

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 5월 9일 (09.05.2019)

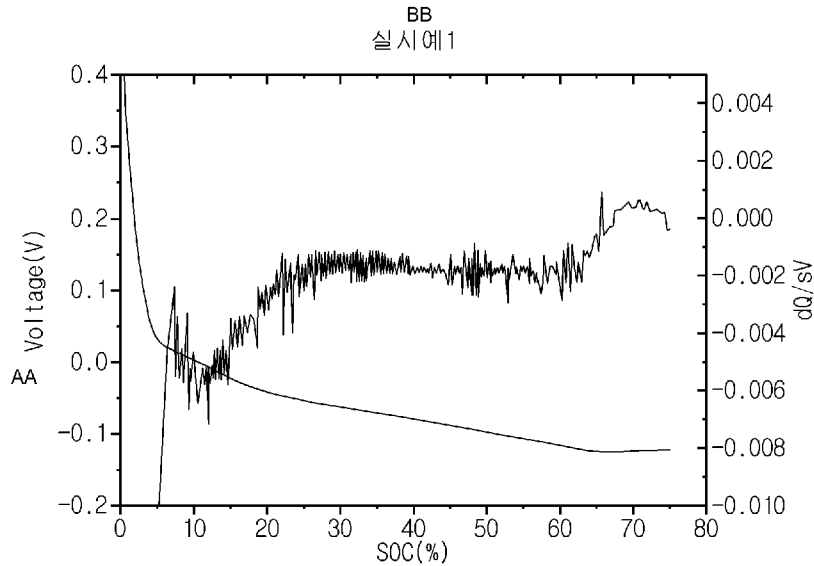


(10) 국제공개번호  
**WO 2019/088672 A1**

- (51) 국제특허분류: **H01M 4/36** (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)  
**H01M 4/587** (2010.01) **H01M 2/10** (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013040
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 30일 (30.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0142709 2017년 10월 30일 (30.10.2017)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 피아오릴린 (**PIAO, Lilin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김은경 (**KIM, Eun-Kyung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정주호 (**CHUNG, Ju-Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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.

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, ANODE COMPRISING SAME ANODE ACTIVE MATERIAL, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME ANODE

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 전기화학소자



AA ... Voltage (V)  
BB ... Example 1

(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for an electrochemical device that is improved in fast charging performance. The anode active material includes two kinds of graphite particles different in particle diameter from each other wherein the graphite particles exhibit a bimodal distribution with a ratio of first graphite particle diameter ( $D_{50}$ )/second graphite particle diameter ( $D_{50}$ ) exceeding 1.7.

(57) 요약서: 본 발명은 급속충전 성능이 개선된 전기화학소자용 음극 활물질에 대한 것이다. 상기 음극 활물질은 입경이 서로 다른 두 종류의 흑연 입자를 포함하는 것으로서 바이모달 분포를 나타내며 제1 흑연 입자 입경( $D_{50}$ )/제2 흑연 입자 입경( $D_{50}$ )는 1.7을 초과한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/088672 A1

(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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 전기화학소자용 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 전기화학소자

#### 기술분야

[1] 본 출원은 2017년 10월 30일에 출원된 한국특허출원 제10-2017-0142709호에 기초한 우선권을 주장한다. 전기화학소자용 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다.

[2]

#### 배경기술

[3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[5] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며, 첫 번째 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온이 카본 입자와 같은 음극 활물질 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등의 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하게 된다.

[6] 예를 들어, 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과, 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극 조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[7] 양극은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 합제를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 음극은 카본계 활물질을 포함하는 음극 합제를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.

[8] 한편, 최근 이차전지의 고용량, 급속 충전 특성에 대한 요구가 증대됨에 따라, 리튬 도금 현상(Li-plating)의 발생 억제 및 확산 특성의 개선을 위한 연구의 필요성이 증가하고 있다.

[9] 급속 충전 시에는 음극의 표면에 리튬 도금 현상이 발생할 수 있으며, 석출된 리튬은 셀 퇴화의 원인이 될 수 있다. 특히, 전극의 로딩이 증가하게 되면, 동일한 C-rate로 전류 인가 시 전극의 공극을 통해 전극 내부로 확산되는 리튬 이온의

양보다 표면에 쌓이는 리튬 도금 현상의 발생을 더욱 심화시킨다.

[10] 이에, 고로딩의 전극 내에서도 급속 충전 특성을 향상시킬 수 있는 음극의 개발이 요구된다.

[11]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[12] 본 발명은 고율 충전 및 급속 충전 특성이 우수한 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[13]

### 과제 해결 수단

[14] 본 발명은 전술한 과제를 해결하기 위한 음극 활물질 및 음극을 제공한다. 본 발명의 제1 측면은 상기 음극 활물질에 대한 것으로서, 상기 음극 활물질은 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자를 포함하며, 상기 제1 흑연 입자는 입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $25\mu\text{m}$  이며, 제2 흑연 입자는 입자는 입경(D50)이  $4\mu\text{m}$  내지  $11\mu\text{m}$  이고, 상기 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자는 바이모달 분포를 나타내며, 상기 제1 흑연 입자 입경(D50)/제2 흑연 입자 입경(D50)은 1.7을 초과하는 것이다.

[15] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 제1 및 제2 흑연 입자는 입자의 (110면)과 (004면)을 XRD로 측정된 후 피크 강도를 적분하여 확인한 면적비 ((004면)/(110면))인 배향 지수가 35 미만인 것을 특징으로 하는 것이다.

[16] 본 발명의 제3 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 제1 흑연 입자의  $R_B$ 와 제2 흑연 입자의  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82미만이며, 여기에서  $R_B$  및  $R_S$ 는 각각 라만 스펙트럼의 결정화도인 G 밴드 강도 피크( $1580\text{Cm}^{-1}$ )에 대한 D 밴드 강도 피크( $1358\text{Cm}^{-1}$ )의 비율( $R_R$ )인 것이다.

[17] 본 발명의 제4 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 비율( $R_R$ )은 0.19 내지 0.60인 것이다.

[18] 본 발명의 제5 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82이며, 이때  $R_S$ 는 0.03 내지 0.200인 것이다.

[19] 본 발명의 제6 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82이며,  $R_B$ 는 0.146 내지 1.000인 것이다.

[20] 본 발명의 제7 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 흑연 입자는 음극 활물질 100중량% 대비 50 중량% 내지 99 중량%인 것이다.

[21] 본 발명의 제8 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 흑연 입자는 비표면적이  $0.01\text{m}^2/\text{g}$  내지  $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이다.

[22] 본 발명의 제9 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제2

입자는 비표면적이 0.05m<sup>2</sup>/g내지 2.6m<sup>2</sup>/g인 것이다.

- [23] 본 발명의 제10 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자는 각각 독립적으로 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질 탄소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.
- [24] 본 발명의 제11 측면은 전술한 측면들 중 적어도 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 전기화학소자용 음극에 대한 것이다.
- [25] 본 발명의 제12 측면은 제11 측면에 있어서, 상기 음극이 음극에 포함된 제1 및 제2 음극 활물질 입자의 (110)면과 (004)면의 면적비((004)/(110))로 나타내는 배향 지수가 35 미만인 것이다.
- [26] 본 발명의 제13 측면은 양극, 음극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 대한 것으로서 상기 음극은 제1 내지 제10 측면 중 적어도 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 것이다.

[27]

### 발명의 효과

- [28] 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 음극은 고율 및 고속 충전이 가능하다.
- [29]

### 도면의 간단한 설명

- [30] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.
- [31] 도 1a 내지 1d는 본 발명의 각 실시예 및 비교예에 따른 전지의 급속 충전 성능을 확인하여 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 2는 본 발명의 각 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질의 입도 분포를 나타낸 것이다.
- [33] 도 3은 본 발명의 각 실시예 및 비교예의 음극 활물질의 배향 지수를 나타낸 것이다.
- [34] 도 4 및 도 5는 각각 실시예 및 비교예의 음극 활물질의 라만 스펙트럼 결과를 도시한 것이다.

[35]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [36] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[37]

[38] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」 되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」 뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」 되어 있는 경우도 포함한다.

[39]

[40] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」 고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[41]

[42] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[43]

[44] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[45]

[46] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[47]

[48] 본 발명은 전기화학소자용 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 음극을 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다. 본 발명에서 상기 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차 전지가 바람직하다.

[49]

[50] 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질은 리튬 이온 전도 경로가 단축되고 전해액의 침윤 면적이 증가되어 고율 및 고속 충전 특성이 우수하다.

[51] 이하 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[52]

[53] 본 발명의 음극 활물질은 입경이 서로 다른 두 종류의 흑연 입자를 포함하는 것으로서 바이모달 분포를 나타낸다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질은 제1 흑연 입자(대입경 입자) 및 제2 흑연 입자(소입경 입자)를 포함하며, 상기 제1 흑연 입자는 입경( $D_{50}$ )이  $15\mu\text{m}$  내지  $25\mu\text{m}$  이며, 제2 흑연 입자는 입자는 입경( $D_{50}$ )이  $4\mu\text{m}$  내지  $11\mu\text{m}$  이고, 상기 제1 흑연 입자 입경( $D_{50}$ )/제2 흑연 입자 입경( $D_{50}$ )는 1.7을 초과한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 흑연 입자의 입경( $D_{50}$ )은  $20.3 \pm 5\mu\text{m}$  내의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[54]

[55] 제1 흑연 입자의 경우 상기 범위를 벗어나 지나치게 커지는 경우에는 리튬 이온의 이동 경로가 길어져서 충전 성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 2차 입자 조립 공정에서 충분히 조립화되지 않아 급속 충전 성능에 불리한 영향을 미칠 수 있다.

[56]

[57] 한편, 제2 흑연 입자의 경우 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 전극 압연 성능이 저하될 수 있어 고밀도 전극을 구현하는데 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 한편, 상기 범위를 벗어나 지나치게 커지는 경우에는 급속 충전 성능이 저하될 우려가 있다. 또한 본 발명에 있어서, 입경 비율의 값이 1.7이하인 경우에는 대입경 입자 함량이 증가되거나 소입경 입자 함량이 감소되어 급속충전 성능이 저하될 수 있다.

[58]

[59] 상기 음극 활물질의 입경( $D_{50}$ )은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도( $D_{50}$ )를 의미한다. 이러한 입도 분포는 회절이나 산란의 강도 패턴에 의해 측정할 수 있고, 닛키소사제의 마이크로 트랙 9220FRA나 마이크로 트랙 HRA 등의 입도 분포계 등에 의해 측정될 수 있다.

[60]

[61] 종래에는 전극 내부로 전해액의 확산이 잘 이루어지지 않아 전극 표면에 많은 덴드라이트가 형성되는 경향이 높았다.

[62] 그러나 본 발명에서는 전극 활물질의 입자 분포로 인해 기공도 및 기공 크기가 커지고 전극 활물질 입자 및 전극 내로 전해액 확산이 용이하여 전극의 전해액 젖음성이 개선된다. 또한, 리튬 이온의 전달 경로가 단축되는 효과가 있다. 따라서 본 발명의 고율 및 급속 충전이 가능하며 이 경우 리튬 덴드라이트 형성이 감소된다.

[63]

또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 음극은 다음과 같은 배향 지수를 나타내는 것이 바람직하다. 배향 지수는 음극에 포함된 흑연 입자(대입경 입자

및 소입경 입자 포함)의 결정 구조가 배열된 방향을 의미하며, X-선 회절(XRD)로 측정될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 음극의 배향 지수는 후술하는 실시예와 같이 음극을 제조한 후, 음극에 포함된 음극 활물질 입자의 (110)면과 (004)면을 XRD로 측정하고 음극에 포함된 입자들의 (110)면과 (004)면의 피크 강도를 적분하여 얻어진 면적비((004)/(110))이다. 본 발명에 있어서, 상기 음극의 배향 지수는 35 미만인 것이 바람직하며, 상기 범위 내에서 상기 배향 지수는 0 초과 또는 3 이상일 수 있다. 본 발명에서 배향 지수가 35 미만을 나타내는 경우 리튬 이온의 출입 경로가 많아지는 것을 의미한다. 따라서  $R_{ct}$ (전하 전달 저항)이 작아지고 이에 따라 급속 충전 특성이 개선되는 효과가 있다.

[64]

[65] 더욱 구체적으로, XRD 측정 조건은 다음과 같다.

[66] - 타겟: Cu( $K\alpha$ -선) 흑연 단색화 장치

[67] - 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 1도, 수신 슬릿 = 0.1mm, 산란 슬릿 = 1도

[68] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:

[69] (110) 면:  $76.5^\circ < 2\theta < 78.5^\circ$ ,  $0.01^\circ / 3$ 초[70] (004) 면:  $53.5^\circ < 2\theta < 56.0^\circ$ ,  $0.01^\circ / 3$ 초[71] 여기서  $2\theta$ 는 회절 각도를 나타낸다.

[72] 상기 XRD 측정은 하나의 예로서, 다른 측정 방법 또한 사용될 수 있으며, 상기와 같은 방법으로 음극의 배향 지수를 측정할 수 있다.

[73]

[74] 본 발명에 있어서, 상기 제1 흑연 입자는 음극 활물질 100중량% 대비 20 중량% 내지 99 중량%인 것이다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 범위에서 제1 흑연 입자는 30중량% 이상, 50중량% 이상 포함될 수 있다. 또한 상기 범위에서 제1 흑연 입자는 90 중량% 이하, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 흑연 입자는 비표면적이  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이며, 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 비표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 또는  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 또는  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 것이다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 흑연 입자는 비표면적이  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이며, 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 비표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 또는  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  이상,  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  이상,  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , 또는  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 것이다.

[77]

[78] 비표면적이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 부반응이 증가하여 전지 효율이 저하될 수 있다. 특히 비표면적이 상기 범위를 벗어나 지나치게 커지는 경우에는 전해액과의 비가역적 반응 발생이 증가하여 초기 전지 효율이 저감될 수 있다.

[79]

[80] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 비표면적은 수은 포로시미터(Mercury prosimeter),

또는 기공 분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[81]

[82] 본 발명에 있어서, 상기 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자는 각각 독립적으로 천연 흑연, 인조 흑연, 키시 흑연(kish graphite), 흑연화 탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질 탄소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[83] 또한 본 발명에 있어서, 상기 흑연 입자는 연화탄소(soft carbon), 경화탄소(hard carbon), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches), 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 및 활성탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 흑연화 처리하여 수득된 것을 포함할 수 있다.

[84]

[85] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 제1 및 제2 흑연 입자의 라만 스펙트럼의 결정화도 값의 비율( $R_R$ )은 0.03 내지 0.82 미만인 것이며 상기 범위 내에서 상기 결정화도 값의 비율( $R_R$ )은 0.10 이상 또는 0.19 이상일 수 있으며, 0.7이하, 0.60이하 또는 0.5 이하일 수 있다. 일례로 상기 결정화도 값의 비율( $R_R$ )은 0.19 내지 0.60의 범위를 가질 수 있다.

[86]

제1 및 제2 흑연 입자의 Raman 스펙트럼의 결정화도 값( $R$ )은  $[R=I_{1350}/I_{1580}]$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서 ( $I_{1350}$ 은 1350  $cm^{-1}$ 부근의 Raman 강도,  $I_{1580}$ 은 1580  $cm^{-1}$ 부근의 Raman 강도이다. 본 발명에 있어서, 상기 라만 스펙트럼의 결정화도 값( $R$ )이 0에 가까울수록 흑연 입자가 완전 결정에 가깝다는 의미이다. 본 발명에 있어서, 상기 결정화도 값의 비율( $R_R$ )은 제1 흑연 입자의  $R$ 값을  $R_B$ 로 하고 제2 흑연 입자의  $R$ 값을  $R_S$ 로 했을 때, 이들의 비율인  $R_S/R_B$ 을 의미한다. 후술하는 바와 같이, 비교예의 경우  $R_R$ 값은 최소 0.82으로 나타났지만, 실시예의  $R_R$ 값은 최대 0.47로 비교예에 비해서 상대적으로 작다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기  $R_R$ 값의 범위 내에서  $R_S$ 는 0.030 내지 0.200 일 수 있으며, 상기 범위 내에서  $R_S$ 는 0.180 이하, 0.150 이하, 0.130 이하, 또는 0.120 이하일 수 있다. 한편,  $R_B$ 는 0.146 내지 1.000의 범위인 것이다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에 있어서, 상기  $R_B$ 는 상기 범위 내에서 0.156 이상일 수 있고 또는 상기 범위 내에서 0.600 이하, 또는 0.500이하, 또는 0.350이하, 또는 0.244이하일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기  $R_B$ 는 0.146 내지 0.6의 범위를 가질 수 있다.

[87]

상기 라만 스펙트럼의 결정화도 값( $R$ )이 0에 가까울수록 완전 결정 구조에 해당되고 반면  $R$  값이 1에 가까울수록 결함이 많다는 의미이다. 따라서,  $R$  값이 1에 가까울수록 결함 부분과 전해액과의 반응이 증가하게 되며 이에 따라 수명성능이 저하되는 등의 부반응이 초래될 수 있다. 이러한 이유로  $R$  값을

적절한 범위 값으로 조절할 필요가 있다.

[88]

[89] 본 발명은 또한, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극에 대한 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 음극은 전술한 특징을 갖는 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함할 수 있으며, 이러한 성분들을 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연 등 가압하여 제조될 수 있다.

[90]

[91] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극은 전술한 특징을 갖는 음극 활물질을 전체 음극 활물질 100 중량% 대비 80중량% 이상, 또는 90중량% 이상 포함한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 음극은 전술한 특징을 갖는 음극 활물질 이외에도 보조적으로 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 규소계 복합 산화물; 주석계 합금; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등의 금속 화합물계 활물질 재료를 1종 이상 포함할 수 있다. 이러한 보조 음극 활물질은 전체 음극 활물질 100중량% 대비 1 내지 10중량%의 범위로 추가될 수 있다. 바람직하게는 상기 보조 음극 활물질은 규소를 포함하는 규소 복합 산화물 및/또는 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 것이다. 또한, 본 발명에 있어서 상기 보조 음극 활물질은 입경(D<sub>50</sub>)이 4 $\mu$ m 내지 11 $\mu$ m 인 것이 바람직하다.

[92]

[93] 본 발명에 있어서, 상기 도전제는 전극 제조에 사용되는 통상의 것들을 사용할 수 있으며 이의 비제한적인 예로는 탄소 나노 튜브, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 천연흑연, 인조흑연, 케첸블랙, 탄소섬유 등에서 선택되는 하나 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 것이다. 본원 발명에 있어서 상기 도전제는 입경이 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m, 바람직하게는 3 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m 인 것이다. 도전제의 입경이 전술한 범위 미만인 경우에는 도전제 입자의 응집체 발생을 조절하기 힘들다. 한편, 도전제의 입경이 전술한 범위를 초과하는 경우에는 슬러리의 상안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[94]

상세하게는 상기 도전제는 탄소 나노 튜브(CNT)인 것이다. 탄소 나노튜브는 강도, 열전도도, 열안정성 및 구리 전도도의 측면에서 매우 우수한 소재이다. 그러나, 이러한 특성은 탄소 나노튜브가 균질하게 분포될 수 있고 탄소 나노튜브와 활물질 사이의 접촉이 최대로 형성된 경우 달성될 수 있다. 따라서, 탄소 나노튜브는 가능한 한 단리된 형태로서, 즉 응집체 없이 분산될 필요가 있다.

[95]

본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 슬러리 제조에 이용되는 분산매질은 증점제를 적절하게 용해하는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어, 수계 분산매질로서 물 또는 물과 균일하게 혼합할 수 있는 유기용매(저급 알코올 또는 저급 케톤 등)를 들 수 있으며, 비수계 분산매질로서 예를 들어 N-메틸 피롤리돈(NMP) 등을 들 수 있다.

[96]

[97] 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 고분자는 스티렌-부타디엔

- 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR), 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 에틸렌프로필렌디엔모노머 (EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR)일 수 있다.
- [98] 상기 스티렌-부타디엔 고무는 접착력이 강하여 소량으로도 바인더의 효과를 낼 수 있으며, 전술한 수용해도가 높으며 증점제로서의 특성이 좋은 카복시메틸셀룰로오스와 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무를 혼합하여 수계 전극을 제조하는데 있어서도 적합하다.
- [99] 상기 슬러리의 성분의 함량은 최종적으로 요구되는 음극 또는 이러한 음극을 포함하는 전지의 특성에 따라 본 발명의 목적 범위 내에서 적절하게 변경될 수 있음은 당업자에게 자명하다. 또한, 본원 발명의 음극 슬러리는 허용되는 범위 내에서 안정제, 난연제, 활제, 산화방지제, 가소제, 분산제, 대전방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [100] 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함한다.
- [101] 상기 음극은 전술된 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조하여 제조될 수 있다. 상기 음극 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 음극 합제가 용이하게 접착할 수 있고, 전기화학소자의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 상기 집전체는 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니지만, 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. 또한, 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 구체적으로 상기 집전체는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일을 사용할 수 있으며 상기 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있다.
- [102] 상기 양극은, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조할 수 있으며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 포함하기도 한다. 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>Ni<sub>1-y-z</sub>O<sub>2</sub>(여기서, x 는 0 내지 0.5이며, z<1, y<1, z+y<1 임), 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 복합 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu

$_2V_2O_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $LiNi_{1-x}MxO_2$ (여기서,  $M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$  또는  $Ga$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.3$  임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서,  $M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$  또는  $Ta$  이고,  $x = 0.01 \sim 0.1$  임) 또는  $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서,  $M = Fe, Co, Ni, Cu$  또는  $Zn$  임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $LiMn_2O_4$ ; 디설파이드 화합물;  $Fe_2(MoO_4)_3$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [103] 상기 양극 집전체는 일반적으로  $3 \mu m$  내지  $500 \mu m$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [104] 양극 활물질용 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더로서 상기 고분자량 폴리아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체를 이용할 수 있으나, 이것만으로 한정되는 것은 아니다. 다른 예로는, 폴리비닐리덴 플ورا이드, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄론화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [105] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로  $0.01 \mu m \sim 10 \mu m$ 이고, 두께는 일반적으로  $5 \mu m \sim 300 \mu m$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.
- [106] 본 발명의 이차전지는 상기 양극, 음극을 분리막과 교호적층한 전극조립체를 전지케이스 등의 외장재에 전해액과 함께 수납·밀봉함으로써 제조할 수 있다. 이차전지의 제조방법은 통상적인 방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [107] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은  $A^+B^-$ 와 같은 구조의 염으로서,  $A^+$ 는  $Li^+, Na^+, K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $B^-$ 는  $PF_6^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, AsF_6^-, CH_3CO_2^-, CF_3SO_3^-, N(CF_3SO_2)_2^-, C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염을 포함하며, 이러한 리튬염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC),

디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤), 에스테르계 화합물 및 이 중 선택된 1종 이상의 혼합물을 포함하는 유기 용매에 용해 또는 해리된 것을 사용할 수 있다. 그러나 특별히 전술한 성분으로만 한정되는 것은 아니다.

[108]

[109] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극은 상기 제1 및 제2 음극 활물질이 균일한 분포로 혼합된 음극 활물질층 또는 상기 제1 음극 활물질을 포함하는 하나 이상의 제1 음극 활물질층 및 상기 제2 음극 활물질을 포함하는 하나 이상의 제2 음극 활물질층이 교번하여 적층된 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[110] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고로딩에서 우수한 급속 충전 특성을 나타내는 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템의 전원으로 사용될 수 있다.

[111]

[112] 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.

[113]

[114] (1) 전지의 제조

[115]

[116] [표1]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
제1 흑연 입자 (D <sub>50</sub> )	20.3	20.1	20.2	20.3	20.2	20.1
제2 흑연 입자 (D <sub>50</sub> )	10.6	10.4	10.5	12	12.1	12
제1 흑연 입자 입경(D <sub>50</sub> ) / 제2 흑연 입자 입경(D <sub>50</sub> )	1.92	1.93	1.92	1.69	1.67	1.68
제1 및 제2 입자의 함량비(중량 비율 기준)	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50

[117]

[118]

음극 활물질, 도전재(SuperP), CMC, SBR을 중량비로 95.6:1.0:1.1:2.3의 비율로 증류수에 투입하고 혼합하여 음극용 슬러리를 제조하였다. 각 실시예 및 비교예에서 음극 활물질은 인조 흑연을 사용하였으며, 입경이나 함량비 등의 상세한 내용은 상기 [표 1]과 같다. 상기 슬러리를 20 $\mu$ m 두께의 구리 박막에 균일하게 코팅하였다. 코팅은 전극 건조 온도 80°C, 코팅 속도 0.2m/min 조건에서 수행되었다. 제조된 전극은 롤 프레스 장비를 이용하여 기공도 28%에 맞추어 전극을 압연하여 타겟 두께를 맞추었다. 다음으로 130°C 진공 오븐에서 8시간 동안 건조하였다. 상대 전극으로는 150 $\mu$ m 두께의 리튬 메탈을 이용하였으며, 이들을 이용해서 coin half cell을 조립하였다. 상기 전지에 전해액을 주입하고 30시간 방치하여 전해액이 전극 내부에 충분히 침윤되도록 하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate) 및 에틸메틸카보네이트(Ethyl-methyl Carbonate)를 3:7의 질량 비율로 혼합한 유기 용매를 사용하였으며, 상기 유기 용매 중 비닐렌카보네이트(vinylene carbonate) 0.5중량%, LiPF<sub>6</sub>가 1.0M 농도로 포함된 것을 사용하였다. 이후 충전은 CC/CV모드로 0.1C, 5mV, 0.005C cut 조건으로 진행하고 방전은 0.1C로 1.5V까지 CC 모드로 진행하는 방식으로 충방전 반응을 3 사이클 진행하였다.

[119]

[120]

(2) 급속 충전 시험

[121]

상기 제조예를 통해 제조된 각 전지에 대해 1.6C CC 모드로 비교예의 전지는 SOC 75%까지, 실시예의 전지는 80%까지 충전하고 1 내지 2 시간동안

휴지시켰다. 이의 결과를 도 1a 내지 도 1d에 도시하였다. 이에 따르면 실시예에 따른 전지의 경우에는 비교예의 전지에 대해 평탄구간이 더 길게 나타나는 것이 확인되었다. 이것은 실시예의 전지가 급속 충전 성능이 더 높은 것을 의미한다. 한편, 비교예 및 실시예에서 SOC 차이는 평탄구간을 확인하는데 영향을 미치지 않는다.

[122]

[123] (3) 입도 분포 측정

[124] 상기에서 준비된 음극 활물질을 약 0.3g 정도 취하여 분산제가 혼합된 증류수에 투입하고 흔들어 분산시켰다. 이후 sonication을 이용하여 음극 활물질이 균일하게 분산된 용액을 제조한 후 이를 Microtrac 3500을 이용하여 입도 분포를 측정하였다. 상기 측정 결과를 도 2에 도시하였다. 이에 따르면 실시예 1 내지 3의 경우에는 particle size 10nm 이하에서 제2 흑연 입자의 피크가 관찰되었으며, 10nm 초과 부분에서 제1 흑연 입자의 피크가 관찰되었다. 따라서 본 발명의 경우 음극 활물질이 바이모달의 분포를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 1 내지 3의 경우에는 이러한 뚜렷한 바이모달 분포를 확인하기 어려웠다.

[125]

[126] (4) 음극의 배향지수 측정

[127] 상기 각 실시예 및 비교예를 통해 제조된 음극을 1.4875cm<sup>2</sup> 면적의 원 모양으로 타발한 후 이에 대해 XRD 측정 장비(XRD Cu-KA, Bruker D4 Endeavor)를 사용하여 측정하였으며 이를 통해 실시예 및 비교예의 음극 활물질에 대한 배향 지수를 확인하였다. 본 발명에 있어서 배향 지수는 각 활물질 입자의 (110)면과 (004)면을 XRD로 측정한 후 (110)면과 (004)면의 피크 강도를 적분하여 얻어진 면적비((004)/(110))이다.

[128]

[129] 하기 표 2 및 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 음극의 배향 지수를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이에 따르면 실시예의 배향 지수는 31인 반면 비교예의 배향 지수는 35로 실시예의 배향 지수에 비해 높은 것으로 확인되었다.

[130] 전극의 배향도가 작을수록 이온의 출입 통로가 많아지는 것이기 때문에 이로 인해 Rct가 작아지고 따라서 급속 충전 성능이 향상된다.

[131]

[132] [표2]

	004면 피크	004면피크면적	110면 피크	110면 피크면적	004면/110면 면적 비율
실시예 1	54.71	8,816.1	77.6	281.0	31
비교예 1	54.70	8,795.9	77.6	249.1	35

[133]

[134] (5) 라만 스펙트럼 측정

[135] 실시예 1과 비교예 1에서 사용된 전극 활물질을 이용하여 라만 스펙트럼을 측정하였다. 실시예 1과 비교예 1의 대입경은 동일하며, 소입경만 서로 다른 종류를 사용하였다. Raman 측정은 Dispersive Raman(Nicolet Almega XR)장비를 사용하였고 레이저 소스는 Ar laser를 사용하였다. Sample acquisition time 1s, accumulation 10 time 조건으로 측정하였다.

[136] 도 4는 실시예 1의 라만 스펙트럼 측정 결과를 도시한 것이며, 도 5는 비교예 1의 라만 스펙트럼 측정 결과를 도시한 것이다. 실시예 및 비교예 모두 대입경의  $R_B$ 값은 0.16이며, 소입경의  $R_S$ 값은 실시예 1의 경우 0.08이고, 비교예 1의 경우 0.13으로 확인되었다. 이로부터 실시예 1 및 비교예 1의  $R_R$ 을 계산하였으며, 이에 따르면 실시예 1의  $R_R$ 은 0.47이었으며, 비교예 1의  $R_R$ 은 0.82로 확인되었다. 또한, 아래 [표 3은] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 라만 스펙트럼 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[137]

[138] [표3]

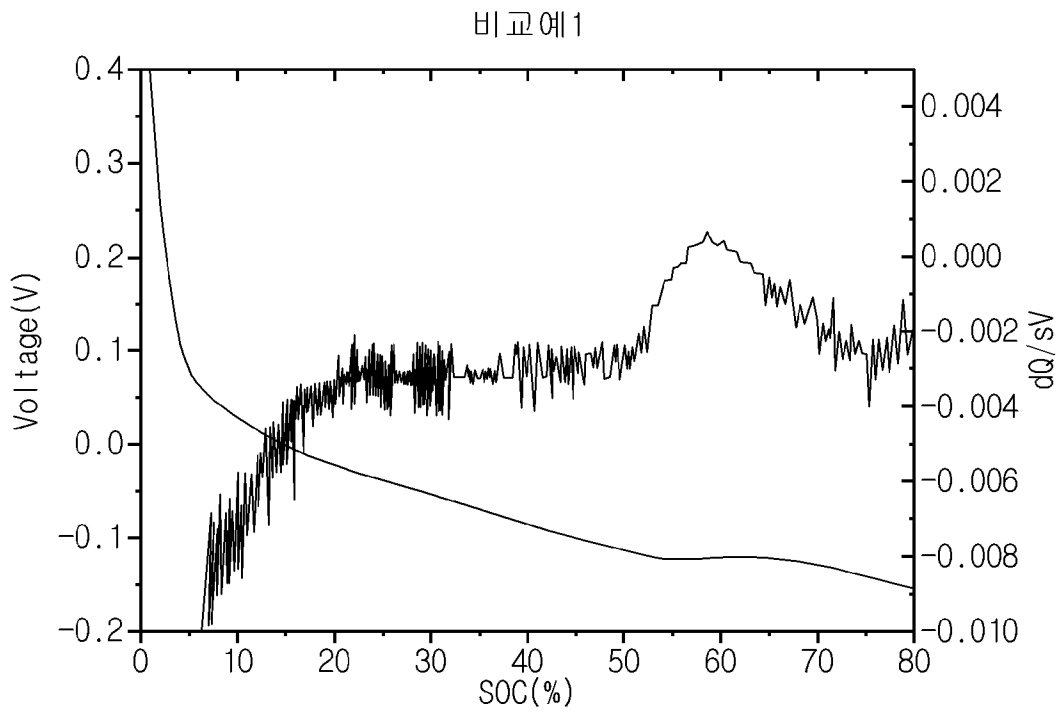
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
$R_B$	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
$R_S$	0.08	0.05	0.05	0.13	0.14	0.15
$R_R$	0.47	0.31	0.31	0.82	0.88	0.88

## 청구범위

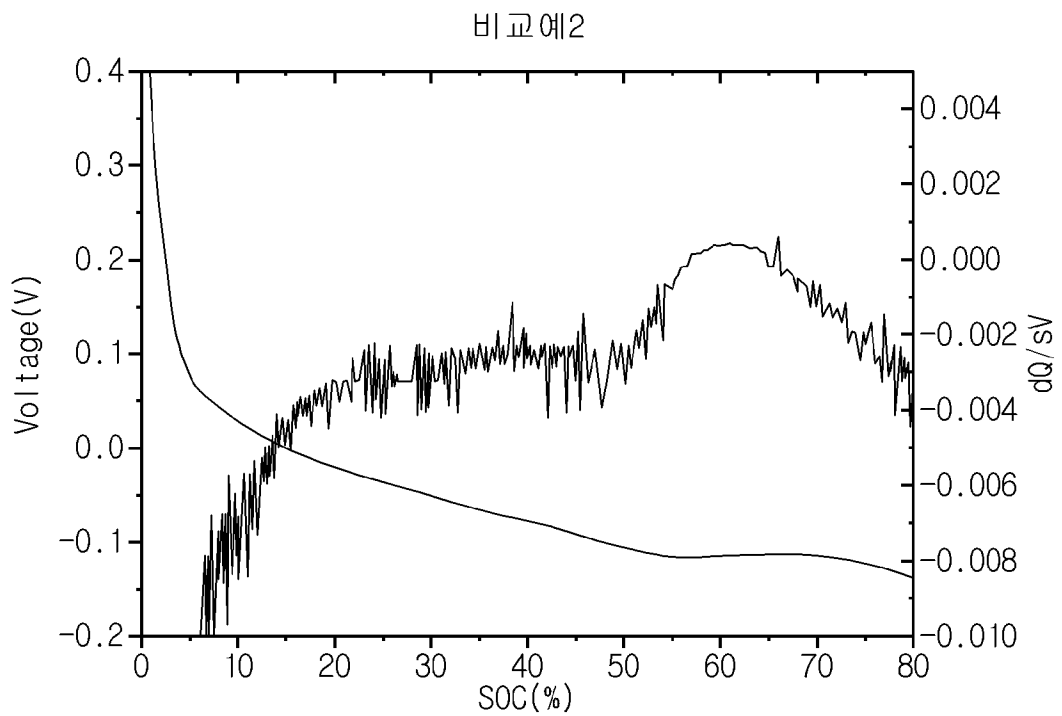
- [청구항 1] 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자를 포함하며, 상기 제1 흑연 입자는 입경(D50)이  $15\mu\text{m}$  내지  $25\mu\text{m}$  이며, 제2 흑연 입자는 입자는 입경(D50)이  $4\mu\text{m}$  내지  $11\mu\text{m}$  이고, 상기 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자는 마이모달 분포를 나타내며, 상기 제1 흑연 입자 입경(D50)/제2 흑연 입자 입경(D50)는 1.7을 초과하는 것인 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 제1 및 제2 흑연 입자는 입자의 (110면)과 (004면)을 XRD로 측정 한 후 피크 강도를 적분하여 확인한 면적비 ((004면)/(110면))인 배향 지수가 35 미만인 것을 특징으로 하는 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 또는 제2항에 있어서,  
제1 흑연 입자의  $R_B$ 와 제2 흑연 입자의  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82 이며, 여기에서  $R_B$  및  $R_S$ 는 각각 라만 스펙트럼의 결정화도인 G 밴드 강도 피크( $1580\text{Cm}^{-1}$ )에 대한 D 밴드 강도 피크( $1358\text{Cm}^{-1}$ )의 비율( $R_R$ )인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 비율( $R_R$ )은 0.19 내지 0.60인 것인 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,  
상기  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82이며, 이때  $R_S$ 는 0.03 내지 0.200인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,  
상기  $R_S$ 의 비율  $R_S/R_B$ 이 0.03 내지 0.82이며,  $R_B$ 는 0.146 내지 1.000인 것인 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 제1 흑연 입자는 음극 활물질 100중량% 대비 50 중량% 내지 99 중량%인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 제1 흑연 입자는 비표면적이  $0.01\text{m}^2/\text{g}$  내지  $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 제2 입자는 비표면적이  $0.05\text{m}^2/\text{g}$  내지  $2.6\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 제1 흑연 입자 및 제2 흑연 입자는 각각 독립적으로 천연흑연, 인조흑연, 흑연화 탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질 탄소를 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인, 전기화학소자용 음극 활물질.

- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 전기화학소자용 음극.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,  
상기 음극은 음극에 포함된 제1 및 제2 음극 활물질 입자의 (110)면과 (004)면의 면적비((004)/(110))로 나타내는 배향 지수가 35 미만인 것인 전기화학소자용 음극.
- [청구항 13] 양극, 음극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 음극은 상기 제1항 내지 제10항 중 어느 하나에 따른 음극 활물질을 포함하는 것인, 전기화학소자.

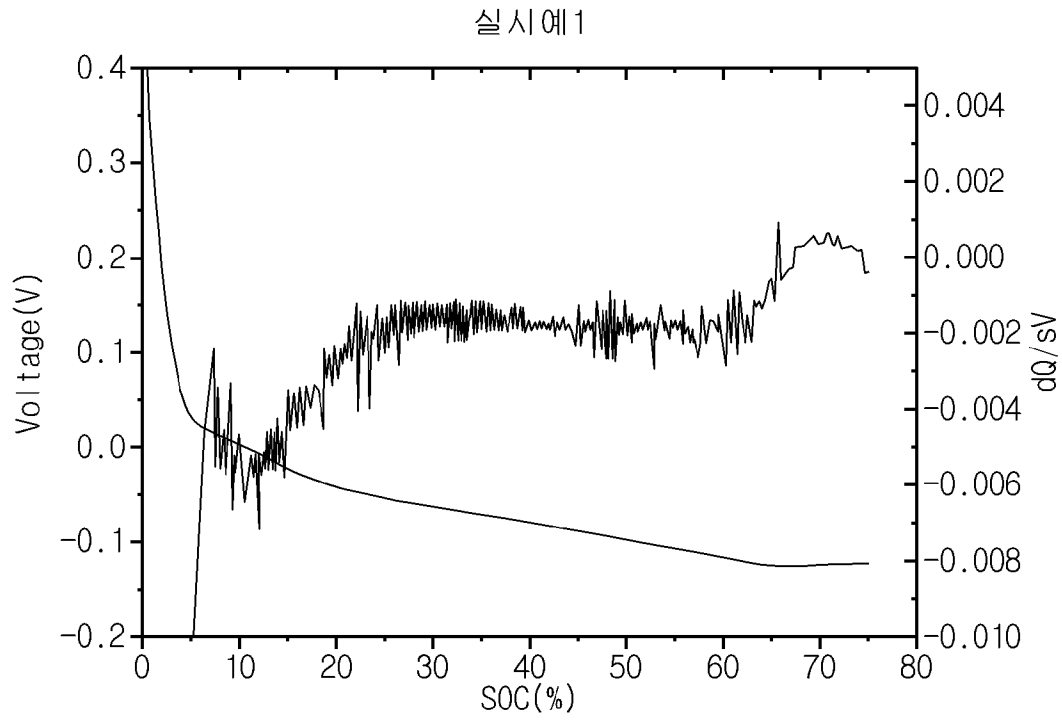
[도 1a]



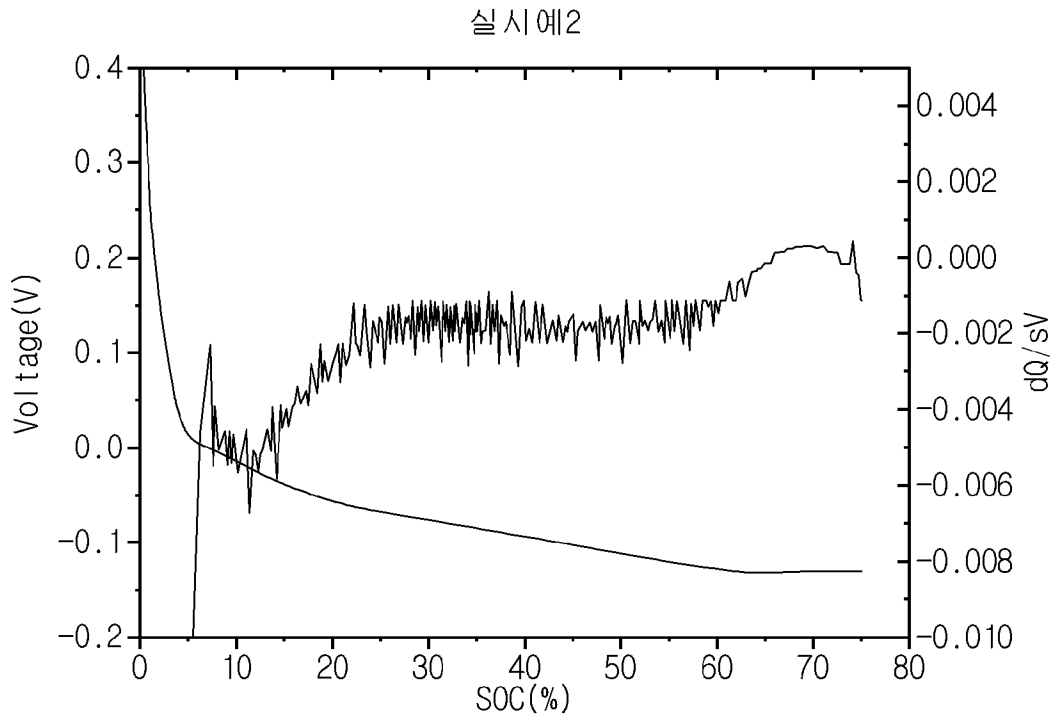
[도 1b]



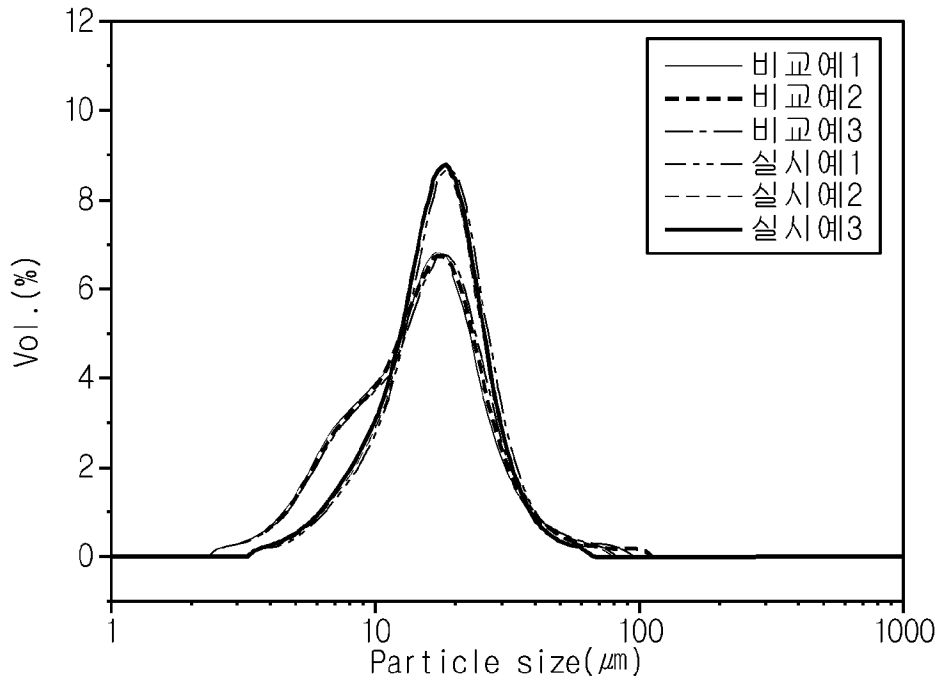
[도1c]



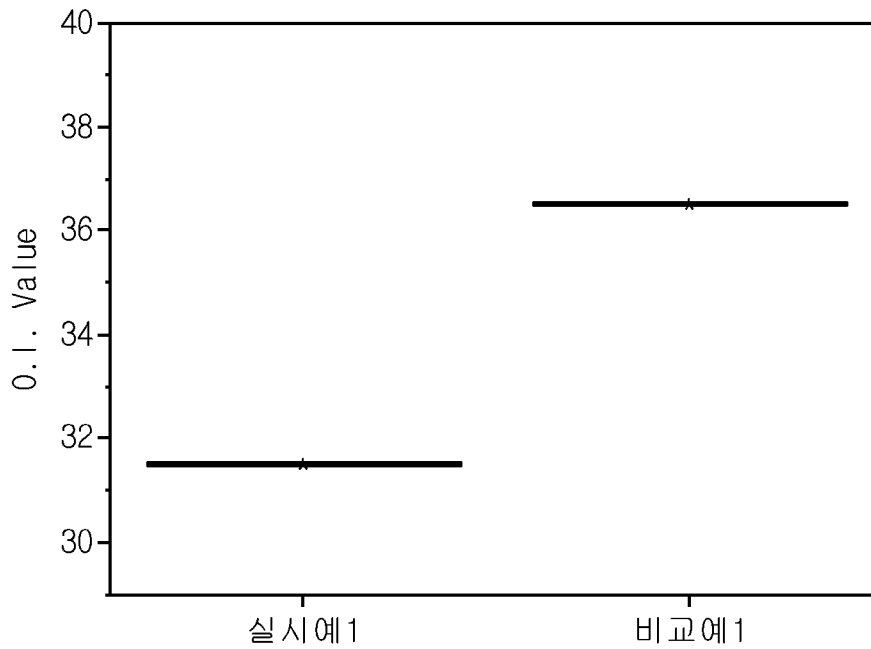
[도1d]



[도2]

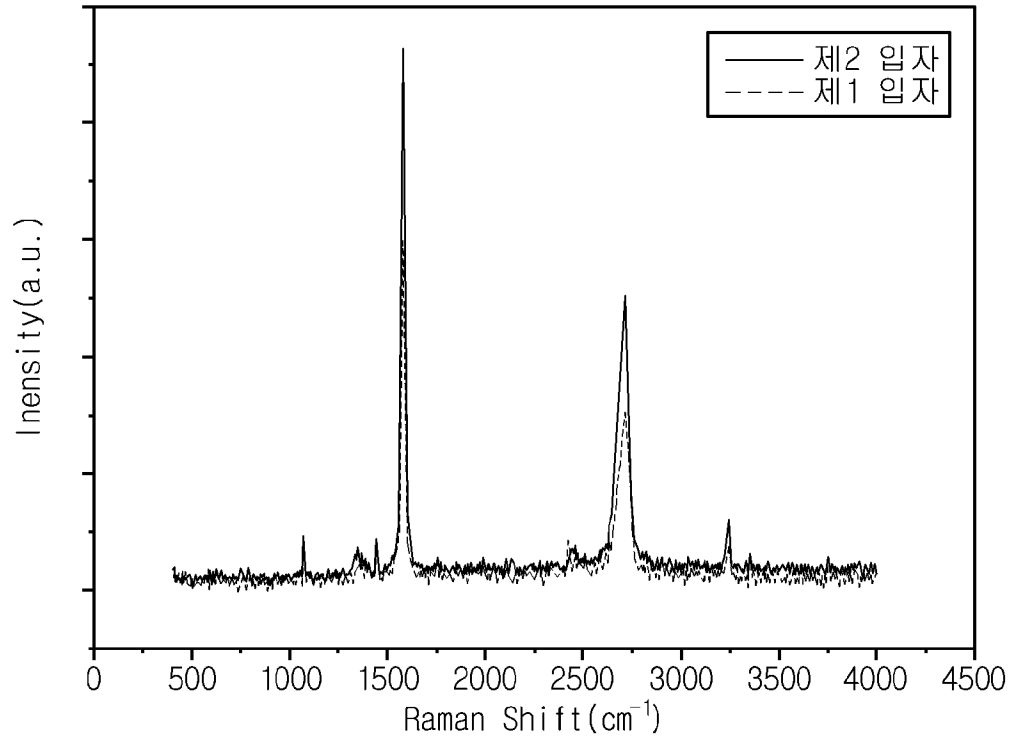


[도3]



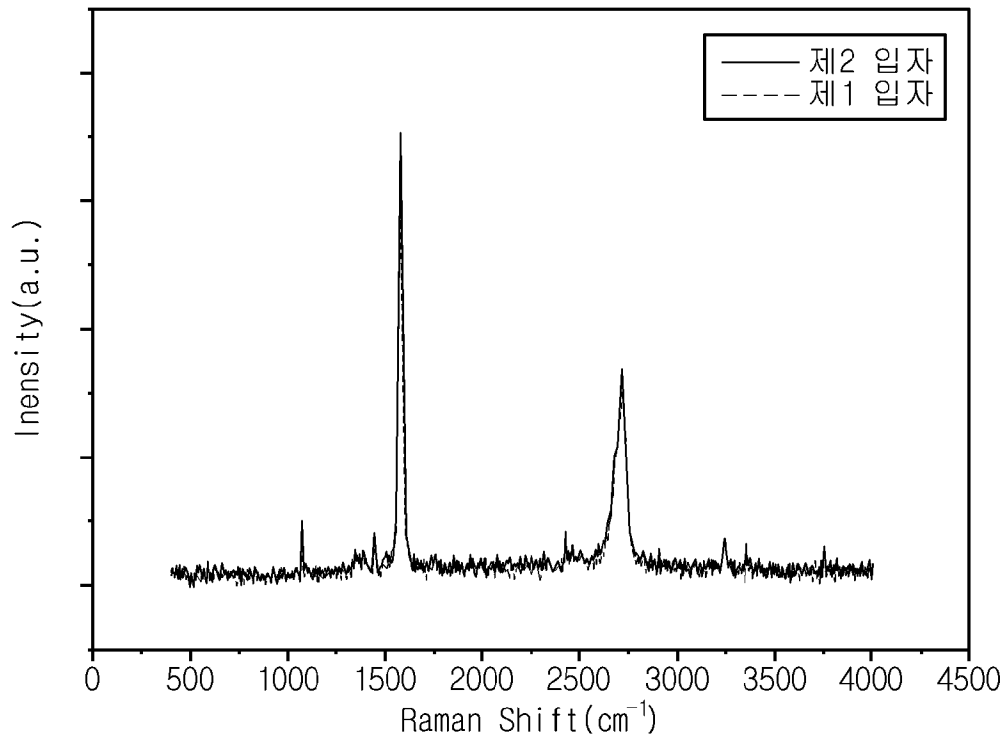
[도4]

실시예 1



[도5]

비교예 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/013040

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)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 4/36; H01M 10/052; H01M 4/133; H01M 4/1393; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/62; H01M 4/587; H01M 10/0525; H01M 2/10

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) &amp; Keywords: electrochemical device, anode active material, first graphite particle, second graphite particle, particle diameter, D50, bimodal distribution, crystallinity degree, orientation index, Raman spectroscopy, XRD

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4252846 B2 (PANASONIC CORP.) 08 April 2009 See claims 1, 3, 4; paragraphs [0070], [0072], [0075]-[0077], [0088]-[0094], [0105], [0110]-[0114]; and tables 1, 2.	1,7-11,13
Y		2-6,12
Y	WO 2014-119960 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 August 2014 See paragraphs [0036], [0037], [0040]-[0045].	2,12
Y	KR 10-2014-0141861 A (POSCO CHEMTECH CO., LTD. et al.) 11 December 2014 See claims 1, 3, 5, 11; and paragraphs [0026]-[0036], [0040], [0046]-[0051].	3-6
A	KR 10-2007-0040853 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 17 April 2007 See claims 1-5, 18-22; and example 1.	1-13
A	JP 2013-030355 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 07 February 2013 See claims 1-4; and example 1.	1-13



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

"T" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 FEBRUARY 2019 (18.02.2019)

Date of mailing of the international search report

19 FEBRUARY 2019 (19.02.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2018/013040**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 4252846 B2	08/04/2009	CN 1228872 C	23/11/2005
		CN 1481041 A	10/03/2004
		JP 2004-127913 A	22/04/2004
		KR 10-0567113 B1	31/03/2006
		KR 10-2004-0012541 A	11/02/2004
		US 2004-0023115 A1	05/02/2004
		US 7052803 B2	30/05/2006
WO 2014-119960 A1	07/08/2014	CN 104106160 A	15/10/2014
		CN 104106160 B	30/11/2016
		EP 2790252 A1	15/10/2014
		EP 2790252 B1	31/08/2016
		JP 2015-513185 A	30/04/2015
		JP 6070724 B2	01/02/2017
		KR 10-1582718 B1	06/01/2016
		KR 10-2014-0099987 A	14/08/2014
		TW 201503473 A	16/01/2015
		TW 1536643 B	01/06/2016
		US 0026956 B2	17/07/2018
		US 2014-0227588 A1	14/08/2014
		KR 10-2014-0141861 A	11/12/2014
KR 10-2007-0040853 A	17/04/2007	CN 100338795 C	19/09/2007
		CN 1771617 A	10/05/2006
		JP 2005-044775 A	17/02/2005
		KR 10-2005-0094451 A	27/09/2005
		US 2006-0073387 A1	06/04/2006
		WO 2004-066419 A1	05/08/2004
JP 2013-030355 A	07/02/2013	NONE	

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 4/133; H01M 4/1393; H01M 4/58; H01M 4/583; H01M 4/62; H01M 4/587; H01M 10/0525; H01M 2/10 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: 전기화학소자, 음극 활물질, 제1 흑연 입자, 제2 흑연 입자, 입경, D50, 마이모달 분포, 결정화도, 배향 지수, 라만 분광법, XRD		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 4252846 B2 (PANASONIC CORP.) 2009.04.08 청구항 1, 3, 4; 단락 [0070], [0072], [0075]-[0077], [0088]-[0094], [0105], [0110]-[0114]; 및 표 1, 2 참조.	1,7-11,13
Y		2-6,12
Y	WO 2014-119960 A1 (주식회사 엘지화학) 2014.08.07 단락 [0036], [0037], [0040]-[0045] 참조.	2,12
Y	KR 10-2014-0141861 A ((주)포스코켄텍 등) 2014.12.11 청구항 1, 3, 5, 11; 및 단락 [0026]-[0036], [0040], [0046]-[0051] 참조.	3-6
A	KR 10-2007-0040853 A (히다치 막셀 가부시카가이샤) 2007.04.17 청구항 1-5, 18-22; 및 실시예 1 참조.	1-13
A	JP 2013-030355 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 2013.02.07 청구항 1-4; 및 실시예 1 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2019년 02월 18일 (18.02.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 02월 19일 (19.02.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 4252846 B2	2009/04/08	CN 1228872 C CN 1481041 A JP 2004-127913 A KR 10-0567113 B1 KR 10-2004-0012541 A US 2004-0023115 A1 US 7052803 B2	2005/11/23 2004/03/10 2004/04/22 2006/03/31 2004/02/11 2004/02/05 2006/05/30
WO 2014-119960 A1	2014/08/07	CN 104106160 A CN 104106160 B EP 2790252 A1 EP 2790252 B1 JP 2015-513185 A JP 6070724 B2 KR 10-1582718 B1 KR 10-2014-0099987 A TW 201503473 A TW I536643 B US 0026956 B2 US 2014-0227588 A1	2014/10/15 2016/11/30 2014/10/15 2016/08/31 2015/04/30 2017/02/01 2016/01/06 2014/08/14 2015/01/16 2016/06/01 2018/07/17 2014/08/14
KR 10-2014-0141861 A	2014/12/11	KR 10-1551407 B1	2015/09/09
KR 10-2007-0040853 A	2007/04/17	CN 100338795 C CN 1771617 A JP 2005-044775 A KR 10-2005-0094451 A US 2006-0073387 A1 WO 2004-066419 A1	2007/09/19 2006/05/10 2005/02/17 2005/09/27 2006/04/06 2004/08/05
JP 2013-030355 A	2013/02/07	없음	