



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163416
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0060642
(22) 출원일자 2023년05월10일
심사청구일자 2024년05월10일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최일영
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
박민식
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동
502호(영통동, 영통 이-편한세상)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

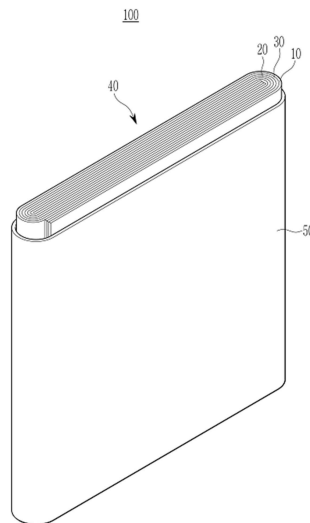
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 음극 활물질은 탄소계 물질을 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 위치하는 금속 탄화물을 포함하고, 상기 금속은 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김태희

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동)

박성민

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동)

김덕현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

나재호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김영욱

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)

서주형

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 물질을 포함하는 코어; 및
상기 코어 표면에 위치하는 금속 탄화물을 포함하고,
상기 금속은 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V인 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 탄화물은 하기 화학식 1로 표현되는 것인 음극 활물질.
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 3$ 이고,
Me는 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V임)

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 금속 탄화물은 TiC , Mo_2C , Fe_3C , NbC , TaC , WC , VC 또는 이들의 조합인 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 탄화물의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 20 중량%인 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속 탄화물의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 10 중량%인 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 코어의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량%에 대하여 80 중량% 내지 99.5 중량%인 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 탄소계 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합인 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 탄소계 물질은 결정질 탄소인 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은

상기 탄소계 물질 및 탄소 전구체를 용매 중에서 1차 혼합하여 1차 혼합물을 제조하고;

상기 1차 혼합물과 금속 전구체를 2차 혼합하여 2차 혼합물을 제조하고;

상기 2차 혼합물을 열처리하는 공정으로 제조된 것인 음극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 글루코오스, 수크로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 또는 이들의 조합인 음극 활물질.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금속 알콕사이드, 금속 아세테이트, 금속 수산화물 또는 이들의 조합인 음극 활물질.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 열처리 공정은 질소(N_2), 아르곤(Ar) 또는 이들의 조합인 비활성 분위기 하에서 실시하는 것인 음극 활물질.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 열처리 공정은 500℃ 내지 1400℃에서 실시하는 것인 음극 활물질.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 기후 변화에 대응하기 위하여, 세계적으로 자동차 연비 규제 및 전기 자동차 도입 의무화가 진행되고 있고, 이에 전기 자동차의 수요가 점차 증가하고 있다. 전기 자동차의 주행 거리를 증가시키기 위하여, 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구가 주로 진행되었다. 그러나 전기 자동차가 널리 보급되기 위해서는 충전 시간 단축이 필수적이다. 이에 급속 충전이 가능한 리튬 이차 전지 개발이 시급한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 구현예는 급속 충전 및 수명 특성이 향상된 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0004] 다른 구현에는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 구현에는 탄소계 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하는 금속 탄화물을 포함하고, 상기 금속은 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V인 음극 활물질을 제공한다.

[0006] 상기 금속 탄화물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0007] [화학식 1]

[0008] Me_xC_y

[0009] (상기 화학식 1에서, $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 3$ 이고,

[0010] Me는 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V임)

[0011] 상기 금속 탄화물은 TiC , Mo_2C , Fe_2C , NbC , TaC , WC , VC 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0012] 상기 금속 탄화물의 함량은 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 0.5 중량% 내지 10 중량%일 수도 있다.

[0013] 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소일 수 있다.

[0014] 상기 코어의 함량은 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 80 중량% 내지 99.5 중량%일 수 있다.

[0015] 일 구현예에서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 물질 및 탄소 전구체를 용매 중에서 혼합하여 1차 혼합물을 제조하고; 상기 1차 혼합물과 금속 전구체를 혼합하여 2차 혼합물을 제조하고; 상기 2차 혼합물을 열처리하는 공정으로 제조된 것일 수 있다.

[0016] 상기 탄소 전구체는 글루코오스, 수크로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0017] 상기 금속 전구체는 금속 알콕사이드, 금속 아세테이트, 금속 수산화물 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0018] 상기 열처리 공정은 질소(N_2), 아르곤(Ar) 또는 이들의 조합인 비활성 분위기 하에서 실시할 수 있다.

[0019] 상기 열처리 공정은 500℃ 내지 1400℃에서 실시할 수 있다.

[0020] 다른 일 구현에는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0021] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0022] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 우수한 급속 충전 및 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0025] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0026] "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0027] "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을

조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [0031] "두께"는 예를 들어 주사전자현미경 등의 광학 현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정할 수 있다.
- [0032] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 입경은 평균 입경일 수 있다. 이 평균 입경이란, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미하는 평균 입경(D50)을 의미한다. 입경이 구형이면, 직경은 입자 직경 또는 평균 입경을 나타내고, 입경이 구형이 아닌 경우, 직경은 장축 길이 또는 평균 장축 길이일 수 있다. 평균 입경(D50) 측정은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope), 또는 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후, 이로부터 계산하여 평균 입경(D50) 값을 얻을 수 있고, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정 시, 보다 구체적으로는, 측정하고자 하는 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입경 측정 장치(예를 들어, Microtrac社MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 60 W의 출력으로 조사한 후, 측정장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.
- [0033] 합제는 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제의 고상 혼합물을 의미한다. 예를 들어, 합제는 활물질층을 의미한다.
- [0034] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 탄소계 물질을 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 위치하는 금속 탄화물을 포함한다. 이때, 금속은 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V일 수 있다.
- [0035] 일 구현예에서 상기 금속 탄화물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0036] [화학식 1]
- [0037] Me_xC_y
- [0038] 상기 화학식 1에서, $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 3$ 이고,
- [0039] Me는 Ti, Mo, Fe, Nb, Ta, W 또는 V이다. 일 구현예 있어서, 상기 Me는 Ti, Nb, Ta, Mo 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0040] 상기 금속 탄화물은 TiC , Mo_2C , Fe_2C , NbC , TaC , WC , VC 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0041] 이러한 금속 탄화물은 리튬 이온 삽입 반응을 촉진할 수 있어, 리튬 이온의 이동 통로의 역할을 할 수 있다. 따라서, 금속 탄화물이 탄소계 물질 코어 표면에 위치하면, 충방전시 리튬 이온 삽입 반응이 촉진되는 리튬 이동 통로가 형성되고, 이에, 탄소계 물질 코어 내부로 리튬 이온 삽입이 빠르게 일어날 수 있다.
- [0042] 또한, 금속 탄화물이 탄소계 물질 코어의 표면에 발생하는 계면 저항을 감소시킬 수 있다. 일반적으로 탄소계 물질 표면에서 발생하는 계면 저항이 커서, 리튬 이온의 삽입 반응이 느리게 발생하여, 표면에 리튬 금속이 석출되는 문제가 발생할 수 있다. 일 구현예에서는 금속 탄화물이 계면 저항을 감소시켜주므로, 리튬 금속 석출 문제를 해결할 수 있다. 따라서 이러한 석출로 인한 금속 충전 특성 및 사이클 수명 특성이 열화되는 문제를 효과적으로 방지할 수 있다. 결과적으로, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 향상된 금속 충전 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0043] 이러한 효과는 상기 Me로 표현되는 금속과 탄소를 모두 포함하는 금속 탄화물인 경우 얻어질 수 있다. 만약 금

속 탄화물이 아닌 금속 산화물(MeO_x), 금속 칼코겐(MeS_x , MeSe_x) 화합물 또는 상기 Me가 아닌 금속의 탄화물을 사용하는 경우에는 초기 충전 시 리튬 이온과의 전환 반응(conversion reaction)으로 화학적 조성이 변하기 때문에, 상술한 효과를 얻을 수 없다. 여기에서, Me는 상술한 바와 같다.

- [0044] 일 구현예에서, 상기 금속 탄화물이 상기 코어 표면에 위치하는 형태는 한정할 필요가 없다. 예를 들어, 상기 코어 표면에 연속적으로 위치하는 층 형상(layer form)으로 존재할 수 있고, 불연속적으로 위치하는 아일랜드 형상(island form)으로 존재할 수도 있다.
- [0045] 일 구현예에서, 상기 금속 탄화물의 함량은 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 0.5 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%일 수도 있다. 금속 탄화물의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 보다 우수한 금속 충전전 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 있어서, 상기 코어에 포함된 탄소계 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합일 수 있고, 결정질 탄소일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0047] 일 구현예에서, 상기 코어의 함량은 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 80 중량% 내지 99.5 중량%일 수 있고, 90 중량% 내지 99.5 중량%일 수도 있다. 일 구현예에서, 상기 코어는 탄소계 물질로 이루어진 것이므로, 코어의 함량은 탄소계 물질의 함량을 의미한다.
- [0048] 일 구현예에서, 상기 탄소계 물질의 입경, 예를 들어 평균 입경(D50)은 $3\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있고, $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수도 있다. 탄소계 물질의 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 탄소계 물질 내부 및 사이에서 리튬 이온 수송 경로를 단축할 수 있는 장점이 있을 수 있다. 일 구현예에서, 코어는 상기 탄소계 물질로 이루어진 것으로, 탄소계 물질의 입경이 상기 범위이면, 코어의 입경 또한 상기 범위임을 의미한다.
- [0049] 일 구현예에서, 금속 탄화물이 탄소계 물질 표면에 위치하는 것은, 예를 들어 코팅되어 있음은 X선 회절(X-ray Diffraction Spectroscopy) 분석으로 확인할 수 있다. 예를 들어, 일 구현예에 따른 음극 활물질에 대하여 X선 회절 분석시, 금속 탄화물에 해당하는 피크가 나타나는 것으로부터 알 수 있다. 일 구현예에서, 35° 내지 37° , 41° 내지 43° 및 60° 내지 62° 에서 피크가 나타나면, 표면에 TiC가 존재함을 알 수 있다.
- [0050] 금속 탄화물이 탄소계 물질 표면에 위치하는 것은, 또한 TEM 사진, 특히 HRTEM의 FFT 결과로도 알 수 있다. 예를 들어, FFT 결과에서, 면간거리 0.20nm 내지 0.22nm, 또는 0.24nm 내지 0.26nm가 나타나는 경우, 이는 TiC(200) 및 TiC(111)에 해당하는 면간거리이므로, 표면에 TiC가 존재함을 알 수 있다. 아울러, 금속 탄화물이 탄소계 물질 표면에 위치하는 것은 SEM 사진이나, EDS(energy dispersive spectroscopy) 결과로도 알 수 있다.
- [0051] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 사용될 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 상기 탄소계 물질 및 탄소 전구체를 용매 중에서 혼합하여 1차 혼합물을 제조하고; 상기 1차 혼합물과 금속 전구체를 혼합하여 2차 혼합물을 제조하고; 상기 2차 혼합물을 열처리하는 공정으로 제조될 수 있다. 이하에서 각 공정에 대하여 보다 자세하게 설명하기로 한다.
- [0053] 1) 상기 탄소계 물질 및 탄소 전구체를 용매 중에서 1차 혼합하여 1차 혼합물을 제조한다. 이때, 상기 탄소 전구체를 상기 용매에 첨가하고, 상기 탄소계 물질을 첨가하는 공정으로 실시할 수도 있다.
- [0054] 상기 탄소 전구체는 탄소계 물질에 이후 첨가되는 금속 전구체가 잘 부착되도록 하는 물질로서, 이후 소성 공정에서 탄소로 전환되는 물질이다. 이러한 탄소 전구체는 글루코오스, 수크로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0055] 상기 용매는 물, 알코올 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0056] 상기 탄소 전구체의 사용량은 상기 탄소 전구체 100 중량%에 대하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 0.5 중량% 내지 3 중량%일 수도 있다. 상기 탄소 전구체의 사용량이 상기 범위에 포함되는 경우, 생성되는 금속 탄화물의 구조적 안정성을 확보할 수 있는 장점이 있을 수 있다.
- [0057] 상기 1차 혼합 공정은 50rpm 내지 500rpm의 속도로 실시할 수 있고, 100rpm 내지 300rpm의 속도로 실시할 수도 있다. 상기 1차 혼합 공정을 상기 속도로 실시하는 경우, 전구체를 균일하게 분산시킬 수 있다는 장점이 있을 수 있다. 상기 1차 혼합 공정은 0.5시간 내지 3시간 동안 실시할 수 있고, 1시간 내지 3시간 동안 실시할 수도

있다.

- [0058] 상기 1차 혼합 공정을 실시한 후, 용매를 제거하고, 분쇄하는 공정을 더욱 실시할 수도 있다. 상기 용매 제거 공정은 건조 공정으로 실시할 수 있고, 예를 들어, 50℃ 내지 100℃, 또는 70℃ 내지 90℃에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 분쇄 공정은 볼밀로 실시할 수 있다.
- [0059] 2) 상기 1차 혼합물과 금속 전구체를 2차 혼합하여 2차 혼합물을 제조한다.
- [0060] 상기 금속 전구체는 금속 알콕사이드, 금속 아세테이트, 금속 수산화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 알콕사이드는 메톡사이드, 에톡사이드, 프로폭사이드, 부톡사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0061] 상기 금속 전구체는 고상으로 사용할 수도 있고, 용매에 첨가한 금속액 상태로 사용할 수도 있다. 이 용매는 무수 에탄올, 무수 메탄올, 무수 프로판올, 또는 이들의 조합일 수 있다. 금속 전구체를 금속액 상태로 사용하는 경우, 이 금속액은 금속 전구체를 용매에 첨가한 후, 이를 50rpm 내지 500rpm의 속도, 또는 100rpm 내지 300rpm의 속도로, 0.5시간 내지 3시간 동안 또는 1시간 내지 3시간 동안 교반하여 제조할 수 있다. 물론 시판 되는 액상의 금속 전구체를 사용할 수도 있다.
- [0062] 이 공정에서, 상기 금속 전구체의 사용량은, 상기 탄소 전구체와 금속 전구체의 혼합비가 0.1 : 1 내지 3 : 1 중량비가 되도록, 예를 들어, 0.5 : 1 내지 2 : 1 중량비가 되도록 조절할 수 있다. 금속 전구체의 사용량이 상기 범위에 포함되는 경우, 코어 표면에 금속 탄화물이 균일하게 위치할 수 있다.
- [0063] 상기 2차 혼합 공정은 0.5시간 내지 3시간 동안 또는 1시간 내지 3시간 동안 실시할 수 있다.
- [0064] 상기 2차 혼합 공정을 실시한 후, 용매를 제거하는 공정을 더욱 실시할 수도 있다. 상기 용매 제거 공정은 건조 공정으로 실시할 수 있고, 예를 들어, 50℃ 내지 100℃, 또는 70℃ 내지 90℃에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 분쇄 공정은 볼밀로 실시할 수 있다.
- [0065] 3) 상기 2차 혼합물을 열처리하여 음극 활물질을 제조한다.
- [0066] 상기 열처리 공정은 500℃ 내지 1400℃에서 실시할 수 있고, 700℃ 내지 1300℃에서 실시할 수도 있다. 상기 열처리 공정은 1℃/분 내지 10℃/분의 승온 속도로 상기 온도까지 승온한 후, 그 온도에서 열처리하는 공정으로 실시할 수도 있다.
- [0067] 상기 열처리 공정은 1시간 내지 10시간, 또는 2시간 내지 7시간 동안 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리 공정은 질소(N₂), 아르곤(Ar) 또는 이들의 조합인 비활성 분위기 하에서 실시할 수 있다.
- [0068] 다른 일 구현예는 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 음극은 음극 전류 집전체 및 이 음극 전류 집전체의 적어도 일면에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다. 이 음극 활물질층은 상기 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함한다. 또한, 음극 활물질로, 상기 일 구현예에 따른 음극 활물질을 제1 활물질로 포함하고, 실리콘계 음극 활물질을 제2 활물질로 포함할 수도 있다. 이때 상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질의 혼합비는 99:1 내지 50 : 50 중량비일 수 있고, 95:5 내지 80 : 20의 중량비일 수도 있다.
- [0069] 상기 실리콘계 활물질은 Si, Si-C 복합체, SiO_x(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0070] 일 구현예에서, 상기 Si-C 복합체는 실리콘 입자 및 이 실리콘 입자 표면에 비정질 탄소가 코팅된 형태일 수도 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘 1차 입자들이 조립된 2차 입자 및 이 2차 입자 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 비정질 탄소는 상기 실리콘 1차 입자들 사이에도 위치하여, 예를 들어 실리콘 1차 입자들이 비정질 탄소로 코팅될 수 있다. 또한, 상기 실리콘-탄소 복합체는 비정질 탄소 매트릭스 내에 실리콘 입자들이 분산된 코어 및 이 코어 표면을 코팅하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수도 있다.
- [0071] 상기 2차 입자가 Si-C 복합체 중심에 위치하므로, 이를 코어라 할 수 있고, 중심부라고 할 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층을 외곽부 또는 셸이라고 할 수 있다.

- [0072] 상기 실리콘 입자는 나노 실리콘 입자일 수 있다. 상기 나노 실리콘 입자의 입경은 10nm 내지 1,000nm, 다른 일 구현예에 따르면 20nm 내지 900nm, 20nm 내지 800nm, 20nm 내지 500nm, 20nm 내지 300nm, 20nm 내지 150nm 일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 충방전시 발생하는 부피 팽창이 과도하게 발생하는 것을 억제할 수 있고, 충방전시 입자 파쇄에 의한 전도성 경로(conductive path)의 단절을 막을 수 있다.
- [0073] 이때, 나노 실리콘과 비정질 탄소의 혼합비는 20 : 80 내지 70 : 30 중량비일 수 있다.
- [0074] 일 구현예에 있어서, 상기 2차 입자 또는 상기 코어는 결정질 탄소를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 실리콘-탄소 복합체가 결정질 탄소를 더욱 포함하는 경우, Si-C 복합체는 실리콘 1차 입자 및 결정성 탄소가 조립된 2차 입자 및 이 2차 입자 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0075] 또한, Si-C가 실리콘 입자, 결정질 탄소 및 비정질 탄소를 포함하는 경우, 상기 비정질 탄소의 함량은 Si-C 복합체 전체 100 중량%에 대하여 30 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 결정질 탄소의 함량은 Si-C 복합체 전체 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 또한, 실리콘 입자의 함량은 Si-C 복합체 전체 100 중량%에 대하여 20 중량% 내지 69 중량%일 수 있으며, 일 구현예에 따르면, 30 중량% 내지 60 중량%일 수 있다.
- [0076] 상기 Si-C 복합체의 입경은 적절하게 조절하면 되면, 특별하게 한정할 필요는 없다.
- [0077] 상기 비정질 탄소가 상기 2차 표면을 둘러싸면서 위치하는 경우, 그 두께는 적절하게 조절될 수 있으나, 예를 들면, 5nm 내지 100nm 두께로 존재할 수 있다.
- [0078] 상기 음극 활물질 층에서, 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0079] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 내지 98 중량%, 바인더를 1 내지 5 중량%, 도전재를 1 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수계 바인더, 수계 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 비수계 바인더로는 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0082] 상기 수계 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(ABR), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸 고무, 불소 고무, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리프로필렌, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설펜화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0083] 상기 음극 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물은 점성을 부여할 수 있으므로 증점제라고 칭할 수도 있고, 바인더 역할 또한 할 수 있어, 바인더도 칭할 수도 있다. 이에 셀룰로즈 계열 화합물의 함량은 적절하게 조절할 수 있으며, 한정할 필요는 없으나, 예를 들어 상기 셀룰로즈 계열 화합물의 사용량은 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0084] 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, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 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.
- [0085] 상기 음극 전류 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체,

전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0086] 상기 양극은 양극 전류 집전체 및 이 양극 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.

[0087] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_{-2}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c1}\text{D}_{-c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c1 \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c1}\text{D}_{-c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c1 \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c1}\text{D}_{-c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c1 \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_{-a}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_{-a}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{L}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

[0088] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D¹는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, L¹은 Mn, Al 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0089] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 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 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

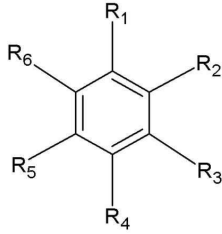
[0090] 상기 양극 활물질 층에서 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 내지 98 중량%일 수 있다.

[0091] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 내지 5 중량%일 수 있다.

[0092] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0093] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 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.
- [0094] 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 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. 또한 음극에 수계 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0097] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0098] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0099] 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, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0100] 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 사람들에 게는 널리 이해될 수 있다.
- [0101] 상기 비수성 유기용매를 혼합하여 사용하는 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합 용매 환형 카보네이트와 프로피오네이트계 용매의 혼합 용매 또는 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 및 프로피오네이트계 용매의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 프로피오네이트계 용매로는 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0102] 이때, 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트 또는 환형 카보네이트와 프로피오네이트계 용매를 혼합 사용하는 경우에는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다. 또한, 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 및 프로피오네이트계 용매를 혼합하여 사용하는 경우에는 1:1:1 내지 3:3:4 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다. 물론, 상기 용매들의 혼합비는 원하는 물성에 따라 적절하게 조절할 수도 있다.
- [0103] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0104] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0105] [화학식 1]



[0106]

[0107] (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

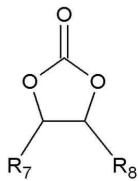
[0108]

상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 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-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0109]

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

[0110] [화학식 2]



[0111]

[0112] (상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_7 과 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R_7 과 R_8 이 모두 수소는 아니다.)

[0113]

상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0114]

상기 리튬염은 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. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiPO_2F_2 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트(lithium difluoro(bisoxalato) phosphate), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB) 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiDFOB))로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 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 있

다.

- [0115] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0116] 또한, 상기 세퍼레이터는 상기 막을 기재로 포함하고, 이 막의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 더욱 포함할 수도 있다.
- [0117] 상기 코팅층은 세라믹을 포함할 수 있다. 상기 세라믹은 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, TiO_2 , BaTiO_2 , ZnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Ti}(\text{OH})_4$, ZrO_2 , 알루미늄 나이트라이드, 실리콘 카바이드, 보론 나이트라이드 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0118] 상기 코팅층은 추가적인 기능 부가가 가능한 기능층일 수도 있다. 이 기능층은, 예를 들면, 내열층 및 접착층 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 내열층은 내열성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다. 또한, 상기 접착층은 접착성 수지 및 선택적으로 필러를 포함할 수 있다. 상기 필러는 유기 필러, 무기 필러 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 내열성 수지, 접착성 수지, 필러는 당해 분야의 세퍼레이터에 사용할 수 있는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다.
- [0119] 리튬 이차 전지는 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.
- [0120] 도 1에 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.
- [0121] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.
- [0122] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] (비교예 1)
- [0124] 평균 입경이 $12\mu\text{m}$ 인 인조 흑연을 음극 활물질로 사용하였다.
- [0125] 상기 음극 활물질, 스티렌-부타디엔 러버 및 카르복시메틸셀룰로스를 96:2:2 중량비로 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 $75\mu\text{m}$ 두께의 구리 전류 집전체에 도포하고, 80°C 에서 건조하고, 물 프레싱하였다. 이어서, 생성물을 80°C 에서 12시간 동안 건조하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극의 로딩 레벨은 $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 였고, 합제 밀도는 $1.5\text{g}/\text{cc}$ 이었다.
- [0126] 상기 음극, 리튬 금속 대극 및 전해질을 이용하여 코인형 반쪽 전지(coin-type half-cell)를 제조하였다. 상기 전해질은 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트(3:7 부피비)를 사용하였다.
- [0127] (실시예 1)
- [0128] 글루코오스를 증류수에 첨가하고, 300rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 인조 흑연을 상기 교반 생성물에 첨가하여 1차 혼합물을 제조하였다. 이때, 글루코오스의 사용량은 상기 인조 흑연 100 중량%에 대하여 0.66 중량%가 되게 하였다.
- [0129] 상기 1차 혼합물을 80°C 에서 건조하여 상기 증류수를 제거하고, 분쇄하였다.
- [0130] $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 를 무수 에탄올 중에 첨가하여, 상온에서 300rpm으로 1시간 동안 교반하여 금속액을 제조하였다.
- [0131] 상기 1차 혼합물과 상기 금속액을, 글루코오스와 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 의 중량비가 2:1이 되도록 1시간 동안 혼합하여 2차

혼합물을 제조하였다. 이어서, 이 2차 혼합물을 80℃에서 건조하여 무수 에탄올을 제거하였다.

[0132] 이어서, 건조 생성물을 소성로에 위치시키고, 5℃/분의 승온 속도로 1200℃까지 승온한 후, 1200℃에서 4시간 동안 아르곤 분위기 하에서 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 코어 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiC를 포함하고, 이 TiC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 1 중량%였다.

[0133] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0134] (실시예 2)

[0135] 글루코오스의 사용량을, 인조 흑연 100 중량%에 대하여 0.66% 대신에, 1.33 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiC를 포함하고, 이 TiC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 2 중량%였다.

[0136] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0137] (실시예 3)

[0138] 글루코오스의 사용량을, 인조 흑연 100 중량%에 대하여 0.66% 대신에, 3.33 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiC를 포함하고, 이 TiC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 5 중량%였다.

[0139] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0140] (실시예 4)

[0141] 글루코오스의 사용량을, 인조 흑연 100 중량%에 대하여 0.66% 대신에, 0.33 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiC를 포함하고, 이 TiC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.5 중량%였다.

[0142] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0143] (실시예 5)

[0144] 글루코오스의 사용량을, 인조 흑연 100 중량%에 대하여 0.66% 대신에, 13.3 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiC를 포함하고, 이 TiC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 20 중량%였다.

[0145] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0146] (실시예 6)

[0147] $Ti(OC_4H_9)_4$ 대신에, $Nb_2(OC_2H_5)_{10}$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 NbC를 포함하고, 이 NbC의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 2 중량%였다.

[0148] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0149] (비교예 2)

[0150] $Ti(OC_4H_9)_4$ 를 무수 에탄올 중에 첨가하여, 상온에서 300rpm으로 1시간 동안 교반하여 금속액을 제조하였다.

[0151] 상기 금속액에 인조 흑연을 $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 인조 흑연의 중량비가 8 : 92가 되도록 1시간 동안 혼합하여 혼합물을

제조하였다. 이어서, 이 혼합물을 80℃에서 건조하여 무수 에탄올을 제거하였다.

[0152] 이어서, 건조 생성물을 소성로에 위치시키고, 5℃/분의 승온 속도로 1200℃까지 승온한 후, 1200℃에서 4시간 동안 아르곤 분위기 하에서 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질은 인조 흑연 코어 및 이 인조 흑연 표면에 위치하는 TiO_2 를 포함하고, 이 TiO_2 의 함량이 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 2 중량%였다.

[0153] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0154] 상기 음극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0155] 실험예 1) 급속 충전 평가

[0156] 상기 실시예 1 내지 6 및 상기 비교예 1과 2에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.01V 내지 1.5V vs. Li/Li^+ 전압 범위에서 다음 조건으로 충방전을 실시하였다.

[0157] 1C 충전/0.5C 방전 1회

[0158] 2C 충전/0.5C 방전 1회

[0159] 3C 충전/0.5C 방전 1회

[0160] 4C 충전/0.5C 방전 1회

[0161] 5C 충전/0.5C 방전 1회

[0162] 6C 충전/0.5C 방전 1회

[0163] 2C 충전/0.2C 방전 1회

[0164] 1C 충전 용량에 대하여, 각 C-rate에서의 충전 용량의 비율을 구하여, 그 결과를 급속 충전율(high rate charging rate)로 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	2C 충전율(%)	3C 충전율(%)	4C 충전율(%)	5C 충전율(%)	6C 충전율(%)
실시예 1	56.0	23.2	13.0	6.5	4.9
실시예 2	62.7	28.9	14.1	7.6	4.9
실시예 3	53.7	23.3	13.4	6.5	4.9
실시예 4	49.9	22.4	12.8	6.2	4.5
실시예 5	47.8	21.1	12.1	5.8	4.3
실시예 6	50.7	23.2	13.1	6.3	4.7
비교예 1	45.5	19.4	10.1	5.2	3.9
비교예 3	45.8	18.8	11.1	5.6	3.9

[0167] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 인조 흑연 코어 및 이 코어 표면에 TiC 또는 NbC 가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 실시예 1 내지 6의 전지는 인조 흑연 음극 활물질을 포함한 비교예 1의 전지보다 2C 내지 6C에서의 급속 충전율이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0168] 반면에 인조 흑연 코어 표면에 TiO_2 가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 경우(비교예 2), 비교예 1과 거의 유사하거나 열화된 결과를 나타냄을 알 수 있다.

[0169] 실험예 2) 고율 특성 평가

[0170] 상기 실시예 1 내지 6 및 상기 비교예 1과 2에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.01V 내지 1.5V vs. Li/Li^+ 전압 범위에서, 0.2C 충전/0.2C 방전 1회, 2C 충전/2C 방전 1회, 3C 충전/3C 방전 1회 실시하였다. 이때, 충전은 정전류

(CC) 충전 및 정전압(CV) 충전으로 실시하였다.

[0171] 0.2C, 2C 및 3C 충전 용량을 각각 구하여, 하기 표 2에 나타내었다.

[0172] 또한, 0.2C 충전 용량에 대한 2C 충전 용량의 비와, 0.2C 충전 용량에 대한 3C 충전 용량의 비를 구하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0174]

	0.2C(mAh/g)	2C(mAh/g)	3C(mAh/g)	2C/0.2C(%)	3C/0.2C(%)
실시예 1	340.9	190.9	79.1	56.0	23.2
실시예 2	343.0	215.1	99.1	62.7	28.9
실시예 3	341.5	183.4	79.6	53.7	23.3
실시예 4	340.1	169.7	76.2	49.9	22.4
실시예 5	335.4	162.0	70.0	48.8	20.1
실시예 6	340.9	171.3	77.5	51.7	22.9
비교예 1	333.3	158.6	66.0	43.7	19.4
비교예 2	331.4	151.8	62.3	45.8	18.8

[0175] 상기 표 2에서, 인조 흑연 코어 및 이 코어 표면에 TiC 또는 NbC가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 실시예 1 내지 5의 전지는 인조 흑연 음극 활물질을 포함한 비교예 1의 전지보다 우수한 고율 충방전 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0176] 반면에 인조 흑연 코어 표면에 TiO₂가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 경우(비교예 2), 비교예 1과 거의 유사하거나 열화된 결과를 나타냄을 알 수 있다.

[0178] 실험예 3) 임피던스 평가

[0179] 상기 실시예 1 내지 6 및 상기 비교예 1과 2에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.01V 내지 1.5V vs. Li/Li⁺ 전압 범위에서, 0.05C 충전/0.05C 방전을 1회 실시하고, 0.05C로 SOC50(전지 전체 충전 용량을 100%로 하였을 때, 50% 충전 용량이 되도록 충전한 상태이며, 따라서 50% 방전된 상태를 의미함)로 충전을 진행하였다. 충전한 전지에 대한 임피던스를 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)법으로 측정하였다. 임피던스 측정 범위는 0.5mHz에서 1MHz로 하였다. 그 결과인 전해액 내부 저항(bulk resistance, R_b) 음극에 형성된 SEI층에 의한 저항(R_{SEI}) 및 전하 이동 저항(charge transfer resistance, R_{ct})을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0181]

	R _b (Ω)	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)
실시예 1	1.6	3.1	9.0
실시예 2	1.5	2.6	5.5
실시예 3	1.7	3.1	6.5
실시예 4	1.1	3.7	11.3
실시예 5	1.2	4.1	12.4
실시예 6	1.5	3.3	8.7
비교예 1	1.8	4.9	13.8
비교예 2	2.0	5.1	15.9

[0182] 상기 표 3에 나타난 것과 같이, 인조 흑연 코어 및 이 코어 표면에 TiC 또는 NbC가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 실시예 1 내지 6의 전지는 인조 흑연 음극 활물질을 포함한 비교예 1의 전지보다 매우 낮은 저항을 나타냄을 알 수 있다.

[0183] 반면에 인조 흑연 코어 표면에 TiO_2 가 위치하는 음극 활물질을 포함하는 경우(비교예 2), 비교예 1과 거의 유사하거나, 더 높은 저항을 나타냄을 알 수 있다.

[0184] 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.

도면

도면1

