



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0054865
(43) 공개일자 2017년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0157537
(22) 출원일자 2015년11월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
고성제
충청남도 천안시 서북구 오성8길 13, 203호 (두정동, 하드리안)
나재호
충청남도 천안시 동남구 서부대로 226-12, 106동 2303호 (신방동, 한라동백2차아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

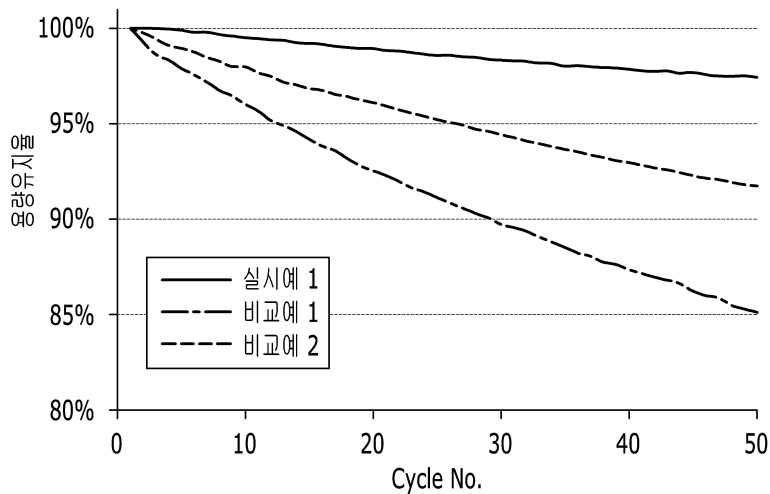
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고, 라만 스펙트럼 분석에서, D 피크(1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})와 G 피크(1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})의 면적비(D/G)가 0.3 이하이며, 탄소계 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고, 라만 스펙트럼 분석에서, D 피크(1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})와 G 피크(1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})의 면적비(D/G)가 0.3 이하이며,

탄소계 물질을 포함하는

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비표면적은 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1\text{m}^2/\text{g}$ 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 면적비(D/G)는 0.03 내지 0.3인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 면적비는 적분 면적비인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소계 물질은 핏치 코팅된 결정성 탄소계 물질인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 결정성 탄소계 물질은 인조흑연인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 음극 활물질

을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 8

제7항의 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔으며, 최근 보다 고용량을 얻기 위하여 실리콘이나 주석계를 기반으로 하는 비탄소계 음극 활물질에 관한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 고온 성능이 우수하며, 고전류 밀도 및 고합제 밀도를 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 일 구현예는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고, 라만 스펙트럼 분석에서, D 피크(1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})와 G 피크(1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})의 면적비(D/G)가 0.3 이하이며, 탄소계 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] 상기 음극 활물질의 상기 비표면적은 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0010] 상기 면적비(D/G)는 0.03 내지 0.3일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소계 물질은 핏치가 코팅된 결정성 탄소계 물질일 수 있다. 상기 결정성 탄소계 물질은 인조흑연일 수 있다.

[0012] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0013] 또 다른 일 구현예는 상기 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0014] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0015] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 우수한 고온 성능을 나타내며, 고전류밀도 및 고합제 밀도를 갖는 리튬 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 실시예 1과 비교예 1 및 2의 음극 활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지의 고온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

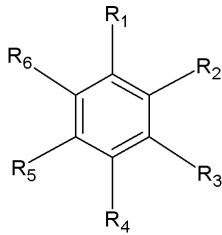
- [0017] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고, 라만 스펙트럼 분석에서, D 피크(1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})와 G 피크(1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})의 면적비(D/G)가 0.3 이하이며, 탄소계 물질을 포함한다.
- [0019] 상기 음극 활물질의 비표면적은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있고, $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 음극 활물질의 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 경우, 부반응이 거의 일어나지 않기에 고온에서 우수한 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0020] 상기 비표면적은 질소 가스 흡착에 의한 BET법으로 측정된 값일 수 있다.
- [0021] 상기 음극 활물질의 라만 스펙트럼 분석에서, D 피크(1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})와 G 피크(1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})의 면적비(D/G)가 0.3 이하일 수 있고, 0.03 내지 0.3일 수 있다. 상기 라만 스펙트럼 D/G 면적비는 라만 스펙트럼 분석에 있어서, 1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1} 범위에 존재하는 피크를 D라 하고, 1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1} 범위에 존재하는 피크를 G라 할 때, 각 피크의 면적을 나눈 값을 의미한다.
- [0022] 라만 스펙트럼 D/G 면적비가 상기 범위에 포함되는 경우, 고온에서의 반응성이 매우 높은 엣지(edge) 부분이, 고온에서 반응성이 낮은 기저면(basal plane)으로 전환되어, 고온에서 향상된 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0023] 상기 라만 스펙트럼은 레이저 광원을 이용하여 측정된 것으로서, 이때 레이저 광원으로는 파장이 약 514nm인 아르곤 이온 레이저를 사용할 수 있다. 이러한 라만 스펙트럼에 대한 해석은 일반적으로 라만 스펙트럼에서 얻어진 피크의 높이비 (강도비) 또는 적분 면적비로 분류될 수 있으며, 본 발명의 일 구현예에서는 적분 면적비를 의미한다. 즉, (1350cm^{-1} 내지 1370cm^{-1})에서 나타나는 피크의 적분 면적에 대한 (1570cm^{-1} 내지 1620cm^{-1})에서 나타나는 피크의 적분 면적의 비율을 나타내는 것이다.
- [0024] 이와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은 특정한 비표면적 및 라만 스펙트럼비를 나타내는 것으로서, 이 두 가지 물성을 모두 만족하는 경우, 고온 반응성이 매우 낮기에, 고온에서 매우 우수한 전지 물성, 특히 우수한 고온 사이클 수명 특성을 나타내는 전지를 제공할 수 있다.
- [0025] 상기 음극 활물질은 탄소계 물질로서, 핏치가 코팅된 결정질 탄소계 물질일 수 있다. 상기 결정질 탄소계 물질은 인조흑연일 수 있다. 이러한 인조흑연은 메조카본 마이크로비드일 수 있고, 또는 인편상 인조흑연 조립체이거나, 입자상 인조 흑연 조립체일 수도 있다.
- [0026] 상기 인편상 인조흑연 조립체 또는 입자상 인조흑연 조립체는 인편상 인조흑연 또는 입자상 인조흑연이 조립된 난배향성 조립체일 수 있다. 이러한 인편상 흑연이 조립된 난배향성 조립체란, 흑연의 판인 그래핀이 적층된 하나의 덩어리(1차)입자들이 서로 조립된 조립체(2차 입자)를 의미한다.
- [0027] 상기 핏치가 코팅된 결정질 탄소계 물질에서 핏치는 표면에 연속적으로 존재할 수도 있고(층 형태), 불연속적으로 존재할 수도 있다(아일랜드 형태).
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은 다음 공정으로 제조될 수 있다.
- [0029] 결정성 탄소계 물질과 핏치를 혼합하여 혼합물을 제조한다. 결정성 탄소계 물질과 핏치의 혼합비는 99 : 1 내지 95 : 5 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 핏치와 결정성 탄소계 물질을 혼합한 후, 이 혼합물을 1500°C 이상, 1500°C 내지 3000°C 의 온도로 12 내지 24시간 동안 열처리한다. 상기 열처리 공정은 산소가 차단된 공정에서 실시할 수 있다. 상기 열처리 공정에 따라 표면이 결정질화되고, 표면 관능기가 사라질 수 있다. 열처리 공정을 1500°C 미만의 온도에서 실시하는 경우에는, 면적비(D/G)가 증가하여 적절하지 않다. 상기 공정에 따라, 핏치가 코팅된 결정질 탄소계 물질이 얻어질 수 있다.
- [0030] 결정성 탄소계 물질과 핏치를 혼합하는 공정에 따라 결정성 탄소계 물질의 비표면적이 저하될 수 있으며, 특히 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 비표면적이 보다 낮아질 수 있어, 원하는 비표면적 값을 갖는 음극 활물질을 제조할 수 있다.

- [0031] 상기 결정성 탄소계 물질은 인조흑연이며, 이 인조흑연으로는 메조카본 마이크로비드일 수 있고, 또는 인편상 인조흑연 조립체이거나, 입자상 인조흑연 조립체일 수 있다. 상기 핏치는 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치일 수 있다.
- [0032] 상기 인편상 인조흑연 조립체 또는 입자상 인조흑연 조립체는, 인편상 인조흑연 또는 입자상 인조흑연 1차 입자, 또는 이들의 원료를 조립용 핏치를 이용한 조립 공정으로 제조된 2차 입자를 나타낸다. 상기 조립용 핏치 사용량은 상기 1차 입자 100 중량%에 대하여 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0033] 상기 원료로는 석유 또는 석탄에서 추출한 코크스가 사용될 수 있다. 예로, 니들코크스, 샷코크스(shot cokes), 모자이크 코크스 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 조립 공정은 먼저 교반 공정을 실시한다. 이 교반 공정에서 결정성 탄소계 원료 물질 또는 결정성 탄소계 물질들이 분치게 된다. 이어서, 교반 공정을 실시한 생성물을 500℃ 내지 1000℃로 가열하여 분쳐진 생성물이 흩어지지 않고 그 모양을 유지하게 할 수 있게 한 후, 이를 약 2500℃ 내지 3000℃로 가열하는 흑연화 공정을 통해 인조흑연 조립체를 제조한다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다. 상기 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 합재층 및 이 음극 합재층을 지지하는 전류 집전체를 포함한다.
- [0036] 상기 음극은 1.65g/cc 이상, 1.70g/cc 내지 1.85g/cc의 합재 밀도를 가질 수 있다. 또한, 상기 3.2mAh/cm² 이상, 3.2mAh/cm² 내지 4.2mAh/cm²의 전류 밀도를 가질 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서 합재(active mass)란, 활물질과 바인더, 선택적으로 도전재의 혼합물을 의미한다. 상기 혼합물을 용매 중에서 혼합하여 슬러리 형태의 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포 및 건조하여 형성된 활물질 층을 합재층이라 한다. 이러한 합재 및 합재층에 대해서는 당해 분야에서 일반적으로 널리 알려진 정의이므로, 보다 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0038] 아울러, 합재 밀도란, 전극 단위 부피당 합재 무게를 의미한다.
- [0039] 상기 음극 합재층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0040] 이때, 상기 음극 합재층에서 음극 활물질의 함량은 음극 합재층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0041] 상기 음극 합재층에서 바인더의 함량은 음극 합재층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0044] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 음극 바인더로 수용성 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. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

- [0046] 상기 도전체는 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.
- [0047] 상기 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.
- [0048] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0049] 상기 양극 활물질은 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 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. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)
- [0050] 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; D는 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 선택된다.
- [0051] 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, 코팅 원소의 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.
- [0052] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

- [0053] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0054] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 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.
- [0055] 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.
- [0056] 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0058] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0059] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0060] 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 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 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 아마이드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 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.
- [0062] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0063] 상기 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.
- [0064] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0065] [화학식 1]



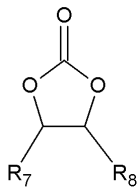
[0066]

[0067] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0068] 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.

[0069] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0070] [화학식 2]



[0071]

[0072] (상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇ 및 R₈가 모두 수소는 아니다.)

[0073] 상기 에틸렌계 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.

[0074] 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 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 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.

[0075] 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, 폴리

에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

- [0076] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.
- [0077] 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.
- [0078] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] (실시예 1)
- [0080] 메조카본 마이크로 비드와 석유계 핏치를 98.5 : 1.5 중량비로 혼합하였다.
- [0081] 얻어진 혼합물을 산소가 차단된 조건에서 2200℃에서 24시간 동안 열처리하여 메조카본 마이크로 비드의 표면이 핏치로 코팅된 음극 활물질을 제조하였다.
- [0082] (비교예 1)
- [0083] 열처리 공정을 1150℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- [0084] (비교예 2)
- [0085] 메조카본 마이크로 비드와 석유계 핏치를 99.5 : 0.5 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- [0086] * BET 측정
- [0087] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 비표면적으로 질소 흡착을 이용한 BET법으로 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	BET (m ² /g)
실시예 1	0.7
비교예 1	0.8
비교예 2	1.3

- [0089] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 비교예 1의 음극 활물질의 BET 비표면적은 1m²/g 이하이나, 비교예 2의 경우, 1.3m²/g으로서, 비표면적이 다소 높게 나타났음을 알 수 있다.

- [0090] * 라만 강도비 측정
- [0091] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에 따라 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 파장이 514nm인 아르곤 이온 레이저 광원을 이용하여 레이저 출력 0.1mW, 노출시간 60초로, 라만 스펙트로미터(제품명: Jasco NRS 1000, Jasco 사를 이용하여 측정하였다.
- [0092] 측정된 라만 스펙트럼에서 D 피크(1350cm⁻¹ 내지 1370cm⁻¹) 와 G 피크(1570cm⁻¹ 내지 1620cm⁻¹)의 적분 면적비를 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

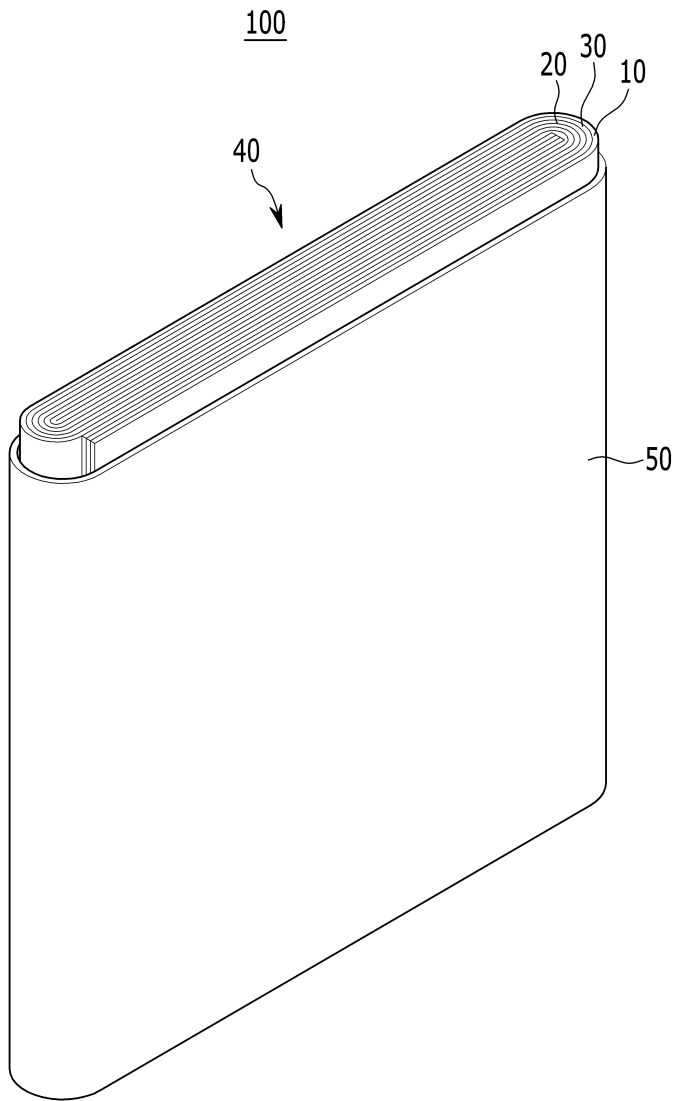
	D/G
실시예 1	0.08
비교예 1	0.40

비교예 2	0.30
-------	------

- [0094] 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1과 비교예 2는 면적비(D/G)가 0.3 이하이나, 비교예 1은 0.40으로 높게 나타났음을 알 수 있다.
- [0095] * 고온 사이클 수명 특성
- [0096] 상기 실시예 1 및 비교예 1 및 2에 따라 제조된 음극 활물질 97.5 중량%, 카르복시 메틸셀룰로오스 1 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0097] 상기 음극 활물질 슬러리를 Cu 박에 도포, 건조 및 압연하는 통상의 공정을 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0098] 상기 제조된 음극을 이용하여 합제밀도 1.70g/cc, 전류밀도는 4.0mAh/cm², 이론 용량(nominal capacity)이 2000mAh(1C)인 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때, 양극으로는 LiCoO₂를 사용하였으며, 전해질로는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)를 사용하였다.
- [0099] 제조된 전지를 45℃에서 1.0C 조건으로 충전 및 방전하였다. 컷오프 조건은 다음과 같다. 4.35V 컷오프 조건으로 정전류정전압 충전을 실시하고, 5분간 휴지한 후, 3.0V 컷오프 조건으로 정전류 방전을 실시하고 5분간 휴지하였다. 이 충방전 공정을 1회 충방전 사이클로 하여, 총 50회 충방전 사이클 공정을 실시하였다. 1회 충방전 사이클시의 방전 용량에 대한 각 충방전 사이클시의 방전 용량비(용량유지율)를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 비표면적이 1m²/g 이하이며, 라만 스펙트럼 면적비(D/G)가 0.3 이하인 실시예 1의 음극 활물질을 이용한 전지가 가장 우수한 고온 수명 유지율을 나타냄을 알 수 있다. 이에 반하여 비표면적은 0.8m²/g로서 낮으나, 라만 스펙트럼 면적비(D/G)가 0.40으로 높은 비교예 1과, 라만 스펙트럼 면적비(D/G)는 0.3이나, 비표면적이 1.3m²/g으로 높은 비교예 2의 음극 활물질을 이용한 전지는 열화된 고온 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0100] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

도면1



도면2

