

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2012년 1월 19일 (19.01.2012)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2012/008774 A2

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 4/583* (2010.01) *H01M 2/20* (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/005189
  - (22) 국제출원일: 2011년 7월 15일 (15.07.2011)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2010-0068813 2010년 7월 16일 (16.07.2010) KR
  - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
  - (72) 발명자; 겸
  - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장성균 (CHANG, Sung-Kyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). 장원석 (JANG, WonSeok) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG 화학사원아파트 6동 205호, 305-340 Daejeon (KR). 한정민 (HAN, JungMin) [KR/KR]; 서울특별시 강서구 화곡6동 997-31번지 대성탑스빌 B동 301호, 157-916 Seoul (KR). 박홍규 (PARK, Hong Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을아파트 301동 1306호, 305-759 Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 서울특별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/008774 A2

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR A SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 이차전지용 음극

(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode for a secondary battery, comprising a combination of a negative electrode active material (A) which has a relatively lower charging/discharging voltage and a relatively lower hardness, and a negative electrode active material (B) which has a relatively higher charging/discharging voltage and a relatively higher hardness. A surface of the negative electrode active material (A) is coated with a carbon having a high hardness or a composite containing same. The negative electrode active material (B) comprises particles, the size of each of which is smaller than that of the space formed by the negative electrode active material (A) in a four-fold coordination. Thus, electrodes having superior capacity can be obtained while preventing problems of lithium precipitation caused by overvoltage and improving both ion conductivity and electric conductivity.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지용 음극으로서, 상대적으로 낮은 충전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)과, 상대적으로 높은 충전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질(A)의 표면은 경도가 높은 탄소 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4 배위로 둘러싸여 형성되는 공간보다 작은 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극을 제공함으로써, 과전압에 의한 리튬 석출 방지, 이온 전도도 및 전기 전도도를 모두 향상시키면서 용량이 우수한 전극을 얻을 수 있다.

## 명세서

### 이차전지용 음극

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 음극으로서, 상대적으로 낮은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)과, 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질(A)의 표면은 경도가 높은 카본 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 화석 연료의 고갈, 환경과피 문제 등이 대두되며 많은 연구자들이 대체 에너지 개발에 몰두하고 있다. 이러한 대체 에너지의 일환으로 이차전지 또한 다양한 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 기존의 휴대용 디바이스 뿐만 아니라, 자동차용 전지, 전력 저장용 전지 등으로 그 분야가 더욱더 확대되고 있는 실정이다.
- [3] 이러한 전지를 구성하는 성분으로는 대표적으로 양극, 음극, 전해액, 분리막 등으로 구분할 수 있다. 이 중 전지에 가장 큰 영향을 미치는 부분은 실제적으로 전기화학 반응이 일어나는 양극 및 음극이라 할 수 있다.
- [4] 특히, 리튬 이차전지의 경우, 그 명칭에서 알 수 있듯이 Li을 이용하는 전지로서, 에너지 밀도가 높고 가볍지만, 텐드라이트를 쉽게 형성할 수 있어 위험하다는 단점이 있다. 구체적으로, 충전시 양극에서 나온 Li 이온이 음극으로 들어가는 과정을 통하여 전기의 저장이 일어나게 된다. 이 과정에서 충전 초기 양극에서 나온 Li 이온이 전해액을 통하여 음극으로 들어가며 각 물질들 사이의 계면에서 분극현상이 발생하게 되고, 과전압으로 이어지게 된다. 이때, 흐르는 전류량 대비 이동할 수 있는 이온이 부족하면, 과전압에 의해서 Li이 석출되게 된다. 상기 리튬 석출은 리튬 이온의 이동 뿐만 아니라 전기 저항에 의해서도 발생하게 되며, 이온의 이동의 경우 전극의 투과성(porosity) 등과도 밀접하게 관련된다. 투과성이 높아질수록 Li 이온의 이동도는 커지게 되지만, 전기적 접촉면이 낮아지게 되므로 적절히 조절하는 것이 필요하나 매우 어려운 실정이며, 특히 높은 투과성은 당연히 낮은 에너지 밀도로 이어지는 문제점도 내포하고 있다. 이에 처음 상업화에 시도된 음극으로 Li-metal을 이용한 이차전지는 안전성 문제로 실패하고 말았다.
- [5] 현재에는 음극으로 Li이 충방전 가능한 흑연계 물질을 주로 사용하고 있다. 하지만, 이러한 흑연계 음극 활물질의 경우 충방전 전압의 차이가 Li 대비 매우 작아서, 전기화학적 반응 또는 기기에서 발생하는 과전압 혹은 분극 현상에

의해서도 쉽게 Li 덴드라이트를 발생시킨다는 문제점을 내포하고 있다.

[6] 또한, 한 번 발생된 덴드라이트의 주변으로 부반응에 의하여 더 많은 부산물이 집적되고, 사이클(cycle) 성능 저하는 물론 심할 경우 분리막을 뚫고 지나가 미세 쇼트(short)를 일으켜 폭발 등으로 진행될 수 있다.

[7] 이에 많은 연구자들이 이러한 덴드라이트 형성을 막아주기 위한 방법을 고안하고 있으나, 점점 더 높은 에너지 밀도를 요구하고 있는 현 실정에서 아직까지 만족할 만한 성과들을 거두지 못하고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[8] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[9] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이차전지용 음극으로서, 충방전 전압과 입자의 경도 특성을 달리하고 특정한 입경 조건을 만족하는 2종류의 음극 활물질들의 조합으로 이차전지용 음극을 제조하는 경우, 놀랍게도, 과전압에 의한 리튬 석출 방지, 이온 전도도 및 전기 전도도를 모두 향상시키면서, 용량과 특히 사이클 특성이 우수할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

### 기술적 해결방법

[10] 따라서, 본 발명에 따른 음극은, 상대적으로 낮은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)과, 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질(A)의 표면은 경도가 높은 카본 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기인 것을 특징으로 한다.

[11] 이러한 상대적으로 낮은 충방전 전압을 발휘하는 음극 활물질들(A)의 빈 공간에 들어갈 수 있을 만큼 충분히 작은 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하는 음극 활물질(B)을 조합함으로써, 과전압에 의한 리튬 석출 방지, 이온전도도, 전기전도도를 모두 향상시키면서, 용량과 특히 사이클 특성이 우수한 전극을 얻을 수 있다.

[12] 전극으로서 가장 중요한 특성은 이온 및 전자가 이동할 수 있는 충분한 전기전도도와 이온전도도를 갖는 것이다. 이러한 특성들은 사이클 특성과는 긴밀한 관계를 갖는다. 대부분의 경우, 이러한 특성은 활물질, 또는 활물질과 도전제 및 바인더 등에 의해서 좌우되는 것으로 알려져 있지만, 본 발명의 실험자들은 동일한 조성이라도 물리적 특징에 의해서 달라질 수 있다는 것을 발견하였다.

[13] 더욱 구체적으로 설명하면, 리튬 이차전지 전극은 활물질을 바인더, 도전제 등과 혼합 슬러리를 만든 후, 음극의 경우 Cu-foil에 코팅을 하게 되는데, 에너지

밀도를 높이고 적절한 전기전도도 및 기계적 성능을 높여주기 위해서 전극 압연이라는 공정을 거치게 된다. 이때, 압연의 정도에 의해 공극률이 정해지게 된다. 보통의 경우, 압연의 강도가 아닌 압연된 전극의 두께에 의해 전극의 공극률을 계산하는 방법을 채용한다.

- [14] 그러나, 본 발명자들이 심도있는 다양한 실험들을 수행하여 본 결과, 압연된 전극의 두께가 같더라도 압연의 강도에 따라 내부 공극률의 균일성이 차이가 보이게 된다. 동일한 공극률을 얻기 위하여 높은 강도의 압연을 행하면, 표면은 낮은 공극률로 인해 이온전도도가 떨어지며, 내부는 높은 공극률로 인해 전기전도도가 낮아지는 문제점이 발생한다. 이러한 현상은 활물질이 무를수록(즉, 입자의 경도가 낮을수록) 더욱 심해지는 바, 재료가 무를 경우 상층부에서 받은 힘이 밑으로 전달되기 어려워지게 된다. 이러한 현상은 결과적으로 사이클 특성의 현저한 저하를 초래한다.
- [15] 따라서, 본 발명의 음극은 상대적으로 경도가 낮은 활물질(A) 사이에 상대적으로 경도가 높은 활물질(B)가 삽입되어 있는 구조로 이루어져 있어서, 동일한 압연 강도에서 잘 압연되는 구성의 전극을 제공할 수 있다.
- [16] 상기 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)는 압연시 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)에 의하여 손상을 입을 수 있다. 이 경우, 상기 음극 활물질(A)의 형태가 변형되면서 공극률에 영향을 주게 된다.
- [17] 따라서, 이러한 손상을 최소화하기 위하여, 음극 활물질(A)의 표면에 경도가 높은 카본 또는 그것의 복합체를 피복하는 것이 바람직하다. 상기 경도가 높다는 것은 압연 과정에서 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)에 의해 표면 손상을 입지 않을 정도를 의미하는 것으로, 상기 음극 활물질(B)와 유사한 정도의 경도를 가지는 것이 바람직할 수 있다. 상기와 같은 이유로, 경우에 따라서는 음극 활물질(A)와 음극 활물질(B)의 표면을 모두 상기 카본 또는 그것의 복합체로 피복할 수 있다. 이 경우, 상호 표면 경도가 동일 또는 유사하여 표면 손상을 방지할 수 있다.
- [18] 상기와 같이 상대적으로 낮은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기를 가지며 음극 활물질(A)와는 다른 특성, 즉, 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)을 사용하는 것이 바람직하며, 그 크기는 계산 및 실험에 의하면 하기의 식을 만족하는 것이 바람직하다.
- [19]  $r \leq R * 0.225$
- [20] 상기 식에서, R은 음극 활물질(A)의 입자 반경이고, r은 음극 활물질(B)의 입자 반경이다.
- [21] 이러한 크기 조건을 만족하면, 상기 설명과 같은 이유로 동일한 압연 강도에서 보다 잘 압연되는 전극을 얻을 수 있다. 또한, 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하는 음극 활물질(B)을 사용함으로써, 과전압에 의해서 발생하는 리튬 석출을 방지 또는 최소화하는 것이 가능하다.

- [22] 하나의 바람직한 예에서, 음극 활물질(A)는 0.05 ~ 0.2 V의 범위에서 충방전 특성을 발휘하고, 음극 활물질(B)는 0.2 ~ 0.5 V의 범위에서 충방전 특성을 발휘하는 조건일 수 있다.
- [23] 또한, 음극 활물질(B)의 경도는 음극 활물질(A)의 경도보다 높은 것이면 별도의 제한은 없지만, 하나의 예에서, 음극 활물질(A) 경도의 1.2 ~ 5배의 범위일 수 있다.
- [24] 이러한 조건을 만족하는 활물질과 관련하여, 상기 음극 활물질(A)는 흑연계 활물질인 것이 바람직하고, 상기 음극 활물질(B)는 카본계 활물질인 것이 바람직하다.
- [25] 상기 흑연계 활물질은 현재 음극 활물질로 주로 사용되고 있는 물질로, 천연 흑연, 표면 처리된 흑연, 인조 흑연 등이 사용될 수 있다. 상기 물질들은 대부분 낮은 산화환원 준위를 가진다. 이에 따라, 상기에서 설명한 과전압이 발생하게 되며, 물질의 물리적 특성은 무른 형태를 가진다.
- [26] 상기 카본계 활물질은 흑연화가 덜 되어 있는 카본으로 하드 카본, 소프트 카본 등이 사용될 수 있다. 흑연에 비하여 상대적으로 높은 충방전 전압을 가지며, 그것의 물리적 성질 또한 상대적으로 경도가 높은 형태를 가진다. 참고로, 카본계 활물질 단독으로는 초기 비가역이 크고 용량이 낮다는 단점을 가지고 있어 사용하는데 어려움이 많다.
- [27] 하나의 바람직한 예에서, 음극 활물질(B)는 전체 활물질 중량 대비 0 초과 내지 30% 미만의 함량으로 포함될 수 있다.
- [28] 음극 활물질(B)가 30% 이상으로 포함되는 경우, 용량 감소가 일어날 수 있으며, 동일 압연 강도에서 잘 눌러지게 되는 현상에도 큰 도움을 주지 못하게 된다.
- [29] 상기와 같은 이유로, 음극 활물질(B)는 전체 활물질 중량 대비 0 초과 내지 20% 이하의 함량으로 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하고, 1 이상 내지 10% 이하의 함량으로 포함되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [30] 본 발명은 이차전지용 음극으로서, 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 경도 대비 0.9 내지 1.1배의 경도를 가지는 물질로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기인 이차전지용 음극을 제공한다.
- [31] 상기 음극 활물질(A)에 피복되는 물질의 경도가 음극 활물질(B)의 경도보다 너무 작으면, 압연 시 음극 활물질(A)의 표면 손상을 방지하는 효과를 나타낼 수 없으므로 바람직하지 않다. 반대로 상기 음극 활물질(A)에 피복되는 물질의 경도가 음극 활물질(B)의 경도보다 너무 크면, 압연 시 오히려 음극 활물질(B)의 표면 손상을 초래할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [32] 상기와 같은 이유로, 상기 음극 활물질(A)에 피복되는 물질은 음극 활물질(B)와 동일한 경도를 가지는 것이 바람직하고, 음극 활물질(B)와 동일한 물질인 것이

가장 바람직하다.

- [33] 본 발명의 하나의 예에서, 이차전지용 음극은 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 경도가 높은 카본 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)의 입자 크기 대비  $(2^{1/2}-1)$ 배 이하일 수 있다.
- [34] 상기와 같은 입경 크기 비율을 가지는 경우, 음극 활물질(B)가 음극 활물질(A) 사이에 바람직하게 위치할 수 있어, 동일한 압력으로도 보다 낮은 공극율을 가지는 전극을 제조할 수 있다.
- [35] 또한, 본 발명은 이차전지용 음극으로서, 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 경도 대비 0.9 내지 1.1배의 경도를 가지는 물질로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(A)의 입경 대비 음극 활물질(B)의 입경이  $(2^{1/2}-1)$ 배 이하인 이차전지용 음극을 제공한다.
- [36] 본 발명에 따른 음극은 전극 집전체 상에 상기 활물질 조합과 바인더를 포함하는 음극 재료를 도포하고 건조 및 압축하여 제작되며, 필요에 따라, 도전재와 충전제 등의 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.
- [37] 상기 음극용 전류 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [38] 상기 바인더의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐알콜 등을 들 수 있다.
- [39] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 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. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

- [40] 경우에 따라서는, 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충전제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [41] 또한, 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.
- [42] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 30%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [43] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [44] 또한, 본 발명은 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [45] 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [46] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조하여 제작되며, 바인더 및 도전재와 필요에 따라 앞서 양극의 구성과 관련하여 설명한 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [47] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는, 상기 음극 집전체에서와 마찬가지로, 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극

활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

- [48] 상기 양극 활물질은 충방전 과정에서 리튬을 방출 및 흡입할 수 있는 물질이라면 그것의 종류가 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 코발트-망간계 산화물, 리튬 코발트-니켈계 산화물, 리튬 니켈-망간계 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트계 산화물, 리튬 철-인산계 산화물 등을 들 수 있으며, 일부 전이금속이 알루미늄, 마그네슘, 티타늄 등으로 치환된 물질이 사용될 수도 있다.
- [49] 상기 바인더와 도전재 및 필요에 따라 첨가되는 충전제는 음극에서의 설명과 동일하다.
- [50] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.
- [51] 경우에 따라서는, 상기 분리막 위에 전지의 안정성을 높이기 위하여 겔 폴리머 전해질이 코팅될 수 있다. 이러한 겔 폴리머 중 대표적인 것으로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로나이트릴 등이 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [52] 상기 리튬염 함유 비수계 전해질은 유기용매 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [53] 상기 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소런, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [54] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

- [55] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [56] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [57] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.
- [58] 하나의 바람직한 예에서,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.
- [59] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [60] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

#### 발명의 실시를 위한 형태

- [61] 이하 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[62]

[63] <실시예 1>

- [64] 평균 입경이 약  $20\ \mu\text{m}$ 이고 표면이 카본으로 피복된 흑연계 음극 활물질(A)과 평균 입경이 약  $4\ \mu\text{m}$ 인 카본계 음극 활물질(B)를 A : B = 95 : 5 중량비로 혼합한 혼합 음극 활물질을 준비하였다. 상기 혼합 음극 활물질을 활물질 : SBR : CMC =

97.0 : 1.5 : 1.5의 중량비가 되도록 하여 슬러리를 제조한 후 Cu-foil에 도포하여 전극을 준비하였다. 얻어진 전극을 공극율이 각각 23%, 28%가 되도록 압연한 후 타발하여 coin형 half cell을 제조하였다. 상기 cell에서 전해액은 carbonate solvent에  $\text{LiPF}_6$ 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다.

[65]

[66] &lt;실시에 2&gt;

[67] 상기 음극 활물질(A)와 음극 활물질(B)를 A : B = 90 : 10 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 coin형 half cell을 제조하였다.

[68]

[69] &lt;비교예 1&gt;

[70] 상기 음극 활물질(B)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 coin형 half cell을 제조하였다.

[71]

[72] &lt;비교예 2&gt;

[73] 음극 활물질(B)로 평균 입경이 약  $15 \mu\text{m}$ 인 카본계 물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 coin형 half cell을 제조하였다.

[74]

[75] &lt;비교예 3&gt;

[76] 음극 활물질(A)와 음극 활물질(B)를 A : B = 60 : 40 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 coin형 half cell을 제조하였다.

[77]

[78] &lt;실험예 1&gt;

[79] 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 half cell을 사용하여 충방전 특성을 평가하였다. 구체적으로, 충전 시 0.1C의 전류밀도로 5 mV까지 CC 모드 충전 후, CV 모드로 5 mV로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.01C가 되면 충전을 완료하였다. 방전 시 0.1C의 전류밀도로 1.5V까지 CC 모드로 방전을 완료하여 첫 번째 사이클 충방전 용량과 효율을 얻었고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이후 전류 밀도만 0.5C로 변경하고 나머지는 위와 같은 조건으로 충방전을 50회 반복하였고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[80]

[81] &lt;표 1&gt;

[82]

		실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
공극율: 28%	충전용량 (mAh/g)	380.7	376.2	385.2	376.3	342.1
	방전용량 (mAh/g)	355.2	350.0	360.2	350.1	310.4
	방전용량 (mAh/cm <sup>3</sup> )	555.9	546.0	565.5	546.2	474.9
	효율 (%)	93.3	93.0	93.5	93.0	90.7
공극율: 23%	충전용량 (mAh/g)	382.1	377.2	387.5	378.3	347.8
	방전용량 (mAh/g)	355.0	349.7	358.4	348.2	305.6
	방전용량 (mAh/cm <sup>3</sup> )	593.9	584.0	598.5	581.5	501.2
	효율 (%)	92.9	92.7	92.5	92.0	87.9

[83] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1 내지 3의 경우 공극율이 28%에서 23%가 되면서 효율이 1% 이상 감소하였다. 이는 공극율을 낮추기 위해 압연을 심하게 할수록 음극 활물질 표면이 손상을 입기 때문이다. 그러나, 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 음극 활물질(B)의 입경이 음극 활물질(A)의 4배위에 둘러싸여 형성되는 공간보다 작은 경우, 전극의 공극율이 28%에서 23%가 되어도 방전용량 및 효율의 감소가 극히 미미하였음을 확인할 수 있었다. 이는 음극 활물질(B)가 음극 활물질(A)의 사이 공간에 바람직하게 위치하기 때문에, 실시예 1 및 2의 혼합 활물질의 경우, 동일한 공극율을 위해 상대적으로 낮은 압력을 요구하게 되고, 이로 인하여 활물질의 표면 손상이 적었기 때문에 용량 및 효율의 감소가 미미했다.

[84] 또한, 비교예 3과 같이, 음극 활물질(B)가 40%로 혼합되는 경우에는 방전 용량이 매우 낮고, 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 함량이 높아 압연에 따른 음극 활물질의 손상 방지에도 효과가 없었다.

[85] 참고로, 상기 음극 활물질(B)만을 사용한 비교예를 제조하려 했으나, 높은 경도로 인하여, 상기와 같은 공극율을 가지는 전극의 제조가 불가능하였다.

[86]

[87] <표 2>

[88]

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
50회 충방전 후 용량 유지율 (%)	90	92	73	85	75

[89] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2와 같이 음극

활물질(B)의 입경이 음극 활물질(A)의 4배위에 둘러싸여 형성되는 공간보다 작은 경우, 50회 충방전 이후 용량 유지율이 비교예에 비하여 월등히 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

- [90] 이는 위에서 설명한 바와 같이, 압연에 의한 활물질의 표면 손상이 적어 충방전에 따른 전해액과의 부반응이 감소했기 때문이다. 또한, 충방전 전압이 높은 재료와 혼합함으로써 리튬 석출 방지, 이온전도도 향상 등의 효과 때문이다.

### 산업상 이용가능성

- [91] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 음극 활물질은 충방전 전압과 입자의 경도 특성을 달리하고 특정한 입경 조건을 만족하는 2종류의 음극 활물질들의 조합으로 이루어져 있어서, 과전압에 의한 리튬 석출 방지, 이온 전도도 및 전기 전도도를 모두 향상시키면서 용량과 특히 사이클 특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.
- [92]
- [93] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

## 청구범위

- [1] 이차전지용 음극으로서, 상대적으로 낮은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)과, 상대적으로 높은 충방전 전압을 발휘하고 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질(A)의 표면은 경도가 높은 카본 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(A)와 (B)는 하기의 식을 만족하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극:  

$$r \leq R * 0.225$$
 상기 식에서, R은 음극 활물질(A)의 입자 반경이고, r은 음극 활물질(B)의 입자 반경이다.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(A)는 0.05 ~ 0.2 V의 범위의 충방전 전압을 발휘하고, 상기 음극 활물질(B)는 0.2 ~ 0.5 V의 범위의 충방전 전압을 발휘하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [4] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(B)의 경도는 음극 활물질(A)의 경도 대비 1.2 ~ 5배의 범위인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [5] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(A)는 흑연계 활물질인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [6] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(B)는 카본계 활물질인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [7] 제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질(B)는 전체 활물질 중량 대비 0 초과 내지 30% 미만의 함량으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [8] 이차전지용 음극으로서, 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 경도 대비 0.9 내지 1.1배의 경도를 가지는 물질로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)가 4배위로 둘러싸서 형성되는 공간보다 작은 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [9] 제 8 항에 있어서, 상기 음극 활물질(A)에 피복되는 물질은 음극 활물질(B)와 동일한 경도를 가지는 물질인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [10] 이차전지용 음극으로서, 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기

음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 카본 또는 그것의 복합체로 피복되어 있고, 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 입자 크기는 음극 활물질(A)의 입자 크기 대비  $(2^{1/2}-1)$ 배 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

- [11] 이차전지용 음극으로서, 서로 상이한 충방전 전압을 발휘하고 서로 상이한 경도를 가지는 두 종류의 음극 활물질의 조합을 포함하고 있으며, 상기 음극 활물질에서 상대적으로 경도가 낮은 음극 활물질(A)의 표면은 상대적으로 경도가 높은 음극 활물질(B)의 경도 대비 0.9 내지 1.1배의 경도를 가지는 물질로 피복되어 있고, 상기 음극 활물질(A)의 입경 대비 음극 활물질(B)의 입경이  $(2^{1/2}-1)$ 배 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.
- [12] 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 하나에 따른 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [13] 제 12 항에 따른 이차전지를 단위전지로 하는 것을 특징으로 하는 중대형 전지팩.