



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0145643
(43) 공개일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0052473
(22) 출원일자 2021년04월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이온 주식회사
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)
(72) 발명자
황해숙
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
이종혁
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 소립자와 대립자로 이루어진 바이모달 형태의 활물질을 포함하며, 상기 소립자는 1차입자이고, 상기 대립자는 1차입자가 조립화되어 형성된 2차입자인, 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

강희경

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

박소현

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

전찬영

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

명세서

청구범위

청구항 1

소립자와 대립자로 이루어진 바이모달 형태의 활물질을 포함하며,
상기 소립자는 1차입자이고, 상기 대립자는 1차입자가 조립화되어 형성된 2차입자인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 대립자는 상기 2차입자의 표면에 탄소 코팅층을 포함하는, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 탄소 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm 인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 소립자는 탄소 코팅층을 포함하지 않는, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자는 각각 독립적으로 천연흑연, 인조흑연 또는 이들의 조합인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자는 인조흑연인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 소립자는 상기 대립자 입경 (D50)의 20-90%의 입경 (D50)을 가지는, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 소립자는 상기 대립자 입경 (D50)의 25-80%의 입경 (D50)을 가지는, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 소립자 및 대립자의 중량비는 1:1.5 내지 1:3인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극.

청구항 12

제11항의 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대사회에서 문제시 되는 지구온난화 이슈와 함께 이에 대한 대응으로 친환경 기술들에 관한 수요가 급증하고 있다. 특히, 전기차 및 ESS (에너지 저장 시스템)에 관한 기술적 수요가 늘어남에 따라 에너지 저장 장치로 각광받고 있는 리튬 이차전지에 관한 수요 또한 폭발적으로 증가하고 있다. 따라서 리튬 이차전지의 고출력 및 고용량 특성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지용 음극재료로 초기에는 리튬 금속을 주로 사용하였으나, 충전 및 방전 진행에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자 성장에 의한 분리막 손상이 발생하여, 최근에는 탄소계 물질을 주로 사용하고 있다. 탄소계 물질 중에서도, 상대적으로 저렴한 가격 및 긴 사용수명의 장점을 가지고 있는 흑연이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나, 흑연은 0.335 nm의 아주 작은 층간 거리를 가지고 있고, 리튬이온이 삽입될 장소(site)가 적고 흑연 basal plane 사이를 통한 확산(diffusion) 거리가 길어 용량이 372 mAh/g으로 제한적이다. 또한, 판상구조를 갖기 때문에 전극 제조 시에 낮은 충전 밀도와 양호하지 않은 입자 배향의 문제로 인해, 리튬이온이 삽입되는 속도가 느려 고출력 특성을 만족시키지는 못하는 단점을 가지고 있다. 특히 고온에서 장시간 저장 시 상기 탄소계 물질 간 저항이 증가하여 이를 포함하는 음극의 내부저항이 증가하게 된다. 이에 따라 용량 및 출력 특성이 현저히 감소되는 문제가 발생한다.

[0004] 이에, 고용량 및 고출력을 나타내면서도 고온 저장에 따른 열화를 억제하여 수명 특성을 개선할 수 있는 음극 활물질의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 급속 충전 성능을 효율적으로 발현시키면서도 고온 저장 및 수명 특성을 개선하기 위한 음극 활물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 소립자와 대립자로 이루어진 바이모달 형태의 활물질을 포함하며,

[0007] 상기 소립자는 1차입자이고, 상기 대립자는 1차입자가 조립화되어 형성된 2차입자인, 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0008] 일 양태에 따르면, 상기 대립자는 상기 2차입자의 표면에 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.

[0009] 일 양태에 따르면, 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층일 수 있다.

[0010] 일 양태에 따르면, 상기 탄소 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm일 수 있다.

[0011] 일 양태에 따르면, 상기 소립자는 탄소 코팅층을 포함하지 않을 수 있다.

[0012] 일 양태에 따르면, 상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자는 각각 독립적으로 천연흑연, 인조흑연 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0013] 일 양태에 따르면, 상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자는 인조흑연일 수 있다.

- [0014] 일 양태에 따르면, 상기 소립자는 상기 대립자 입경 (D50)의 20-90%의 입경 (D50)을 가질 수 있다.
- [0015] 일 양태에 따르면, 상기 소립자는 상기 대립자 입경 (D50)의 25-80%의 입경 (D50)을 가질 수 있다.
- [0016] 일 양태에 따르면, 상기 소립자 및 대립자의 중량비는 1:1.5 내지 1:3일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은, 고밀도 음극 구현이 가능하여 우수한 용량 특성을 나타내면서도 급속 충전 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0020] 또한, 장시간 고온 저장에 따른 음극 활물질 간의 저항 증가를 억제함으로써, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0022] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0023] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0024] 본 명세서에서 입경은 D50을 의미하는 것일 수 있고, 상기 D50은 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경을 의미한다. 여기서 D50은 KS A ISO 13320-1 규격에 따라 시료를 채취하여 Malvern社의 Mastersizer3000을 이용하여 입도 분포를 측정할 수 있다. 구체적으로, 에탄올을 용매로 하고 필요한 경우 초음파 분산기를 사용하여 분산시킨 뒤, Volume density를 측정할 수 있다.
- [0025] 본 발명은, 소립자와 대립자로 이루어진 바이모달 형태의 활물질을 포함하며, 상기 소립자는 1차입자이고, 상기 대립자는 1차입자가 조립화되어 형성된 2차입자인, 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0026] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은, 소립자인 1차입자 및 1차입자가 조립화되어 형성된 대립자인 2차입자로 이루어진 바이모달 형태의 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 상기 대립자 사이에 소립자가 위치하는 구조를 효율적으로 발현할 수 있어, 이를 포함하는 음극의 부피 밀도 및 압연성 향상에 따른 고밀도 음극을 구현할 수 있으며, 나아가 상기 음극의 저항을 현저히 감소시킬 수 있다. 이때 상기 1차입자는 어떤 입자로부터 다른 종류의 입자가 형성될 때 원래의 입자를 의미하며, 복수의 1차입자가 집합, 결합 또는 조립화하여 2차입자를 형성할 수 있다.
- [0027] 한편, 상기 대립자 및 소립자 모두 2차입자인 경우에는 조립 가능한 소립자 2차입자의 크기가 실질적으로 제한되어 상술한 구조를 효율적으로 발현하기 어려우며, 반대로 상기 대립자 및 소립자 모두 1차입자인 경우에는 대립자 1차입자의 높은 저항으로 인해 음극의 저항을 증가시킬 수 있다.
- [0028] 상기 음극 활물질 내 상기 소립자 및 대립자의 중량비는 1: 1.5 내지 1:3, 종계는 1: 2 내지 1:3, 더 종계는 1:2 내지 1:2.5일 수 있다. 상기 범위에서 소립자의 넓은 비표면적으로 인한 전해액과의 부반응 증가를 억제할

수 있어, 용량 감소 문제를 줄일 수 있다.

- [0029] 상기 소립자는 상기 대립자 입경 (D50)의 20-90%, 총계는 25 내지 80%의 입경 (D50)을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자의 입경 (D50)은 각각 독립적으로 2 내지 15 μm , 총계는 2 내지 10 μm , 더 총계는 5 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 범위에서, 조립화 후 형성된 2차입자의 비표면적이 지나치게 증가하여 전해액과의 부반응 증가에 따른 용량 감소 현상을 억제하면서도 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 용이하게 하여 급속 충전 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기 소립자의 1차입자 및 상기 대립자의 1차입자는 각각 독립적으로 천연흑연, 인조흑연 또는 이들의 조합일 수 있으며, 바람직하게 인조흑연일 수 있다. 인조흑연은 높은 입자강도로 인하여 상대적으로 고밀도의 전극을 제작할 수 있기 때문에 음극의 부피당 용량밀도가 증가될 수 있고, 전지의 수명 특성이 개선에 기여할 수 있어 좋을 수 있다. 다만, 본 발명을 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0031] 상기 2차입자는 개개의 1차입자가 집합, 결합 또는 조립화하여 형성된 물리적으로 분별할 수 있는 큰 입자를 의미한다. 상기 1차입자의 조립은 1차입자들이 자발적으로 혹은 인위적으로 응집하거나 뭉치어 복수개의 1차입자로 이루어진 집합체를 이룸으로써 2차입자화되는 과정을 의미하는 것으로, 집합 또는 결합 등의 용어와 동일한 의미로 혼용될 수 있다.
- [0032] 상기 대립자는 상기 2차입자의 표면에 탄소 코팅층을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층일 수 있다. 상기 2차입자 표면에 비정질 탄소 코팅층을 포함함으로써, 도전성 향상은 물론, 상기 코팅층의 리튬 이온 흡착에 의해 급속 충전 성능을 증가시킬 수 있다. 이때, 상기 2차입자에 코팅된 비정질 탄소의 피복률은 2차입자의 표면적 대비 60% 이상, 총계는 80% 이상, 더 총계는 90%이상일 수 있다.
- [0033] 상기 2차입자 표면에 비정질 탄소를 코팅하는 방법은 당업계에서 통상적으로 공지된 방법을 통하여 수행할 수 있으며, 비한정적인 예로, 상기 2차입자에 비정질 탄소 전구체 물질을 부착 또는 피복한 후 열처리하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 비정질 탄소 전구체 물질은 석유계 중질유 및 피치오일로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0034] 상기 2차입자 표면의 탄소 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm, 총계는 1 내지 50 nm, 더 총계는 1 내지 10 nm일 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 두께가 1nm 이하이면, 지나치게 얇은 코팅 두께로 인해 도전성 증가 효과를 나타낼 수 없으며, 100 nm 이상이면, 상기 탄소 코팅층 및 전해액과의 부반응으로 인해 장기적 수명 특성이 급격히 감소될 수 있다.
- [0035] 상기 탄소 코팅층을 포함하는 대립자의 입경은 10 내지 20 μm , 총계는 13 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질 내 소립자 및 대립자 중, 상기 소립자는 탄소 코팅층을 포함하지 않고 상기 대립자 2차입자 표면에만 상술한 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 소립자 표면에 상기 탄소 코팅층을 형성하는 경우, 균일한 코팅층을 형성하기 어려우며, 코팅 공정에서 입자의 뭉침 등 현상이 발생할 수 있어 오히려 이를 포함하는 음극의 성능을 저하시킬 수 있다.
- [0037] 이에, 상기 대립자 2차입자에만 선택적으로 상기 탄소 코팅층을 형성함으로써, 상기 2차입자 표면에 존재하는 관능기와 전해액의 부반응에 따른 가스 발생 및 성능 열화 등 문제를 억제하여 특히 50℃ 이상, 구체적으로 60℃ 이상 고온에서의 장기적 성능 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다. 구체적으로, 상기 음극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 상기 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0039] 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 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 바인더는 전극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키면서도, 전극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 수행할 수 있는 종래의 바인더라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 바인더는 수계 바인더, 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0041] 상기 수계 바인더를 이용할 경우, 수계 바인더는 슬러리의 점도에 영향을 주지 않으면서도, 전극 활물질을 집전체에 잘 결합시킬 수 있어 좋으나, 미립자인 전극 활물질 및 도전재로 인해 슬러리가 쉽게 겔화될 수 있음에 따라, 슬러리에 점성을 부여하여 안정된 슬러리를 만들기 위한 증점제를 더 포함할 수 있다. 일례로, 상기 증점제는 셀룰로오스 계열 화합물, 구체적으로 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것이라도 사용 가능하다. 도전재의 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.
- [0043] 본 발명은 또한 상기 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0044] 음극은 전술한 바와 동일하다.
- [0045] 상기 양극은 집전체, 및 상기 집전체상에 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리를 도포하여 형성한 양극 활물질층을 포함한다.
- [0046] 상기 집전체는 상술한 음극 집전체를 사용할 수 있고, 해당 기술분야의 공지된 물질을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하고, 선택적으로 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 해당 기술분야의 공지된 양극 활물질을 사용하는 경우 무방하며, 예를 들어 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물을 사용하는 경우 바람직하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 바인더 및 도전재는 상술한 음극 바인더 및 음극 도전재를 사용할 수 있고, 해당 기술분야의 공지된 물질을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 분리막은 예를 들면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것일 수 있으며, 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 예를 들어, 리튬 이차 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 분리막이 주로 사용될 수 있고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 조성물로 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있으며, 해당 기술분야의 공지된 분리막을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 전해액은 유기용매와 리튬염을 포함한다.
- [0051] 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로서, 예를 들어 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있고, 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 한편, 해당 기술분야의 공지된 유기용매를 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다. 상기 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 전해액은 필요에 따라 충방전 특성, 난연성 특성 등의 개선을 위하여 피리딘, 트리에틸포스페이트,

트리에탄올아민, 환상에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등을 추가로 포함할 수 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함할 수 있으며, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 FEC(fluoro-ethylene carbonate), PRS(propene sulfone), FPC(fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함할 수 있다.

[0055] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] **실시예**

[0057] (실시예 1)

[0058] 단계 1: 음극 활물질 제조

[0059] 니들 코크스를 분쇄한 다음 3000℃에서 20시간 동안 상기 분체를 열처리하여 평균입경 (D50) 7.5 μm인 인조흑연 1차입자를 제조하였다.

[0060] 상기 인조흑연 1차입자와 피치 (Pitch)를 95:5로 혼합한 후 800℃에서 10시간 동안 열처리하여 상기 1차입자가 조립화된 2차입자를 제조한 다음, 3000℃에서 20시간 동안 열처리하여 평균입경 (D50)은 16 μm인 인조흑연 2차입자를 제조하였다.

[0061] 상기 제조된 인조흑연 1차입자 및 2차입자를 3:7 중량비로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다.

[0062] 단계 2: 음극 제조

[0063] 상기 음극 활물질 93.4 중량%, 카본블랙 도전제 3.0 중량%, SBR 바인더 2.4 중량%, CMC 1.2%에 물을 첨가하여 상온에서 120분간 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 Cu 박 집전체에 도포하고 건조한 후, 음극 합제밀도가 1.7 g/cc가 되도록 압연하여 음극을 제조하였다.

[0064] 단계 3: 반쪽전지 제조

[0065] 제조된 음극, 리튬 메탈 양극, 음극 및 양극 사이에 PE 분리막을 개재한 후 전해액을 주입하여 CR2016 코인셀을 제작하였다. 조립된 코인셀을 상온에서 24시간 휴지시킴으로써 반쪽전지를 제조하였다. 이 때 전해액은 리튬염 1.0M LiPF₆을 유기용매(EC:EMC= 3:7 Vol%)에 혼합하고, 전해액 첨가제 FEC 1 부피% 혼합된 것을 사용하였다.

[0066] **평가예: 소립자 및 대립자 종류에 따른 고온 성능 평가**

[0067] (실시예 2)

[0068] 상기 단계 1에서, 제조된 인조흑연 1차입자를 조립화하여 2차입자를 제조한 다음, 피치를 코팅제로 하여 잔탄량이 1%이며, 평균 두께가 10 nm인 코팅층이 형성된 인조흑연 2차입자 (평균입경 (D50) 16 μm)를 대립자로 사용하여 음극 활물질을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0069] (실시예 3~4)

[0070] 하기 표 1에 기재된 조건으로 탄소 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 이때, 소립자 또는 대립자의 평균입경 (D50)은 탄소 코팅층 형성 후의 입자 (1차입자 또는 2차입자)의 평균입경을 지칭하며, 각각 7.5 μm 및 16 μm가 되도록 조절하였다.

[0071] (비교예 1)

[0072] 상기 단계 1에서 인조흑연 1차입자 대신, 평균입경 10 μm인 천연흑연 소립자를 사용하고, 인조흑연 2차입자 대신, 평균입경 18 μm인 천연흑연 대립자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 이때, 상기 천연흑연 소립자 및 대립자 모두 2차입자이며, 상기 평균입경 (D50)은 탄소 코팅층 형성 후 입자의 평균입경을 지칭한다.

[0073] (비교예 2)

[0074] 상기 비교예 1에서 천연흑연 대립자 대신 탄소 코팅층이 형성된 인조흑연 2차입자 (평균입경 (D50) 16 μm)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[0075] * 출력 저항 평가:

[0076] 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 반쪽전지를 초기 5 사이클 동안 낮은 율속(0.1C)으로 충방전하여 전극을 안정화하는 과정을 진행하였다. 이때, 4 사이클의 방전과정에서 SOC 50% 시점의 저항을 TOYO, TOSCAT-3100을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0077] * 고온 성능 평가:

[0078] 실시예 1~4 및 비교예 1~2에서 제조된 반쪽전지를 초기 3 사이클 동안 0.1 C로 충방전 한 후, SOC 100%로 충전하여 60℃ 항온 챔버에 위치하였다. 4주 후, 상기 반쪽전지에 대해 2 C 속도로 100 사이클 동안 충방전을 진행한 후, 다시 SOC 100%로 충전하여 60℃ 항온 챔버에 위치하였다. 상기 과정을 4주 간격으로 3회 반복하여 총 300 사이클 동안 충방전을 진행하였으며, 첫번째 사이클에서의 방전용량 대비 300 사이클 동안의 용량 유지율을 측정하였고, 300 사이클의 평균 방전용량을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	소립자		대립자		DC IR (Ohm)	방전용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
	종류	탄소 코팅층	종류	탄소 코팅층			
실시예 1	인조흑연 1차입자	X	인조흑연 2차입자	X	1.22	334	94
실시예 2	인조흑연1차입 자	X	인조흑연 2차입자	0	1.02	341	96
실시예 3	인조흑연1차입 자	0	인조흑연 2차입자	X	1.10	320	90
실시예 4	인조흑연1차입 자	0	인조흑연 2차입자	0	1.02	335	91
비교예 1	천연흑연 소립 자	0	천연흑연 대립자	0	1.02	309	87
비교예 2	천연흑연소립 자	0	인조흑연2차 입자	0	1.03	316	89

[0080] 표 1을 참고하면, 동일한 물질의 1차입자 및 2차입자를 포함하며, 2차입자 (대립자)에만 선택적으로 비정질 탄소 코팅층을 형성하는 경우, 고온에서의 장기 성능이 현저히 개선됨을 확인할 수 있었다.

[0081] 구체적으로, 소립자 및 대립자 모두 탄소 코팅층을 포함하지 않은 실시예 1인 경우, 상대적으로 우수한 방전용량 및 용량 유지율 특성을 나타냈으나, 실시예 3 및 4인 경우, 소립자에 탄소 코팅층을 형성하는 과정에서 입자의 뭉침이 발생하거나, 상기 코팅층이 균일하게 형성되지 않아 오히려 상기 성능을 감소시킨 것으로 판단된다.

[0082] 반면, 실시예 2인 경우, 대립자인 2차입자에만 선택적으로 탄소 코팅층을 형성하여 균일한 코팅층 형성에 따른 상기 2차입자의 표면이 안정화 되어, 상기 실시예 3 및 4 대비 고온에서의 안정성이 증가되어, 고온 저장에 따른 열화 현상 없이 현저한 수명 특성을 나타내었다.

[0083] 비교예 1 및 2인 경우, 소립자 및 대립자 모두 2차입자이며, 천연흑연을 포함한 관계로, 고온에서의 수명 특성이 열위한 것을 확인할 수 있다.

[0084] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.