



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월29일
 (11) 등록번호 10-1772402
 (24) 등록일자 2017년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/587 (2010.01) *C01B 31/04* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/587 (2013.01)
C01B 32/20 (2017.08)
 (21) 출원번호 10-2015-0110159
 (22) 출원일자 2015년08월04일
 심사청구일자 2015년08월04일
 (65) 공개번호 10-2017-0016710
 (43) 공개일자 2017년02월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060051305 A
 KR101417588 B1*
 KR1020110069458 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 지에스에너지 주식회사
 서울시 강남구 논현로 508(역삼동)
 (72) 발명자
 이경직
 대전광역시 유성구 엑스포로 359(문지동)
 엄재철
 서울특별시 마포구 대흥로6길 4-6, 201호 (용강동)
 이상익
 대전광역시 유성구 엑스포로 359(문지동)
 (74) 대리인
 윤여광, 염주석, 조우제

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김유희

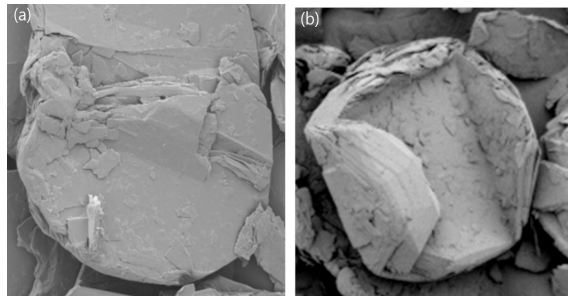
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 리튬 이차 전지용 음극활물질

(57) 요약

본 발명은 배향성을 개선할 수 있는 음극활물질의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 전극의 두께 변화율이 적으며 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/225 (2017.08)

H01M 10/052 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 플레이크상 흑연질 재료를 기계적 외력을 주는 장치에 투입하고, 당해 장치의 선속도를 10 내지 40 m/s 속도로 외력을 조절하여, 상기 흑연질 재료의 에지부 일부 또는 전부가 절곡하거나 구겨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계;

(ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계; 및

(iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체를 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (i)에서 형성된 1차입자는 플레이크상 흑연 절편들이 다각형 상으로 절곡하거나 구겨진 에지부를 포함하며, 상기 에지부의 구겨진 각도(θ)는 $0 < \theta < 180^\circ$ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 3

(i) 구상화된 흑연 입자를 기계적 외력을 주는 장치에 투입하고, 당해 장치의 선속도를 10 내지 40 m/s의 속도로 외력을 조절하여, 상기 입자 내 결구(結球)된 플레이크상 흑연 절편의 일부 또는 전부가 랜덤하게 층간박리(exfoliate)되거나 깨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계;

(ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계; 및

(iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체를 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 단계 (i)에서 형성된 1차 입자는, 복수 개의 외피층 일부 또는 전부가 박리되거나 벗겨진 양배추 또는 양파 형상의 부정형(不定形) 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 단계 (i)은 메카노퓨전, 롤 밀링(Roll Milling), 볼 밀링(Ball Milling), 어트리션밀링(Attrition milling), 유성볼밀링(Planetary milling), 셰이커 밀링(shaker milling), 디스크 밀링(disk milling), 셰이프 밀링(shape milling), 수직 셰이프 밀링(vertical shape milling), 로터 블레이드 밀링(rotor blade milling), 나우타 밀링(nauta milling), 노빌타 밀링(nobilta milling), V 혼합기(V Mixing), 제트밀링(Zet Milling) 중 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 단계 (ii)에서 비정질 탄소 전구체는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이즈 피치, 콜타르 피치, 열처리 피치, 염화비닐계 수지, 비닐계 고분자, 방향족 탄화수소, 질소환 화합물, 황환 화합물, 석탄 액화유, 아스팔텐, 원유, 나프타, 석유계 중질유, 및 분해계 중질유로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 단계 (ii)에서 비정질 탄소 전구체의 함량은 플레이크상 흑연질 재료 또는 구상화된 흑연입자 100 중량부 대비 2 내지 30 중량부 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 단계 (iii)에서 열처리 온도는 600~1500℃ 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 단계 (iii)에서 열처리하여 조립된 물질을 1000~3000℃ 범위에서 2차 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 11

제1항 또는 제3항의 방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지용 음극활물질로서,

상기 음극활물질은

하나 이상의 부정형(不定形) 1차입자; 및

상기 1차입자 표면의 일부 또는 전부에 형성된 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 비정질 탄소층에 의해 1차 입자가 조립된 2차 입자구조를 가지며, 상기 2차 입자구조 내 공극을 포함하며,

Cu K α 선을 이용하여 측정된 (110) 결정면의 X선 회절 강도에 대한 (002) 결정면의 X선 회절 강도의 비로 나타나는 배향 지수 [I(002)/I(110)]가 50 내지 110 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극활물질.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항에 있어서,

탭밀도가 0.6 내지 0.8 g/cc 범위이며, 평균입경이 10 내지 30 μ m인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 15

양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 제11항의 음극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극활물질의 배향성을 개선함으로써, 이차 전지 적용시 안정적인 사이클 특성을 나타내면서도 전극의 팽창율을 유의적으로 감소시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법 및 이로부터 제조된 음극활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자기기의 소형화에 따라 고용량의 이차전지가 필요한 실정이며, 특히 니켈·카드뮴전지, 니켈·수소전지에 비하여 에너지 밀도가 높은 리튬 이차전지가 주목받고 있다. 이러한 리튬 이차 전지의 음극재료로서 처음에는 리튬 금속을 이용하였으나, 현재는 리튬 덴드라이트의 발생을 방지할 수 있는 탄소계의 재료가 사용되고 있다.

[0003] 전극활물질로 이용되는 탄소재료는 크게 결정질계 흑연과 비정질계 흑연 원료로 분류된다. 결정질계 흑연재료로는 통상 인조 흑연과 천연 흑연, 그리고 키쉬(kish) 흑연 등을 예로 들 수 있으며, 또한 비정질계 탄소 원료로는 석탄계 펫치 또는 석유계 펫치를 고온에서 소성하여 얻은 소프트 카본(soft carbon), 페놀 수지 등의 고분자 수지를 소성하여 얻은 하드 카본(hard carbon) 등이 있다.

[0004] 전술한 흑연재료를 입자 형상면에서 살펴 보면, 구형 흑연의 경우는 재료의 이방도가 낮아 전압 및 전류 분포의 균일성 유지에 유리한 반면, 플레이크상(인편상)의 흑연을 리튬 2차 전지용 음극 재료로 사용하는 경우에 있어서는 재료 자체의 비등방성(非等方性)으로 인해, 이후 용매나 바인더와 혼합 및 슬러리화하는 과정에서 유동성 저하로 공정성이 나빠지고, 소정 두께의 도포층 형성이 어려워 박리 현상 등의 문제점이 발생한다. 또한 입자 형태의 단점으로 인한 저밀도 및 비표면적 증가로 전지 내부의 전압 및 전류 분포가 편재화될 우려가 있다. 따라서, 사용 재료별 점유율면에서 아직까지는 구형 입자를 가장 많이 선호하고 있는 상황이다.

[0005] 종래에는 플레이크상 고품질 흑연질 재료를 기계적 분쇄방법에 의해 구상화하여 둥근 모양의 입자를 음극재로 주로 사용하고 있다. 기계적으로 분쇄된 둥근 모양의 흑연 입자는, 일축으로 배열되는 플레이크상 입자 보다는 배향성이 향상되어 전극의 팽창율 감소를 기대할 수 있다. 그러나 최근 모바일 IT 기기가 얇아질수록 내부에 들어가는 전지의 두께 팽창율도 더 낮아지기를 기대하고 있기 때문에, 단순히 구상화된 입자보다 더 낮은 팽창율을 가진 음극활물질이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 전지의 두께 팽창율이 주로 음극으로부터 기인한다는 것을 인식하여, 종래 구상화된 탄소계 음극활물질에 비해 배향 지수를 특정 범위로 조절함으로써 전지 적용시 전극의 저팽창율 특성을 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 저팽창성 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 (i) 플레이크상 흑연질 재료에 기계적 외력을 가하되, 상기 흑연질 재료의 에지부(edge) 일부 또는 전부가 절곡하거나 구겨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계; (ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계; 및 (iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체를 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한 본 발명은 (i) 구상화된 흑연 입자에 기계적 외력을 가하되, 상기 입자 내 결구(結球)된 플레이크상 흑연 절편의 일부 또는 전부가 랜덤하게 층간박리(exfoliate)되거나 깨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계; (ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계; 및 (iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체를 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

- [0009] 또한 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0010] 보다 구체적으로, 상기 음극활물질은 (a) 하나 이상의 부정형(不定形) 흑연 1차입자; 및 (b) 상기 1차입자 표면의 일부 또는 전부에 형성된 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 비정질 탄소층에 의해 1차 입자가 조립된 2차 입자구조를 가지며, 상기 2차 입자구조 내 공극을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 음극활물질은 (110) 결정면의 X선 회절 강도[I(110)]에 대한 (002) 결정면의 X선 회절 강도[I(002)]의 비로 나타나는 배향 지수 $[I(002)/I(110)]$ 가 50 내지 110 범위일 수 있다.
- [0012] 여기서, 상기 음극활물질은 탭밀도가 0.5 내지 0.8 g/cc 이며, 평균입경이 10 내지 30 μm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에서는 플레이크상 흑연질 재료를 소정의 형상을 갖도록 구기거나, 또는 구상화된 흑연입자를 이용하여 입자 내 플레이크상 절편을 박리시키거나 쪼개는 가공 공정을 실시함으로써, 종래 구상화된 탄소재에 비해 음극활물질의 배향성을 개선할 수 있다. 이에 따라, 상기 음극활물질을 전지에 적용할 경우, 전지의 저팽창율과 장수명 특성을 확보할 수 있으므로, 초박형 모바일 IT 기기의 전극 소재로 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 종래 플레이이트 흑연질 재료와 본원 실시예 1에서 제조되는 음극활물질의 형상을 각각 나타내는 주사전자 현미경(SEM) 사진이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조공정별 음극활물질의 형상 변화를 나타내는 사진이다.
 도 3은 본 발명의 다른 일 실시형태에 따라 제조공정별 음극활물질의 형상 변화를 나타내는 사진이다.
 도 4는 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조된 음극활물질의 XRD 분석을 통해 배향 지수 변화를 측정된 그래프이다.
 도 5는 실시예 1~2 및 비교예 1~2의 전지를 이용하여 상온 수명에 따른 전지의 두께 변화율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 전지의 팽창율은 여러 가지 원인이 있으나, 음극의 팽창율이 주요 원인이 된다. 전술한 음극의 팽창율을 줄이기 위해, 본 발명에서는 배향성이 더욱 향상된 음극활물질 입자를 제조할 수 있는 신규 제조공정을 도입하고자 한다.
- [0017] 보다 구체적으로, 본 발명은 원료인 플레이크상 흑연질 재료나 구상화된 흑연 입자에 외력을 가해 가공하되, 이들이 미분쇄되거나 또는 (유사)구상화되지 않는 범위로 조절하여 외력을 가함으로써, 일정 방향의 배향(orientation)을 가지는 결정립 사이에 작은 균열을 발생시켜 전체적으로 결정립의 배향을 바꾸는 효과를 주게 된다.
- [0018] 이러한 공정을 통해 배향성이 향상된 음극활물질은 종래 구상화된 입자에 비해 배향 지수(crystal orientation ratio)가 낮기 때문에, 충방전시 리튬 이온과의 결합으로 인해 발생하는 부피 팽창을 음극활물질 내에서 온전히 흡수할 수 있다. 따라서 전체적인 극판의 부피가 증가하지 않고, 전지의 팽창율을 획기적으로 줄일 수 있으므로, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 장수명 특성이 안정적으로 유지될 수 있다.

[0019] <음극활물질의 제조방법>

- [0020] 이하, 본 발명에 따른 음극활물질의 제조방법에 대해서 설명한다. 그러나 하기 제조방법에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 공정의 단계가 변형되거나 선택적으로 혼용되어 수행될 수 있다.

- [0021] 상기 제조방법의 바람직한 일 실시예를 들면, 플레이크상 흑연질 재료 또는 구상화된 흑연 입자에 기계적 외력을 가하여 특정 형상을 갖는 1차 입자를 형성하고, 상기 1차 입자의 표면에 비정질 탄소 전구체로 코팅한 후 코팅된 탄소 전구체를 탄화(carbonization) 이상의 온도에서 열처리하고 조립화함으로써 제조될 수 있다. 이때 필요에 따라, 2차 열처리 공정이나 분급공정을 더 실시할 수도 있다.
- [0022] 보다 구체적으로, 본 발명의 음극활물질은 크게 2가지의 실시형태에 따라 제조될 수 있다. 그러나 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명의 음극활물질을 제조하는 바람직한 첫번째 실시형태는, (i) 플레이크상 흑연질 재료에 기계적 외력을 가하되, 상기 흑연질 재료의 에지부 일부 또는 전부가 절곡하거나 구겨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계('S10 단계'); (ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계('S20 단계'); 및 (iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체가 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계('S30 단계')를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0024] 이하, 상기 제조방법을 각 공정 단계별로 나누어 설명하면 다음과 같다.
- [0025] (1) 1차 입자 제조단계 (이하, 'S10 단계'라 함)
- [0026] 상기 S10 단계에서는 플레이크상 흑연질 재료에 기계적 외력을 가하되, 플레이크상 흑연질 재료가 미분쇄되거나 구형화 또는 유사구형화되지 않는 범위로 외력을 조절하여 1차 입자를 형성한다.
- [0027] 본 발명에서 음극활물질의 제조에 사용하기 위한 결정질계 탄소 재료의 원료로는, 순도 90% 이상의 플레이크(flake)상 흑연질 재료를 사용할 수 있다.
- [0028] 일반적으로 결정성이 높은 흑연일수록 결정성이 규칙적으로 성장하고, 플레이크상(인편상, 鱗片狀)을 나타낸다. 또한, 최종적으로 얻어지는 음극활물질의 형상이 원재료인 흑연의 형상을 반영하기 때문에, 흑연의 형상이 구상에 가까운 것이 바람직하고, 종횡비(입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비)가 3 이하인 흑연을 이용하는 것이 좋다. 또한 X선 회절의 측정치인 d002가 0.337 nm 미만일 수 있다.
- [0029] 사용 가능한 흑연질 재료의 비제한적인 예로는, 시판 중인 플레이크상 천연흑연, 키쉬흑연 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0030] 또한 상기 플레이크상 흑연질 재료는 평균 입도가 10 내지 100 μm 범위인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 50 μm 범위일 수 있다. 흑연질 재료의 평균 입도가 상기 범위에 해당되는 경우, 원료 내 불순물 함량이 지나치게 높지 않을 뿐만 아니라 1차 입자 형성 효과가 그대로 발휘될 수 있다.
- [0031] 한편 본 발명에서는 플레이크상 흑연질 재료를 사용하는 것을 설명하고 있으나, 플레이크상이 아닌 인조흑연 등의 흑연질 재료를 사용하는 것도 본 발명의 범주에 속한다. 이와 같이 플레이크상이 아닌 흑연질 재료인 경우, 공지된 분쇄 장치를 이용하여 분쇄함으로써 플레이크상으로 하여 사용할 수도 있다.
- [0032] 상기 S10 단계에서 기계적 외력을 주는 장치로는 당 업계에 공지된 혼합 및 분쇄장치를 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 장치는 압축, 충격, 전단, 마찰의 힘을 이용하여 흑연질 재료의 표면을 가공하게 된다. 사용 가능한 혼합/분쇄 장치의 비제한적인 예를 들면, 메카노퓨전, 롤 밀링(Roll Milling), 볼 밀링(Ball Milling), 어트리션밀링(Attrition milling), 유성볼밀링(Planetary milling), 셰이커 밀링(shaker milling), 디스크 밀링(disk milling), 셰이프 밀링(shape milling), 수직 셰이프 밀링(vertical shape milling), 로터 블레이드 밀링(rotor blade milling), 나우타 밀링(nauta milling), 노빌타 밀링(nobilta milling), V 혼합기(V Mixing), 제트밀링(Zet Milling) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0033] 또한 혼합/분쇄 시간은 흑연의 종류 또는 양에 따라 흑연 원료를 여러 번 반복하여 투입하거나, 또는 흑연질 원료가 분쇄기내에서 일정 시간 동안 머물 수 있도록 적정 범위 내에서 조절한다. 일례로, 선속도가 10 내지 40m/s 범위일 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 40 m/s일 수 있다.
- [0034] 상기와 같이 기계적 장치를 이용하여 가공공정을 거치게 되면, 원료인 흑연질 재료(도 1(a) 참조) 내 플레이크상 흑연 절편들이 다각형 상으로 절곡하거나 구겨진 에지부가 다수 형성된 1차 입자가 수득된다(도 1(b) 참조).

이때 상기 예지부의 구겨진 각도(θ)는 $0 < \theta < 180^\circ$ 범위일 수 있으며, 바람직하게는 $0 < \theta < 90^\circ$ 범위일 수 있다.

- [0035] 이때 1차 입자 내부에는 일정방향의 배향(orientation)을 가지는 결정립 사이에 작은 균열이 존재하도록 하여 전체적으로 결정립의 배향을 변형시키게 된다. 동시에 내부에 존재하는 미세입자성 불순물에 의해 유발된 균열을 통해 결정립 간의 유동성이 확보될 수 있으며, 이러한 미세입자가 불균일한 방향으로 미세기공을 형성하면서 조립될 수 있다.
- [0036] (2) 비정질 탄소 전구체로 피복 단계 (이하, 'S20 단계'라 함)
- [0037] 상기 S20 단계에서는 이전 S10 단계에서 취득된 1차 입자의 음극 활물질로서의 전기적 특성을 위하여 비정질계 탄소 전구체를 피복하게 된다.
- [0038] 이의 바람직한 일례를 들면, 예지부가 절곡하거나 구겨진 1차 입자에 비정질계 탄소 전구체를 첨가하여 균질하게 혼합한 다음, 기계적 교반기를 사용하여 교반하는 공정을 수행함으로써 비정질계 탄소 전구체를 1차 입자의 표면에 피복시키는 공정을 실시한다.
- [0039] 상기 비정질계 탄소 전구체로는 소성에 의해 흑연화 가능한 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 일례로 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이즈 피치, 폴타르 피치, 열처리 피치, 염화비닐계 수지, 비닐계 고분자, 방향족 탄화수소, 질소환 화합물, 황환 화합물, 석탄 액화유, 아스팔텐, 원유, 나프타, 석유계 중질유, 분해계 중질유 또는 이들의 1종 이상의 혼합물 등이 있다. 이의 사용량은 플레이크상 흑연질 재료 100 중량부 대비 2 내지 30 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15 중량부 범위를 사용할 수 있다.
- [0040] 비정질계 탄소 원료를 지나치게 많이 사용하게 되면, 너무 두꺼운 피막층이 형성되어 전기적 특성이 떨어지게 되고, 지나치게 적게 사용하면 너무 얇은 피막층이 형성되어 충방전 과정에서 피막의 박리가 일어나 수명 효율이 떨어지는 결과가 초래된다. 일반적으로 비정질계 탄소 원료는 상기 플레이크상 흑연질 재료의 평균 직경이 적은 것, 예를 들면 입경 10 μm 이하의 분말 형태로 된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 S20 단계에서, 코팅 방법은 당 업계에 공지된 통상적인 혼합방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 균일한 혼합을 위해 일반적인 믹싱(mixing)을 하거나 건식 또는 습식의 기계적인 밀링(milling) 방법을 사용할 수 있다. 일례로, 대류식 코팅(Convective), 회전식 코팅(Tumbler), 밀착형 코팅(Impaction), 전단형 코팅(High Shear) 등과 같은 코팅기를 이용하여 1차 입자와 비정질 탄소 전구체를 혼합 및 교반함으로써 수행될 수 있다. 상기 코팅은 건식 공정, 습식 공정, 또는 건식과 습식이 조합된 혼합공정으로 진행될 수 있다. 이때 조건은 1차 입자의 성분, 함량, 비정질 탄소 전구체의 성분 및 함량에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 일례로 100 내지 2000 rpm에서 10분 내지 100분 동안 교반할 수 있다.
- [0042] 비정질계 탄소 전구체와 1차 입자를 상기 조건하에서 교반하게 되면 마찰 및 전단력에 의해 열이 발생하고, 이와 같이 발생된 열로 인해 비정질계 탄소 전구체의 용융이 일어나게 되어 1차 입자의 균일한 피복을 돕게 된다.
- [0043] (3) 열처리 단계 (이하, 'S30 단계'라 함)
- [0044] 상기 S30 단계에서는, 비정질계 탄소 전구체가 1차 입자의 표면에 고착되어 안정화되면 열처리를 수행하여 탄화, 불순물 제거 및 표면성을 개선하는 단계를 수행한다.
- [0045] 상기 열처리는 600 내지 1500 $^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 30분 내지 72 시간 동안 실시될 수 있다. 이때 전술한 조건 하에서 열처리를 수행하면, 비정질계 탄소 전구체의 안정화가 이루어지면서 탄화가 충분히 진행될 수 있으며, 탄소 재료 내 불순물 제거가 완벽히 이루어지게 될 수 있다.
- [0046] 1차 흑연 입자의 표면에 피복된 비정질계 탄소 전구체는 상기한 열처리 단계를 거치게 됨에 따라 탄화되면서 내부의 불순물들이 제거되고 하드 카본화하여 전체 피막층이 안정화되고 피복성이 향상되는 효과가 나타나게 된다.
- [0047] 상기 열처리 후 결정질계 흑연 재료의 결정성/균질성의 향상 및 비정질계 탄소층의 표면성 향상을 위해, 1000 $^\circ\text{C}$ 내지 3,000 $^\circ\text{C}$, 바람직하게는 1000 $^\circ\text{C}$ 내지 1500 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 30분 내지 72시간 동안 2차로 열처리하는 단계를

더 실시할 수 있다.

- [0048] 상기 비정질계 탄소에 의해 형성되는 피막층의 두께는 0.001 내지 1 μm 의 범위인 것이 전지의 용량 및 전압 평탄성 면에서 유리하나, 이에 특별히 제한되지 않는다.
- [0049] 한편 도 2는 본 발명의 첫번째 실시형태에 따른 음극활물질의 제조공정별 형상 변화를 나타내는 사진이다.
- [0050] 보다 구체적으로, 원료인 플레이크상 흑연질 재료 (도 2(a))에 외력을 가하여 에지부가 절곡되거나 구겨진 1차 입자(도 2(b))를 형성하고, 형성된 1차 입자의 표면 상에 비정질 탄소 전구체를 도포하고(도 2(c)), 이후 열처리를 수행하고 조립화(도 2(d))하여 음극활물질이 형성되게 된다.
- [0051] 본 발명의 음극활물질을 제조하는 바람직한 두번째 실시형태는, 첫번째 실시형태에서 원료로 사용한 플레이크상 흑연질 재료 대신 구상화된 탄소입자를 사용하는 것이다.
- [0052] 상기 음극활물질을 제조하는 바람직한 두번째 실시형태를 들면, (i) 구상화된 흑연 입자에 기계적 외력을 가하되, 상기 입자 내 결구(結球)된 플레이크상 흑연 절편의 일부 또는 전부가 랜덤하게 층간박리(exfoliate)되거나 깨진 형상을 가진 1차 입자를 형성하는 단계('S11 단계'); (ii) 상기 1차 입자를 비정질 탄소 전구체로 코팅하는 단계('S20 단계'); 및 (iii) 상기 코팅된 비정질 탄소 전구체가 탄화되는 이상의 온도에서 열처리하여 조립하는 단계('S30 단계')를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0053] (1-1) 1차 입자 제조단계 (이하, 'S11 단계'라 함)
- [0054] 상기 S11 단계에서는, 구상화된 흑연 입자에 기계적 외력을 가하되, 상기 구형의 흑연 입자가 미분쇄되지 않는 범위로 외력을 조절하여 가공한다. 이와 같이 특정 범위로 조절된 외력을 가하여 가공할 경우, 구상화된 흑연 입자 내 결구(結球)된 플레이크상 흑연 절편의 일부 또는 전부가 랜덤하게 층간박리(exfoliate)되거나 또는 쪼개진 형상의 1차 입자가 형성된다.
- [0055] 본 발명에서, 상기 탄소 입자는 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 구상화된 탄소 입자를 제한 없이 사용할 수 있다. 일례로 탄소재에 기계적 외력으로 조립 구상화하여 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 구상화된 흑연 입자는 복수 개의 플레이크상 흑연 절편이 결구(結球)되어 구형화된 형태일 수 있다. 보다 구체적으로, 한 개의 플레이크상 탄소 재료가 뭉쳐진 것, 복수 개의 플레이크상 탄소 재료(예, 흑연 절편)이 집합하여 조립화된 것 중 어느 것이라도 좋다. 특히 복수의 플레이크상 탄소 재료가 동심원상으로 조립화된 형상을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 구상화된 흑연 입자는 천연흑연, 인조흑연, 키쉬흑연, 또는 열분해 흑연 등일 수 있으며, 여기에 소프트카본, 하드카본, 석유계 코크스, 석탄계 코크스, 또는 이들의 1종 이상이 혼합된 것이어도 무방하다. 흑연의 형상은 구상에 가까운 것이 바람직하고, 중형비(입자의 단축 길이에 대한 장축 길이의 비)가 3 이하인 흑연을 이용하는 것이 좋다. 또한 X선 회절의 측정치인 d002가 0.337 nm 미만일 수 있다.
- [0058] 상기 구상화된 흑연 입자는, 이차전지의 음극재로 사용될 수 있는 평균 입도를 가지는 구형 입자, 일례로 10 내지 40 μm , 바람직하게는 10 내지 30 μm 범위로 제어된다. 이때 가공 과정에서의 평균 입도는 가공 조건의 적절한 선택을 통하여 조절할 수 있다.
- [0059] 상기 S11 단계에서는 기계적 외력을 주는 장치를 사용하여 구상화된 흑연 입자를 가공하게 되는데, 이때 당 업계에 공지된 혼합 및 분쇄장치를 제한없이 사용할 수 있다. 일례로 전술한 S10 단계에서 사용한 혼합/분쇄 장치를 동일하게 사용할 수 있다. 또한 혼합/분쇄 조건 역시 특별히 제한되지 않으며, 일례로 선속도가 10 내지 40m/s 범위일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 30 m/s일 수 있다.
- [0060] 상기와 같이 기계적 장치를 이용하여 가공공정을 거치게 되면, 원료인 구상화된 흑연 입자 내 결구(結球)된 플레이크상 흑연 절편의 일부 또는 전부가 랜덤하게 층간박리(exfoliate)되거나 깨진 형상을 가진 1차 입자가 수득된다.
- [0061] 이러한 1차 입자는 복수 개의 외피층 일부 또는 전부가 박리되거나 벗겨진 양배추 또는 양파 형상인 부정형(不定形) 입자일 수 있다.
- [0062] 상기 S10 단계와 마찬가지로, 1차 입자 내부에는 일정방향의 배향(orientation)을 가지는 결정립 사이에 작은

균열이 존재하도록 하여 전체적으로 결정립의 배향을 변형시키는 효과를 주게 된다. 따라서 음극의 팽창율을 줄이기 위한 배향성이 더욱 향상되게 된다.

- [0063] 전술한 S11 단계 이후에는, 첫번째 실시형태와 동일하게 S20 ~ S30 단계를 순차적으로 실시함으로써 음극활물질을 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 본 발명의 음극활물질은 하기 도 3(d)와 같은 구조를 가질 수 있다.
- [0064] 한편 도 3은 본 발명의 두번째 실시형태에 따른 음극활물질의 제조공정별 형상의 변화를 나타내는 사진이다.
- [0065] 보다 구체적으로, 원료인 구상화된 흑연 입자 (도 3(a))에 외력을 가하여 1차 입자(도 3(b)~도 3(c))를 형성하고, 형성된 1차 입자의 표면 상에 비정질 탄소 전구체를 도포하고, 이후 열처리를 수행하고 조립화(도 3(d))하여 음극활물질이 형성되게 된다.
- [0066] <음극활물질>
- [0067] 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조되는 리튬 이차 전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0068] 보다 구체적으로, 상기 음극활물질은 (a) 하나 이상의 부정형(不定形) 흑연 1차입자; 및 (b) 상기 1차입자 표면의 일부 또는 전부에 형성된 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 비정질 탄소층에 의해 1차 입자가 부분적으로 집합 및 고착하여 조립된 2차 입자구조를 가지며, 상기 2차 입자구조 내 공극을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0069] 여기서, 상기 부정형 1차 입자는 전술한 2가지 실시형태에 따른 구조를 가질 수 있다. 일례로, 플레이크상 흑연 절편들이 다각형 상으로 절곡하거나 구겨진 에지부를 포함하며, 상기 에지부의 구겨진 각도(θ)는 $0 < \theta < 180^\circ$ 범위일 수 있으며, 또는 복수 개의 외피층 일부 또는 전부가 박리되거나 벗겨진 양배추 또는 양파 형상의 부정형(不定形) 입자일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 음극활물질은 특정 범위의 배향 지수(crystal orientation ratio)를 가지는 것으로서, 리튬 이차 전지의 충방전시 금속의 부피팽창을 음극활물질에서 자체적으로 흡수하는 특징이 있다. 이에 따라, 이를 포함하는 전지의 두께 팽창 정도를 줄일 수 있으므로, 전지의 부피 팽창 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 이러한 배향지수는 음극 내부의 결정 구조들이 일정 방향으로 배열되어 있는 것을 나타내고, X-선 회절(XRD)로 측정될 수 있다.
- [0072] 보다 구체적으로, 상기 음극활물질은 Cu K α 선을 이용하여 측정된 (110) 결정면의 X선 회절 강도에 대한 (002) 결정면의 X선 회절 강도의 비로 나타나는 배향지수 $[I(002)/I(110)]$ 가 50 내지 110 범위일 수 있으며, 바람직하게는 70 내지 100 범위일 수 있다.
- [0073] 이때 XRD 측정은 당 분야에 알려진 통상적인 방법 및 조건하에서 측정될 수 있으며, 이를 통해 음극의 배향지수를 측정할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 바람직한 일례에 따르면, 상기 음극활물질은 탭밀도가 0.5 내지 0.8 g/cc 범위이며, 평균입경이 10 내지 30 μm 일 수 있다.
- [0075] 한편, 도 1은 각각 종래 천연흑연과 본 발명의 바람직한 실시예인 실시예 1에서 제조된 음극활물질 (천연흑연)의 형태를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0076] 또한 도 2 및 도 3은 각각 실시예 1 및 2에서 제조되는 음극활물질의 제조공정별 형상 변화를 나타내는 사진이다. 아울러, 도 4는 실시예 1~2에서 제조된 음극활물질의 배향 지수를 측정한 그래프로서, 특정 범위로 조절된 배향 지수(crystal orientation ratio)를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 전술한 음극활물질을 사용하여 전지를 제작할 경우, 종래 구상화 탄소 입자에 비해 배향성이 향상되어 전지의 두께 팽창율 감소, 고용량, 및 장수명의 우수한 성능을 갖는 전지를 제공할 수 있다.
- [0077] <음극>
- [0078] 본 발명에서 제조된 음극활물질은 이차전지용 음극재로 사용할 수 있으며, 그 외 예컨대 연료 전지 세퍼레이터용 도전 재료나 내화물용 흑연, 또는 이차전지용 양극의 전극 재료 등에도 적용될 수 있다.
- [0079] 본 발명에서는 전술한 이차전지용 음극재 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

- [0080] 이때 본 발명의 음극재는, 적어도 상술한 배향성이 향상된 음극활물질을 포함하는 것을 요건으로 한다. 일례로, 상기 음극활물질 자체가 음극활물질로 사용되거나, 또는 상기 음극활물질과 결합제를 혼합한 음극합제, 추가로 용매를 첨가하여 수득되는 음극합제 페이스트, 추가로 이것을 집전체에 도포하여 형성된 음극 등도 본 발명의 음극재의 범위에 해당된다.
- [0081] 상기 음극은 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 일례로, 전극활물질에, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 제조될 수 있다.
- [0082] 이때 분산매, 바인더, 도전제, 집전체 등의 전극 재료는 당 업계에 알려진 통상적인 것을 사용 가능하며, 전극 활물질 대비 바인더는 1~10 중량비로, 도전제는 1~30 중량비 범위로 적절히 사용할 수 있다.
- [0083] 사용 가능한 도전제의 예로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙계열 또는 겔프 오일 컴퍼니, 케트젠블랙, 볼칸 (Vulcan) XC-72, 수퍼 P 등이 있다.
- [0084] 또한 상기 결합제의 대표적인 예로는 폴리테트라플루오르에틸렌 (PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF) 또는 그 공중합체, 스티렌부타디엔고무(SBR), 셀룰로오즈등이 있으며, 분산제의 대표적인 예로는 아이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈 (NMP), 아세톤 등이 있다.
- [0085] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 재료의 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 일례로, 알루미늄, 구리 또는 스테인레스 스틸 등의 메쉬 (mesh), 호일 (foil) 등이 있다.
- [0086] <리튬 이차 전지>
- [0087] 아울러, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 이차 전지, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0088] 본 발명의 리튬 이차 전지는 전술한 배향성이 향상된 음극활물질을 이용하는 것을 제외하고는 특별히 한정되지 않으며, 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예컨대, 양극과 음극 사이에 분리막을 넣고 비수 전해질을 투입하여 제조할 수 있다.
- [0089] 이때 본 발명의 리튬 이차 전지는 음극, 양극, 분리막, 전해질을 전지 구성요소로 포함하는데, 여기서 전술한 음극을 제외한 양극, 분리막, 전해질과 필요한 경우 기타 첨가제의 구성요소에 관해서는 당 업계에 알려진 통상적인 리튬 이차 전지의 요소에 준한다.
- [0090] 일례로, 상기 양극은 당 업계에 알려진 통상적인 리튬 이차 전지용 양극활물질을 사용할 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 LiM_xO_y ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$)와 같은 리튬 전이금속 복합산화물(예를 들면, LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 복합산화물, LiNiO_2 등의 리튬 니켈 산화물, LiCoO_2 등의 리튬 코발트 산화물 및 이들 산화물의 망간, 니켈, 코발트의 일부를 다른 통상적인 전이금속 등으로 치환한 것 또는 리튬을 함유한 산화바나듐 등) 또는 칼코겐 화합물(예를 들면, 이산화망간, 이황화티탄, 이황화몰리브덴 등) 등이 있다.
- [0091] 또한 비수계 전해질은 당 업계에 통상적으로 알려진 전해질 성분, 예컨대 전해질염과 전해액 용매를 포함한다.
- [0092] 상기 전해질 염은 (i) Li^+ , Na^+ , K^+ 로 이루어진 군에서 선택된 양이온과 (ii) PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 음이온의 조합으로 이루어질 수 있으며, 이중 리튬염이 바람직하다. 리튬염의 구체적인 예로는 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등이 있다. 이들 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0093] 상기 전해질 용매는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤을 사용할 수 있다.
- [0094] 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 등이 있고, 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 상기 락톤의 예로는 감마부티로락톤(GBL)이 있으며, 상기 에테르의 예로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸

란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등이 있다. 상기 에스테르의 예로는 메틸 포메이트, 에틸 포메이트, 프로필 포메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트 등이 있다. 또한, 상기 락탐으로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등이 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있다. 또한, 상기 유기용매의 할로젠 유도체도 사용 가능하나, 이에 한정하지는 않는다. 아울러, 상기 유기용매는 글림(glyme), 디글림, 트리글림, 테트라글림도 사용 가능하다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0095] 상기 분리막은 양(兩) 전극의 내부 단락을 차단하고 전해액을 함침하는 역할을 하는 다공성 물질을 제한 없이 사용 가능하다. 이의 비제한적 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 또는 상기 다공성 분리막에 무기물 재료가 첨가된 복합 다공성 분리막 등이 있다.

[0096] 이하 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0097] **[실시예 1]**

[0098] 1-1. 음극활물질 제조

[0099] 관상흑연 100g을 회전하는 밀(mill)에 투입하여 선속도 40m/s 속도로 6분 동안 가동한 후, 구겨진 입자를 핏치 5 중량%를 헨셀믹서(henschel mixer)에서 20분 동안 혼합하였다. 이후 질소 분위기의 열처리로에서 1300℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 이후 큰 입자를 제거한 다음 중심 입도가 17 μ m 인 음극재를 얻었다.

[0100] 1-2. 음극 제조

[0101] 실시예 1에 따라 제조된 음극활물질 96 중량부를 바인더 수지인 셀룰로오스 1 중량부 용액과 스티렌부타디엔 고무(SBR) 2 중량부, 도전재료 카본블랙 1 중량부를 첨가하여 분산시켜 음극용 슬러리를 제조하고 이를 구리 집전체에 도포하였다. 그런 다음 롤 프레스로 압연하여 음극을 제조하였다.

[0102] 1-3. 리튬 이차 전지 제조

[0103] 상기 음극과 리튬 금속을 대극으로 하여 코인타입 반쪽 전지(Coin type half cell)를 제조하였다. 이때, 전해액은 1.0M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)/ 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)의 혼합용액(EC : EMC : DMC = 2/3/1 부피비)을 사용하였다.

[0104] **[실시예 2]**

[0105] 구상흑연 입자 100g을 밀(mill)에 투입하여 선속도 15m/s의 속도로 공기와 충돌시켜 입자를 분해한 후, 핏치 5 중량%를 헨셀믹서(henschel mixer)에서 20분 동안 혼합한 다음 질소 분위기의 처리로에서 1300℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 이후 큰 입자를 제거한 후, 중심 입도가 17 μ m 인 실시예 2의 음극재를 얻었다.

[0106] 상기 음극재를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법에 따라 음극 및 리튬 이차 전지를 각각 제조하였다.

[0107] **[비교예 1]**

[0108] 관상흑연 100g을 회전하는 밀(mill)에 투입하여 선속도 45m/s 속도로 12분 동안 가동한 후, 구상화 입자를 핏치 5 중량%를 헨셀믹서(henschel mixer)에서 20분 동안 혼합하였다. 이후 질소 분위기의 열처리로에서 1300℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 이후 큰 입자를 제거한 다음 중심 입도가 17 μ m 인 비교예 1의 음극재를 얻었다.

[0109] 상기 음극재를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법에 따라 음극 및 리튬 이차 전지를 각각 제조하였다.

[0110] **[비교예 2]**

[0111] 판상흑연 100g을 회전하는 밀(mill)에 투입하여 선속도 45m/s 속도로 12분 동안 가동한 후, 구상화 입자를 핏치 5 중량%를 헨셀믹서(henschel mixer)에서 20분 동안 혼합하였다. 이후 질소 분위기의 열처리로에서 3000℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 이후 큰 입자를 제거한 다음 중심 입도가 17 μ m 인 비교예 2의 음극재를 얻었다.

[0112] 상기 음극재를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법에 따라 음극 및 리튬 이차 전지를 각각 제조하였다.

[0113] **[비교예 3]**

[0114] 구상흑연 100g을 회전하는 밀(mill)에 투입하여 선속도 5m/s 속도로 6분 동안 가동한 후, 구상화 입자를 핏치 5 중량%를 헨셀믹서(henschel mixer)에서 20분 동안 혼합하였다. 이후 질소 분위기의 열처리로에서 1300℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 이후 큰 입자를 제거한 다음 중심 입도가 17 μ m 인 비교예 3의 음극재를 얻었다.

[0115] 상기 음극재를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법에 따라 음극 및 리튬 이차 전지를 각각 제조하였다.

[0116] **[실험예 1. 배향 지수 측정]**

[0117] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~3에서 제조된 음극활물질에 대하여 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 측정을 하였으며, 상기 X선 회절 패턴으로부터 음극활물질의 (002)면의 강도 I(002)와 (110)면의 강도 I(110)의 비인 배향 지수 (I(002)/I(110))를 계산하였다. 상기 X선 회절 측정은 일본학술진흥회(JSPS) 기준에 따라 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2	비교예3
배향지수	102	96	140	160	190

[0119] **[실험예 2. 전지의 두께 변화율 및 성능 평가]**

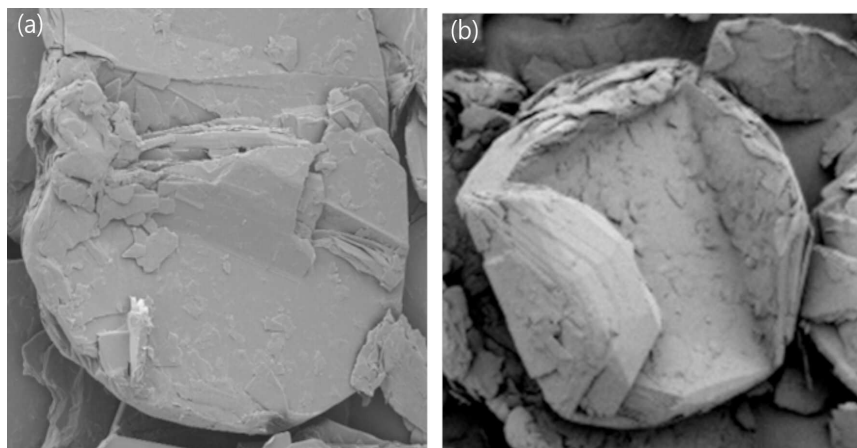
[0120] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~3에서 제조된 리튬 이차 전지의 전지에 대하여 1C로 충방전을 실시하여 200 사이클 동안 전지의 두께 팽창율을 측정하였다. 그 결과를 하기 도 5에 도시하였다.

[0121] 실험 결과, 비교예 1 내지 3의 전지에서는 50 사이클이 경과하기도 전에 전지의 두께 팽창율이 현저히 증가하는 것을 볼 수 있었다(도 5 참조).

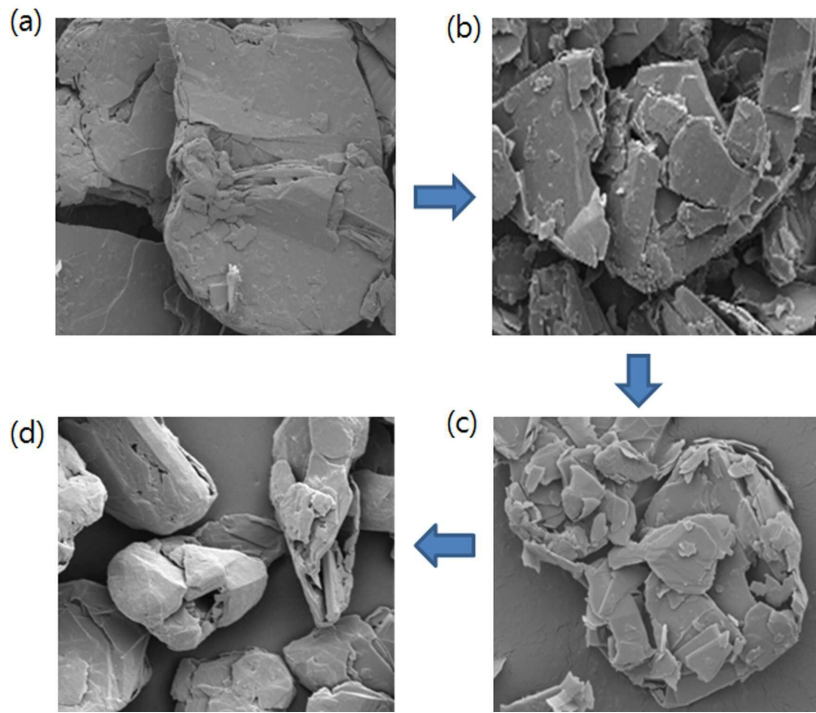
[0122] 이에 비해, 실시예 1 및 2의 리튬 이차 전지는 200 사이클을 반복하더라도 전지의 두께 팽창율이 현저히 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터, 본 발명의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 나타내면서도 전극의 팽창율이 유의적으로 감소된다는 것을 알 수 있었다.

도면

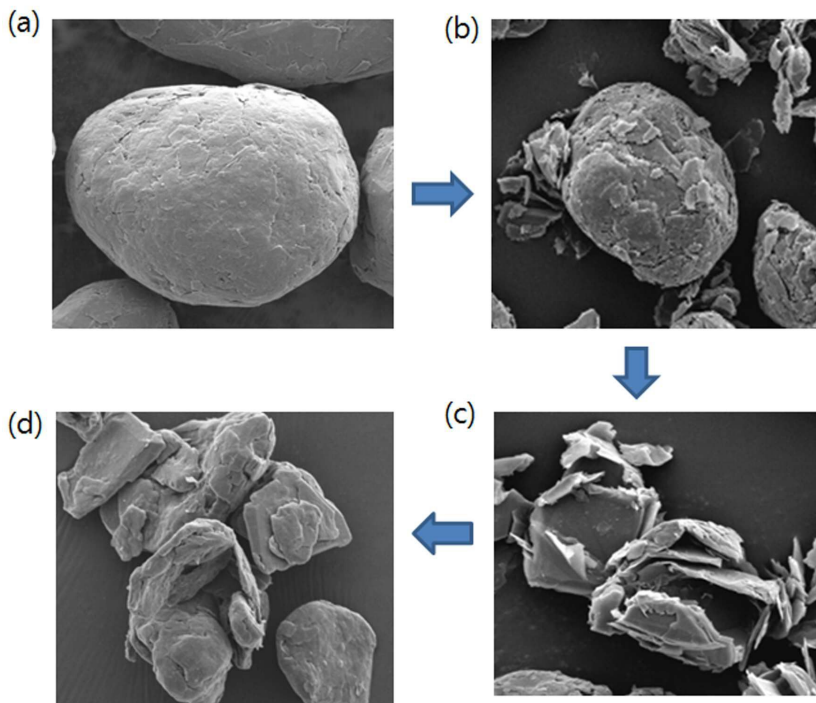
도면1



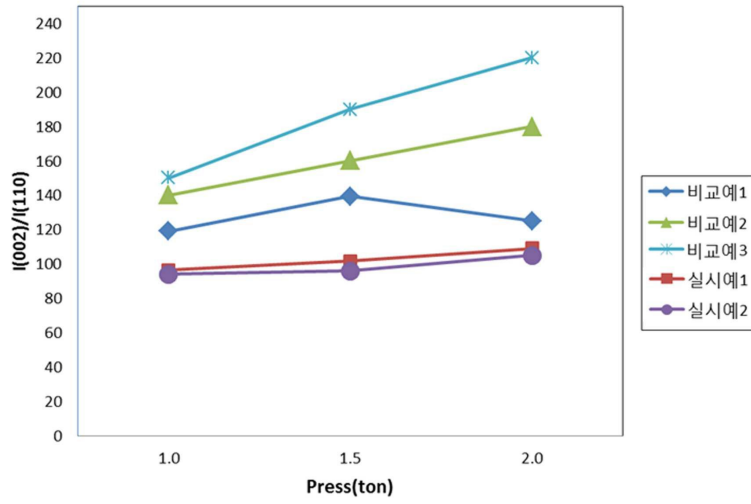
도면2



도면3



도면4



도면5

