(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098229
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.
H01M 4/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0043649
(22) 출원일자 2007년05월04일
심사청구일자 2007년05월04일

(71) 출원인
엘에스엠트론 주식회사
경기 안양시 동안구 호계1동 1026-6
(72) 발명자
염철
경기 안양시 동안구 호계동 명도 상아빌라 2-301
오정훈
경기 안양시 동안구 부림동 공작부영아파트 308동 806호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 2차 전지용 음극재 및 이를 음극으로 포함하는 2차 전지

(57) 요 약

본 발명은 2차 전지용 음극재 및 이를 음극으로 포함하는 2차 전지에 관한 것이다. 본 발명의 2차 전지용 음극재는 심재 탄소 재료에 저결정성 탄소를 피복하고 소성한 후 도전재를 첨가하여 제조된 2차 전지용 음극재에서, 상기 도전재로 편형 또는 구형의 천연흑연인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 전기저항을 감소시키고, 음극재의 리튬(lithium) 흡장 기능의 향상으로 인해 전지의 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

김종성

경기 안양시 동안구 호계3동 813번지 대림e-편한세상 104동 901호

한경희

경기 안산시 상록구 성포동 주공4단지아파트 405동 208호

한정민

서울특별시 양천구 신월3동 203-11 복지빌라 나동 101호

특허청구의 범위

청구항 1

심재 탄소 재료에 저결정성 탄소를 피복하고 소성한 후 도전재를 첨가하여 제조된 2차 전지용 음극재에 있어서,

상기 도전재는, 편형 또는 구형의 천연흑연인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전재는, 2차 전지용 음극재에 1 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2차 전지용 음극재는, 그 전기저항 값이 0.01 Ω㎝ 이하인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 심재 탄소 재료는, 천연흑연 및 인조흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 저결정성 탄소가, 피치(pitch), 타르(tar), 페놀수지, 퓨란수지 및 풀푸릴알콜로 이루어지는 군으로부터 선택된 단일물 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 심재 탄소 재료와 저결정성 탄소는, 80 내지 99.5 : 20 내지 0.05 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극재.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 선택된 어느 한 항에 따른 음극재를 음극으로 구비하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 2차 전지용 음극재 및 이를 음극으로 포함하는 2차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 도전재로 편형 또는 구형의 천연흑연을 사용함으로써 전기저항을 감소시키고, 음극재의 리튬(lithium) 흡장 기능의 향상으로 인해 전지의 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 2차 전지용 음극재 및 이를 음극으로 포함하는 2차 전지에 관한 것이다.

<2> 비디오 카메라, 무선전화기, 핸드폰, 노트북 컴퓨터 등 각종 휴대용 전자기기가 일상생활에 급속히 보급되면서 전원 공급원으로 사용되는 2차 전지의 수요가 크게 증가되었고, 그 중에서 리튬 2차 전지는 용량이 크고 에너지 밀도가 높은 우수한 전지 특성 때문에 국내외적으로 활발한 연구개발이 진행되어, 현재 2차 전지 중에서 가장 광범위하게 사용되고 있다.

<3> 리튬 2차 전지는 기본적으로 양극과 음극 및 전해질로 이루어지며, 따라서 리튬 2차 전지에 대한 연구개발은 크게 양극(cathode) 및 음극(anode) 재료, 전해질(electrolyte)에 관한 연구로 나눌 수 있다.

<4> 이 중에서 리튬 2차 전지의 음극재로서 사용되고 있는 천연흑연은 초도 용량은 우수하나 효율과 사이클 용량이 떨어지는 특성을 나타낸다. 이는 고결정성의 천연흑연 에지(edge) 부분에서의 전해액 분해반응이 원인으로 알려져 있다.

<5> 이러한 특성을 극복하기 위해, 천연흑연에 저결정성 탄소를 표면처리(피복)하고 이를 1,000 ℃ 이상에서 열처리하여 천연흑연 표면에 결정성이 낮은 탄화물을 피복하는 공정을 거치게 된다. 이후, 전기전도성 향상을 위해 도전재를 첨가하기도 한다.

<6> 대한민국 특허출원 제20055-7013416호는 두 종류의 흑연을 혼합하여 고용량이고 사이클 특성 또한 우수하며 저렴한 리튬이차전지용 음극에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허는 전기전도성을 향상시키기 위하여 흑연을 도전재로 첨가하였을 때 첨가량과 전기저항과의 관계에 따른 충/방전 효율 및 사이클 특성에 대한 데이터에 대하여는 전혀 기재하지 않고 있다.

<7> 따라서, 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 노력이 관련 업계에서 지속되어 왔으며, 이러한 기술적 배경하에서 본 발명이 안출되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 본 발명이 이루고자하는 기술적 과제는, 전기저항을 감소시키고, 음극재의 리튬(lithium) 흡장 기능의 향상으로 인해 전지의 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성을 향상시키고자 함에 있으며, 이러한 기술적 과제를 달성할 수 있는 2차 전지용 음극재 및 이를 음극으로 포함하는 2차 전지를 제공함에 본 발명의 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<9> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위한 2차 전지용 음극재는, 심재 탄소 재료에 저결정성 탄소를 피복하고 소성한 후 도전재를 첨가하여 제조된 2차 전지용 음극재에 있어서, 상기 도전재는, 편형 또는 구형의 천연흑연인 것을 특징으로 한다.

<10> 상기 도전재는 2차 전지용 음극재에 1 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<11> 상기 2차 전지용 음극재는 전기저항 값이 0.01 Ω㎝ 이하인 것이 바람직하다.

<12> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위한 2차 전지는, 상기 음극재를 음극으로 구비하는 것을 특징으로 한다.

<13> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예는 본 발명의 가장 바람직한 일 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.

<14> 본 발명의 2차 전지용 음극재는 전기전도성 향상을 위하여 편형 또는 구형의 천연흑연을 도전재로 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기와 같은 도전재를 사용함으로써 2차 전지용 음극재의 전기저항 값을 0.01 Ω㎝ 이하로 감소시킴으로써 도전성을 향상시켜 2차 전지의 충/방전 용량 및 효율을 향상시킬 수 있다.

<15> 상기 도전재는 2차 전지용 음극재의 전기전도성을 향상시키기 위하여 첨가되는 성분으로, 편형 또는 구형의 천연흑연을 사용하는 것이 좋다. 상기 도전재는 첨가량에 따라 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성에 영향을 미치므로 적정량의 선정이 매우 중요하다. 따라서, 상기 도전재는 2차 전지용 음극재에 1 내지 50 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 도전재의 함량 한정에 있어서, 상기 하한치 미만일 경우에는 첨가량이 적어 전기전도성을 향상시키지 못하여 바람직하지 않으며, 상기 상한치를 초과할 경우에는 용량, 효율 및 사이클 특성 열화가 발생하여 바람직하지 않다.

<16> 상기와 같은 도전재를 포함하는 2차 전지용 음극재는 전기저항 값이 0.01 Ω㎝ 이하인 것이 바람직하며, 상기와 같은 전기저항 값, 즉 전기저항이 작을수록 도전성이 높아지게 되므로 충/방전 용량 및 효율증대에 기여하여 탄소성질의 음극재의 리튬(lithium) 흡장 기능 향상으로 인해 2차 전지의 충/방전 용량 및 효율을 향상시킬 수 있

다. 따라서, 본 발명의 2차 전지용 음극재는 전기저항 값이 0.01 Ωcm 이하에서 90 % 이상의 충/방전 효율을 기대할 수 있다.

<17> 또한, 본 발명의 2차 전지용 음극재는 당업계에서 실시하는 통상의 방법에 따라 심재 탄소 재료에 저결정성 탄소를 피복하고 소성한 후, 도전재를 첨가하여 제조할 수 있다.

<18> 상기 심재 탄소 재료는 천연흑연, 인조흑연 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 특히 천연흑연을 사용하는 것이 좋다.

<19> 상기 저결정성 탄소로는 탄소는, 피치(pitch), 타르(tar), 페놀수지, 퓨란수지, 폴푸릴알콜 등을 사용할 수 있다.

<20> 상기 심재 탄소 재료와 저결정성 탄소의 혼합 중량비는 80 내지 99.5 : 20 내지 0.05인 것이 바람직하며, 그 혼합 중량비가 상기 범위내일 경우에는 비표면적을 5 ㎡/g 이하로 조절할 수 있어 바람직하다.

<21> 본 발명의 2차 전지용 음극재는 상기와 같은 저결정성 탄소와 심재 탄소 재료를 혼합하여 상압에서 2 시간 이상 습식 교반하고 건조한 다음, 1,000 내지 2,500 ℃의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 소성하고, 분급하여 미분을 제거한 후, 여기에 도전재를 첨가하여 제조할 수 있다. 이렇게 표면이 피복된 심재 탄소 재료는 심재 탄소 재료의 에지(edge) 부분의 일부 또는 전부가 저결정성 탄소에 의하여 피복될 수 있다.

<22> 상기와 같이 제조한 음극재를 포함하는 극판 제조용 슬러리에는 필요에 따라 선택적으로 바인더를 소량으로 첨가할 수 있다.

<23> 상기 바인더로는 열가소성 수지, 열경화성 수지 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 특히 폴리불화비닐리덴(PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 폴리불화비닐리덴을 사용하는 것이다.

<24> 상기와 같이 음극재와 선택적으로 바인더를 포함하는 극판 제조용 슬러리는 이후 전극 집전체에 도포한 후, 건조시켜 용매나 분산매 등을 제거함으로써 집전체에 활물질을 결착시킴과 더불어 활물질간을 결착시키게 된다.

<25> 상기 전극 집전체는 도전성 재료로 된 것이면 특별히 제한되지 않으나, 특히 구리, 금, 니켈, 구리합금, 또는 이들의 조합에 의해 제조된 호일을 사용하는 것이 바람직하다.

<26> 또한 본 발명은 양극, 음극, 양 전극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 2차 전지에 있어서, 전술한 제조방법에 의하여 제조된 음극재를 음극으로 구비하는 것을 특징으로 한다.

<27> 본 발명의 2차 전지는 당 기술 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 넣고 전해질을 투입하여 제조할 수 있다.

<28> 상기 전해질은 리튬염과 전해액 화합물을 포함하는 비수전해액으로서, 리튬염으로는 $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물이 바람직하다. 또한 전해액 화합물은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 감마부티로락톤(GBL), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것이 바람직하다.

<29> 본 발명의 전지 제조시에는 분리막(seperator)으로서 다공성 분리막을 사용하는 것이 바람직하며, 비제한적인 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.

<30> 본 발명의 2차 전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

<31> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예와 이에 대비되는 비교예를 통하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

<32> 실시예 1

<33> 구상의 천연흑연질 탄소재료와 피치 및 편형의 천연흑연질 탄소재료를 준비하였다.

<34> 구상의 천연흑연에 테트라하이드로퓨란으로 녹인 피치를 9:1의 중량비로 섞고, 상압에서 2 시간 이상 습식 교반하여 혼합한 후 건조하여 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 1,100 ℃와 1,500 ℃에서 각각 1 시간 동안 1, 2차

소성하고, 분급하여 미분을 제거하여 음극재를 제조하였다.

<35> 상기 제조한 음극재 100 g과 편형의 천연흑연질 탄소재료를 상기 음극재에 대하여 3 중량%로 500 ㎖의 반응기에 넣은 후, 소량의 N-메틸피롤리돈(NMP)과 바인더로 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 투입한 다음 믹서(mixer)를 이용하여 혼련하여 극판 제조용 슬러리를 제조하였다. 그 다음 상기 제조한 극판 제조용 슬러리를 구리 호일상에 압착 건조하여 전극으로 사용하였다. 이때, 전극의 압착 후 밀도는 1.5 g/㎤, 전극 두께는 70 ㎛이었다.

<36> 실시예 2

<37> 상기 실시예 1에서 사용한 편형의 천연흑연질 탄소재료를 음극재에 대하여 5 중량%로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<38> 실시예 3

<39> 상기 실시예 1에서 사용한 편형의 천연흑연질 탄소재료를 음극재에 대하여 7 중량%로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<40> 실시예 4

<41> 상기 실시예 1에서 사용한 편형의 천연흑연질 탄소재료를 음극재에 대하여 10 중량%로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<42> 실시예 5

<43> 상기 실시예 1에서 사용한 편형의 천연흑연질 탄소재료를 음극재에 대하여 20 중량%로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

<44> 비교예 1

<45> 구상의 천연흑연에 테트라하이드로퓨란으로 녹인 피치를 9:1의 중량비로 섞고, 상압에서 2 시간 이상 습식 교반하여 혼합한 후 건조하여 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 1,100 ℃와 1,500 ℃에서 각각 1 시간 동안 1, 2차 소성하고, 분급하여 미분을 제거하여 음극재를 제조하였다.

<46> 상기 제조한 음극재 100 g을 500 ㎖의 반응기에 넣은 후, 소량의 N-메틸피롤리돈(NMP)과 바인더로 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 투입한 다음 믹서(mixer)를 이용하여 혼련하여 극판 제조용 슬러리를 제조하였다. 그 다음 상기 제조한 극판 제조용 슬러리를 구리 호일상에 압착 건조하여 전극으로 사용하였다. 이때, 전극의 압착 후 밀도는 1.5 g/㎤, 전극 두께는 70 ㎛이었다.

<47> 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조한 전극을 이용하여 충/방전 효율을 평가하기 위해 코인셀(Coin cell)을 제조하여 다음과 같은 시험을 통하여 전기저항 및 충/방전 특성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<48> 가. 전기저항 - 전기저항 측정장치를 이용하여 측정하였다.

<49> 나. 충/방전 특성 - 전위를 0~1.5 V의 범위로 규제하여 충전 전류 0.5 mA/㎠로 0.01 V가 될 때까지 충전하고, 0.01 V의 전압을 유지하며 충전전류가 0.02 mA/㎠가 될 때까지 충전을 계속하였다. 그리고, 방전전류는 0.5 mA/㎠로 1.5 V까지의 방전을 행하였다.

표 1

<50>

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
전기저항 (Ωcm)	0.0025	0.0019	0.0022	0.0029	0.0031	0.0035
방전용량 (mAh/g)	359.9	358.6	358.1	356.2	353.0	360.8
효율 (%)	93.4	94.1	93.7	93.1	92.9	92.1
보유용량 (30^{st} 사이클 방전용량, %)	97.4	98.8	97.9	95.6	91.3	90.33

<51> 상기 실험은 도전재로 편형 또는 구형의 천연흑연질 탄소재료를 첨가하여 전기저항을 낮게 함으로써 효율 및 보유용량이 증가됨을 보기 위한 것으로, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 비교예 1의 경우에도 효율 및 보유용량은 어느 일정 수준 나오는 것을 알 수 있으나, 본 발명에 따라 편형 또는 구형의 천연흑연을 도전재로 사용한 실시

예 1 내지 5의 경우에는 전기저항 값이 도전재를 사용하지 않은 비교예 1과 비교하여 더 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 5의 경우 도전재의 첨가에 따라 전기저항에 영향을 미치며, 이에 따라 전기저항이 감소함으로써 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

<52> 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

발명의 효과

<53> 본 발명에 따르면 전기저항을 감소시키고, 음극재의 리튬(lithium) 흡장 기능의 향상으로 인해 전지의 충/방전 용량, 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.