이 보편화되고 있다.

[0003] 그에 따라, 각 사용 분야에서의 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차 전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차 전지에 대한 수요가 높다.

[0004] 특히, 전기자동차 등의 분야에서는, 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건 하에서 10 년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차 전지보다 월등히 우수한 출력 특성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.

[0005] 한편, 기존의 소형 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는, 일반적으로 구조적, 전기적 성질을 유지하면서도, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 또는 탈리할 수 있고, 이 경우의 화학적 전위(chemical potential)가 금속 리튬과 거의 유사한 특성을 가지는 물질로서, 탄소계 화합물 중 흑연계 물질이 주로 사용되어 왔다.

[0006] 그러나, 이러한 흑연계 물질로 이루어지는 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)에 불과하여 용량 증대에 한계가 있어, 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다.

[0007] 더욱이, 흑연계 물질은 고율 방전 특성이 우수하지 못하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전동 공구 등과 같이 단시간 내에 큰 전력을 제공하여야 하는 전원으로서의 적용에는 한계가 있다.

[0008] 이 외에도, 음극 활물질로서 검토되었던 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 이를 적용한 전지의 반복적인 충방전 시 수지상 성장(dendrite)에 의한 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있는 것이다. 또한, 탄소 나노튜브를 음극 활물질로서 사용하는 시도가 있었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성, 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제가 지적되었다.

[0009] 또 다른 음극 활물질로서, 실리콘(silicon), 주석(tin), 또는 이들의 합금의 경우, 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서, 이에 대한 많은 연구가 최근에 진행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4020 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에, 고용량 음극 활물질로서 유망하다. 그러나, 상기 이를 적용한 전지의 충방전 시 부피 변화가 매우 크고, 고율 방전 특성이 높지 않다는 단점을 가지고 있다.

[0010] 따라서, 고출력 특성 및 우수한 수명 특성을 동시에 가진 음극 활물질의 개발이 필요한 실정이다. 하지만, 이미 연구된 음극 활물질들의 문제를 근본적으로 해결하면서, 위와 같은 장점을 지닌 음극 활물질에 대한 연구는 아직 미흡하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은, 전술한 문제를 근본적으로 해결하기 위하여, 다음과 같은 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 바이다.

[0012] 본 발명의 일 구현 예에서는, 코어-셸 구조의 탄소계 복합체의 표면에 흑연화된 도전성 물질이 균일하게 분산된 형태로 부착된, 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일 구현 예에서는, 상기 이차 전지용 음극 활물질 중 어느 하나를 포함하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 구현예에서는, 결정질 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어;의 외면을 피복하고, 비정질

탄소계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 복합체; 상기 복합체의 표면에 균일하게 분산된 형태로 부착된 것인, 흑연화된 도전성 물질;을 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

- [0016] 상기 흑연화된 도전성 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0017] 상기 흑연화된 도전성 물질은, 카본 블랙(Carbon Black), 탄소 나노튜브(Carbon Nanotube), 탄소 섬유(Vapor Growth Carbon Fiber, VGCF), 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 어느 하나의 도전성 물질이 흑연화된 것일 수 있다.
- [0018] 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대한 상기 흑연화된 도전성 물질의 함량은, 0.1 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0021] *상기 복합체에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0022] 상기 복합체 내 코팅층에 대한 코어의 중량비는, 90:10 내지 97:3일 수 있다.
- [0023] 상기 코어의 직경은 5 내지 30 μm 이고, 상기 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm일 수 있다.
- [0025] 상기 코어에 포함된 결정질 탄소계 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0026] 상기 코어에 포함된 결정질 탄소계 물질은, 500Å 이상의 결정자 크기(Lc)로 표시되는 결정화도를 가진 것일 수 있다.
- [0027] 상기 코어에 포함된 결정질 탄소계 물질은, 탄소의 층간 거리(d002)가 0.3354 내지 0.34 nm인 것일 수 있다.
- [0028] 상기 코어에 포함된 결정질 탄소계 물질은, 천연 흑연, 인조 흑연, 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0030] 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0031] 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 100Å 이하의 결정자 크기(Lc)로 표시되는 결정화도를 가진 것일 수 있다.
- [0032] 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 탄소의 층간 거리(d002)가 0.35 nm 이상인 것일 수 있다.
- [0033] 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 하나인 것일 수 있다.
- [0035] 상기 음극 활물질은, 결정질 탄소계 물질 및 비정질 탄소계 물질의 혼합물을 열처리하여, 코어-셸 구조의 복합체를 제조하는 단계; 도전성 물질을 열처리하여, 상기 도전성 물질을 흑연화하는 단계; 및 상기 복합체 및 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하여, 상기 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질을 균일하게 분산된 형태로 부착시키는 단계;를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0037] 도전성 물질을 열처리하여, 상기 도전성 물질을 흑연화하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0038] 상기 도전성 물질의 열처리는, 1500 내지 3000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 도전성 물질의 열처리는, 1 내지 2 시간의 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 도전성 물질의 열처리는, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0042] 결정질 탄소계 물질 및 비정질 탄소계 물질의 혼합물을 열처리하여, 코어-셸 구조의 복합체를 제조하는 단계;에

관한 설명은 다음과 같다.

- [0043] 상기 혼합물 내 비정질 탄소계 물질에 대한 결정질 탄소계 물질의 중량비는, 90:10 내지 97:3일 수 있다.
- [0044] 상기 혼합물의 열처리는, 1000 내지 1500 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 혼합물의 열처리, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 복합체 및 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하여, 상기 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질을 균일하게 분산된 형태로 부착시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0048] 상기 흑연화된 도전성 물질에 대한 상기 복합체의 중량비는, 95:5 내지 99.9:0.1일 수 있다.
- [0049] 상기 혼합은, 볼밀(ball mill), 메카노 퓨전(mechano fusion), 셰이커 밀(shaker mill), 플래너터리 밀(planetary mill), 애트리터 밀(attritor mill), 디스크 밀(disk mill), 셰이프 밀(shape mill), 나우타(nauta mixer), 노빌타 밀(nobilta mill), 고속 혼합(high speed mixer), 및 이들의 조합 중에서 선택된 어느 하나의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 혼합은, 500 내지 2500 rpm의 회전 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 혼합은, 5 내지 30 분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 제 전술한 것 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 이차 전지를 제공한다.
- [0054] 구체적으로, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0056] 본 발명의 일 구현 예에 따르면, 코어-셸 구조의 탄소계 복합체를 포함함으로써 탄소계 물질의 장점을 취함과 동시에, 흑연화된 전도성 물질을 포함함으로써 활물질 입자 간 높은 전기 전도성이 발휘될 수 있어, 궁극적으로는 이차 전지의 수명 특성을 향상시키는 데 기여하는, 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면, 전술한 음극 활물질 중 어느 하나를 포함함으로써, 고출력 특성 및 우수한 수명 특성이 동시에 발휘되는, 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 2는, 열처리되지 않은 도전재(a), 2000 °C에서 열처리된 도전재(b), 및 3000 °C에서 열처리된 도전재(c)의 각 엑스선회절분석(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 한편, 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 100 Å 이하의 결정자 크기(Lc)로 표시되는 결정화도를 가진 것일 수 있다. 이와 같이 결정자 크기(Lc)가 100 Å 이하로 작게 형성되었을 때, 상기 비정질 탄소계 물질 내부에 리튬 이온이 이동할 수 있는 경로가 많아지면서 높은 출력 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0061] 또한, 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 상기 비정질 탄소계 물질의 층간거리(d002)가 0.35 nm 이상일 수 있다. 이는, 상기 범위 이상으로 비정질 탄소계 물질의 층간거리(d002)가 크고, 낮은 결정화도를 가질 때, 리튬 이온의 이동 경로를 다변화시켜 전지의 출력 밀도를 높이기 유리하기 때문이다.

- [0062] 아울러, 상기 코팅층에 포함된 비정질 탄소계 물질은, 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 하나인 것일 수 있다.
- [0063] 이와 같이, 상기 비정질 탄소계 물질은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 페놀수지 또는 폴란수지 등의 각종 유기 재료를 열분해한 비정질 탄소계 물질인 난흑연화 탄소(hard carbon) 및/또는 코크스, 니들 코크스 또는 석탄 타르 피치(Coal Tar Pitch), 석유계 피치(Petroleum Pitch)를 탄화한 비정질 탄소계 물질인 이흑연화 탄소(soft carbon)일 수 있다.
- [0064] 상기 피치는, 일반적인 바인더 피치(binder pitch) 또는 합침용 피치일 수 있으며, 석탄계 또는 석유계일 수 있고, 연화점이 70 내지 250 ℃, 구체적으로는 80 내지 150 ℃, 더욱 구체적으로는 80 내지 120 ℃일 수 있다. 연화점이 너무 낮으면 취급이 불편할 뿐만 아니라 잔탄율(殘炭率)이 낮기 때문에 비용이 상승하는 원인이 되며, 이와 반대로 연화점이 너무 높을 경우에도 비용이 상승하게 되어, 상기 범위로 연화점을 한정한다.
- [0066] 상기 음극 활물질은, 결정질 탄소계 물질 및 비정질 탄소계 물질의 혼합물을 열처리하여, 코어-셸 구조의 복합체를 제조하는 단계; 도전성 물질을 열처리하여, 상기 도전성 물질을 흑연화하는 단계; 및 상기 복합체 및 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하여, 상기 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질을 균일하게 분산된 형태로 부착시키는 단계;를 포함하는, 일련의 공정을 거쳐 제조될 수 있다.
- [0068] 이는, 단순히 원료 물질을 각각 열처리 한 뒤 기계적으로 혼합하는 단순한 방법에 의해 전술한 형태의 음극 활물질을 양산할 수 있는 제조방법에 해당된다.
- [0069] 이하에서는 전술한 내용과 중복되는 내용은 생략하고, 상기 각 단계에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0071] 도전성 물질을 열처리하여, 상기 도전성 물질을 흑연화하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0072] 상기 도전성 물질의 열처리는, 1500 내지 3000 ℃의 온도 범위에서 1시간 내지 2시간 이내로 수행되는 것일 수 있다.
- [0073] 3000 ℃ 초과하는 고온의 경우 공정 비용이 상승하는 문제가 발생하고, 1500 ℃ 미만의 저온에서는 상기 도전성 물질 내 흑연화된 구조가 잘 발달하지 않아 음극 활물질의 표면에서의 충분한 리튬 이온의 이동성 및 상기 음극 활물질의 전기 전도성이 우수하게 발현될 수 없는 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0074] 상기 도전성 물질의 열처리는, 2 시간 이내의 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 전술한 열처리 온도 조건에서는 2 시간 이하로 열처리하더라도 충분한 흑연화 구조가 발달하는 점을 고려하면, 2 시간을 초과하여 장시간 열처리하는 것은 불필요한 공정 비용 상승의 원인이 되므로, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0075] 아울러, 상기 도전성 물질의 열처리는, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0077] 결정질 탄소계 물질 및 비정질 탄소계 물질의 혼합물을 열처리하여, 코어-셸 구조의 복합체를 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0078] 상기 제조된 복합체의 구조는, 전술한 것과 동일하다. 구체적으로, 결정질 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 외면을 피복하고, 비정질 탄소계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 형태일 수 있다.
- [0079] 상기 혼합물 내 비정질 탄소계 물질에 대한 결정질 탄소계 물질의 중량비는, 90:10 내지 97:3일 수 있다. 이와 같이 한정된 범위에 대한 설명은, 전술한 바와 같다.
- [0080] 상기 혼합물의 열처리는, 1000 내지 1500 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 만약 1500 ℃ 초과일 경우에는 해당 공정의 비용이 상승하는 문제가 발생하고, 1000 ℃ 미만일 경우에는 상기 코팅층 형성에 있어 충분한 탄화가 이루어지기 어려운 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0081] 이와 독립적으로, 상기 혼합물의 열처리는, 1 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 만약 10 시간 초과일 경우에는 공정비용의 문제가 발생하고, 1 시간 미만일 경우에는 충분한 탄화가 이루어지기 어려운 문제가 발생

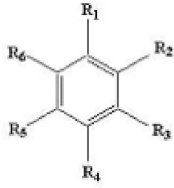
할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정한다.

- [0082] 아울러, 상기 혼합물의 열처리, 비활성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 복합체 및 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하여, 상기 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질을 균일하게 분산된 형태로 부착시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0085] 상기 흑연화된 도전성 물질에 대한 상기 복합체의 중량비는, 95:5 내지 99.9:0.1일 수 있다. 이와 같이 한정된 범위에 대한 설명은, 음극 활물질 내 흑연화된 도전성 물질의 함량과 관련하여 앞서 기술한 바와 같다.
- [0086] 상기 혼합은, 기계적인 힘을 가하여 상기 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질을 균일하게 분산된 형태로 부착시킬 수 있는 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 볼밀(ball mill), 메카노 퓨전(mechano fusion), 셰이커 밀(shaker mill), 플래너터리 밀(planetary mill), 애트리터 밀(attritor mill) 디스크 밀(disk mill), 셰이프 밀(shape mill), 나우타(nauta mixer), 노빌타 밀(nobilta mill), 고속 혼합(high speed mixer), 및 이들의 조합 중에서 선택된 어느 하나의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0087] 상기 혼합은, 500 내지 2500 rpm의 회전 속도로 수행되는 것일 수 있다. 만약 2500 rpm을 초과하는 높은 회전 속도로 수행될 경우에는 상기 복합체가 균열되거나 손상되는 문제가 발생하고, 500 rpm 미만의 낮은 회전 속도로 수행될 경우에는 상기 흑연화된 도전성 물질이 균일하게 코팅되기 어려운 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0088] 이와 독립적으로, 상기 혼합은 5 내지 30 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 만약 30분을 초과하여 장시간 수행될 경우에도 상기 복합체가 균열되거나 손상되는 문제가 발생하고, 5분 미만으로 단시간 수행될 경우에도 상기 흑연화된 도전성 물질이 균일하게 코팅되기 어려운 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0089] 이를 통해 수득되는 음극 활물질의 형태는, 전술한 것과 동일하다. 즉, 결정질 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어;의 외면을 피복하고, 비정질 탄소계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 복합체; 상기 복합체의 표면 전부 또는 일부에 위치하고, 흑연화된 도전성 물질;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 이차 전지를 제공한다.
- [0092] 이는, 상기 이차 전지용 음극 활물질에 의하여 고출력 특성 및 우수한 수명 특성이 동시에 발현되는 것이다.
- [0093] 구체적으로, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지일 수 있다. 리튬 이차 전지는 일반적으로, 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0094] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같고, 이를 제외한 내용에 대해 상술하기로 한다.
- [0096] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 2를 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스프링 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0097] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0098] 상기 음극 활물질은 전술한 바와 같다.
- [0099] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.

- [0100] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0102] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0104] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .
- [0105] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0106] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0107] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0108] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0113] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0114] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0115] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0117] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0118] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0119] [화학식 1]



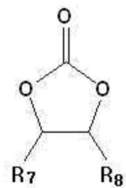
[0120]

[0121] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0122] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0123] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0124] [화학식 2]



[0125]

[0126] 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R_7 과 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.

[0127] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0128] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트 (lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0129] 상기 세퍼레이터(113)는 음극(112)과 양극(114)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0131] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 이와 대비되는 비교예, 이들 특성을 평가할 수 있는 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0133] 실시예 1

[0134] (1) **음극 활물질의 제조** 결정질 탄소계 물질 및 비정질 탄소계 물질의 혼합물을 열처리하여 코어-셸(코팅층) 구조의 복합체를 제조하고, 이와 별도로 도전성 물질을 열처리하여 흑연화된 도전성 물질을 제조한 다음, 상기 복합체 및 상기 열처리된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 그 구체적인 제조 과정은 다음과 같다.

[0135] 우선, 상기 결정질 탄소계 물질로는 천연 흑연을, 상기 비정질 탄소계 물질로는 석유계 피치(Petroleum Pitch)를, 상기 도전성 물질로는 카본 블랙을 각각 준비하였다.

[0136] 상기 결정질 탄소계 물질 및 상기 비정질 탄소계 물질을 97:3 (상기 결정질 탄소계 물질:비정질 탄소계 물질의 중량 비율로 표시됨)로 혼합한 뒤, 이러한 혼합물을 비활성 분위기 하에서 1200 °C에서 2 시간 동안 열처리하여, 코어-셸(코팅층) 구조의 복합체를 수득하였다.

[0137] 상기 코어-셸(코팅층) 구조의 복합체에서, 상기 코어는 상기 결정질 탄소계 물질을 포함하는 것이고, 상기 셸(코팅층)은 상기 비정질 탄소계 물질을 포함하며 상기 코어의 외면을 피복하는 형태이다.

[0138] 한편, 상기 도전성 물질을 2000 °C에서 2 시간 동안 열처리하여, 흑연화된 도전성 물질을 수득하였다.

[0139] 상기 복합체 100 중량부에 대해 상기 흑연화된 도전성 물질을 0.5 중량부 첨가한 다음, 노빌타 밀(nobilta mill)을 사용하여 1800 rpm의 회전 속도로 10분 간 기계적으로 혼합하여, 분말 형태의 음극 활물질을 수득할 수 있었다.

[0140] 상기 수득된 음극 활물질은, 상기 코어-셸(코팅층) 구조의 복합체의 표면에 상기 흑연화된 도전성 물질이 분산 및 부착되어 있는 형태이고, 이러한 음극 활물질 전체 100 중량%에 대한 상기 흑연화된 도전성 물질의 함량은 약 0.49 중량%이다.

[0142] 음극의 제조

[0143] 상기 제조된 음극 활물질, 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버(SBR), 및 증점제로는 카르복시메틸셀룰로즈(CMC)를 준비하여, 이를 98:1:1(음극 활물질:바인더:증점제)의 질량비로 혼합한 후, 이온이 제거된 증류수에 분산시켜 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[0144] 상기 조성물을 Cu-호일 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연하여 전극 밀도 $1.50 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 의 음극을 준비하였다.

[0146] 리튬 이차 전지의 제작

[0147] 상기 음극을 작동전극으로 하고, 리튬 금속을 대극(counter electrode)으로 사용하여, 코인 타입의 2032 반쪽 전지를 제작하였다.

[0148] 이 때, 작용극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로는 에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다.

[0150] **실시예 2**

[0151] 상기 도전성 물질의 열처리를 2000 ℃가 아닌 3000 ℃에서 수행한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질 및 음극을 제조하고, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0153] **실시예 3**

[0154] 상기 도전성 물질의 열처리를 2000 ℃가 아닌 3000 ℃에서 수행한 점, 그리고 상기 복합체 100 중량부에 대해 상기 흑연화된 도전성 물질을 1.5 중량부 첨가한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질 및 음극을 제조하고, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0155] 실시예 3의 음극 활물질 전체 100 중량%에 대한 흑연화된 도전성 물질의 함량은 약 1.49 중량%이다.

[0157] **비교예 1**

[0158] 상기 복합체에 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질 및 음극을 제조하고, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0159] 즉, 비교예 1의 음극 활물질은, 실시예 1에서 제조된 복합체만을 포함하는 것이다.

[0161] **비교예 2**

[0162] 상기 복합체에 상기 흑연화된 도전성 물질을 기계적으로 혼합하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 음극 활물질 및 음극을 제조하고, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0163] 즉, 비교예 2의 음극 활물질은, 실시예 2에서 제조된 복합체만을 포함하는 것이다.

[0165] **비교예 3**

[0166] 상기 도전성 물질을 열처리하지 않았다는 점, 이로 인해 흑연화되지 않은 도전성 물질을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질 및 음극을 제조하고, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0167] 즉, 비교예 3의 음극 활물질은, 상기 코어-셸(코팅층) 구조의 복합체의 표면에 상기 도전성 물질이 분산 및 부착되어 있는 형태이다.

[0169] **실험예 1: 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 분석 - 음극 활물질의 관찰**

[0170] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 표면 특성을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진을 촬영하였고, 이를 도 3으로 나타내었다.

[0171] 도 3에 따르면, 결정질 탄소계 코어 및 비정질 탄소계 코팅층을 포함하는 복합체의 표면에, 흑연화된 도전성 물질이 고르게 분산된 상태로 부착되어 있음을 확인할 수 있다.

[0173] **실험예 2: 리튬 이차 전지의 충방전 특성 평가**

[0174] 실시예에서 제조된 음극 활물질에 의하여, 리튬 이차 전지의 충방전 특성이 개선된 효과를 확인하기 위하여, 다음의 실험을 실시하였다.

[0175] 우선, 실시예 1 내지 3, 그리고 비교예 1 내지 3에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지에 대하여, 전위를 0.01 내지 1.5 V의 범위로 설정하고, 충전 전류 1.3 mA/cm²로 0.01 V가 될 때까지 충전하고, 0.01 V의 전압을 유지하며 충전 전류가 0.026 mA/cm²가 될 때까지 충전을 계속하였다. 또한, 방전 전류 1.3 mA/cm²로 1.5 V까지 방전을 수

행하였다.

[0176] 상기 충방전 실험 결과를 표 1에 기록하고, 이를 도식화하여 도 4에 나타내었다. 구체적으로, 도 4은 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 충방전 수명에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

표 1

[0178]	도전성 물질 열처리 온도 (℃)	복합체 100 중량부에 대한 도전 성 물질의 첨가량 (중량부)	방전 용량 (mAh/g)	효율 (%)	50 사이클 후 용량 유지율 (%)
실시예 1	2000	0.5	362.3	93.5	91.5
실시예 2	3000	0.5	363.5	94.1	92.2
실시예 3	3000	1.5	362.0	93.3	92.0
비교예 1	-	-	356.6	90.0	40.2
비교예 2	-	-	357.9	91.2	75.5
비교예 3	-	0.5	361.7	93.1	90.2

[0179] 표 1 및 도 4를 통하여, 비교예 1 내지 3에 따른 리튬 이차 전지에 비하여, 실시예 1 내지 3에 따른 리튬 이차 전지의 방전 용량이 우수하게 유지되고, 효율 및 충방전 반복에 따른 사이클 용량 유지율이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0180] 1) 구체적으로, 결정질 코어의 표면에 비정질 코팅층만 형성된 복합체인 경우(비교예 1)은 물론이고, 결정질 코어의 표면에 고온 소성된 비정질 코팅층만 형성된 복합체인 경우(비교예 2)에 비하여, 상기 각 복합체의 표면에 흑연화된 도전성 물질이 분산 및 부착되어 있는 실시예 1 및 2의 현저한 효과가 있는 것이 뒷받침된다.

[0181] 특히 비교예 2는, 고온의 소성 공정을 거치는 과정에서 비정질 코팅층이 탄화되거나 고결정화됨에 따라, 출력 특성이 저하된 것으로 평가된다. 그에 반면, 실시예 1 및 2의 음극 활물질은, 고온의 소성 여부와 무관하게, 표면에 존재하는 흑연화된 도전성 물질에 의하여 리튬 이차 전지의 출력 특성이 향상되고, 우수한 전기 전도성에 기반한 장수명 특성을 가지게 된 것으로 평가된다.

[0182] 2) 나아가, 복합체의 표면에 열처리되지 않은 도전성 물질이 분산 및 부착된 경우(비교예 3)와 달리, 열처리에 의해 흑연화된 도전성 물질이 복합체의 표면에 분산 및 부착되어 있는 실시예 1의 현저한 효과가 있는 것이 뒷받침된다.

[0183] 이는, 열처리에 의해 도전성 물질의 표면에 존재하는 작용기가 제거됨으로써, 실시예 1의 음극 활물질 표면에서는 전해질 및/또는 리튬 이온과의 부반응이 감소됨에 따라, 리튬 이온의 이동성 및 상기 음극 활물질의 전기 전도성이 우수하게 발현되어, 비교예 3에 비하여 전지의 수명 특성을 더욱 개선할 수 있었던 것으로 평가된다.

[0184] 3) 또한, 실시예 1에 비하여 상기 흑연화된 도전성 물질의 함량이 증가된 실시예 3의 경우에도, 비교예 1 내지 3에 비해 현저한 효과가 있는 것이 확인된다.

[0185] 이와 같이, 상기 흑연화된 도전성 물질의 함량은, 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해 0.1 내지 5 중량%인 범위 내에서, 다양하게 제어될 수 있다고 평가된다.

[0187] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[0188]

부호의 설명

[0189] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극

113: 세퍼레이터

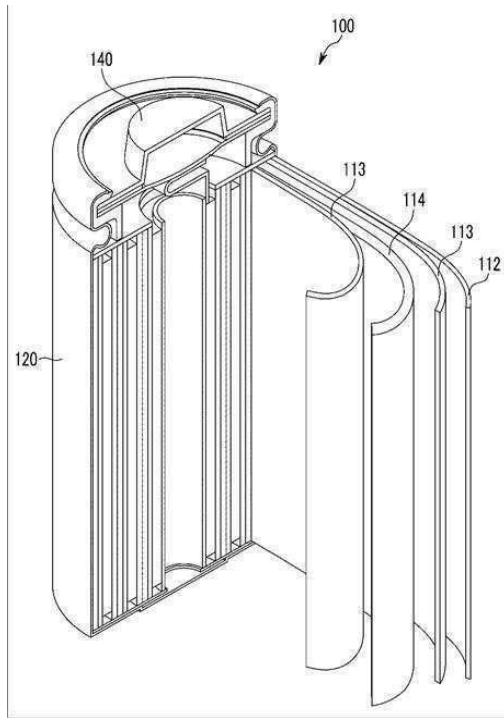
114: 양극

120: 전지 용기

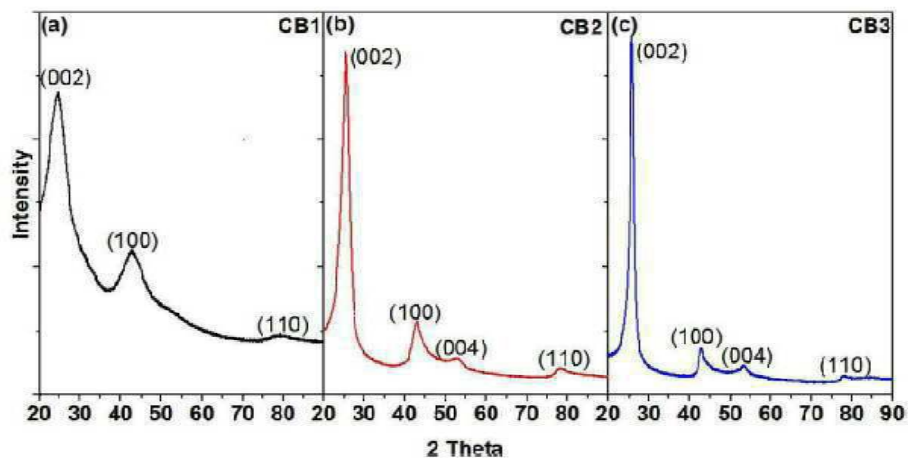
140: 봉입 부재

도면

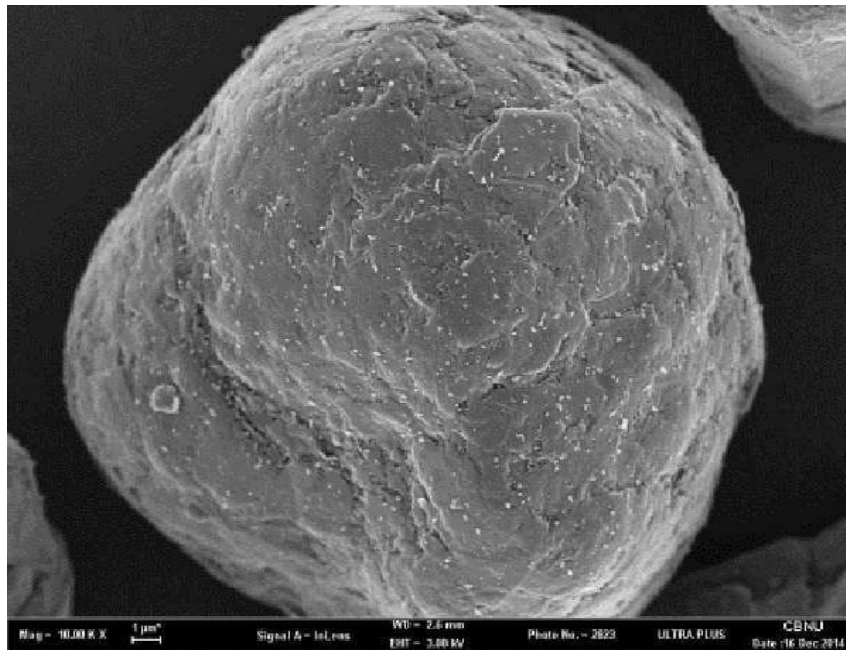
도면1



도면2



도면3



도면4

