



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월26일
(11) 등록번호 10-2812645
(24) 등록일자 2025년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/1393 (2010.01)
HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/133 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0177564
(22) 출원일자 2022년12월16일
심사청구일자 2022년12월16일
(65) 공개번호 10-2024-0094892
(43) 공개일자 2024년06월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004127723 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
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, 101동 803호(유강 코아루 1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극재 전구체, 음극재, 리튬 이차전지 및 음극재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 음극재와 상기 음극재를 제조하기 위한 전구체 및 상기 음극재를 포함하는 리튬 이차전지 그리고 상기 리튬 이차전지용 음극재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

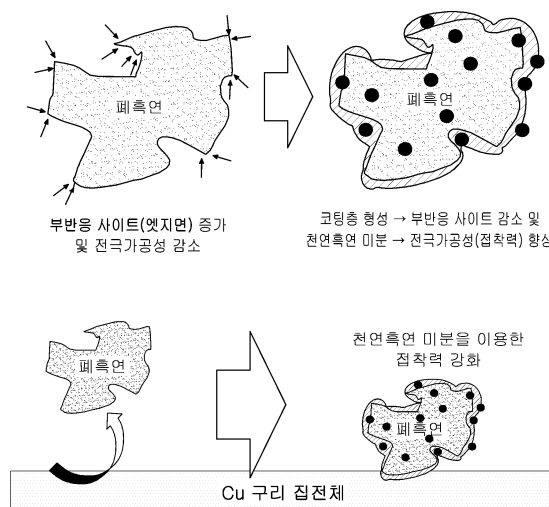
본 발명의 한가지 측면에 따른 이차전지용 음극 전구체는 인조흑연; 및

천연흑연을 포함하고, 상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 것일 수 있다.

[관계식 1]

span = (D90-D10)/D50

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

김용중

경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트

김장열

경상북도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트

(56) 선행기술조사문헌

KR1020210037412 A*

JP2011216241 A

KR1020220095220 A*

KR1020170093754 A

KR1020200074552 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

인조흑연; 및

천연흑연을 포함하고

상기 인조흑연은 D50이 11~30 μm 이며, 비표면적이 0.8~1.5 m^2/g 이고,

상기 천연흑연은 D50이 6 μm 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 흑연 음극재용 전구체.

[관계식 1]

$$\text{span} = (\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$$

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 천연흑연은 인편상 또는 토상 흑연인 흑연 음극재용 전구체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 천연흑연은 상기 인조흑연과 상기 천연흑연의 전체 중량 대비 10~30%의 비율로 포함되는 흑연 음극재용 전구체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 인조흑연은 폐흑연, 재활용처리를 통해 수득된 흑연 또는 흑연 제조 과정에서 부산물로 얻어진 흑연인 흑연 음극재용 전구체.

청구항 6

인조흑연; 및

천연흑연을 포함하는 음극재용 전구체와

상기 음극재용 전구체와 결합된 바인더를 포함하고,

상기 인조흑연은 D50이 11~30 μm 이며, 비표면적이 0.8~1.5 m^2/g 이고,

상기 천연흑연은 D50이 6 μm 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 흑연 음극재.

[관계식 1]

$$\text{span} = (\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$$

청구항 7

삭제

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 천연흑연은 인편상 또는 토상 흑연인 흑연 음극재.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 천연흑연은 상기 인조흑연과 상기 천연흑연의 전체 중량 대비 10~30%의 비율로 포함되는 흑연 음극재.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 바인더는 석탄계 유래의 타르, 석유계 유래의 타르, 핏치 조성물 및 석유계 중질유 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 탄화시켜 형성한 것인 흑연 음극재.

청구항 11

제 6 항에 있어서, 상기 인조흑연은 폐흑연, 재활용처리를 통해 수득된 흑연 또는 흑연 제조 과정에서 부산물로 얻어진 흑연인 흑연 음극재.

청구항 12

집전체와 상기 집전체 표면에 코팅되고 인조흑연과 천연흑연을 포함하는 음극재용 전구체와 상기 음극재용 전구체와 결합된 바인더를 포함하는 음극재를 포함하는 음극;

진해질; 및

양극을 포함하고,

상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 비표면적이 0.8~1.5m²/g이고,

상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 리튬 이차전지.

[관계식 1]

$$\text{span} = (D90-D10)/D50$$

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 인조흑연은 폐흑연, 재활용처리를 통해 수득된 흑연 또는 흑연 제조 과정에서 부산물로 얻어진 흑연인 리튬 이차전지.

청구항 14

인조흑연과 천연흑연을 준비하는 단계;

상기 인조흑연과 상기 천연흑연을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계;

상기 혼합물에 바인더를 코팅하는 단계; 및

상기 혼합물과 바인더를 열처리하는 단계

를 포함하고,

상기 인조흑연은 D50이 11~30 μm 이며, 비표면적이 0.8~1.5 m^2/g 이고,

상기 천연흑연은 D50이 6 μm 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 흑연 음극재의 제조방법.

[관계식 1]

$$\text{span} = (\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$$

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 바인더는 석탄계 유래의 타르, 석유계 유래의 타르, 핏치 조성물 및 석유계 중질유 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 음극재의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 열처리는 1000~1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 30~120분 동안 실시하는 음극재의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 상기 인조흑연은 폐흑연, 재활용과정에서 수득된 흑연 또는 흑연 제조 과정에서 부산물로 얻어진 흑연인 음극재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극재와 상기 음극재를 제조하기 위한 전구체 및 상기 음극재를 포함하는 리튬 이차전지 그리고 상기 리튬 이차전지용 음극재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄소는 리튬 이차전지의 음극 활물질로 널리 사용되는 재료이다. 특히, 상기 탄소는 흑연의 형태로 많이 사용되며, 전지에서는 흑연의 층사이로 리튬 이온이 삽입되었다가 탈리되는 층간 삽입-탈리(intercalation-decalation) 반응에 의하여 충방전이 이루어진다.

[0004] 이차전지에서 음극재로 사용되는 흑연은 자연계에서 채취되는 천연흑연과 흑연화 등의 과정에 의하여 얻어지는 인조흑연으로 나뉘어 질 수 있다. 인조흑연의 경우에는 천연흑연보다 안정적인 결정구조를 가질 수 있고, 이로 인하여 리튬 이온이 반복적으로 층간 삽입 및 탈리하는 과정에도 결정 구조의 변화가 작아서 상대적으로 수명이 길다는 장점이 있다.

[0005] 인조흑연은 처음부터 이차전지용으로 제조되는 경우 외에도 다른 산업에서 사용될 용도로 제조되거나 그러한 제조과정에서 부산물로 얻어지는 경우도 있을 수 있다. 특히, 이차전지 분야에서 흑연에 대한 수요가 증가하고 흑연에 대한 경제성이 점점 요구되기 때문에 이와 같은 기타의 과정에서 얻어지는 흑연을 재가공하여 음극재용 인조흑연으로 사용하는 것에 대한 필요성이 증가하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 한가지 측면에 따르면 이차전지의 음극재로 사용하기에 적합한 인조흑연을 포함하는 흑연계 음극 전구체가 제공될 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 한가지 측면에 따르면 인조흑연을 포함한 흑연계 음극재가 제공될 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 한가지 측면에 따르면 인조흑연을 포함한 흑연계 음극재를 음극 활물질로 사용하는 리튬 이차전지가 제공될 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면들에 따르면 이들을 제조하기 위한 바람직한 방법들이 제공될 수 있다.

[0011] 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정되지 아니한다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면, 누구라도 본 명세서의 전반적인 내용으로부터 본 발명의 추가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 한가지 측면에 따른 이차전지용 음극 전구체는 인조흑연; 및

[0014] 천연흑연을 포함하고, 상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 하기 관계식 1로 표현되는 span이 1.5 이하인 것일 수 있다.

[0015] [관계식 1]

[0016] $span = (D90-D10)/D50$

[0018] 본 발명의 다른 한가지 측면에 따른 이차전지용 음극재는 인조흑연; 및 천연흑연을 포함하는 음극재용 전구체와 상기 음극재용 전구체와 결합된 바인더를 포함하고, 상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 상기 span이 1.5 이하인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 한가지 측면에 따르는 이차전지용 음극재의 제조방법은 상기 인조흑연과 상기 천연흑연을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 상기 혼합물에 바인더를 코팅하는 단계; 및 상기 혼합물과 바인더를 열처리하는 단계를 포함하는 것으로서, 이때 상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 상기 span이 1.5 이하인 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 한가지 측면에 따른 이차전지는 집전체와 상기 집전체 표면에 코팅되고 인조흑연과 천연흑연을 포함하는 음극재용 전구체와 상기 음극재용 전구체와 결합된 바인더를 포함하는 음극재를 포함하는 음극; 전해질; 및 양극을 포함하고, 상기 인조흑연은 D50이 11~30 μ m이며, 상기 천연흑연은 D50이 6 μ m 이하이고, 상기 span이 1.5 이하인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 상술한 바와 같이, 본 발명은 조립하면서 많은 에지를 포함하는 인조흑연을 음극재로 활용할 때, 발생하는 부반응의 문제와 활물질의 접착력 및 전기화학적 성능 감소 등의 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 인조흑연을 음극재로 사용할 경우에 발생하는 문제와 이를 천연흑연으로 보완하는 메커니즘을 설명하는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 실시예는 아래에서 개시된 실시예에 의해 제한되지 아니한다. 예를 들어, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 구성요소의 추가, 변경 또는 삭제 등을 통하여, 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상의 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

[0028] 아울러, 명세서 전체에서, 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은, 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 '상하(위아래)', '전후(앞뒤)' 또는 '좌우(왼쪽오른쪽)'로 구별되는 것은 물리적인 절대적인 위치관계를 의미하는 것이 아니며, 자연현상에 반하거나 명백하게 구현이 불가능한 경우가 아니라면 위에 있다고 하더라도 아래에 존재하는 형상으로 구현될 수 있다는 점에 유의할 필요가 있다.

[0029] 그리고, 본 발명에서 달리 정하지 아니하는 한, 배합비율이나 조성은 중량을 기준으로 한다는 것에 유의할 필요가 있다.

[0030] 또한, 이하에서 설명되는 각각의 구현례는 본 발명의 기술사상을 구현하는 한가지 예에 불과한 것으로서, 본 발

명의 권리범위는 각각의 구현례로 제한되지 아니한다.

- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0034] 반드시 이로 제한하는 것은 아니나 이차전지의 음극재로 사용될 수 있는 인조흑연으로서 벌크 상태의 폐전극봉이나 흑연 제조과정에서 부산물로 생성된 흑연을 분쇄하여 음극재를 사용할 경우에는, 도 1에 나타난 바와 같이, 그 형태가 매우 불규칙하고 다량의 에지가 존재하기 때문에 전극과 접촉하는 표면적이 작다. 특히, 이러한 인조흑연들은 소수성 표면을 가지기 때문에 전극과의 접촉력이 천연흑연보다 매우 불량하다는 문제를 가진다. 이러한 인조흑연으로서는 흑연 그 뿐만 아니라, 다량의 에지를 가질 경우에는 SEI 막이 형성되는 것과 같은 부반응 사이트가 증가하는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 분쇄된 인조흑연을 전극 제조에 이용하는 것에는 많은 어려움이 있었으며, 종래에는 주로 천연흑연을 가지고 음극재를 제조하는 것이 일반적이었다.
- [0035] 본 발명의 발명자들은 상술한 인조흑연 이용의 문제를 해결하기 위하여 깊이 연구한 결과 인조흑연과 천연흑연을 적절한 조건에서 혼합하여 사용할 경우에는 인조흑연이 가지는 여러 문제점을 해결하고 이차전지의 음극재로서 적합하게 사용할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.
- [0036] 즉, 본 발명의 한가지 구현례에서 제공되는 음극재 전구체는 인조흑연과 천연흑연이 혼합된 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 한가지 구현례에서 상기 인조흑연은 폐흑연 또는 재활용처리를 통해 수득된 흑연이거나 흑연 제조 과정(예를 들면 애치슨 로에서 흑연을 제조하는 과정의 패키징코스로부터 발생한 흑연)에서 부산물로 얻어진 흑연일 수 있다. 상기 폐흑연의 일례로서는 폐 전극봉에서 얻어진 것을 들 수 있으나, 반드시 이로 한정하지 아니한다.
- [0037] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면 상기 인조흑연은 입도(D50)가 11~30 μm 인 것일 수 있다. 벌크상태에서 가공된 인조흑연은 상대적으로 미세한 입도를 가지기 곤란하여 상술한 여러가지 문제를 내포할 수 있다. 특히, D50이 11 μm 이상인 조대한 인조흑연은 본 발명에서 제공하는 해결책을 유리하게 수용할 수 있으며, 그 결과 음극재로서 유용하게 사용될 수 있다. 다만, 입도가 너무 클 경우에는 후술하는 여러가지 해결책에도 불구하고 우수한 성능의 음극재를 얻을 수 없기 때문에 인조흑연의 D50을 30 μm 이하로 제한할 수 있다. 따라서, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 인조흑연의 입도를 11~30 μm 로 제한할 수 있으며, 또 다른 한가지 구현례에서는 상기 인조흑연의 입도를 14~20 μm 로 한정할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면 인조흑연은 비표면적이 0.8~1.5 m^2/g 일 수 있다. 즉, 에지가 많은 인조흑연의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 유리한 수단을 사용할 경우에는 비표면적이 0.8 m^2/g 이상인 부정형의 인조흑연을 음극재로 사용하여도 음극재로서 우수한 성능을 가질 수 있다. 본 발명의 한가지 구현례에 따른 해결수단을 이용할 경우에는 비표면적이 커지더라도 특별한 문제가 없으므로, 상기 비표면적의 상한을 특별히 제한하지 않을 수 있다. 다만, 분쇄과정에서 얻어지는 인조흑연의 비표면적 분포를 고려할 때 상기 인조흑연의 비표면적의 상한은 1.5 m^2/g 으로 정할 수도 있다. 인조흑연의 비표면적 측정을 위해서는 공지된 방법이라면 어떠한 것이라도 채용할 수 있으며, 본 발명의 한가지 구현례에서는 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 법을 이용할 수 있다.
- [0039] 상술한 조건을 가지는 인조흑연은 통상적으로는 음극재로 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. 그러나, 후술하는 본 발명의 해결수단과 결합할 경우에는 음극재로서 훌륭한 성능을 발휘할 수 있다.
- [0040] 즉, 본 발명의 음극재의 전구체는 상기 인조흑연과 상대적으로 작은 입도를 가지는 천연흑연이 혼합된 것일 수 있다. 도 1에 나타난 바와 같이 입도가 작은 천연흑연을 사용할 경우에는 인조흑연의 불규칙한 형상과 결합하여 에지부를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 소수성 표면을 가지는 인조흑연의 단점을 보완하여 전극과의 접촉력도 향상시킬 수 있다.
- [0041] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면 상술한 유리한 천연흑연은 D50이 6 μm 이하인 것일 수 있다. 상술한 바와 같이 충분히 작은 입도를 가질 경우, 인조흑연의 불규칙한 표면의 형상을 잘 보완할 수 있다. 따라서, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 천연흑연의 D50은 6 μm 이하일 수 있으며, 다른 한가지 구현례에서는 4 μm 이하일 수 있다. 상기 천연흑연의 D50의 하한에 대해서는 특별히 한정하지 않으나, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 천연흑연의 D50을 1.0 μm 이상으로 정할 수 있으며, 다른 한가지 구현례에서는 상기 천연흑연의 D50을 1.5 μm 이상으로 정할 수도 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 한가지 구현례에서 하기 관계식 1로 표시되는 상기 천연흑연의 입도의 span은 1.5 이하일 수 있다. D50에 가까운 균일한 입도 분포를 가질 경우 본 발명의 유리한 효과를 얻는데 더욱 적합할 수 있기 때문

이다. 따라서, 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 span은 1.5이하일 수 있으며, 다른 한가지 구현례에서 상기 span은 1.3이하일 수 있다.

- [0043] [관계식 1]
- [0044] $span = (D90-D10)/D50$
- [0045] 상기 천연흑연으로는 인편상의 흑연 또는 토상 흑연을 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 한가지 구현례에 따르면, 상기 인조흑연과 상기 천연흑연의 중량 합계 대비 상기 천연흑연의 중량비율은 10~30%일 수 있다. 상기 천연흑연의 비율이 너무 낮을 경우에는 천연흑연 첨가에 의한 유리한 효과가 충분하지 않을 수 있으며, 반대로 천연흑연의 비율이 너무 높을 경우에는 더 이상 효과의 상승을 기대하기 어려울 수 있다. 따라서, 본 발명의 한가지 구현례에서 상기 천연흑연의 비율은 30% 이하일 수 있으며, 다른 한가지 구현례에서는 상기 천연흑연의 비율을 20% 이하로 제한할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 한가지 구현례에서 제공되는 음극재는 상술한 음극재 전구체에서 상기 인조흑연과 상기 천연흑연을 결합시키기 위하여 소량의 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 전체 음극재 중에서 4~12중량%의 비율로 포함될 수 있으며, 열가소성수지로서, 석탄계 유래의 타르, 석유계 유래의 타르, 핏치 조성물 및 석유계 중질유 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 탄화시킨 것일 수 있다. 본 발명의 한가지 구현례에서 사용가능한 상기 핏치는 석탄계 콜타르 유래 핏치일 수도 있으며 석유계 유래 핏치일 수도 있다.
- [0048] 상술한 음극재 전구체 또는 음극재를 제조하기 위한 한가지 방법을 예시하면 다음과 같다. 다만, 아래의 제조방법은 본 발명의 전구체 또는 음극재를 제조하기 위한 한가지 예시적인 방법에 불과할 뿐, 본 발명의 전구체 또는 음극재가 반드시 아래의 제조방법에 의하여 제조되어야 한다는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0049] 우선, 인조흑연과 천연흑연을 준비하는 단계가 수행될 수 있다. 인조흑연과 천연흑연의 특징은 앞에서 서술한 바와 같다.
- [0050] 이후 준비된 상기 인조흑연과 상기 천연흑연을 혼합하여 인조흑연과 천연흑연의 혼합물을 얻을 수 있다. 혼합을 위해서는 유성형 믹서(Planetary mixer), 시그마 블레이드 믹서(sigma blade mixer), 헨셸 믹서(henschel mixer), V-믹서(V-mixer) 등의 장치를 사용할 수 있다. 본 과정에 의하여 본 발명의 한가지 구현례에 따른 음극재 전구체가 얻어질 수 있다.
- [0051] 얻어진 전구체(혼합물)를 바인더와 혼합하는 단계가 후속될 수 있다. 상기 전구체와 상기 바인더의 혼합을 위해서는 각 재료를 장입한 후 고속회전에 의하여 전단력을 부여하는 방법이 사용될 수 있고, 그 결과 상기 인조흑연과 상기 천연흑연의 혼합물에 상기 바인더가 코팅된 형태의 물질을 얻을 수 있다. 상기 바인더는 상기 전구체와 바인더의 전체 중량 중에서 10~20%의 비율로 포함될 수 있다. 다만, 열처리 과정에서 바인더 중에 포함되어 있던 용매 등의 성분이 소실되어 최종 음극재 내에서의 바인더의 중량은 감소할 수 있다.
- [0052] 상기 바인더가 코팅된 상기 인조흑연과 상기 천연흑연의 혼합물에 대하여 열처리를 실시하는 단계가 수행된다. 상기 열처리에 의해서 바인더가 탄화되어 탄소계 물질로 될 수 있다. 바인더로서는 열가소성수지로서, 석탄계 유래의 타르, 석유계 유래의 타르, 핏치 조성물 및 석유계 중질유 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0053] 상기 열처리는 약 1000~1400의 온도에서 30~120분간 실시될 수 있다. 온도가 낮거나 시간이 짧을 경우에는 충분한 탄화 효과를 얻을 수 없으며, 온도가 너무 높거나 시간이 길 경우 장치에 무리가 있을 수 있거나 경제적으로 유리하지 않다.
- [0054] 상술한 과정에 의하여 인조흑연, 천연흑연 및 바인더(탄소계 물질)을 포함하는 음극재가 얻어질 수 있다.
- [0055] 본 발명의 한가지 구현례에 따라 상술한 음극재를 포함하는 이차전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 한가지 구현례에 따른 이차전지는 리튬 이차전지로서 상술한 음극재를 포함하는 음극, 양극 및 전해질을 포함할 수 있다. 본 발명의 한가지 구현례에서는 상기 양극과 상기 음극 사이에 분리막(separator)을 더 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 한가지 구현례에서 음극은 본 발명의 한가지 구현례에 따라 제조된 음극재(음극 활물질)를 포함하는 슬러리를 집전체에 도포하고 건조하여 제조할 수 있다.
- [0057] 상기 슬러리는 상기 음극재, 바인더 및 용매를 혼합하여 얻어지는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 바인더로서는 이차전지 분야에서 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들어 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스/스티렌-부타디엔러버, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐콜

로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것일 수 있다. 상기 바인더는 슬러리의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%의 비율로 혼합될 수 있다.

[0059] 상기 전해질로서는 리튬 이차전지에서 사용되는 것이라면 어떤 것이라도 사용가능하고 그 종류를 제한하지 아니한다.

[0060] 상기 용매는 예를 들면 증류수를 사용할 수 있다.

[0061] 상기 슬러리에는 필요에 따라 도전재가 더욱 포함될 수 있다. 도전재로서는 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 음극 활물질층 형성용 조성물(즉, 슬러리)의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 30 중량%의 비율로 혼합될 수 있다.

[0062] 또한, 상기 음극재를 포함하는 슬러리가 도포되는 집전체는 리튬 이차전지의 기술분야에서 사용되는 것이라면 어떤 것이라도 사용가능하고 그 종류를 제한하지 아니하나, 몇가지 예를 든다면 구리 박, 니켈 박, 스테인리스강, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0064] (실시예)

[0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명을 예시하여 구체화하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.

[0067] 음극재 전구체 및 음극재의 제조

[0068] 하기 표 1에 나타난 조건의 천연흑연과 인조흑연을 시그마 블레이드 방식의 2축 회전 블레이드를 사용하여 상온에서 60rpm의 속도로 45분간 혼합하여 음극재 전구체를 얻었다. 인조흑연으로서는 애치슨 로의 흑연화 과정에서 사용된 패킹 코크스로부터 발생한 부산물인 폐흑연을 이용하였으며, 천연흑연은 표 1에 기재된 바와 같이 인편상 또는 토상 흑연을 사용하였다. 인조흑연의 비표면적은 대략 0.8~1.5m²/g 사이의 범위에 있는 것을 확인하였다. 표 1에서 중량비율은 인조흑연과 천연흑연 전체 중량에 대한 천연흑연 중량의 비율을 의미한다.

표 1

구분	천연흑연				인조흑연	
	형태	D50 (μm)	(D90-D10)/D50	중량비율 (%)	D50 (μm)	비표면적 (m ² /g)
발명예 1	인편상	5.9	1.3	30	18.3	0.82
발명예 2	인편상	3.4	1.5	20	10.9	1.37
비교예 1	인편상	5.6	1.6	30	17.4	1.48
비교예 2	인편상	4.6	1.1	25	10.6	1.48
비교예 3	인편상	6.2	1.3	25	16.8	0.82
발명예 3	토상	2.5	0.9	15	13.3	1.42
발명예 4	토상	5.7	1.2	10	18.8	1.31
비교예 4	토상	6.3	1.3	10	16.6	1.31
비교예 5	-			0	14	1.48
비교예 6	-			0	9	1.32
종래예 1	인편상	11	1.2	100	-	-
종래예 2	인편상	14	1.2	100	-	-
종래예 3	인편상	20	1.5	100	-	-

[0071] 상기 표 1에 기재된 조건으로 얻어진 음극재 전구체에 바인더로서 연화점이 110℃인 석탄계 콜타르 유래 핏치

(잔탄량 40% 이상)을 전체 음극재(전구체+바인더)의 중량 대비 15%의 중량비율로 혼합하고, 고속 회전에 의하여 전단력을 부여하여 입자에 코팅을 실시하였다. 이후 상기 코팅된 입자를 1200℃의 온도에서 60분간 열처리하여 탄화시켜 음극재를 얻었다.

[0073] 음극의 제조

[0074] 상술한 과정에 의하여 얻어진 음극재 97중량%를 카복시 메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔 러버를 포함하는 바인더 2중량% 및 수퍼 P(Super P) 도전재 1 중량%를 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 100℃에서 10분동한 건조한 후 롤 프레스에서 압착하였다. 이후, 100℃로 유지되는 진공 오븐에서 12시간 동안 진공건조하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극의 전극 밀도는 실시예 별로 1.48~1.74g/cc 범위를 나타내고 있었다(표 3 참조). 얻어진 음극에 대하여 접착력을 테스트 한 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2에서 전극접착력(h)은 100℃로 유지되는 진공 오븐에서 12시간 동안 진공건조할 때 탈리가 발생한 시간을 의미한다. 표 2에서 상기 전극접착력 시험 시간이 12시간(h)이었던 경우는 시험을 종료할 때까지 탈리가 발생하지 않았다는 것을 의미한다. 표 2에서 12시간 이내에 탈리가 발생한 경우에는 일부 잔존하는 부위에 대해서 접착력(gf/cm²) 시험을 실시하였다. 접착력 시험은 최종 제조된 전극을 25cm² 크기로 커팅하여 ASTM D4541 시험법에 따라 실시하였다.

표 2

[0076]

구분	전극접착력(h)	접착력(gf/cm ²)	평가
발명예 1	12	1039	양호
발명예 2	12	1071	양호
비교예 1	11	799	불량
비교예 2	10	761	불량
비교예 3	11	818	불량
발명예 3	12	1124	양호
발명예 4	12	1179	양호
비교예 4	11	668	불량
비교예 5	3	287	불량
비교예 6	5	355	불량
종래예 1	12	892	양호
종래예 2	12	1005	양호
종래예 3	12	852	양호

[0077]

상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 조건을 충족하는 음극재 전구체 및 음극재로 제조한 음극의 경우에는 음극재(활물질)가 집전체에 강하게 부착되어 있어서, 종래의 천연흑연만 사용하였던 경우와 동등 이상의 양호한 성능을 나타내고 있었던 반면, 천연흑연 또는 인조흑연의 입도조건을 충족하지 못하였던 경우에는 충분한 시간 동안 접착되지 못하였거나 접착력이 미흡하여 불량한 결과를 나타내었다.

[0079] 반쪽 전지의 제조

[0080]

위의 방법으로 제조한 음극 외에 상대 전극으로 리튬 금속을 사용하고 전해액으로 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트가 부피 비율로 1:1로 혼합된 용매에 LiPF₆를 용해시킨 것을 사용하여 2032 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제작하였다.

[0081]

제작된 반쪽 전지의 초기 효율(%), 용량(mAh/g) 및 50회 충전전 후의 용량유지율(Capacity retention)을 측정하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0083]

구분	전극밀도(g/cc)	초기효율(%)	용량(mAh/g)	용량유지율(%)
발명예 1	1.61	93	356	92
발명예 2	1.69	94	362	89
비교예 1	1.48	88	351	74
비교예 2	1.53	91	350	71
비교예 3	1.74	94	361	88
발명예 3	1.65	93	362	93

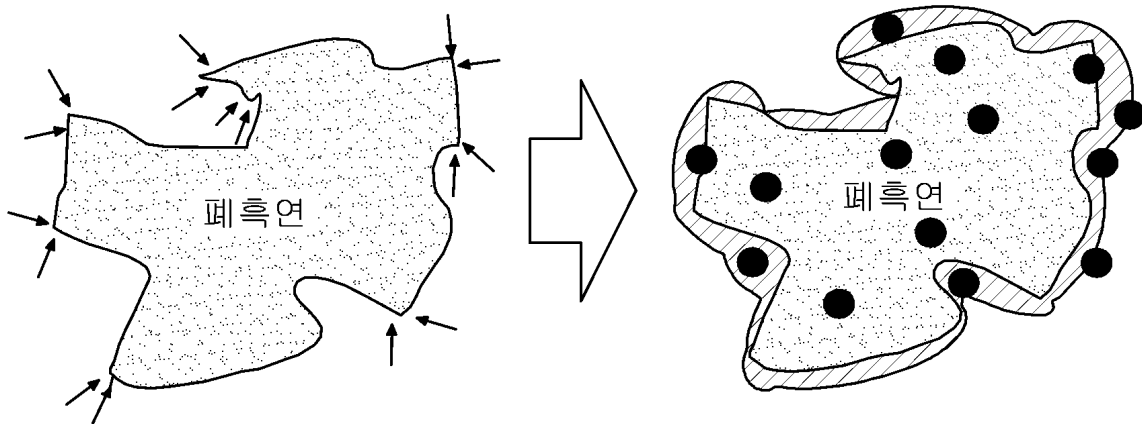
발명예 4	1.58	94	359	91
종래예 1	1.59	92	357	84
종래예 2	1.58	91	361	87
종래예 3	1.62	92	363	84

[0084] 상기 표 3에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 한가지 구현례에서 제공하는 조건을 충족하는 음극재로 음극을 제조하여 이차전지에 사용한 경우에는 종래에 주로 사용되었던 천연흑연을 음극으로 사용한 종래예에 비하여 동등 수준의 용량을 나타내었을 뿐만 아니라, 종래에 대비 동등 또는 그 이상의 용량 유지율을 나타내고 있었다.

[0085] 따라서, 본 발명의 우수한 효과를 확인할 수 있었다.

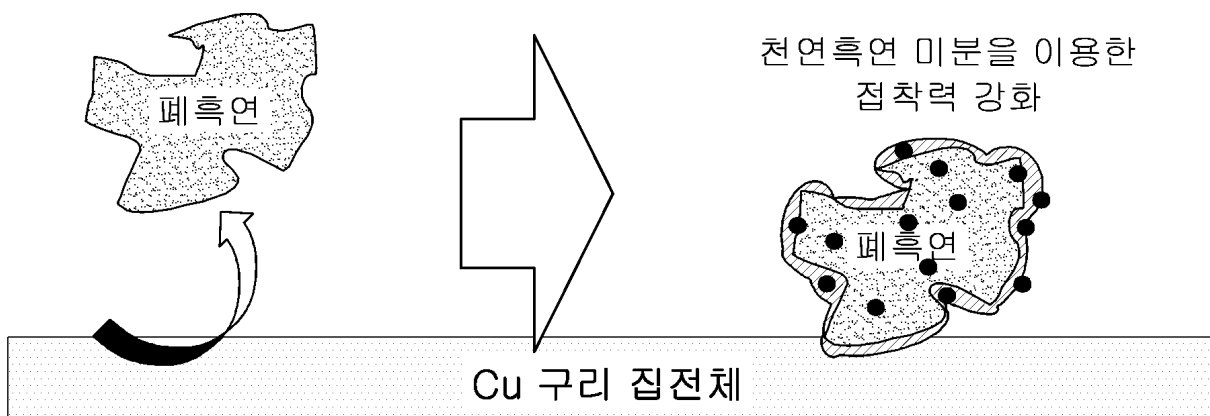
도면

도면1



부반응 사이트(엣지면) 증가
및 전극가공성 감소

코팅층 형성 → 부반응 사이트 감소 및
천연흑연 미분 → 전극가공성(접착력) 향상



천연흑연 미분을 이용한
접착력 강화

Cu 구리 집전체