

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2015/190833 A1

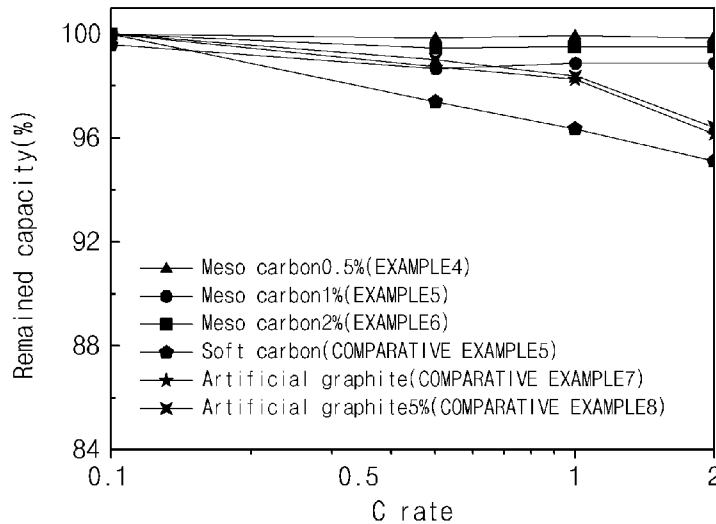
(43) 국제공개일
2015년 12월 17일 (17.12.2015)

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/583* (2010.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005839
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 10일 (10.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0071893 2014년 6월 13일 (13.06.2014) KR
- (71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)**
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: **이수연 (LEE, Su Yeon)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **신선영 (SHIN, Sun Young)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이수민 (LEE, Su Min)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김은경 (KIM, Eun Kyung)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 음극 활물질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode active material and a method for preparing the same, the negative electrode active material comprising: low-crystalline artificial graphite; and an amorphous carbon coating layer formed on the low-crystalline artificial graphite, wherein the spacing d_{002} of (002) plane at the XRD measurement is 0.338 nm to 0.3396 nm. The use of the negative electrode active material of the present invention in a lithium secondary battery can form a more stable SEI layer at the time of reaction with an electrolyte, and thus can improve the initial efficiency and reversible capacity of the lithium secondary battery.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/190833 A1



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

저결정성 인조흑연; 및 상기 저결정성 인조흑연 상에 형성된 비정질 탄소 코팅층을 포함하며, XRD 측정시 (002)면의
면간격 d_{002} 가 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 것을 특징으로 하는 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
본 발명의 음극 활물질을 리튬 이차전지에 사용함으로써 전해액과 반응시 보다 안정적인 SEI 층을 형성할 수 있고, 이
에 의해 리튬 이차전지의 초기 효율 및 가역용량을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 저결정성 인조흑연; 및 상기 저결정성 인조흑연 상에 형성된 비정질 탄소 코팅층을 포함하며, XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 음극 활물질, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지의 음극 재료는 주로 탄소계 물질이 사용되고 있으며, 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소와 비정질 탄소가 있다. 결정질 탄소는 천연 흑연과 인조흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소가 대표적이며, 비정질 탄소는 고분자 수지를 탄화시켜서 얻은 하드 카본(non-graphitizable carbons, hard carbons)와, 피치(pitch)를 열처리하여 얻는 소프트 카본(graphitizable carbons, soft carbons) 등이 있다.
- [5] 일반적으로 소프트 카본(soft carbons)은 원유 정제과정에서 발생하는 부산물인 코크스에 1000°C 수준의 열을 가해 만든 것으로서, 기존의 흑연계 음극 활물질이나 하드 카본계 음극 활물질과는 달리 출력이 높고 충전에 필요한 시간이 짧다. 그러나 상기 소프트 카본을 리튬 이차전지에 사용하는 경우 비가역 용량이 증가함으로써 초기 효율 및 가역용량이 낮은 문제가 있다.
- [6] 이러한 비가역이 생기는 원인은, 충전시에 전극의 표면에서 전해질이 분해 반응하여 표면 피막인 SEI(solid electrolyte interphase) 층이 생성되는 것에 기인하는 경우와, 충전시에 탄소입자 내에 저장된 리튬이 방전시에 방출되지 못하는 것에 기인하는 경우가 있다. 이 중에서 보다 문제가 되는 것은 전자의 경우로서, 표면 피막의 생성이 주요한 비가역의 원인으로 알려져있다.
- [7] 따라서, 종래의 음극 활물질을 대체할 수 있고, 리튬 이차전지에 적용시 방전 용량, 효율 및 출력 특성을 모두 개선시킬 수 있는 음극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

[8]

[9] 선행기술문헌

[10] 대한민국 특허공개공보 제10-2012-0113685호

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 안정적인 SEI 층을 형성하여, 초기 효율 및 가역용량을 향상시킬 수 있는 음극 활물질, 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는

[15] 저결정성 인조흑연; 및

[16] 상기 저결정성 인조흑연 상에 형성된 비정질 탄소 코팅층을 포함하며,

[17] X-선 회절 분석(XRD) 측정시 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 음극 활물질을 제공한다.

[18]

[19] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는

[20] 소프트 카본을 2000°C 이상 2800°C 미만의 온도범위에서 소성하여 저결정성 인조흑연을 얻는 단계; 및 상기 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조방법 제공한다.

[21]

[22] 아울러, 본 발명에서는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[23] 나아가, 본 발명에서는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명의 음극활물질은 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 포함하고, XRD 측정시 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만의 특정 범위의 (002)면의 면간격을 가짐으로써, 전해액과 반응시 보다 안정적인 SEI 층을 형성할 수 있다. 또한, 이러한 음극활물질을 포함함으로써 초기 효율 및 가역용량이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[26]

도면의 간단한 설명

[27] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[28] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 저결정성 인조흑연; 및 상기 저결정성 인조흑연 상의 비정질 탄소코층이 형성된 음극 활물질의 모식도이다.

[29] 도 2 및 3은 각각 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 X-선 회절 분석(XRD)에 따른 (002) 및 (110) 피크를 나타낸 그래프이다.

- [30] 도 4는 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 비표면적을 비교한 그래프이다.
- [31] 도 5는 실시예 4 내지 6, 및 비교예 5 와 6의 리튬 이차전지의 용량 특성을 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 6은 실시예 4 내지 6, 및 비교예 5, 7 및 8의 리튬 이차전지의 출력 특성을 나타내는 그래프이다.

[33]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [35] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [36]
- [37] 본 발명은 일 실시예에 따라,
- [38] 저결정성 인조흑연; 및
- [39] 상기 저결정성 인조흑연 상에 형성된 비정질 탄소 코팅층을 포함하며,
- [40] X-선 회절 분석(XRD) 측정시 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [41] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 포함하고, XRD 측정시 (002)면의 면간격(d_{002})이 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만의, 특정 범위의 (002)면의 면간격을 가짐으로써, 전해액과 반응시 보다 안정적인 SEI 층을 형성할 수 있고, 초기 효율 및 가역용량을 현저히 개선시킬 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 저결정성 인조흑연은 소프트 카본을 약 2000°C 이상 2800°C 미만의 온도에서 소성하여 얻어진 것으로, 소프트 카본과 인조흑연의 중간상 흑연인 메조 카본(meso carbon)의 형태일 수 있다.
- [43]
- [44] 일반적으로 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소가 사용되고 있으며, 이 중에서도 결정질 탄소가 용량이 높아 주로 사용되고 있다. 이러한 결정질 탄소로는 천연 흑연 또는 인조흑연이 있다. 그러나 이러한 결정질 탄소는 전극의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서 용량이 낮은 문제점이 있고, 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬운 문제가 있을 수 있다.
- [45] 이에, 흑연을 분쇄하여 저결정화하여 음극 활물질로 사용하였으나, 이 경우,

이미 고결정성 흑연화되었으므로, 물리적 힘으로 분쇄하더라도 면간격 d_{002} 가 벌어지기 어려울 수 있으며, 그 값 또한 일정하지 않아, 출력특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[46] 이에 반해, 본 발명의 일 실시예에 따라, 소프트 카본을 고온 소성하여 메조 카본의 형태로 결정화시킨 저결정성 인조흑연은 소프트 카본에서 출발하여 서서히 결정화하였으므로, 결정성 흑연을 분쇄하여 저결정화하는 기존의 방법에 비해 XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 을 보다 균일하게 향상시킬 수 있으며, 이를 리튬 이차전지의 음극 활물질에 적용할 경우, 출력특성을 향상시킬 수 있다.

[47] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 저결정성 인조흑연의 저결정성은, XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.337 nm 초과 내지 0.34 nm 미만의 범위 내에 있는 소프트 카본과 인조흑연의 중간상 흑연인 메조 카본으로 정의할 수 있다. 특히, 본 발명의 저결정성 인조흑연은 XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 것으로 구체화할 수 있다.

[48] 이때, 본 발명의 저결정성 인조흑연의 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 이하인 경우 흑연입자의 결정성이 증가하여 고결정 인조흑연의 형태에 가까워지므로 전극의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서 용량이 낮고, 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬운 문제가 있을 수 있다. 이와 반대로, 본 발명의 저결정성 인조흑연의 면간격 d_{002} 가 0.3396 nm를 초과하는 경우 흑연입자의 결정성이 현저히 저하되어, 초기 비가역 용량이 증가할 수 있고, 흑연 입자의 전자 전도성이 저하될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[49]

[50] 또한, 상기 저결정성 인조흑연은, XRD 측정시 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)이 0.5도 이상 내지 0.6도 이하일 수 있다.

[51]

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소프트 카본은 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 메조페이스 핏치 및 중유(heavy oil)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 탄소질 물질이 탄화되어 형성된 것일 수 있다.

[53] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 범위의 면간격 d_{002} 를 가짐으로써 출력특성이 우수한 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성함으로써, 안정적인 SEI 층을 형성하여 저결정성 인조흑연의 단점인 초기 효율 및 가역용량을 개선시킬 수 있다.

[54] 즉, 도 1에 도시한 바와 같이, 저결정성 인조흑연(도 1의 (a) 참조)만을 사용하는 경우, 균등한 저항을 받지 못하여 안정적인 SEI 층을 형성하는데 어려움이 있으므로, 초기 효율이 낮아질 수 있으며, 이를 리튬 이차전지의 전극으로 사용될 경우 비가역적으로 소모되는 리튬의 양이 많아질 수 있다.

[55] 이에, 본 발명의 일 실시예에 따라 특정 범위의 면간격 d_{002} 를 갖는 저결정성

인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성하는 경우(도 1의 (b) 참조), 코팅에 의해 균등한 저항을 받음으로써 보다 안정적인 SEI 층을 형성할 수 있고, 전해액과 부반응이 일어나는 비표면적이 감소할 수 있다.

[56]

[57] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 경우 XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 있어서, 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 미만인 경우 결정성이 증가하여, 리튬 이온의 이동이 상대적으로 어려워 출력 성능이 나빠지는 문제가 있을 수 있고, 면간격 d_{002} 가 0.3396 nm를 초과하는 경우 흑연 c축으로의 결합이 약해져 결정성을 잃은 소프트카본화 될 수 있다.

[58] 상기 음극 활물질 및 저결정성 인조흑연의 면간격 d_{002} 는 XRD를 이용하여 측정된 2θ 값의 그래프를 얻어 그래프의 피크 위치를 적분법에 의해 구하여 Bragg 공식에 의해 하기 수학식 1에 의해 계산할 수 있다.

[59] <수학식 1>

[60]
$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$$

[61]

[62] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은, (110)면과 (002)면을 XRD로 측정하여 각각의 측정된 XRD 피크를 적분하여 얻어진 면적비 $I_{(110)}/I_{(002)}$ 에 대한 배향지수는 0.0238 내지 0.0268일 수 있다.

[63]

[64] 또한, (002) 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)은 0.5 내지 0.6도일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 반가폭(FWHM)은 상기 음극 활물질의 XRD 측정에 의해 얻은 (002) 피크 세기의 1/2 위치에서의 피크 폭을 수치화한 것이다. 상기 반가폭(FWHM)의 단위는 2θ 의 단위인 도($^{\circ}$)로 나타낼 수 있으며, 결정성이 높은 음극 활물질일수록 반가폭의 수치가 작다.

[65]

[66] 또한, 음극 활물질의 결정자 크기(Lc)는 하기 수학식 2의 Scherrer의 식에 의해 입자의 C축 방향의 결정자 크기 $L_c(002)$ 를 계산할 수 있다.

[67] <수학식 2>

[68]

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \beta}$$

[69] K = Scherrer 상수 (K=0.9)

[70] β = 반가폭[71] λ = 파장 (0.154056nm)[72] θ = 최대 피크에서의 각

- [73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질은 CuK α 를 이용하여 XRD 측정시 C축 방향의 결정자 크기인 Lc(002)가 15.1 nm 내지 15.7 nm인 일 수 있다. 상기 Lc(002)의 범위는 소프트 카본보다는 결정화가 더 되고, 인조흑연보다는 결정화가 덜 된 소프트 카본과 인조흑연의 중간 결정자 크기를 갖는다.
- [74]
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질의 평균 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)는 0.1 내지 1, 바람직하게는 0.3 내지 0.5인 판상 또는 니들 형태의 비구형 형태인 것이 탭밀도 측면에서 바람직하다.
- [76]
- [77] 상기 음극 활물질의 평균 종횡비가 상기 범위 미만이면, 음극 활물질의 비표면적 증가로 인하여 초기 충전 반응시 SEI 층이 생성되는 면적이 증가하여 결과적으로 초기 비가역 용량을 증가시킬 수 있으며, 전류 집전체에 결합시키기 위한 바인더의 사용량 증가를 초래하여 전극의 단위 부피당 전류밀도를 저하시키는 문제가 있을 수 있다.
- [78] 이와 반대로, 상기 음극 활물질의 평균 종횡비가 상기 범위를 초과하면 전극 제조시 단위 부피당 전류밀도가 저하될 수 있고, 큰 입자 사이즈로 인하여 리튬 이온의 확산 거리가 길어져 출력 특성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [79] 본 발명에 있어서, 입자의 평균 종횡비는 상기 음극 활물질 입자 크기 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있으며, 예를 들어 SEM 사진으로 측정 가능하다.
- [80] 상기 형태를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 포함함으로써 표면의 마찰 면적을 줄이는 효과로 인해 음극 활물질의 탭 (Tap) 밀도가 향상될 수 있다. 상기 탭 밀도는 0.6 g/cc 내지 1 g/cc, 바람직하게는 0.8 g/cc 내지 1 g/cc 의 범위일 수 있다.
- [81]
- [82] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 상기 비정질 탄소 코팅층의 비정질 탄소 코팅량이 증가함에 따라 비표면적이 감소할 수 있다.
- [83] 상기 음극 활물질의 비표면적(BET)은 1m²/g 내지 10m²/g, 바람직하게는 2m²/g 내지 6m²/g, 더욱 바람직하게는 3m²/g 내지 6m²/g 일 수 있다. BET 비표면적이 상기 범위를 벗어나는 경우, 이차전지의 출력 특성 및 초기효율이 저하될 수 있으며, 고온 저장시 잔존 용량이 감소하는 문제가 야기될 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [85]
- [86] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 있어서, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 50 nm 내지 700 nm인 것이 바람직하며, 비정질 탄소 코팅량은 상기 음극

활물질 전체 중량에 대해 0.1% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5% 내지 4 중량%일 수 있다. 이때, 상기 비정질 탄소 코팅층의 코팅량이 너무 적은 경우 저결정성 인조흑연의 정도 및 음극 밀도를 높일 수 없고 음극의 배향성이 낮아지는 문제가 있고, 얇은 비정질 코팅층 형성으로 인해 균등한 저항을 받지 못하여 안정적인 SEI 층을 형성하는데 어려움이 있을 수 있다. 이와 반대로 비정질 탄소 코팅층의 코팅량이 너무 많은 경우 리튬 이온의 이동성에 장애가 되어 출력 특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[87]

[88] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면,

[89] 소프트 카본을 약 2000°C 이상 2800°C 미만, 바람직하게는 2000°C 이상 2500°C의 온도범위에서 소성하여 저결정성 인조흑연을 얻는 단계; 및

[90] 상기 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.

[91] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 저결정성 인조흑연의 제조는 소프트 카본을 출발물질로 하여 서서히 저결정화시킴으로써 XRD 측정시 원하는 (002)면의 면간격 d_{002} 을 확보할 수 있다.

[92] 즉, 소프트 카본을 약 2000°C 이상 2800°C 미만의 온도범위에서 고온 소성함으로써, 면간격 d_{002} 가 보다 증가한 저결정성 인조흑연을 얻을 수 있다.

[93] 만일, 상기 소성 온도가 상기 범위 미만인 경우, 원하는 저결정성 인조흑연을 얻기 어려워 원하는 용량을 얻는데 어려움이 있을 수 있고, 상기 소성 온도가 2800°C를 초과하는 경우, 저결정성 인조흑연 입자의 재결정화가 발생하거나, 고결정성 흑연화가 진행될 수 있는 문제가 발생할 수 있다.

[94] 이때, 상기 소성은 질소, 아르곤, 수소 및 이들의 혼합 가스를 주입하여 불활성 분위기 하에 수행할 수 있으며, 경우에 따라 진공 하에서 수행할 수 있다.

[95] 상기 소프트 카본은 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 메조페이스 핏치 및 중유(heavy oil)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 탄소질 물질이 탄화되어 형성된 것일 수 있으며, 바람직하게는 석탄계 핏치, 석유계 핏치 및 메조페이스 핏치로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 핏치인 것이 바람직할 수 있다.

[96] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 비정질 탄소 코팅층 형성은 저결정성 탄소 입자를 비정질 탄소 전구체와 혼합한 후 열처리함으로써 형성될 수 있다.

[97] 이때, 상기 저결정성 탄소 입자 및 비정질 탄소 전구체의 혼합비는 중량비로서 100 : 0.2 내지 20, 바람직하게는 100 : 1 내지 100 : 8일 수 있다.

[98] 상기 비정질 탄소 전구체는 열처리에 의해 탄소를 생성하는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 말토오스, 락토오스, 수크로스, 페놀계 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알콜 수지,

우레탄수지, 폴리이미드 수지, 푸란 수지, 셀룰로오스 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지, 레조시놀계 수지, 플로로글루시놀계 수지, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 타르(tar) 및 저분자량의 중질유 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 타르(tar) 및 저분자량의 중질유 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [99] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 비정질 탄소 코팅층의 형성을 위한 열처리 온도는 160°C 내지 1400°C, 바람직하게는 900°C 내지 1400°C일 수 있으며, 열처리 시간은 약 20분 내지 20시간, 바람직하게는 30분 내지 10시간일 수 있다.
- [100] 상기 열처리 온도가 160°C 미만인 경우 온도가 너무 낮아 비정질 탄소 코팅층을 형성하기 어려우며, 1400°C를 초과하는 경우 온도가 너무 높아 목적하는 화합물의 결정 구조가 변할 수 있다. 또한, 상기 열처리는 예를 들어 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스 등이 존재하는 불활성 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [101] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더 및 도전제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [103] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용되는 것으로서, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), SBR(styrene butadiene rubber) 등과 같은 바인더가 사용된다.
- [104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 도전제는 천연 흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노튜브, 풀러렌, 탄소 섬유, 금속 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙일 수 있다.
- [105] 본 발명의 일 실시예에 따르는 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [106] 또한, 본 발명은 상기 음극을 이용하여, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 리튬염이 용해되어 있는 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [107] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 사용되는 양극 및 전해질은 당 분야에 통상적으로 사용되는 재료를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [108] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬이온

이차전지, 리튬폴리머 이차전지 또는 리튬이온폴리머 이차전지 등, 통상적인 리튬 이차전지들을 모두 포함할 수 있다.

[109] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[110] 본 발명의 리튬 이차전지는 각종 전자제품의 전원으로 사용될 수 있다. 예를 들어 휴대용 전화기, 핸드폰, 게임기, 휴대용 텔레비전, 노트북 컴퓨터, 계산기 등에 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[111]

발명의 실시를 위한 형태

[112] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[113]

[114] 실시예

[115] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[116]

[117] <음극 활물질의 제조>

[118] 실시예 1

[119] 콜(coal)로부터 분별 증류에 의해 얻어진 콜타르 핏치(coal tar pitch)를 코크화(coking)하고, 550°C에서 열처리한 후, 1400°C로 소성하여 장축길이가 11.5 μm 이고, 비표면적이 6 m^2/g 내지 8 m^2/g , 탭 밀도가 1.3 g/cc인 핏치 코크스(소프트 카본)를 얻었다.

[120] 상기 얻어진 핏치 코크스를 약 2000°C에서 10 시간 동안 소성하여 저결정성 인조흑연을 제조하였다. 상기 저결정성 인조흑연은 XRD 측정시 (002)면의 면간격이 0.3396 nm 였다.

[121] 이어서, 상기 저결정성 인조흑연 및 석유계 핏치를 100:1 중량비로 혼합하여 소성로에 넣고, 약 1000°C 온도하에서 10 시간 동안 소성시켜 평균 장축길이가 약 11.5 μm 인 비정질 탄소 코팅층의 피복된 음극 활물질을 얻었다. 상기 비정질 탄소 코팅층의 코팅량은 음극 활물질 전체 중량에 대해 0.5 중량%였다. 얻어진 비정질 탄소 코팅층이 형성된 저결정 인조 흑연의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[122]

[123] 실시예 2

[124] 상기 저결정성 인조흑연 및 석유계 핏치를 100:2 중량비로 혼합하여 비정질 탄소 코팅층의 코팅량이 음극 활물질 전체 중량에 대해 1 중량%인 것을

제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다. 얻어진 비정질 탄소 코팅층이 형성된 저결정 인조 흑연의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[125]

[126] 실시예 3.

[127] 상기 저결정성 인조흑연 및 석유계 핏치를 100:4 중량비로 혼합하여 비정질 탄소 코팅층의 코팅량이 음극 활물질 전체 중량에 대해 2 중량%인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다. 얻어진 비정질 탄소 코팅층이 형성된 저결정 인조 흑연의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[128] [Table 1]

	구성	d_{002} / nm	결정화도(Degree of graphitization; DOG)	I_{110}/I_{004} Index	Crystallite size / nm		rhombohedral content / %
					Lc	La	
실시예 1	저결정성 인조 흑연	0.3396	0.5166	0.4636	15.4	38.5	12.3
	저결정성 인조 흑연 + 비정질 코팅층 0.5 중량%	0.3390	0.5859	0.4775	15.1	39.7	12.8
실시예 2	저결정성 인조 흑연 + 비정질 코팅층 1 중량%	0.3387	0.6196	0.5049	15.2	39.7	12.8
실시예 3	저결정성 인조 흑연 + 비정질 코팅층 2 중량%				15.7	39.9	12.4

[129]

[130] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 비정질 탄소 코팅 함량이 증가함에 따라 결정화도는 낮아지며, 비정질에 의한 (110) 배향도 등이 높아지는 경향을 확인할 수 있다.

[131]

[132] 비교예 1

[133] 콜(coal)로부터 분별 증류에 의해 얻어진 콜타르 핏치(coal tar pitch)를 코크화(coking)하고, 550°C에서 열처리한 후, 1400°C로 소성하여 장축길이가 10 μ m 내지 12 μ m이고, 비표면적이 6m²/g 내지 8m²/g, 탭 밀도가 1.3 g/cc인 핏치 코크스(소프트 카본)를 얻었다.

[134]

[135] 비교예 2

[136] 상기 실시예 1에서 후속 비정질 탄소 코팅층 형성 단계를 수행하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저결정 인조흑연을 제조하였다.

[137]

[138] 비교예 3

[139] 상기 비교예 1에서 얻어진 핏치 코크스(소프트 카본)를 2850°C 이상의 온도에서 소성하여, d₀₀₂이 0.338이고, 장축길이가 10 μ m 내지 34 μ m이고, 비표면적이 1.4 m²/g이며, 탭 밀도가 0.94 g/cc인 고결정성 인조흑연을 얻었다.

[140]

[141] 비교예 4

[142] 저결정성 인조 흑연 대신 상기 비교예 3의 고결정성 인조 흑연을 사용하고, 비정질 탄소 코팅층의 코팅량이 음극 활물질 전체 중량에 대해 5%인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[143] 상기 비정질 코팅된 인조흑연의 d₀₀₂는 0.3361, 장축길이가 12 μ m 내지 33 μ m이고, 비표면적이 0.8 m²/g이며, 탭 밀도가 0.82 g/cc이었다.

[144]

[145] <리튬 이차전지의 제조>

[146] 실시예 4

[147] (음극 제조)

[148] 음극 활물질로 실시예 1에서 제조된 음극 활물질, 도전제로 아세틸렌 블랙, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 증점제로 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)를 96:1:2:1의 중량비로 혼합한 후, 이들을 용매인 물(H₂O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[149] 상기 제조된 음극 활물질 슬러리를 구리 집전체의 일면에 65 μ m의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정크기로 편칭하여 음극을 제조하였다.

[150]

[151] (리튬 이차전지의 제조)

[152] 양극 활물질로 LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂를 사용하였고, 도전제로 아세틸렌 블랙, 바인더로 SBR을 94:3.5:2.5의 중량비로 혼합한 후 NMP에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정크기로 편칭하여 양극을 제조하였다.

- [153] 상기 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해질을 주입하여 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [154]
- [155] 실시에 5 및 6
- [156] 음극 활물질로 실시예 2 및 3에서 제조된 음극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [157]
- [158] 비교예 5 내지 8
- [159] 음극 활물질로 비교예 1 내지 4에서 제조된 음극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [160]
- [161] 실험예
- [162] 실험예 1: X-선 회절(XRD) 분석 측정
- [163] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 음극 활물질에 대하여 Cu(K α -선)를 이용한 XRD 회절 측정을 하였다.
- [164]
- [165] - 타겟: Cu(K α -선) 흑연 단색화 장치
- [166] - 슬릿 slit: 발산 슬릿 = 1도, 수신 슬릿 = 0.1mm, 산란 슬릿 = 1도
- [167] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:
- [168]
- [169] (110) 면: 76.5 도 < 2 θ < 78.5도, 4도 / 1분(=0.2도 / 3초)
- [170] (002) 면: 20.0 도 < 2 θ < 32.0도, 4도 / 1분(=0.2도 / 3초), 여기서 2 θ 는 회절 각도를 나타낸다.
- [171]
- [172] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 XRD 측정에 대한 d₀₀₂, I₁₁₀ 및 I₁₁₀/I₀₀₂의 결과 값을 하기 표 2에 기재하였고, XRD 그래프에서 (002) 및 (110) 피크에 대한 그래프를 각각 도 2 및 3에 나타내었다.

[173] [Table 2]

	d ₀₀₂ (음극 활물질)	I ₁₁₀	배향지수 (I ₁₁₀ / I ₀₀₂)	Lc
실시예 1	0.3390	3831	0.0268	15.7
실시예 2	0.3387	3349	0.0263	15.2
실시예 3	0.3390	2905	0.0261	15.1
비교예 1(S/C)	0.3494	거의 나타나지 않음	-	3.01
비교예 2(저결정성 인조흑연)	0.3396	3400	0.0238	15.4
비교예 3(고결정 인조흑연)	0.3345	1630	0.0148	23.2
비교예 4(고결정 인조흑연 + 비정질 코팅층 5%)	0.3361	3330	0.016	23.0

[174]

[175] 상기 표 2에서 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 Lc(002) 및 d₀₀₂는 하기 수학적 식 1과 2를 이용하여 계산하였다:

[176] <수학적 식 1>

[177]
$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$$

[178] 또한, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 결정자 크기(Lc)는 하기 수학적 식 2의 Scherrer의 식에 의해 입자의 C축 방향의 결정자 크기 Lc(002)를 계산할 수 있다.

[179]

[180] <수학적 식 2>

[181]

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \beta}$$

[182] K = Scherrer 상수 (K=0.9)

[183] β = 반가폭

[184] λ = 파장 (0.154056nm)

[185] θ = 최대 피크에서의 각

[186]

[187] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 3의 음극 활물질의 XRD 측정시 C축 방향의 결정자의 크기인 Lc(002)가 15.1 nm 내지 15.7 nm이고, (002)면의 면간격 d₀₀₂는 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 결과로부터,

소프트 카본인 비교예 1(0.3494 nm) 및 고결정성 인조흑연인 비교예 3 (0.3345 nm)의 중간상인 메조 카본임을 확인할 수 있다.

[188]

[189] 또한, 상기 표 2 및 도 2와 3을 참고하면, 실시예 1 내지 3, 비교예 2 내지 4에 있어서, 흑연의 주 피크인 (002) 피크 및 (110) 피크가 나타난 것을 확인할 수 있으며, 이는 소프트 카본으로만 이루어진 비교예 1의 경우에 비하여 약간의 결정성을 가진 것에 기인할 수 있다.

[190] 구체적으로, 비교예 1의 소프트 카본은 I_{110} 의 피크가 거의 나타나지 않았으며, 이는 결정화도가 매우 낮은 비정질이기 때문이다.

[191] XRD 측정 결과인 I_{100} 피크의 유,무는 의미가 있으나, I_{100} 피크의 강도는 측정 시료의 양 및 높이 등 측정 환경에 의해 변할 수 있으므로 큰 의미를 두지 않는다.

[192] 한편, I_{110}/I_{002} 와 같은 비율, 즉 배향 지수는 비교가 가능한데, 실시예 1 내지 3, 그리고 비교예 2를 비교해 보면, 탄소 코팅층의 유,무에 따라 비정질에 의해 I_{110}/I_{002} 가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 탄소 코팅층이 I_{110} 에 영향을 줄 수 있음을 의미할 수 있다.

[193] 또한, 비교예 3 및 4와 같은 고결정성 인조 흑연은 저결정성 인조 흑연 대비 I_{110}/I_{002} 가 낮음을 통해 (002) 결정성이 높아진 것을 확인할 수 있다.

[194]

[195] 실험예 2: 음극 활물질의 물성 측정

[196] <비표면적 측정>

[197] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정하였다.

[198]

[199] <입도 분포 측정>

[200] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 입도 분포는 음극 활물질의 평균 입경의 분포로서, D_{10} , D_{50} , D_{90} 을 측정하였으며, D_{10} , D_{50} , D_{90} 은 각각 입경 분포의 10%, 50%, 90% 기준에서의 입경을 의미한다.

[201] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질의 입도 분포는 레이저 회절 입도법(Laser Diffraction Method :Microtrac MT 3000)을 이용하여 측정하였다.

[202]

[203] <탭밀도 측정>

[204] 탭밀도는 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 음극 활물질 20g을 용기에 충전한 후, 1000 회 정도 위 아래로 진동시켜 얻어지는 최종 부피를 측정하여 겉보기 밀도를 측정하는 것이다.

[205]

[206] 상기 측정 방법에 따른 비표면적, 입도 분포 및 탭밀도 결과를 하기 표 3 및 도 4에 나타내었다:

[207] [Table 3]

예	탭밀도(g/cc)	BET비표면적(m ² /g)	입도 분포(μ m)(장축 길이)		
			D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
실시예 1	0.93	5.28	6.24	11.5	19.1
실시예 2	0.85	4.73	6.01	11.3	18.8
실시예 3	0.88	3.07	6.41	11.3	18.3
비교예 1	0.77	2.03	7.61	12.68	21.38
비교예 2	0.68	8.98	6.29	11.7	19.3
비교예 3	0.95	1.4	10.1	19.3	34.0
비교예 4	0.82	0.8	12.1	20.4	33.6

[208]

[209] 상기 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 탭밀도는 0.85 g/cc 내지 0.93 g/cc의 범위로 비교예 1과 2에 비해 탭밀도가 향상되었다. 이는, 실시예 1 내지 3의 경우 비정질 탄소 코팅층을 포함함으로써 표면의 마찰 면적을 줄이는 효과로 인해 음극 활물질의 탭밀도가 향상됨을 의미할 수 있다.

[210] 뿐만 아니라, BET 비표면적의 경우 실시예 1 내지 3은 3 m²/g 내지 6 m²/g의 범위로, 이차전지의 출력 특성 및 초기 효율 특성에 유리할 수 있다. 또한, 고온 저장시 잔존 용량을 측정하는 고온 저장 후 수명 특성에도 영향을 줄 수 있다.

[211] 이에 반해, 비교예 2의 경우 BET 표면적이 실시예 1 내지 3에 비해 크며, 이 경우 고온 저장시 잔존 용량이 더 낮아질 수 있다.

[212] 또한, 비교예 3 및 4의 경우, BET 비표면적이 본 발명의 실시예 1 내지 3에 비해 2배 이상 낮아짐을 알 수 있다. 이 경우 리튬 이온의 이동이 상대적으로 어려워져 이차전지의 출력 성능이 적어지는 문제가 있을 수 있다.

[213] 한편, 도 4를 참조하면 탄소 코팅층을 포함하는 실시예 1 내지 3이 비교예 2에 비해 BET 값이 낮은 것을 질소 흡/탈착 곡선(Isotherm)을 통해 확인할 수 있으며, 실시예 1 내지 3의 비교를 통해 비표면적 값이 탄소 코팅 함량에 비례하여 작아짐을 확인할 수 있다. 일반적으로, BET 값이 낮을수록 고온저장 특성에 유리할 수 있다.

[214] 또한, 비교예 1에 해당하는 소프트 카본은 BET값이 작아도 절대적 용량이 245.4 mAh/g로 작아 100% 상용이 어렵다는 단점이 있는데 반해, 탄소 코팅층을 포함하는 실시예는 용량 및 고온 저장 부분에서 비교예 1 대비 우수하다.

[215]

[216] 실험예 3: 리튬 이차전지의 초기 효율 및 충방전 용량 측정

[217] 실시예 4 내지 6, 및 비교예 5 와 6에서 제조된 리튬 이차전지(코인형 반쪽 전지)를 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 0.1C의 정전류(CC)로 5mV가 될때까지 방전하여 1 사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 이후, 20분간 방치한 다음 계속하여 0.1C의 정전류로 1.5V까지 충전하여 충전 용량을 측정하였다. 각 전지에 대하여 상기 충전 및 방전을 반복 실시하여 용량을 측정하였다. 그 결과를 표 4 및 도 5에 나타내었다.

[218] [Table 4]

예	1 st cycle	
	Q _{dis} (mAh/g)	C _{eff} (%)
실시예 4	298.8	88.7
실시예 5	297.9	87.4
실시예 6	303.2	89.5
비교예 5	245.4	82.9
비교예 6	291.3	85.8

[219]

[220] 표 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 이차전지가 비교예 5 및 6의 이차전지에 비해 방전 용량 및 초기 효율이 각각 5% 이상 증가함을 확인하였다. 이는, 본 발명의 실시예 1 내지 3의 음극 활물질이 소프트 카본에서 출발하여 서서히 결정화하여 균일하고 향상된 d₀₀₂의 값을 가지면서, 이러한 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성시킴으로써 전해액과 부반응하는 비표면적이 작아져 균등한 저항을 받을 수 있으므로, 초기 효율 및 가역 용량이 개선될 수 있음을 확인할 수 있다.

[221]

[222] 실험예 4: 리튬 이차전지의 출력 특성 측정

[223] 상기 실시예 4 내지 6, 및 비교예 5, 7, 8에서 제조된 코인형 리튬 이차 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 0.1C의 정전류로 5mV가 될 때까지 방전하여 1 사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 이후, 20분간 방치한 다음, 계속하여 0.1c의 정전류로 1.5V까지 충전하여 충전 용량을 측정하였다. 이후 20분간 방치한 다음, 각각의 C-rate 조건으로 방전하였다. 0.1C 충전 후, 방전 C-rate 0.1C, 0.5C, 1.0C 및 2.0C의 조건으로 상온에서 테스트를 실시하였다. 이 중 2C-rate에서의 잔존용량(%) 결과를 하기 표 5 및 도 6에 나타내었다.

[224] [Table 5]

예	2C-rate 에서의 정규화 용량(%)
실시예 4	99.8
실시예 5	99.0
실시예 6	99.4
비교예 5	95.1
비교예 7	96.2
비교예 8	96.3

[225]

[226] 상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 4 내지 6의 이차전지의 경우 2C-rate에서의 용량이 약 99% 이상으로 매우 우수하였다.

[227] 이에 반해 소프트 카본을 사용한 비교예 5의 리튬 이차전지의 경우 실시예 4 내지 6의 리튬 이차전지에 비해 용량이 약 4% 정도 감소함을 확인할 수 있었으며, 고결정성 인조흑연을 사용한 비교예 7 및 8의 리튬 이차전지의 경우, 실시예 4 내지 6의 리튬 이차전지에 비해 약 3% 정도 감소함을 인할 수 있다.

[228] 또한, 도 6에서도 알 수 있는 바와 같이, 0.5C, 1C 및 2C 모두에서 실시예 4 내지 6의 리튬 이차전지의 용량이 비교예 5, 7 및 8의 이차전지에 비해 현저히 향상되었음을 알 수 있다

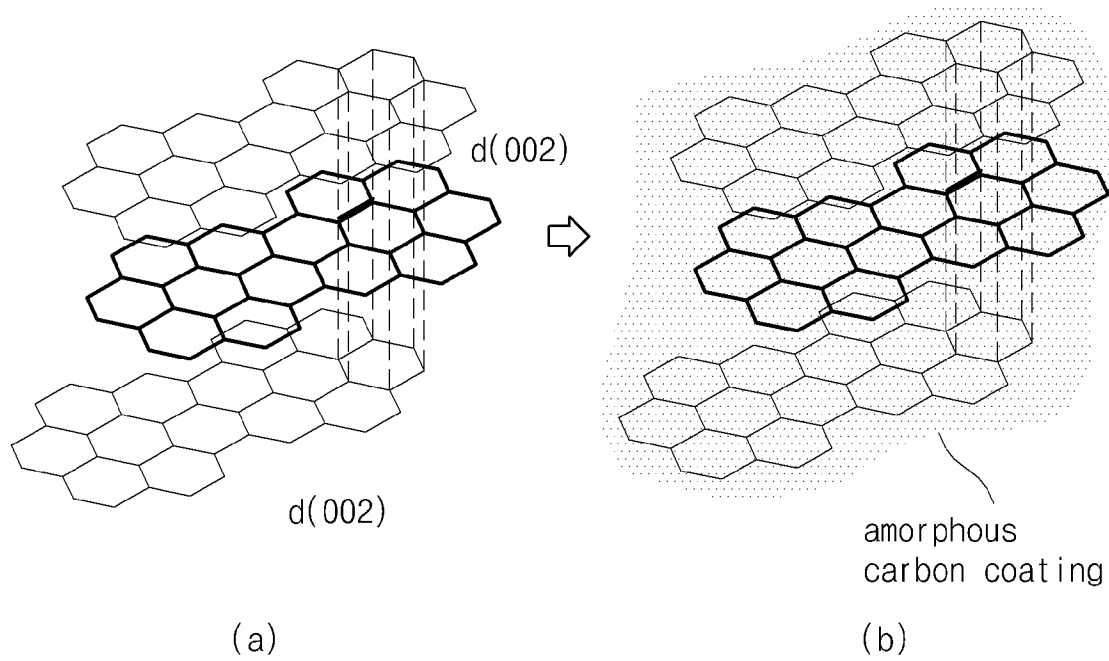
[229] 이는, 실시예 4 내지 6의 리튬 이차전지는 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소코팅층을 포함함으로써 특정 범위의 d_{002} 을 갖는 음극 활물질의 사용으로 인해, 비교예 5에서 사용한 음극 활물질의 큰 비가역은 보완되고, 비교예 7 및 8 대비 높아진 d_{002} 를 가짐으로써 rate 특성이 향상된 것으로 판단할 수 있다.

청구범위

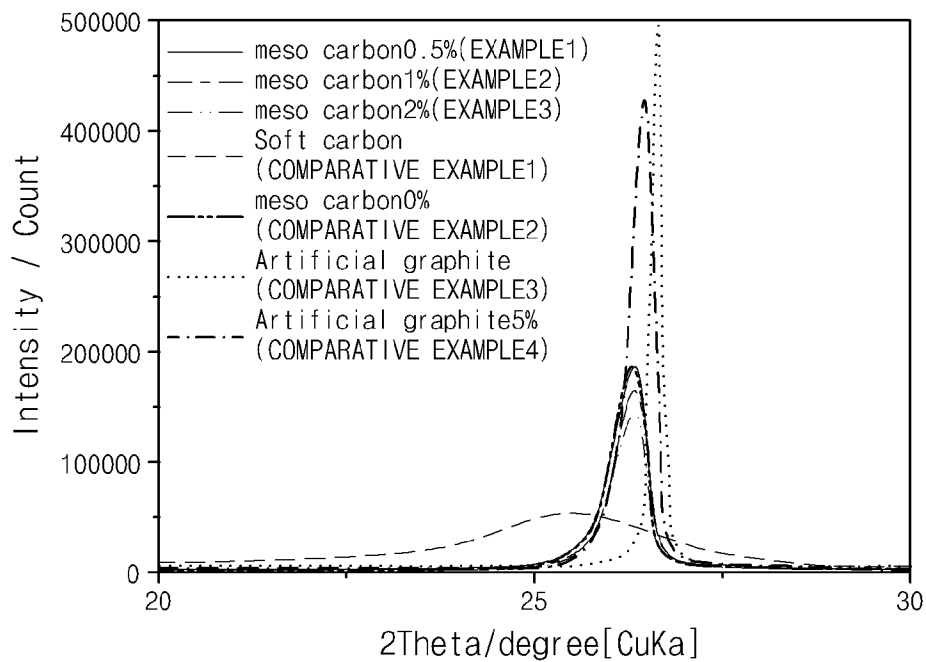
- [청구항 1] 저결정성 인조흑연; 및
상기 저결정성 인조흑연 상에 형성된 비정질 탄소 코팅층을 포함하며,
XRD 측정시 (002)면의 면간격 d_{002} 가 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 저결정성 인조흑연은 소프트 카본을 2000°C 이상 2800°C 미만의 온도범위에서 소성하여 얻어진 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 저결정성 인조흑연은, XRD 측정시 (002)면의 면간격 (d_{002})은 0.338 nm 초과 내지 0.3396 nm 미만이고, 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)이 0.5도 내지 0.6도인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 음극 활물질은 XRD 피크를 적분하여 얻어진 면적비 $I_{(110)}/I_{(002)}$ 에 대한 배향지수는 0.0238 내지 0.0268인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 음극 활물질은 XRD 측정시 $I_{(002)}$ 피크의 반가폭 (Full Width at Half-Maximum; FWHM)이 0.5 내지 0.6도인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 음극 활물질은 XRD 측정시 C축 방향의 결정자의 크기인 $L_c(002)$ 가 15.1 nm 내지 15.7 nm인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 음극 활물질의 종횡비(장축의 길이/단축의 길이)는 0.1 내지 1인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 음극 활물질의 탭밀도는 0.6 g/cc 내지 1g/cc의 범위인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 음극 활물질의 비표면적(BET)은 1m²/g 내지 10m²/g인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,

- 상기 비정질 탄소 코팅층의 코팅량은 음극 활물질 전체에 대해 0.1% 내지 10%인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 11] 소프트 카본을 2000°C 이상 2800°C의 온도범위에서 소성하여 저결정성 인조흑연을 얻는 단계; 및
- [청구항 12] 상기 저결정성 인조흑연 상에 비정질 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법. 청구항 11에 있어서,
- 상기 소프트 카본은 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 메조페이스 핏치 및 중유(heavy oil)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 탄소질 물질이 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
- 상기 비정질 탄소 코팅층은 저결정성 탄소 입자를 비정질 탄소 전구체와 혼합한 후 열처리하여 형성되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
- 상기 비정질 탄소 전구체는 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 말토오스, 락토오스, 수크로스, 페놀계 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알콜 수지, 우레탄수지, 폴리이미드 수지, 퓨란 수지, 셀룰로오스 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지, 레조시놀계 수지, 플로로글루시놀계 수지, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 타르(tar) 및 중질유로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 13에 있어서,
- 상기 저결정성 탄소 입자 및 비정질 탄소 전구체의 혼합비는 중량비로서 100 : 0.2 내지 20인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 13에 있어서,
- 상기 열처리는 160°C 내지 1400°C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 청구항 1의 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 18] 상기 음극이 청구항 17에 따른 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

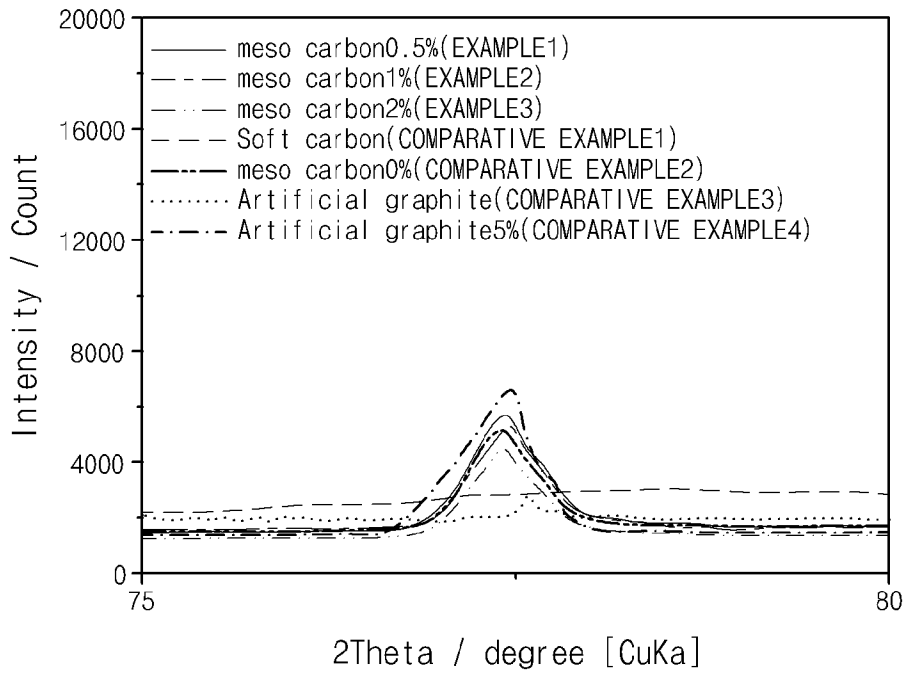
[Fig. 1]



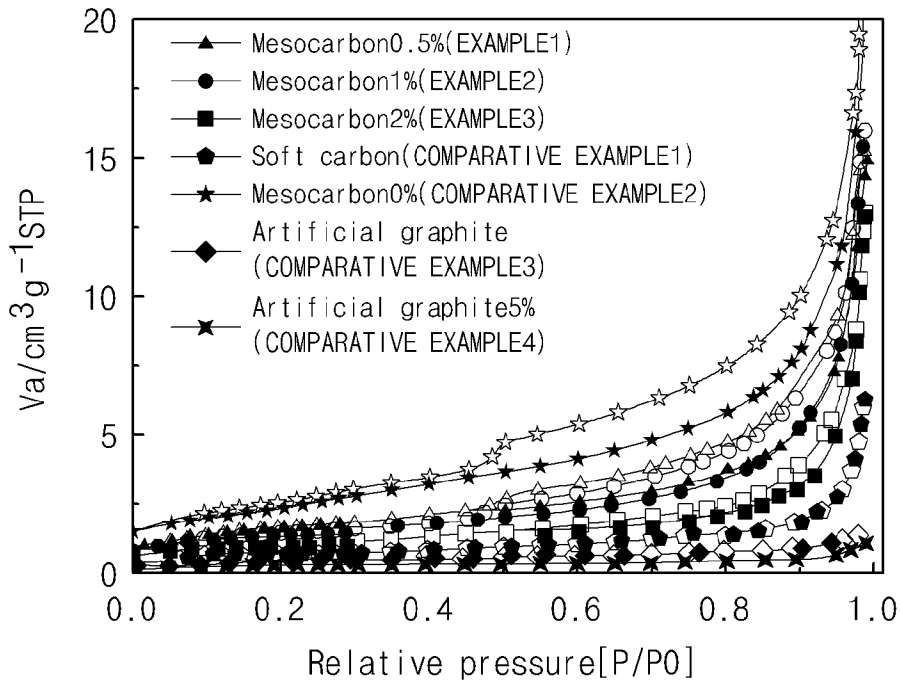
[Fig. 2]



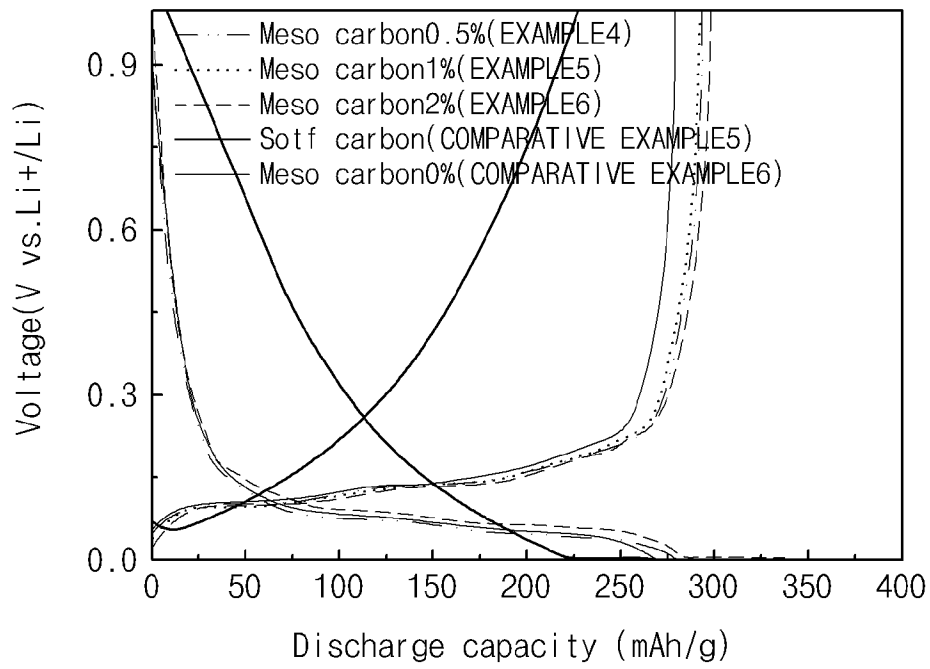
[Fig. 3]



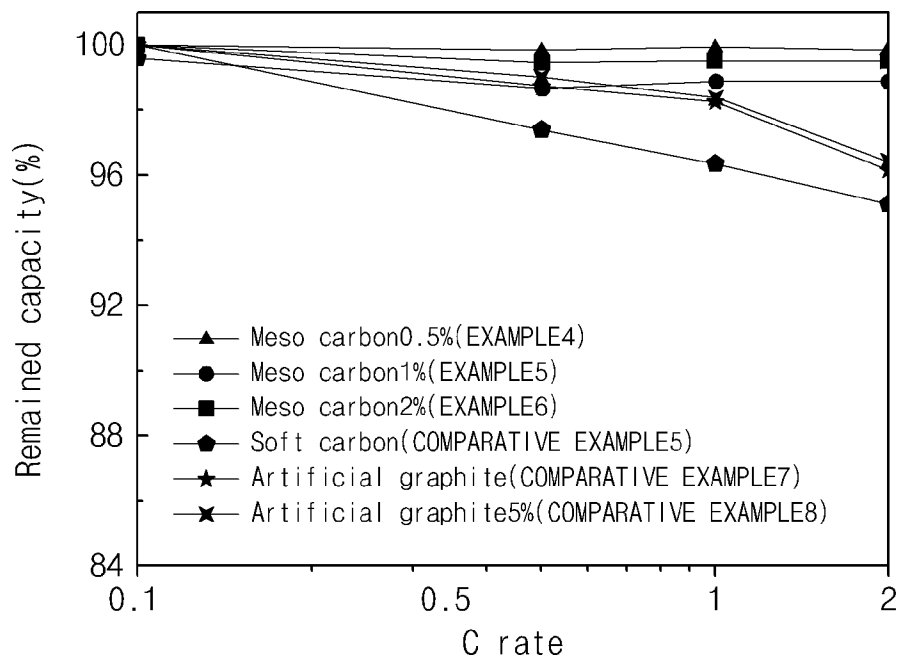
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/1393(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/583; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/1393

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: negative active material, low-crystalline artificial graphite, amorphous carbon, coating layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1190368 B1 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 11 October 2012 See claims 1 and 3-4; paragraphs [0039]-[0041], [0048]-[0057], [0075]-[0076], [0127] and [0129]; examples 1-2; figure 1.	11-16
A		1-10,17-18
A	KR 10-1084847 B1 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED et al.) 21 November 2011 See claims 1 and 4; paragraphs [0045]-[0047]; example 1; figure 4.	1-18
A	KR 10-2012-0129881 A (SHOWA DENKO K.K.) 28 November 2012 See claims 1 and 8-9; paragraphs [0159]-[0165].	1-18
A	KR 10-1999-0080594 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO., LTD.) 15 November 1999 See claim 1; page 3; examples 1-2; table 1; figure 1.	1-18
A	JP 09-237638 A (SHARP CORPORATION) 09 September 1997 See claims 1-3 and 11; paragraphs [0011]-[0019].	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

21 SEPTEMBER 2015 (21.09.2015)

Date of mailing of the international search report

22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005839

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1190368 B1	11/10/2012	CN 101682030 A	24/03/2010
		CN 101682030 B	10/10/2012
		JP 05623686 B2	12/11/2014
		JP 2008-300274 A	11/12/2008
		KR 10-2010-0008788 A	26/01/2010
		US 2010-0178563 A1	15/07/2010
		US 8399131 B2	19/03/2013
		WO 2008-149539 A1	11/12/2008
KR 10-1084847 B1	21/11/2011	CN 101454928 A	10/06/2009
		CN 101454928 B	05/09/2012
		JP 05431729 B2	05/03/2014
		KR 10-2009-0012256 A	02/02/2009
		US 2009-0098448 A1	16/04/2009
		WO 2008-047768 A1	24/04/2008
KR 10-2012-0129881 A	28/11/2012	CN 102844919 A	26/12/2012
		CN 102844919 B	23/07/2014
		EP 2667435 A1	27/11/2013
		EP 2667435 A4	12/11/2014
		JP 05140781 B2	13/02/2013
		KR 10-1211489 B1	13/12/2012
		US 2013-0323601 A1	05/12/2013
		WO 2012-144618 A1	26/10/2012
KR 10-1999-0080594 A	15/11/1999	JP 04187347 B2	26/11/2008
		JP 11-329436 A	30/11/1999
		KR 10-0250859 B1	01/04/2000
		US 2002-0076614 A1	20/06/2002
		US 6596437 B2	22/07/2003
JP 09-237638 A	09/09/1997	DE 69609809 D1	21/09/2000
		DE 69609809 T2	18/01/2001
		EP 0782207 A1	02/07/1997
		EP 0782207 B1	16/08/2000
		JP 03481063 B2	22/12/2003
		US 6040092 A	21/03/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/1393(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/583; H01M 10/40; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/133; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/1393

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극 활물질, 저결정성 인조흑연, 비정질 탄소, 코팅층

C. 관련 문헌

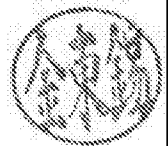
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1190368 B1 (오사까 가스 가부시키키가이샤 등) 2012.10.11 청구항 1 및 3-4; 단락 [0039]-[0041], [0048]-[0057], [0075]-[0076], [0127] 및 [0129]; 실시예 1-2; 도면 1 참조.	11-16
A		1-10, 17-18
A	KR 10-1084847 B1 (오사까 가스 가부시키키가이샤 등) 2011.11.21 청구항 1 및 4; 단락 [0045]-[0047]; 실시예 1; 도면 4 참조.	1-18
A	KR 10-2012-0129881 A (쇼와 덴코 가부시키키가이샤) 2012.11.28 청구항 1 및 8-9; 단락 [0159]-[0165] 참조.	1-18
A	KR 10-1999-0080594 A (삼성전관 주식회사) 1999.11.15 청구항 1; 페이지 3; 실시예 1-2; 표 1; 도면 1 참조.	1-18
A	JP 09-237638 A (SHARP CORPORATION) 1997.09.09 청구항 1-3 및 11; 단락 [0011]-[0019] 참조.	1-18

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 09월 21일 (21.09.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 09월 22일 (22.09.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1190368 B1	2012/10/11	CN 101682030 A	2010/03/24
		CN 101682030 B	2012/10/10
		JP 05623686 B2	2014/11/12
		JP 2008-300274 A	2008/12/11
		KR 10-2010-0008788 A	2010/01/26
		US 2010-0178563 A1	2010/07/15
		US 8399131 B2	2013/03/19
		WO 2008-149539 A1	2008/12/11
KR 10-1084847 B1	2011/11/21	CN 101454928 A	2009/06/10
		CN 101454928 B	2012/09/05
		JP 05431729 B2	2014/03/05
		KR 10-2009-0012256 A	2009/02/02
		US 2009-0098448 A1	2009/04/16
		WO 2008-047768 A1	2008/04/24
KR 10-2012-0129881 A	2012/11/28	CN 102844919 A	2012/12/26
		CN 102844919 B	2014/07/23
		EP 2667435 A1	2013/11/27
		EP 2667435 A4	2014/11/12
		JP 05140781 B2	2013/02/13
		KR 10-1211489 B1	2012/12/13
		US 2013-0323601 A1	2013/12/05
		WO 2012-144618 A1	2012/10/26
KR 10-1999-0080594 A	1999/11/15	JP 04187347 B2	2008/11/26
		JP 11-329436 A	1999/11/30
		KR 10-0250859 B1	2000/04/01
		US 2002-0076614 A1	2002/06/20
		US 6596437 B2	2003/07/22
JP 09-237638 A	1997/09/09	DE 69609809 D1	2000/09/21
		DE 69609809 T2	2001/01/18
		EP 0782207 A1	1997/07/02
		EP 0782207 B1	2000/08/16
		JP 03481063 B2	2003/12/22
		US 6040092 A	2000/03/21