



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0096162
(43) 공개일자 2020년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C01B 32/21 (2017.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2020-0012237
 (22) 출원일자 2020년01월31일
 심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
 1020190013772 2019년02월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
피아오, 렐린
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
김제영
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요약

리튬이차전지용 음극에 있어서, 상기 리튬이차전지용 음극은, 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극함체 슬러리를 음극 집전체의 적어도 일 표면에 코팅한 후에 건조 및 압연하여 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 형성된 음극 활물질층은 0.9 내지 1.2 m²/g 의 (압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값) - (압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값)을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제시된다.

(52) CPC특허분류

C01B 32/21 (2017.08)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/1393 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)

(72) 발명자

우상욱

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

최희원

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬이차전지용 음극에 있어서,

상기 리튬이차전지용 음극은, 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극합제 슬러리를 음극 집전체의 적어도 일 표면에 코팅한 후에 건조 및 압연하여 형성된 음극 활물질층을 포함하고,

상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질이 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연만으로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 압연 후의 음극 활물질층은 3.3 내지 $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 BET 비표면적 값을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 전체 기공 체적이 압연 전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적보다 크고, 그 차이가 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 음극은 14 내지 23의 I_{004}/I_{110} 값의 배향도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 7

제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 기재된 리튬이차전지용 음극을 포함한 리튬이차전지.

청구항 8

제1항에 기재된 리튬이차전지용 음극의 제조방법에 있어서,

(S1) 구상화된 천연흑연을 피치 코팅하는 단계;

(S2) 상기 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 하는 음극 활물질층을 전극 집전체의 적어도 일면에 형성하는 단계; 및

(S3) 상기 (S2)에서 수득된 음극 활물질층을 23 °C 내지 25 °C 온도에서 프레스 롤에 의해 압연하여, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 1.2 m²/g 범위인 음극 활물질층을 수득하는 단계;를 포함하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 2.4 m²/g 내지 2.6 m²/g 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (S2) 단계에서 압연 전의 음극 활물질층은 20 내지 30 cm³/g 범위의 전체 기공 체적 값을 가지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (S3) 단계에서, 상기 (S2)에서 수득된 음극 활물질층을 23 내지 25 °C 온도에서 프레스 롤에 의해 압연하여, 압연 후의 음극 활물질층의 전체 기공 체적이 압연 전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적보다 크고, 그 차이가 8 x 10⁻³ cm³/g 내지 9 x 10⁻³ cm³/g 범위인 음극 활물질층을 수득하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (S3) 단계에서 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 3.3 m²/g 내지 3.8 m²/g 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량 이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히 리튬이차전지는 경량이고 고 에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 리튬이차전지의 음극 활물질로는 현재 천연흑연, 인조흑연 등이 상업화에 성공하여 주로 적용되고 있다. 특히 천연흑연 음극 활물질은 인조흑연에 비해 접착력이 좋고 높은 용량을 발현하며 압연이 잘 될 뿐만 아니라 가격 경쟁력이 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 천연흑연 음극 활물질의 장점에도 불구하고 천연흑연은 충방전시 부피가 심하게 팽창/수축하는 문제점이 있어서 인조흑연에 비해 장기 내구성과 팽창 성능이 열등한 것으로 알려져 있다. 이에, 당업계에서는 음극 활물질로 천연흑연이 단독 사용되지 않고 인조흑연과 함께 혼합되어 음극 활물질로 사용되어 왔으나, 이 경우에도 리튬이차전지의 충방전시 천연흑연의 부피가 팽창/수축하는 문제가 여전히 존재하였다.

[0004] 한편, 천연흑연 음극 활물질과 전해액의 부반응 문제를 해결하기 위해 당업계에서는 천연흑연을 구상화한 후에 천연흑연의 입자 표면에 피치 또는 고분자 수지를 코팅한 후, 열처리를 통해 탄소층을 형성시켜서 천연흑연의 수명특성을 개선시키는 방안이 제안되어 왔다. 그러나, 이와 같이 제조된 천연흑연 음극 활물질의 입자 내부 기공에는 피치 또는 고분자 수지로부터 비롯된 탄소층이 형성되지 않아 천연흑연이 높은 비표면적을 갖게 되고 천연흑연이 전해액 등에 노출되는 문제가 있었으며, 그 결과 전해액과의 부반응이 발생하는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명에서 해결하고자 한 일 과제는 충방전시 팽창/수축 문제점을 갖지 않는 구상화된 천연흑연 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 리튬이차전지의 충방전시에 전해액과의 부반응을 발생시키지 않는 구상화된 천연흑연 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명에서 해결하고자 한 다른 과제는 상기 리튬이차전지용 음극을 사용한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 한 또 다른 과제는 상기 리튬이차전지용 음극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 리튬이차전지용 음극에 있어서, 상기 리튬이차전지용 음극은, 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연 입자를 음극 활물질로 포함하는 음극합제 슬러리를 음극 집전체의 적어도 일 표면에 코팅한 후에 건조 및 압연하여 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 1.2 m²/g 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.

[0010] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 상기 제1 양태에 있어서,

[0011] 상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 차이가 0.9 내지 1.1 m²/g 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.

[0012] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 제1 양태 또는 제2 양태에 있어서,

[0013] 상기 음극 활물질이 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연만으로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.

[0014] 본 발명의 제4 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제3 양태 중 어느 하나의 양태에 있어서,

[0015] 상기 압연 후의 음극 활물질층은 3.3 내지 3.8 m²/g 범위의 BET 비표면적 값을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.

[0016] 본 발명의 제5 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제4 양태 중 어느 하나의 양태에 있어서,

- [0017] 상기 음극 활물질층은, 압연 후의 음극 활물질층의 전체 기공 체적이 압연 전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적보다 크고, 그 차이가 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.
- [0018] 본 발명의 제6 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제5 양태 중 어느 하나의 양태에 있어서,
- [0019] 상기 음극은 압연 후에 14 내지 23의 I_{004}/I_{110} 값의 배향도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.
- [0020] 본 발명의 제7 양태에 따르면, 제1양태 내지 제6양태 중 어느 하나의 양태에 기재된 리튬이차전지용 음극을 포함한 리튬이차전지가 제공된다.
- [0021] 본 발명의 제8 양태에 따르면, 제1 양태에 기재된 리튬이차전지용 음극의 제조방법에 있어서,
- [0022] (S1) 구상화된 천연흑연을 피치 코팅하는 단계;
- [0023] (S2) 상기 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 하는 음극 활물질층을 전극 집전체의 적어도 일면에 형성하는 단계; 및
- [0024] (S3) 상기 (S2)에서 획득된 음극 활물질층을 23 °C 내지 25 °C 온도에서 프레스 롤에 의해 압연하여, 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 1.2 m²/g 범위인 음극 활물질층을 획득하는 단계;를 포함하는 제조방법이 제공된다.
- [0025] 본 발명의 제9 양태에 따르면, 제8 양태에 있어서, 상기 (S2) 단계에서 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 2.4 m²/g 내지 2.6 m²/g 인 것을 특징으로 하는 제조방법이 제공된다.
- [0026] 본 발명의 제10 양태에 따르면, 제8 양태 또는 제9 양태에 있어서,
- [0027] 상기 (S2) 단계에서 압연 전의 음극 활물질층은 20 내지 30 cm³/g 범위의 전체 기공 체적 값을 가지는 것을 특징으로 하는 제조방법이 제공된다.
- [0028] 본 발명의 제11 양태에 따르면, 제8 양태 내지 제10 양태 중 어느 한 양태에 있어서,
- [0029] 상기 (S3) 단계에서, 상기 (S2)에서 획득된 음극 활물질층을 23 내지 25 °C 온도에서 프레스 롤에 의해 압연하여, 압연 후의 음극 활물질층의 전체 기공 체적이 압연 전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적보다 크고, 그 차이가 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위인 음극 활물질층을 획득하는 것을 것을 특징으로 하는 제조방법이 제공된다.
- [0030] 본 발명의 제12 양태에 따르면, 제8 양태 내지 제11 양태 중 어느 한 양태에 있어서,
- [0031] 상기 (S3) 단계에서 압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 3.3 m²/g 내지 3.8 m²/g 인 것을 특징으로 하는 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극은, 활물질 입자에 복수개의 기공이 형성되어 있고 상기 기공 내부에 피치 (pitch)가 삽입되어 상기 기공의 빈틈이 메워진 구상화된 천연흑연 활물질 입자를 활물질로 사용함에 따라, 충방전시 상기 활물질과 전해액간의 부반응이 감소될 수 있다. 그 결과, 상기 부반응으로 인해 생성되는 SEI 성장 또한 억제될 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극은, 음극 활물질로 복수개의 기공이 형성되어 있고 상기 기공 내부에 피치(pitch)가 삽입되어 상기 기공의 빈틈이 메워진 구상화된 천연흑연 활물질 입자를 사용함에 따라, 음극의 압연 전후에 음극의 전체 기공 체적의 변화가 적어지고, 음극의 BET 비표면적의 변화 또한 적어지며, 궁극적으로는 리튬이차전지의 충방전시 구상화된 천연흑연 음극 활물질의 부피가 팽창/수축하는 문제점이 해결될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극은 낮은 압연 전극 배향도를 갖게 되므로, 개선된 팽창성능을 갖게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0036] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 리튬이차전지용 음극에 있어서, 상기 리튬이차전지용 음극은, 복수개의 기공을 포함하고 상기 기공의 내부에 피치가 삽입되어 있는 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 포함하는 음극합제 슬러리를 음극 집전체의 적어도 일 표면에 코팅한 후에 건조 및 압연하여 형성된 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 0.9 내지 1.2 m²/g 의 (압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값) - (압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값)을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.
- [0038] 상기 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적값은 분말 또는 괴상이 갖는 비표면적을 측정하기 위해, 분말 또는 괴상의 전체 표면에 질소 기체를 흡착시키고 물리적으로 흡착된 질소 기체의 양을 통해, 상기 분말 또는 괴상의 표면적을 측정된 값을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적값의 측정 방법은 다음과 같다.
- [0040] 먼저, 완전히 건조된 음극 활물질층을 8 mm x 8 mm로 잘라서 30장을 샘플링하여 준비한다. 이때, 상기 음극 활물질층은 약 80 μm의 두께를 가지며, 3.6 mAh/cm² 양으로 로딩된 것으로 조절될 수 있다. 샘플링된 음극 활물질층을 표준 샘플 셀(standard sample cell, 초자)에 채워 넣고 130℃ 진공 조건에서 2시간 건조시킨다. 77 K의 액체 질소 통속에서 측정되도록 액체 질소를 채워 넣는다. Standard cell의 열을 식힌 후 액체 질소 조건에서 측정되도록 Standard sample cell을 측정 장비 BEL Japan 사 BELSORP-mino II에 고정시킨다. 다음 측정 프로그램을 작동시켜 질소 가스 환경에서 샘플링된 전극 표면에 흡탈착되는 과정을 통해 BET 비표면적을 측정한다. 상기 BET 비표면적 측정시에 전체 기공 체적(total pore volume)이 함께 측정될 수 있다.
- [0041] 상기 음극 활물질층에서 (압연 후의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값) - (압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값), 즉 압연 후와 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값 차이는 0.9 내지 1.2 m²/g 이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 0.9 내지 1.1 m²/g, 또는 0.9 내지 1.0 m²/g 일 수 있다.
- [0042] 상기 압연 후와 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값 차이의 범위가 0.9 m²/g 미만인 경우에는, 상기 음극 활물질층 표면에 피치가 과도하게 코팅되어 상기 음극 활물질층을 사용한 리튬이차전지의 용량 및 에너지 밀도가 저하되는 문제가 발생하며, 상기 압연 후와 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값 차이의 범위가 1.2 m²/g 초과인 경우에는, 음극활물질 층 내에 공극이 많아서, 이러한 공극에서 전해액과 음극활물질간의 부반응이 크게 증가하며, 음극이 팽창이 현저하게 커지고, 상기 음극 활물질층을 사용한 리튬이차전지의 사이클 수명이 열위해져서 전지가 퇴화하는 문제가 발생한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 음극합제 슬러리의 음극 활물질은 구상화된 천연흑연을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구상화된 천연흑연만으로 실질적으로 구성되고, 보다 바람직하게는 구상화된 천연흑연만으로 구성될 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 "구상화된 천연흑연"이라 함은 거의 구의 형태를 가지는 천연흑연을 의미하는 것으로, 모든 천연흑연 입자가 완전한 구의 형태로 제어된 것은 아니다.
- [0045] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 구형화된 카본계 음극활물질은 0.82 내지 0.98, 또는 0.88 내지 0.92의 구형화도를 가질 수 있다.
- [0046] 상기 구형화도는 상기 음극활물질을 투영하였을 때, 투영된 이미지와 동일 면적인 원의 원주를 투영된 이미지의 둘레길이를 나눈 값일 수 있으며, 구체적으로 하기 수학적 식 1로 나타낼 수 있다. 상기 구형화도는 입형분석기, 예컨대 Malvern사제 sysmex FPIA3000 등의 입형분석기를 이용하여 측정할 수 있다.

- [0047] [수학식 1]
- [0048] 구형화도 = 활물질을 투명한 이미지와 동일 면적인 원의 원주/투영된 이미지의 둘레길이
- [0049] 상기와 같이 제조된 구상화된 천연흑연은 모서리를 다듬어 10 μm 내지 25 μm , 또는 12 μm 내지 20 μm , 또는 12 μm 내지 16 μm 의 평균 입경(D50)을 갖도록 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 구상화된 천연흑연의 평균입경(D50)이 10 μm 미만인 경우에는 용량이 낮고, 압연성이 감소할 수 있다. 또한, 상기 구상화된 천연흑연의 평균입경(D50)이 25 μm 를 초과하는 경우에는 음극활물질 입자의 평균입경이 증대됨에 따라, Li 이온이 탈리 및 삽입 효과가 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 평균입경은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성을 가지는 결과를 얻을 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출할 수 있다. 이때, 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 최소 입경 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써 최소 입경(Dmin)을 측정하고, 입자 개수 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써 평균입경(D50)을 측정할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 구상화된 천연흑연은 천연흑연 입자의 내부 및 외부에 복수개의 기공이 형성되어 있으며, 상기 기공에 피치가 메워져 있는 구조를 특징으로 한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시양태에 따른 리튬이차전지용 음극은 상기 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 사용하여 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 일 실시양태에 따른 리튬이차전지용 음극은 상기 구상화된 천연흑연만을 음극 활물질로 사용하여 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 비제한적인 예로, 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 구상화된 천연흑연을 포함하는 음극 활물질과, 바인더, 도전재, 및 용매 등을 함께 혼합 교반하여 음극합제를 제조한 후 음극 집전체의 적어도 일 표면에 코팅한 후에 건조 및 압연하여 음극 활물질층이 형성될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 음극 활물질은, 본 발명의 구상화된 천연흑연 이외에, 리튬 함유 티타늄 복합산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물; 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체 또는 이들 중 2종 이상의 음극 활물질이 불순물 수준으로 포함될 수 있다.
- [0055] 상기 음극 활물질은 음극합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0056] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 후술하는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0058] 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0060] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본 블랙(Super P), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의

금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [0061] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 40 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 45 중량% 내지 55 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 압연 후에 형성된 음극 활물질층은 3.3 내지 3.8 m²/g 범위의 BET 비표면적값을 가질 수 있다. 상기 음극 활물질층의 BET 비표면적이 3.3 m²/g 내지 3.8 m²/g 범위를 만족하는 경우에는 음극 활물질층의 내부 및 외부에 형성된 기공과 음극 활물질층 표면에 피치가 균일하게 코팅될 수 있고, 음극 활물질층 표면에 피치가 과도하게 코팅되어 상기 음극 활물질층을 사용한 리튬이차전지의 용량이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 압연 후에 음극 활물질층은 압연 직전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적보다 8 x 10⁻³ cm³/g 내지 9 x 10⁻³ cm³/g 적은 전체 기공 체적을 가질 수 있다. 상기 음극 활물질층의 전체 기공 체적의 차이가 체적보다 8 x 10⁻³ cm³/g 내지 9 x 10⁻³ cm³/g 범위를 만족하는 경우에는 이러한 기공 체적의 차이가 발생시키도록 정교한 코팅을 하기 위해 필요 이상의 공정비용 증가가 발생하지 않으며, 음극 활물질층과 전해액의 부반응으로 인해 충방전 사이클 수행후 음극의 팽창성능이 더 열위해지는 문제가 방지될 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 구상화된 천연흑연으로 구성된 음극은 낮은 배향도 값을 가져서, 팽창 성능이 개선되는 특징을 갖는다.
- [0065] 상기 음극의 배향도 측정은 일반적으로 음극을 제조하여 일정 전극 밀도가 되도록 압연한 다음에 X-ray diffraction (XRD)에 의해 측정되며, 그 결과값이 004 peak와 110 peak의 비율 I₀₀₄/I₁₁₀으로 표현될 수 있다.
- [0066] 즉, 상기 음극의 배향도(I₀₀₄/I₁₁₀)는 전극 상태 X선 회절 분석에 의한 (004)면과 (110)면의 피크강도비 (I₀₀₄/I₁₁₀)로서, 상기 피크강도비는 X선 회절 분석을 통하여 취득할 수 있으며, 상기 전극 상태 X선 회절 분석은 상기 복합 입자를 전극(음극) 상태로 제조하고 X선 회절 분석을 실시한 것을 의미한다. 상기 X선 회절 분석은 X선 회절 분석기 Bruker D4 Endeavor를 이용하여 Cu-Kα 선을 사용하여 측정될 수 있고, Topas3 fitting program을 통하여 수치가 보정될 수 있다.
- [0067] 상기 I₀₀₄/I₁₁₀ 값이 작을수록 등방성이 더 우수하여 음극이 팽창하더라도 한 방향으로만 팽창하지 않고 여러 방향으로 팽창하기 때문에 팽창율이 더 작게 되고 팽창성능이 개선되는 것으로 해석될 수 있다. 상기 I₀₀₄/I₁₁₀ 값이 클수록 음극이 Y축 한 방향으로만 팽창하기 때문에 팽창율은 더 커지게 되고 팽창성능 개선에 더 불리하게 된다.
- [0068] 일반적인 천연흑연으로 구성된 음극의 배향도를 의미하는 I₀₀₄/I₁₁₀ 값이 약 40 정도이다. 이에 반해, 음극 활물질로서 본 발명의 구상화된 천연흑연만으로 구성된 음극은 구상화 천연흑연 내부 틈새를 피치로 메우고 표면을 피치로 카본 코팅을 하여 전체적으로 비표면적을 줄임과 동시에 전극 등방성을 향상시키는 효과를 갖게 되므로, 상기 음극은 14 내지 23 또는 16 내지 22 또는 약 16의 I₀₀₄/I₁₁₀ 배향도 값을 갖게 되어, 종래에 비해 대폭 감소된 음극의 배향도 값을 가질 수 있다.
- [0069] 본 발명에서 음극 활물질층의 전체 기공 체적은 BET 비표면적 측정시에 사용된 기계를 사용하여, 동일한 측정 조건 및 방법으로 취득될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 리튬이차전지용 음극의 제조방법에 있어서,
- [0071] (S1) 구상화된 천연흑연을 피치 코팅하는 단계;
- [0072] (S2) 상기 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 하는 음극 활물질층을 전극 집전체의 적어도 일면에 형성하되, 상기 음극 활물질층의 압연 전의 BET 비표면적 값이 2.4 내지 2.6 m²/g이 되도록 음극 활물질층을 준비하는 단계; 및
- [0073] (S3) 상기 (S2)에서 취득된 음극 활물질층을 23 °C 내지 25 °C 온도에서 프레스 롤에 의해 압연하여, 압연 후의

음극 활물질층의 BET 비표면적 값이 압연 전의 음극 활물질층의 BET 비표면적 값보다 크고, 그 차이가 0.9 내지 1.2 m²/g 범위를 갖는 음극 활물질층을 수득하는 단계;를 포함하는 제조방법이 제공된다.

- [0074] 상기 (S1) 단계에서, 본 발명에 따른 "구상화된 천연흑연"은 하기와 같이 제조될 수 있다. 먼저, 흑연 원광을 기계적인 처리를 진행하여 작은 입자를 만들어 준다. 고온에서 강염기성 용액과 고온 강산성 용액 처리를 진행하여 불순물을 제거한다. 세척한 후 고온에서 건조시키고 mesh sieving을 하여 판상 천연흑연을 채광한다. 판상 천연흑연을 구상 처리하기 위해 1차 그라인딩(grinding) 및 2차 그라인딩, 즉, 기계적 공정을 거치게 된다. 그 다음, 산처리 및 세척 건조 과정을 거쳐 정제하여 고순도의 구상 천연흑연을 수득한다. 수득된 구상 천연흑연은, 기계적인 분쇄, 밀링 중 표면에 손상(defect)이 발생하게 되고, 강염기/강산 세정 과정을 거치면서 화학 작용기가 생기게 된다. 구상 처리 과정에서도 기계적인 과정에 의해 천연흑연에 손상(defect)이 발생한다. 이러한 이유로 인해, 고순도 구상 천연흑연 표면에 피치(pitch)를 1100 내지 1500 ℃에서 탄화시켜 카본 코팅을 진행한 후 해쇄, sieving 및 탈철 과정을 거쳐서 구상화 천연흑연을 얻게 된다. 특히, 본 발명의 일 실시 양태에 따르면, 상기 천연흑연의 내부 및 외부 기공이 피치로 메워지도록 하기 위해 구상 천연흑연을 용기에 넣은 후 코팅제를 첨가하고, 밀폐 조건에서 고온 가열을 진행하여 활물질 입자 내부 틈새를 메울 수 있도록 할 수 있다. 상기 코팅제는 피치를 주 재료로 하지만, 코팅제가 피치만으로 구성되는 경우에는 최종 생성되는 음극 활물질 입자가 너무 굳고 단단해질 수 있기에 이러한 단단한 정도를 낮추기 위한 보조제가 추가로 포함될 수 있다. 카본 코팅 후 카본 잔탄량(actual carbon ratio)은 3 내지 10 중량%, 또는 4 내지 10중량% 일 수 있다.
- [0075] 이때, 카본 잔탄량은 하기 식으로 계산할 수 있다.
- [0076] 카본 잔탄량(중량%) = [(최종 얻어진 음극 활물질의 중량) - (피치가 삽입되기전 천연흑연 입자의 중량)] / (최종 얻어진 음극 활물질의 중량) X 100
- [0077] 상기 카본 잔탄량은 최종 음극활물질인 구상화된 천연흑연 입자에 삽입되어 있는 피치의 함량에 해당된다.
- [0078]
- [0079] 이때, 상기 코팅제로 사용되는 피치는 약 3 내지 5 μm의 평균 입경을 가질 수 있다. 또한 상기 피치의 투입량은 상기 카본 코팅 후 카본 잔탄량의 2 배 이상일 수 있다.
- [0080] 상기 (S2) 단계에서, 상기 구상화된 천연흑연을 음극 활물질로 하는 음극 활물질층을 전극 집전체의 적어도 일면에 형성한다.
- [0081] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 압연 전의 음극 활물질층은 40 내지 55 %의 공극률을 가질 수 있다. 또한, 상기 압연 전의 음극 활물질층은 20 내지 30 cm³/g 또는 24 내지 27 cm³/g 범위의 전체 기공 체적 값을 가질 수 있다.
- [0082] (S3) 단계에서, 상기 압연 후의 음극 활물질층은 3.3 m²/g 내지 3.8 m²/g, 또는 3.4 내지 3.7 m²/g, 또는 3.4 내지 3.7 m²/g 범위의 BET 비표면적 값을 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 음극 활물질층은 8 x 10⁻³ cm³/g 내지 9 x 10⁻³ cm³/g 의 (압연 후의 음극 활물질층의 전체 기공 체적) - (압연 전의 음극 활물질층의 전체 기공 체적)을 가질 수 있으며, 상기 압연 후의 음극 활물질층은 15 내지 35 %, 또는 20 내지 33 %, 또는 20 내지 32 %, 또는 20 내지 28%, 또는 27 내지 32 %, 28 내지 29 %의 공극률을 가질 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 건조된 음극 활물질층은 롤 프레스기에 의해 1회 이상 압연될 수 있다. 사용되는 롤 프레스기의 온도는 예를 들어, 23 내지 25 ℃ 범위일 수 있으며, 롤 프레스기에 의해 음극 활물질층을 가압할 수 있다. 상기 롤 프레스기는 탠덤(tandem) 압연기일 수 있으며, 예컨대, 탠덤 압연기 (THANK-METAL주식회사, 소형정밀롤프레스) 의 갭(gap)을 30 내지 65 사이로 조정하여 음극 활물질층을 압연할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시양태에서는, 상기 압연된 후의 음극 활물질층이 1.5 내지 1.6 g/cc의 압연 밀도 및 15 내지 35 %, 또는 20 내지 33 %, 또는 20 내지 32 %, 또는 20 내지 28%, 또는 27 내지 32 %, 28 내지 29 %의 공극률을 가지도록 압연 조건을 조절할 수 있다.
- [0084] 또한, 본 발명의 일 실시양태에서는 리튬 이차전지가 제공된다.
- [0085] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 구조체에 본 발명의 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지의 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

- [0086] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극합체를 코팅하여 제조할 수 있다.
- [0087] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 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.
- [0088] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{MS}_2)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 양극 활물질은 각각의 양극합체의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0090] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합체의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 도전재는 통상적으로 양극합체의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [0092] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 함유나 금속 함유 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 쉘브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케첸 블랙(Ketjen black), 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.
- [0093] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0094] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같

은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 상기 전해액으로는 예를 들면 비수성 용매에 리튬염이 용해된 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 예로 들 수 있다.

[0096] 상기 유기 전해액을 구성하는 비수성 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 감마부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설포사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸부틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필 카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등의 비수성 용매, 또는 이들 용매 중 두 종류 이상을 혼합한 혼합 용매, 또한 리튬 이차 전지용 용매로서 종래부터 알려진 것을 예로 들 수 있고, 특히 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸 카보네이트 중 하나를 포함하는 것에 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸카보네이트 중 하나를 혼합한 것이 바람직하다.

[0097] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- , $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 리튬염을 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0098] 상기 폴리머 전해질은 상기 유기 전해액과 상기 유기 전해액에 대하여 팽윤성이 우수한 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아세토니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리메틸메타아크릴레이트 등의 (공)중합체가 포함된 것을 예로 들 수 있다.

[0099] 본 발명에 따른 이차전지는 고에너지 밀도, 고출력 특성, 향상된 안전성 및 안정성을 발휘하므로, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.

[0100] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0101] 한편 본 발명은 리튬이차전지용 음극에 관한 것으로 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극과 이를 포함하는 리튬이차전지를 제조할 때에는 본 발명이 속한 기술분야에서 공지된 다양한 방식을 적용할 수 있다.

[0102] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0103] 실시예 1

[0104] 구상화된 천연흑연의 제조

[0105] 먼저, 흑연 원광을 기계적인 처리를 진행하여 작은 입자로 만들었다. 고온에서 강염기성 용액과 고온 강산성 용액 처리를 진행하여 불순물을 제거하였다. 세척한 후 고온에서 건조시키고 메쉬 시빙(mesh sieving)을 하여 판상 천연흑연을 채광하였다. 판상 천연흑연을 구상 처리하기 위해 1차 그라인딩 및 2차 그라인딩, 즉, 기계적 공정을 거쳤다. 그 다음, 산처리 및 세척 건조 과정을 거쳐 정제하여 고순도의 구상 천연흑연을 수득하였다. 수득된 구상 천연흑연은, 기계적인 분쇄, 밀링 중 표면에 손상(defect)이 발생하게 되고, 강염기/강산 세정 과정을 거치면서 화학 작용기가 생기게 되었다. 구상 처리 과정에서 기계적인 과정에 의해 천연흑연에 손상(defect)이 발생하였다. 손상이 있는 고순도 구상 천연흑연 표면에 피치(pitch, 약 130 °C의 연화점)를 건식 방식으로 고상 코팅하여 불활성 가스분위기에서 약 1200 °C 에서 약 24시간동안 탄화시켜 카본 코팅을 진행한 후

해쇄, sieving 및 탈철 과정을 거쳐서 약 16 μm 의 D50 및 0.90의 구형화도를 갖는 구상화 천연흑연을 얻었다. 카본 코팅 후 카본 잔탄량(actual carbon ratio)은 약 3중량% 이었다.

[0106] 음극의 제조

[0107] 상기에서 준비한 음극 활물질, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)(Zeon사), 증점제로 카복시메틸 셀룰로오스(Daicel사, Daicel 2200) 및 도전재로 카본 블랙(Imerys사, Super C-65)를 96.6 : 1.3 : 1.1 : 1.0의 중량비로 준비하고, 물에 분산시켜, 음극합제 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일의 양면에 코팅하고, 건조하여 압연 전 음극 활물질층을 구비한 예비 음극을 얻었다. 이 후에 상기 압연 전 음극 활물질층을 구비한 예비 음극을 25 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 탠덤 압연기 (THANK-METAL주식회사, 소형정밀롤프레스)를 이용하여 구리 호일의 양면에 음극 활물질층이 형성되어 있는 음극 (압연하여 형성된 음극 활물질층을 구비한 최종 음극)을 제조하였다. 이 때, 상기 탠덤 압연기의 갭을 30 내지 65 사이로 조정하여 목표하는 음극활물질층의 공극률이 얻도록 압연을 실시하였다. 이렇게 압연 처리하여 얻어진 음극의 음극 활물질층의 밀도는 약 1.57 g/cc 이었고, 음극 활물질의 로딩량은 3.6mAh/cm² 이었고, 음극활물질층의 공극률은 28%였고, 음극활물질층의 두께는 80 μm 이었다.

[0108] 또한, 음극 활물질층의 압연 전 BET 비표면적(예비 음극의 음극 활물질층의 BET 비표면적)은 2.5 m²/g 이었고, 압연 후 BET 비표면적(최종 얻어진 음극의 음극 활물질층의 BET 비표면적)은 3.5 m²/g 이었다. 또한, 음극 활물질층의 압연 전 전체 기공 체적은 25.4 x 10⁻³ cm³/g 이었고, 압연 후 전체 기공 체적은 33.9 x 10⁻³ cm³/g 이었다. 수득된 압연 후의 음극 배향도는 약 16의 I₀₀₄/I₁₁₀ 이었다.

[0109] 리튬이차전지의 제조

[0110] 양극 활물질로 LiCoO₂ (Umicore, XD20a), 바인더로 스티렌-부타디엔 고무 (KUREHA, KF9706), 도전재로 덴카 블랙(Denka, FX35) 및 첨가제(ZEON, BM74 OH)를 97.68 : 1.2 : 1.0 : 0.12의 중량비로 준비하고, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜, 양극합제 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 호일의 양면에 코팅하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0111] 분리막으로 폴리에틸렌계 필름 분리막 (W-scope, WL20C)을 사용하여, 앞서 제조한 양극과 음극 사이에 개재시키고, 2:8 중량비의 에틸렌 카보네이트/에틸 메틸 카보네이트의 유기용매, 1M LiPF₆ 전해질염 및 0.5중량%의 비닐렌 카보네이트 첨가제를 포함한 전해액을 준비하여 코인 풀 셀(coin full cell) 형태의 리튬이차전지를 제조하였다.

[0112] 실시예 2

[0113] 내부 공극을 감소시킨 저 팽창형 천연흑연이 사용되었고 상기 천연흑연에 카본 코팅을 수행한 후의 잔탄량은 4.5 중량% 인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 구상화된 천연흑연이 사용하여서 음극과 이러한 음극을 구비한 리튬이차전지를 제조하였다.

[0114] 이때, 수득된 구상화된 천연흑연이 사용된 음극 활물질층의 압연 전 BET 비표면적은 2.5 m²/g 이었고, 압연 후 BET 비표면적은 3.6 m²/g 이었다. 또한, 음극 활물질층의 압연 전 전체 기공 체적은 26 x 10⁻³ cm³/g 이었고, 압연 후 전체 기공 체적은 35 x 10⁻³ cm³/g 이었다.

[0115] 수득된 압연 후의 음극 배향도는 약 22의 I₀₀₄/I₁₁₀ 이었다.

[0116] 실시예 3

[0117] 내부 공극을 감소시킨 저 팽창형 천연흑연이 사용되었고 상기 천연흑연에 카본 코팅을 수행한 후의 잔탄량은 5.5 중량% 인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 구상화된 천연흑연을 사용하여서 음극과 이러한 음극을 구비한 리튬이차전지를 제조하였다.

[0118] 이때, 수득된 구상화된 천연흑연이 사용된 음극 활물질층의 압연 전 BET 비표면적은 2.5 m²/g 이었고, 압연 후 BET 비표면적은 3.4 m²/g 이었다. 또한, 음극 활물질층의 압연 전 전체 기공 체적은 25 x 10⁻³ cm³/g 이었고, 압연 후 전체 기공 체적은 32.8 x 10⁻³ cm³/g 이었다.

- [0119] 수득된 압연 후의 음극 배향도는 약 18의 I_{004}/I_{110} 이었다.
- [0120] 비교예 1
- [0121] 먼저, 흑연 원광을 기계적인 처리를 진행하여 작은 입자로 만들어 준다. 고온에서 강염기성 용액과 고온 강산성 용액 처리를 진행하여 불순물을 제거하였다. 세척한 후 고온에서 건조시키고 mesh sieving을 하여 판상 천연흑연을 채광한다. 판상 천연흑연을 구상 처리하기 위해 1차 그라인딩 및 2차 그라인딩, 즉, 기계적 공정을 거쳤다. 그 다음, 산처리 및 세척 건조 과정을 거쳐 정제하여 고순도의 구상 천연흑연을 수득하였다. 수득된 구상 천연흑연은, 기계적인 분쇄, 밀링 중 표면에 손상(defect)이 발생하게 되고, 강염기/강산 세정 과정을 거치면서 화학 작용기가 생겼다. 구상 처리 과정에서도 기계적인 과정에 의해 천연흑연에 손상(defect)이 발생하였다. 이러한 이유로 인해, 고순도 고상 천연흑연 표면에 피치(pitch)를 불활성 가스분위기에서 약 1200 °C 에서 약 24 시간동안 탄화시켜 카본 코팅을 진행한 후 해쇄, sieving 및 탈철 과정을 거쳐서 약 16 μm 의 D50 및 0.90의 구형화도를 갖는 구상화 천연흑연을 얻었다. 카본 코팅 후 카본 잔탄량(actual carbon ratio)은 대략 3 중량% 이었다.
- [0122] 상기 구상화된 천연흑연을 사용하여, 압연전 BET 비표면적 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 압연후 BET 비표면적 $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 음극 활물질층의 압연전 전체 기공 체적 $26.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 압연후 전체 기공 체적은 $37.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 음극 활물질층을 제조하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬이차전지를 제조하였다. 수득된 압연 후의 음극 배향도는 약 40의 I_{004}/I_{110} 이었다.
- [0123] 비교예 2
- [0124] 고순도 고상 천연흑연 표면을 피치가 아닌 중유만으로 코팅하여 약 3%의 잔탄량이 되도록 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 구상화된 천연흑연을 제조하였다.
- [0125] 상기 구상화된 천연흑연을 사용하여, 음극 활물질층의 압연전 BET 비표면적은 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 압연후 BET 비표면적은 $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 압연전 전체 기공 체적 $26.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 압연후 전체 기공 체적 $37 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 음극 활물질층을 제조하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬이차전지를 제조하였다. 수득된 압연 후의 음극 배향도는 약 39의 I_{004}/I_{110} 이었다.
- [0126] 비교예 3
- [0127] 고순도 고상 천연흑연 표면을 피치만으로 코팅하여 4.0 중량%의 잔탄량이 되도록 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 구상화된 천연흑연을 수득하였다. 수득된 압연 후의 음극 전극의 배향도는 약 39의 I_{004}/I_{110} 이었다.
- [0128] 상기 구상화된 천연흑연을 사용하여, 음극 활물질층의 압연전 BET 비표면적은 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 압연후 BET 비표면적은 $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 음극 활물질층의 압연전 전체 기공 체적은 $26 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 압연후 전체 기공 체적은 $36 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 음극 활물질층을 제조하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0129] 비교예 4
- [0130] 고순도 고상 천연흑연 표면을 피치만으로 코팅하여 5.5 중량%의 잔탄량이 되도록 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 구상화된 천연흑연을 수득하였다. 수득된 압연 후의 음극 전극의 배향도는 약 39의 I_{004}/I_{110} 이었다.
- [0131] 상기 구상화된 천연흑연을 사용하여, 음극 활물질층의 압연전 BET 비표면적은 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 압연후 BET 비표면적은 $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 음극 활물질층의 압연전 전체 기공 체적은 $26.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 압연후 전체 기공 체적은 $36.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 음극 활물질층을 제조하여 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0132] 평가 방법

- [0133] 음극 활물질층의 BET 비표면적 및 전체 기공 체적 평가
- [0134] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 음극을 완전히 건조한 후 음극 활물질층이 8 mm x 8 mm의 크기가 되도록 잘라서 30장을 샘플링하여 준비하였다. 상기 샘플링된 음극 활물질층을 표준 샘플 셀(standard sample cell, 초자)에 채워 넣고 130℃ 진공 조건에서 2시간 건조시킨다. 77 K의 액체 질소 통속에서 측정되도록 액체 질소를 채워 넣었다. Standard cell의 열을 식힌 후 액체 질소 조건에서 측정되도록 Standard sample cell을 측정 장비 BEL Japan 사 BELSORP-mino II에 고정시켰다. 이후 측정 장비의 프로그램을 작동시켜 질소 가스 환경에서 샘플링된 음극 활물질층 표면에 흡탈착되는 과정을 통해 BET 비표면적을 측정하였다.
- [0135] 상기 BET 비표면적 측정시에 전체 기공 체적(total pore volume)이 함께 측정되었다.
- [0136] 음극의 배향도 평가
- [0137] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 음극의 배향도는 X선 회절 분석기 (X-ray diffraction (XRD), 제품명: Bruker D4 Endeavor)를 이용하여 Cu-K α 선을 사용하여 측정하였고, Topas3 fitting program을 통하여 수치를 보정하였다.
- [0138] 측정된 004 peak와 110 peak의 비율 I_{004}/I_{110} 으로 음극의 배향도를 표현하였다.
- [0139] 충방전 사이클시 음극 두께 팽창비 평가 방법
- [0140] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 리튬이차전지에 대한 충방전 사이클시 음극 두께 팽창비를 평가하였다. 음극 두께 팽창비는 충전 상태에서 팽창한 음극 두께 값을 참조(reference) 음극 두께 값으로 나눈 값으로, 참조 음극 두께 값은 압연 후 음극 두께를 측정된 값이고, 팽창한 음극 두께 값은 충방전 과정 중 충전 상태의 음극 두께를 측정된 값이다. 이 때, 충방전 사이클은 하기와 같은 조건에서 수행되었으며, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.
- [0141] -충전 범위: SOC 0 ~ 95 @ 25 ℃
- [0142] -제1회 사이클: 0.1 C, 0.1 C CC/CV mode 4.35V 충전 0.005C cut, 0.1C CC mode 방전 2.75V
- [0143] -제2회 사이클: 0.2 C, CC/CV mode 4.35V 충전 0.005C cut, 0.2C CC mode 방전 2.75V
- [0144] -제3~30회 사이클: 0.5 C, CC/CV mode 4.35V 충전 0.005C cut, 0.5C CC mode 방전 2.75V

표 1

[0145]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
압연전 음극 활물질층 BET 비표면적 (m^2/g)	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3
압연후 음극 활물질층 BET 비표면적 (m^2/g)	3.5	3.6	3.4	3.9	3.9	3.8	3.7
압연전후 음극활물질층 BET 비표면적의 차이 (m^2/g)	1.0	1.1	0.9	1.6	1.6	1.5	1.4
압연전 음극 활물질층 전 체 기공 체적 (cm^3/g)	25.4×10^{-3}	26×10^{-3}	25×10^{-3}	26.2×10^{-3}	26.2×10^{-3}	26×10^{-3}	26.6×10^{-3}
압연후 음극 활물질층 전 체 기공 체적 (cm^3/g)	33.9×10^{-3}	35×10^{-3}	32.8×10^{-3}	37.2×10^{-3}	37×10^{-3}	36×10^{-3}	36.6×10^{-3}

압연전후 음극활물질층 전체 기공 체 적의 차이 (cm^3/g)	8.5×10^{-3}	9×10^{-3}	7.8×10^{-3}	11×10^{-3}	10.8×10^{-3}	10×10^{-3}	10×10^{-3}
음극의 I_{004}/I_{110} 배향 도	16	22	18	40	39	38	38
음극 두께 팽 창비 (@ 30회 사이 클)	25	26	25	33	32	30	29

- [0146] 상기로부터, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 음극은 비교예 1 내지 4의 음극에 비해 현저히 낮은 음극 두께 팽창비를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0147] 이상 첨부된 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0148] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.