



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월30일
(11) 등록번호 10-2537231
(24) 등록일자 2023년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 4/587 (2010.01)
HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/366 (2022.01)
HO1M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0134817
(22) 출원일자 2019년10월28일
심사청구일자 2020년10월28일
(65) 공개번호 10-2020-0122212
(43) 공개일자 2020년10월27일
(30) 우선권주장
1020190045126 2019년04월17일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140135697 A*
JP2015035316 A
JP2015035315 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
이정민
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
최장욱
서울특별시 서초구 강남대로34길 17, 101동 301호(양재동, 현대테라하임아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

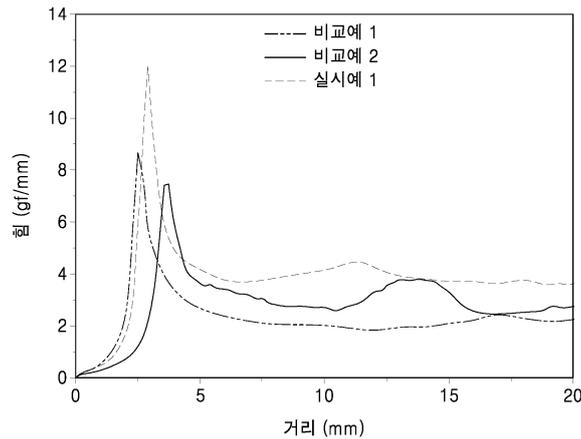
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 음극활물질, 이를 포함한 음극 및 상기 음극을 포함한 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄소계 재료를 포함하는 코어; 상기 탄소계 재료 표면에 결합된 다환 이온성기-함유 화합물;을 포함하는 음극활물질, 이를 포함한 음극, 및 상기 음극을 포함한 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

조윤식

서울특별시 용산구 한강대로 95, B동 1102호 (한강로2가, 래미안용산 더 센트럴)

김재민

경상북도 안동시 감나무5길 15, 105동 1502호 (평화동, 평화현대아파트)

명세서

청구범위

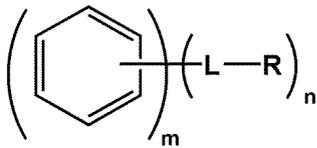
청구항 1

탄소계 재료를 포함하는 코어;

상기 코어 표면에 제공된 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물;

을 포함하는 음극활물질:

<화학식 1>



L은 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐렌기, 및 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴렌기 중에서 선택되고,

R은 극성기 또는 이온성기이고,

m ≥ 2, n ≥ 1이고,

n이 2 이상인 경우, 2 이상의 -L-R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다환 화합물은 비공유 결합에 의하여 상기 코어 표면에 결합된, 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다환 화합물의 다환 부분(moeity)와 코어의 표면은 π-π 상호작용에 의해 결합된, 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다환 화합물은 상기 음극활물질 전체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 포함된 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코어는 리튬과 합금 가능한 금속 및/또는 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 더 포함하는, 음극활물질.

청구항 6

제5항에 있어서

상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y₁ 합금, 및 Sn-Y₂ 합금으로부터 선택되고,

이때, 상기 Y₁는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 원소이되, Si를 포함하지 않고, 상기 Y₂는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 원소이되, Sn을 포

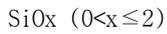
함하지 않는, 음극활물질.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘 산화물인, 음극활물질:

<화학식 2>



청구항 8

제7항에 있어서,

상기 코어는 탄소계 재료 및/또는 상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 포함하고, 상기 탄소계 재료는 상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물의 표면에 배치된, 음극활물질.

청구항 9

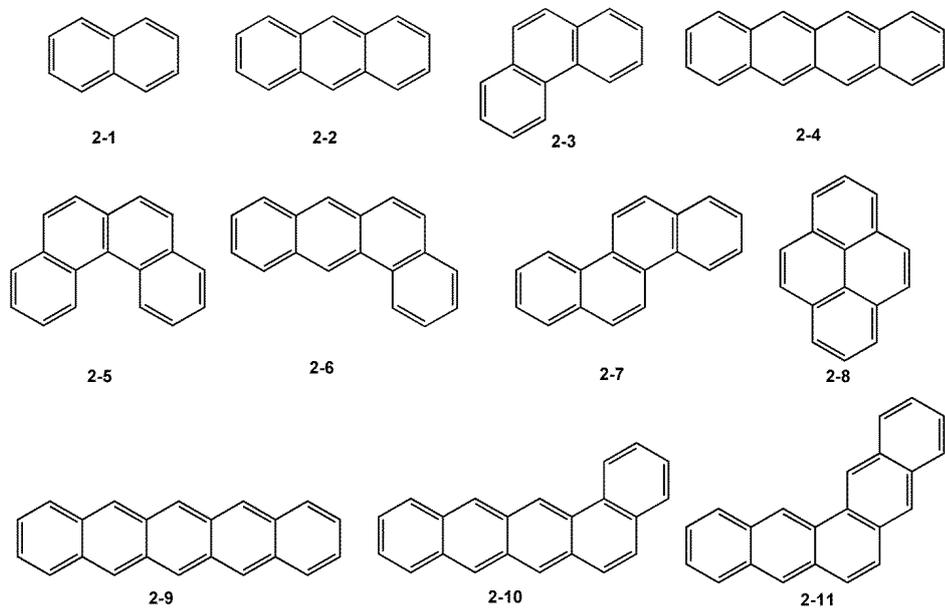
제1항에 있어서,

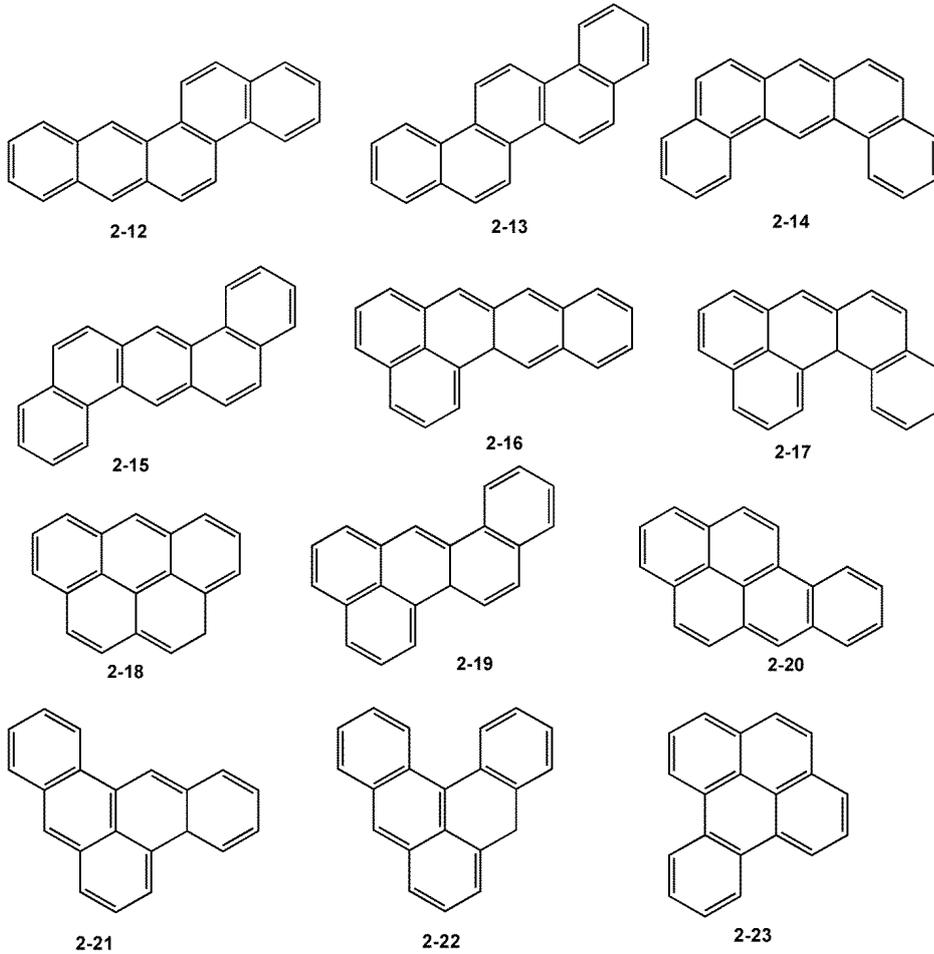
상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물인, 음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서  ^m는 하기 화학식 2-1 내지 2-23으로부터 선택된 그룹인, 음극활물질:





청구항 11

제1항에 있어서,

L은

메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 및 데실렌기;
및

메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 중 하나 이상으로 치환된
메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기 및 데실렌기;

로부터 선택된, 음극활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이온성기는 양이온기(cationic group), 음이온기(anionic group), 또는 이들의 조합을 포함하는, 음극활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

R은

-OH, -CHO, -COOH, -SO₃H, -SO₄H, -PO₄H, -NH₂, -NHR_a, -NR_aR_b;

-COO⁻, -SO₃⁻, -SO₄²⁻ 또는 -PO₄²⁻; 및

$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{R}_a^+$, $-\text{NHR}_a\text{R}_b^+$, $-\text{NR}_a\text{R}_b\text{R}_c^+$, $-\text{PR}_a\text{R}_b\text{R}_c^+$;

중에서 선택되고,

여기서, R_a , R_b , R_c 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기 중에서 선택되는, 음극활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,

$m \geq 4$ 이고, n 은 1 또는 2인, 음극활물질.

청구항 15

기재, 및 상기 기재 상에 형성된 음극활물질층을 포함하고,

상기 음극활물질층은 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 음극활물질, 및 바인더를 포함하고,

상기 음극활물질은 상기 바인더와 비공유 결합 상태로 존재하는 음극.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 음극활물질층 및 상기 기재 사이의 결합력은 0.5 gf/mm 이상인, 음극.

청구항 17

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 음극활물질을 포함하는 음극;

양극; 및

전해액;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지의 1회 충전 후 음극의 두께 증가율이 충전 전에 비하여 40% 이하인, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 음극활물질, 이를 포함한 음극 및 상기 음극을 포함한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 일반적으로 리튬이차전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극 활물질과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극활물질을 포함하는 양극과 상기 음극활물질을 포함하는 음극 사이에 전해질을 충전시켜 제조한다.

[0004] 이때, 리튬이차전지의 음극에 사용되는 음극활물질로는 안정성이 검증된 탄소계 재료가 주로 사용되고 있으며, 음극활물질과 음극에 포함되는 다른 재료들간의 접촉을 견고히 하기 위하여 적정량의 바인더가 함께 사용된다.

[0005] 한편, 기존에 사용되어온 음극은 반복적인 충방전에 의한 부피 변화에 따라 음극에 포함된 재료들 간에 공간이 발생되어, 전도성이 저하되거나, 전해액과의 부반응에 의해 음극활물질이 열화되는 문제점이 지속적으로 제기되

어 왔다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 음극활물질, 예를 들어 탄소계 재료의 표면을 산 처리 또는 열처리하여 활물질의 표면을 개질하는 시도가 있어왔으나, 탄소계 재료는 유기물로서 산(acid) 및 열(heat)에 취약하고, 탄소 표면의 공유 결합 중 일부가 분해되어 전도성이 저하되는 문제점이 존재하였다.

[0007] 따라서, 음극에 포함된 음극활물질, 바인더 및 도전재 등이 견고하게 결합되어 유지되도록 하는 음극활물질에 대한 요구가 여전히 존재하는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 일 측면에 따라 음극에 포함된 음극활물질, 바인더 등의 결합력이 향상된 음극활물질, 이를 포함한 음극 및 상기 음극을 포함한 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

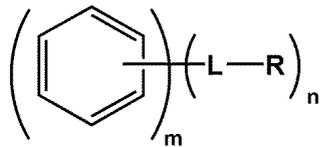
[0009] 일 측면에 따라,

[0010] 탄소계 재료를 포함하는 코어;

[0011] 상기 코어 표면에 제공된 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물;

[0012] 을 포함하는 음극활물질이 제공된다.

[0013] <화학식 1>



[0014]

[0015] L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐렌기, 및 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴렌기 중에서 선택되고,

[0016] R은 극성기 또는 이온성기이고,

[0017] m ≥ 2, n ≥ 1이고,

[0018] n이 2 이상인 경우, 2 이상의 -L-R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0019] 다른 측면에 따라, 기재, 및 상기 기재 상에 형성된 음극활물질층을 포함하고, 상기 음극활물질층이 전술한 음극활물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 음극활물질이 상기 바인더와 비공유 결합 상태로 존재하는 음극이 제공된다.

[0020] 또 다른 측면에 따라, 상기 음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 일 측면에 따른 음극활물질은 탄소계 재료를 포함하는 코어와 극성기 및/또는 이온성기를 포함하는 다환 화합물이 비공유결합에 의해 결합함으로써, 음극활물질의 열화가 방지될 뿐만 아니라, 상기 다환 화합물 중 극성기 및/또는 이온성기에 의하여 집전체 및 음극에 포함된 다른 재료들, 예를 들어 바인더 및 도전재 등과의 비공유결합력이 향상되어 결합력이 향상되므로, 바인더의 함량을 감소시킬 수 있는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬이차전지의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 2는 실시예 1, 및 비교예 1 및 2 결합력 테스트의 결과를 보여주는 그래프이다.

[0031] 본 명세서에서, 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환된 C₁-C₂₀ 알킬렌기, 치환된 C₂-C₂₀ 알케닐렌기, 치환된 C₂-C₂₀ 알키닐렌기, 및 치환된 C₆-C₂₀ 아릴렌기의 치환기 중 적어도 하나는,

[0032] 할로겐, C₁-C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기;

[0033] C₆-C₂₀ 아릴렌기; 및

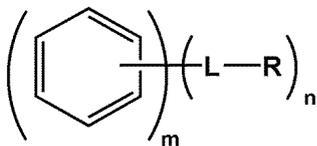
[0034] C₁-C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기 중 적어도 하나로 치환된 C₆-C₂₀ 아릴렌기;

[0035] 중에서 선택될 수 있다.

[0036] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 음극활물질, 이를 포함하는 음극, 및 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0037] 일 측면에 따른 음극활물질은 탄소계 재료를 포함하는 코어; 상기 코어 표면에 제공된 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물;을 포함한다:

[0038] <화학식 1>



[0039] L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐렌기, 및 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴렌기 중에서 선택되고,

[0041] R은 극성기 또는 이온성기이고,

[0042] m ≥ 2, n ≥ 1이고,

[0043] n이 2 이상인 경우, 2 이상의 -L-R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0044] 상기 음극활물질은 상기 코어의 표면에 극성기 및/또는 이온성기를 갖는 다환 화합물이 배치되는 것에 의하여, 상기 극성기 및/또는 이온성기가 인접한 다른 음극활물질 슬러리 재료들, 예를 들어 바인더, 도전재, 다른 음극 활물질들과의 결합력을 향상시킬 뿐만 아니라, 음극 집전체와의 결합력도 향상된다. 따라서, 음극에 포함된 재료들이 견고하게 결합됨에 따라, 충전시 음극활물질의 부피 팽창이 효과적으로 억제되어, 전극 두께 증가율이 감소하는 유리한 효과를 갖는다. 전극 두께 증가율의 감소는 음극활물질의 부피 변화에 따른 활물질 간 간극의 크기를 감소시키고, 그 결과 활물질과 전해액의 부반응에 따른 활물질의 열화가 방지된다.

[0045] 상기 다환 화합물은 비공유 결합에 의하여 상기 코어 표면에 결합될 수 있다. 여기서, "비공유 결합"은 원자 또는 분자가 전자를 공유하는 방식으로 결합하는 공유결합 이외의 상호작용에 의한 결합으로서, 정전기적 상호작용, 수소 결합, 반데르발스 상호작용, 소수성 상호작용 등이 포함된다.

[0046] 상기 다환 화합물의 다환 부분(moeity)과 탄소계 재료를 포함하는 코어의 표면은 π-π 상호작용에 의해 결합될 수 있다. 여기서, "π-π 상호작용"은 한 분자에 존재하는 π 전자 구름이 다른 분자의 π 전자 구름과 인접한 경우 발생하는 비공유 결합 상호작용의 하나로, 전자 구름의 분포에 의하여 형성된 부분적 양전하/음전하의 정전기적 인력을 통해 발생하는 상호작용을 의미한다. 상기 다환 극성기-함유 화합물의 다환 부분(moeity)과 탄소계 재료를 포함하는 코어의 표면이 π-π 상호작용에 의해 결합하는 것에 의하여, 소수성을 띠는 탄소계 재료 또는 탄소계 재료를 외면에 갖는 코어의 표면이 상기 다환 화합물의 이온성기 부분(moeity)으로 개질된다. 이러한 표면 개질에 의하여 탄소계 재료 또는 탄소계 재료를 외면에 갖는 코어의 표면은 친수성을 띠게 되어, 친수성기를 포함한 일반적인 바인더와의 강화된 비공유 결합 상호작용을 통해 결합력이 향상된다.

[0047] 상기 다환 화합물은 상기 음극활물질 전체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[0048] 예를 들어, 상기 다환 화합물은 상기 음극활물질 전체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 4.5 중량부, 0.01 내지 4.0 중량부, 0.01 내지 3.5 중량부, 0.01 내지 3.0 중량부, 0.01 내지 2.5 중량부, 0.01 내지 2.0 중량부, 0.01 내지 1.5 중량부, 0.01 내지 1.0 중량부, 0.01 내지 0.5 중량부, 0.01 내지 0.45 중량부, 0.01 내지 0.40

중량부, 0.01 내지 0.35 중량부, 0.01 내지 0.30 중량부, 0.01 내지 0.25 중량부, 0.01 내지 0.20 중량부, 0.01 내지 0.15 중량부, 또는 0.01 내지 0.10 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 음극활물질의 소망하는 결합력을 얻기에 충분한 양이 선택될 수 있다.

[0049] 상기 코어는 리튬과 합금 가능한 금속 및/또는 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 코어가 리튬과 합금 가능한 금속 및/또는 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 더 포함함으로써, 탄소계 재료만으로 이루어진 활물질에 비해 고용량의 음극활물질이 얻어질 수 있다.

[0050] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y₁ 합금(상기 Y₁는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 원소이되, Si를 포함하지 않음), Sn-Y₂ 합금(상기 Y₂는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 임의의 하나 이상의 원소이되, Sn을 포함하지 않음) 등일 수 있다. 상기 원소 Y₁ 및 Y₂는 서로 독립적으로 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, 또는 Te일 수 있다.

[0051] 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 실리콘 산화물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0052] <화학식 2>

[0053] SiO_x (0<x≤2)

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 코어는 탄소계 재료 및/또는 상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 포함하고, 상기 탄소계 재료는 상기 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물의 표면에 배치될 수 있다.

[0055] 일 구현예에 따르면, 상기 코어는 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 리튬과 합금 가능한 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 실리콘 입자 또는 실리콘 입자가 응집하여 형성한 실리콘 2차입자의 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 실리콘-탄소 복합입자를 포함할 수 있다.

[0056] 다른 구현예에 따르면, 상기 코어는 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 실리콘 산화물의 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 실리콘 산화물-탄소 복합입자를 포함할 수 있다.

[0057] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 코어는 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 리튬과 합금 가능한 금속 및 리튬과 합금 가능한 금속의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 실리콘 입자와 실리콘 산화물이 혼합된 실리콘 2차 입자의 표면이 탄소계 재료에 의해 코팅된 탄소 코팅된 실리콘계 복합입자를 포함할 수 있다.

[0058] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 코어는 중심에 공동을 포함하는 탄소계 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 탄소 나노 튜브, 풀러렌과 같은 공동을 포함하는 탄소계 재료를 포함할 수 있다.

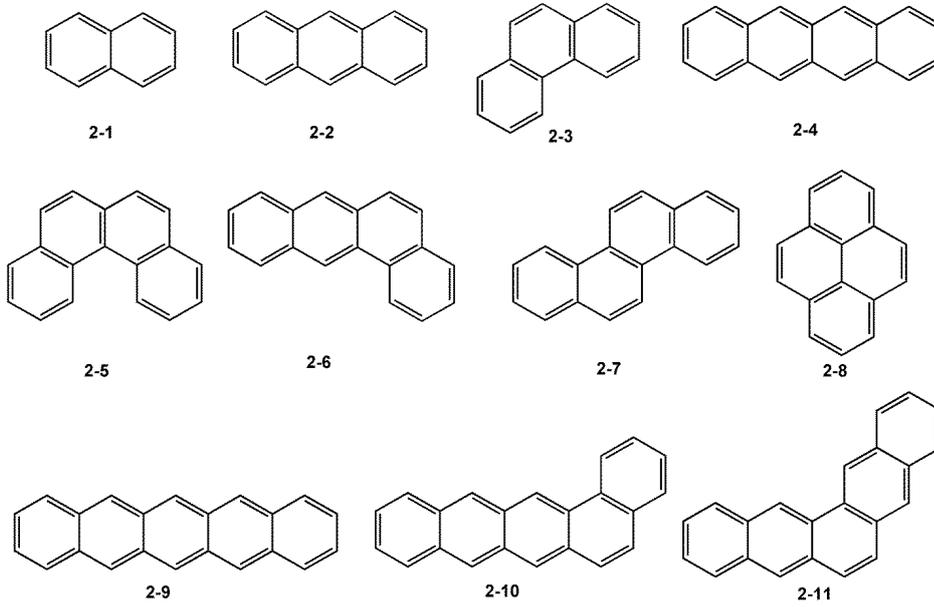
[0059] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 코어는 탄소계 재료만으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 천연 흑연, 또는 인조 흑연을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

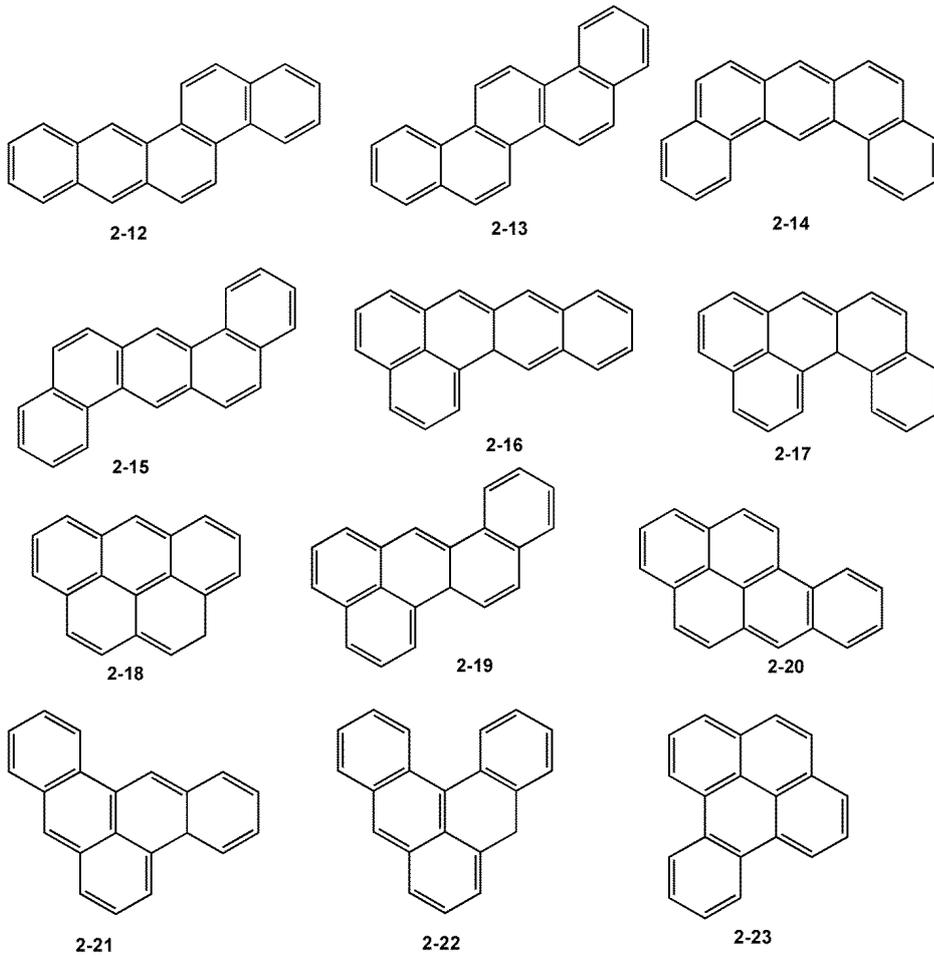
[0061] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 재료는 벤젠 고리가 동일 평면상에서 축합 되어 형성된 판상의 천연 흑연 또는 인조 흑연일 수 있다. 이에 의하여, 탄소계 재료 중에 벤젠 고리와 다환 이온성기-함유 화합물 중에 다환 부분(moeity)이 π-π 상호작용에 의하여 탄소계 재료 상에 다환 이온성기-함유 화합물이 스택킹된 구조의 음극활물질이 얻어질 수 있다. 따라서, 다환 이온성기-함유 화합물이 도입됨에도 불구하고, 탄소계 재료의 전도성 저하는 유발되지 않고, 리튬 이온의 삽입 및 탈리도 방해 받지 않는다.



[0062] 상기 화학식 1에서 m 는 하기 화학식 2-1 내지 2-23으로부터 선택된 그룹일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 벤젠 고리가 m 개 축합된 다양한 구조의 다환 방향족 고리가 선택될 수 있다.



[0063]



[0064] 상기 화학식 1에서, L은

[0065] 단일결합;

- [0066] 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 및 데실렌기; 및
- [0067] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 중 하나 이상으로 치환된 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기 및 데실렌기;
- [0068]로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서, L은
- [0070] 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 및 펜틸렌기; 및
- [0071] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 중 하나 이상으로 치환된 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 부틸렌기;
- [0072]로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 화학식 1 중, 상기 R은 극성기 또는 이온성기일 수 있다.
- [0074] 일 구현예에 따르면, 상기 이온성기는 양이온기(cationic group), 음이온기(anionic group), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 이온성기는 $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-SO_4^{2-}$ 또는 $-PO_4^{2-}$; 및 NH_3^+ , $NH_2R_a^+$, $NHR_bR_c^+$, $NR_aR_bR_c^+$, 또는 $PR_aR_bR_c^+$ (R_a , R_b , R_c 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기 중에서 선택됨) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 예를 들어, 상기 극성기는 $-OH$, $-CHO$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-SO_4H$, $-PO_4H$, $-NH_2$, $-NHR_a$ 또는 $-NR_aR_b$ (R_a , R_b 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기 중에서 선택됨)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 여기서, 치환된 C_1-C_{10} 알킬기의 치환기는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, 및 tert-부틸기로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0078] 상기 화학식 1 중, R이 극성기 또는 이온성기인 것에 의하여, $\pi-\pi$ 상호작용을 통해 상기 다환 화합물로 개질된 음극활물질 표면과 친수성기를 포함한 바인더의 비공유 결합 상호작용에 의하여, 음극 활물질 간, 집전체와 음극활물질 간의 결합력이 향상되었다.
- [0079] 상기 화학식 1 중, $m \geq 4$ 이고, n 은 1 또는 2일 수 있다. 예를 들어, m 이 4인 경우, n 은 1 또는 2일 수 있다.
- [0080] 일 구현예에 따르면, 상기 m 은 $4x$ 이고, n 은 x 내지 $2x$ 로부터 선택된 정수일 수 있다($x=1$ 이상의 정수). 예를 들어, m 이 8인 경우, n 은 2 내지 4일 수 있다. 상기 m 및 n 이 상기 비율을 만족하는 경우에, 음극활물질과 음극을 구성하는 다른 재료들, 예를 들어 바인더, 도전재, 음극 집전체와 향상된 결합력을 갖게 되고, 이를 포함한 음극은 감소된 전극 팽창율을 갖는다.
- [0081] 일 측면에 따른 음극은 전술한 음극활물질을 포함한다.
- [0082] 일 측면에 따른 음극은 기재, 및 상기 기재 상에 형성된 음극활물질층을 포함하고, 상기 음극활물질층은 전술한 음극활물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 음극활물질은 상기 바인더와 비공유 결합 상태로 존재할 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 상기 비공유 결합은 정전기적 상호작용, 수소 결합, 반데르발스 상호작용, 소수성 상호작용 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0084] 상기 기재는 음극 집전체일 수 있다. 음극 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 있다.
- [0085] 일 구현예에 따르면, 상기 음극활물질층 및 상기 기재 사이의 결합력은 0.5 gf/mm 이상일 수 있다.
- [0086] 일 측면에 따른 리튬이차전지는 전술한 음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 전해액을 포함한다.
- [0087] 상기 리튬이차전지는 1회 충전 후 음극의 두께 증가율이 50% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지는 1회 충전 후 음극의 두께 증가율이 50% 미만, 49% 이하, 48%이하, 47%이하, 46%이하, 45%이하, 44%이하, 43%이

하, 42%이하, 41%이하, 40% 이하, 39% 이하, 38% 이하, 37% 이하, 36% 이하, 또는 35% 이하일 수 있다.

[0088] 예를 들어, 상기 리튬이차전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0089] 먼저 양극이 준비된다.

[0090] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0091] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 또 다른 예로는, $Li_aA_{1-b}B^1D^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B^1O_{2-c}D^1_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B^1O_{4-c}D^1_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1D^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1O_{2-a}F^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1O_{2-a}F^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1D^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1O_{2-a}F^1_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1O_{2-a}F^1_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiI^1O_2 ; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0092] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B¹는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D¹는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F¹는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0093] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$ ($x=1, 2$), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$ ($0 < x < 1$), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFePO_4$ 등이다.

[0094] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0095] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0098] 상기, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0099] 다음으로 음극이 준비된다.
- [0100] 예를 들어, 전술한 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [0101] 상기 바인더의 함량은 음극활물질층 전체 100 중량부에 대하여 1.0 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 음극활물질층이 집전체에 대한 결합력이 향상됨에 따라, 바인더의 함량은 줄어들 수 있다. 뿐만 아니라, 음극활물질층 내 바인더 함량이 감소함에 따라 전극의 저항이 감소하고, 용량 밀도가 높아져 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0102] 상기 도전재 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0103] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0104] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0105] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0106] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0107] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0108] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0109] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0110] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란,

2-메틸테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0111] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0112] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[0113] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

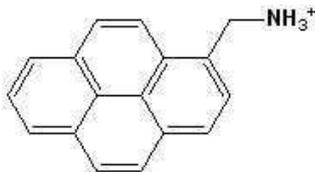
[0114] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0115] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 고출특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

[0116] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0117] 제조예 1 (-NH₃⁺를 포함하는 파이렌 유도체의 제조)

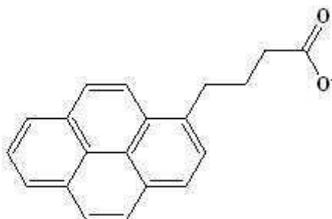
[0118] 1-파이렌메틸아민 히드로클로라이드(1-Pyrenemethylamine hydrochloride) 0.05 g 과 증류수 15 mL 를 혼합한 후 40 °C 로 가열하며 하루 동안 교반하여, 하기 화학식으로 표시되는 파이렌 유도체를 포함하는 표면 개질 용액을 얻었다.



[0119]

[0120] 제조예 2 (-COO⁻를 포함하는 파이렌 유도체의 제조)

[0121] 1-파이렌 부티르산(1-Pyrene butyric acid) 0.1 g 과 증류수 10 mL 를 혼합한 후 1-파이렌 부티르산의 1당량 만큼의 리튬 히드록시드 모노히드레이트(Lithium hydroxide monohydrate)를 첨가하고 40°C에서 가열하며 하루 동안 교반하여, 하기 화학식으로 표시되는 파이렌 유도체를 포함하는 표면 개질 용액을 얻었다.

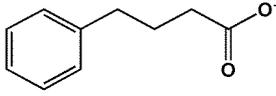


[0122]

[0123]

[0124] 제조예 3(단환 이온성기-함유 화합물의 제조)

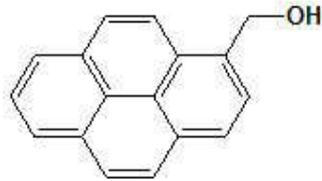
[0125] 4-페닐부티르산(4-Phenyl butyric acid) 0.1 g 과 증류수 10 mL 를 혼합한 후 4-페닐부티르산의 1당량 만큼의 리튬 히드록시드 모노히드레이트(Lithium hydroxide monohydrate)를 첨가하고 40℃에서 가열하며 하루 동안 교반하여, 하기 화학식으로 표시되는 단환 이온성기-함유 화합물을 포함하는 표면 개질 용액을 얻었다.



[0126]

[0127] 제조예 4(-OH를 포함하는 파이렌 유도체의 제조)

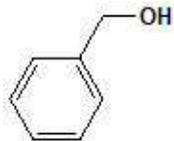
[0128] DMSO 중에 0.1M 1-파이렌메탄올(sigma-Aldrich)을 용해시켜서, 하기 화학식으로 표시되는 다환 극성기-함유 화합물을 포함하는 표면 개질 용액을 얻었다.



[0129]

[0130] 제조예 5(-OH를 포함하는 단환 화합물의 제조)

[0131] DMSO 중에 0.1M 페닐메탄올을 용해시켜서, 하기 화학식으로 표시되는 단환 극성기-함유 화합물을 포함하는 표면 개질 용액을 얻었다.



[0132]

[0133] (음극의 제조)

[0134] 실시예 1 및 2, 및 비교예 2 및 4

[0135] 음극을 제조하기 위하여 하기 표 1에 기재된 바와 같이 코어 물질 1 g 과 상기 제조예 2 또는 3에서 제조된 표면 개질제 0.1 mL 를 싱키 믹서에 투입한 후 혼합하였다. 이어서, 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 카복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1 : 1의 중량비율로 혼합한 바인더를 음극활물질 슬러리에 대하여 하기 표 1에 기재된 중량%로 첨가하고, 증류수를 싱키 믹서에 첨가하고 혼합하여 음극활물질 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 구리 집전체에 캐스팅하고, 110 °C 상압 조건에서 10분간 건조하여 음극을 제작하였다.

[0136] 실시예 3 내지 4 및 비교예 6 내지 7

[0137] 하기 표 1에 기재된 바와 같이 코어 물질 1g과 상기 제조예 4 또는 5에서 제조된 표면 개질제 10 mL를 혼합하고 상온에서 이를 동안 교반하였다. 이후에, 얻어진 혼합물을 여과하고, 얻어진 활물질을 70℃ 상압 조건에서 이를 간 건조하여 음극활물질을 얻었다.

[0138] 얻은 음극활물질 1g과 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 카복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1 : 1의 중량비율로 혼합한 바인더를 싱키 믹서에 투입한 후 혼합하여 음극활물질 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 구리 집전체에 캐스팅하고, 110 °C 상압 조건에서 10분간 건조하여 음극을 제작하였다.

[0139] 비교예 1, 3 및 5

[0140] 음극을 제조하기 위하여 하기 표 1에 기재된 코어 물질 1 g 과 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 카복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1 : 1의 중량비율로 혼합한 바인더를 하기 표 1에 기재된 중량%로 첨가하여 음극활물질 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 구리 집전체에 캐스팅하고, 110 °C 상압 조건에서 10분간 건조하여 음극을 제작하였다.

표 1

	코어	표면 개질제	바인더 함량비 (중량%)
실시예 1	흑연	제조예 2	5

실시예 2	탄소 코팅된 SiO	제조예 2	10
실시예 3	흑연	제조예 4	2
실시예 4	탄소 코팅된 SiO	제조예 4	10
비교예 1	흑연	-	5
비교예 2	흑연	제조예 3	5
비교예 3	탄소 코팅된 SiO	-	10
비교예 4	탄소 코팅된 SiO	제조예 3	10
비교예 5	흑연	-	2
비교예 6	흑연	제조예 5	2
비교예 7	탄소 코팅된 SiO	제조예 5	10

[0142] (코인셀의 제작)

[0143] 실시예 5 내지 8 및 비교예 8 내지 13

[0144] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 7에서 제작한 음극, 상대 전극으로서 리튬 호일을 사용하고, 음극 및 상대 전극 사이에 세퍼레이터로서 다공성 폴리에틸렌막을 배치하고 유기 전해액(1M LiPF₆ EC/DEC = 1/1 (v/v) FEC 10 wt%)을 주입하여 음극 하프셀을 제작하였다.

[0145] **평가예 1: 결합력 평가**

[0146] 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 7에서 제작한 음극을 가로는 30 mm, 세로는 60 mm 이상으로 자른다. 가로 25 mm, 세로 30 mm 넓이의 양면 테이프가 붙어있는 유리 기판에 상기 음극 시료를 붙이고, 유리 기판의 한쪽 끝과, 음극 시료의 한쪽 끝을 180도로 만능시험기 장비에 고정시킨다. 변위는 0 ~ 30 mm 로 지정하였으며, 유리 기판에서 접착된 음극 시료가 떨어져 나갈 때 가해지는 힘의 세기를 정량적으로 측정하였다. 그 결과는 도 2, 4, 6, 및 8에서 보여진다.

[0147] 도 2를 참고하면, 전하를 띠는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 1)은, 표면 개질되지 않은 탄소계 음극활물질을 포함하는 음극(비교예 1) 및 페닐 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 2)에 비해 최대 결합력이 약 50% 이상 증가하였다. 결합력의 세기는 일반적으로 거리 5 mm 이후에서, 그래프가 비교적 안정적으로 유지되는 동안의 힘을 의미한다.

[0148] 도 4를 참고하면, 전하를 띠는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 2)은, 표면 개질되지 않은 실리콘계 음극활물질을 포함하는 음극(비교예 3) 및 페닐 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 4)에 비해 최대 결합력이 약 15% 이상 증가하였다.

[0149] 도 6을 참고하면, 극성기를 갖는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 3)은, 표면 개질되지 않은 탄소계 음극활물질을 포함하는 음극(비교예 5) 및 페닐 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 6)에 비해 최대 결합력이 약 30% 이상 증가하였다.

[0150] 도 8을 참고하면, 극성기를 갖는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 4)은, 표면 개질되지 않은 실리콘계 음극활물질을 포함하는 음극(비교예 3) 및 페닐 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 7)에 비해 최대 결합력이 약 30% 이상 증가하였다.

[0151] **평가예 2: 전극 팽창을 평가**

[0152] 실시예 5 내지 8, 및 비교예 8 및 14를 0.2C 전류 밀도에서 1회 충전 한 후, 음극을 분리하여, 충전 전 후의 두께 변화를 측정하였다. 전극 두께 증가율은 도 3, 5, 7 및 9에서 보여진다.

[0153] 도 3를 참고하면, 전하를 띠는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 5)은 표면 개질되지 않은 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 8)에 비해 약 5% 감소된 전극 두께 변화율을 보였고, pHCOO-에 의해 표면 개질된 음극활물질을 포함한 음극(비교예 9)에 비해 약 10% 감소된 전극 두께 변화율을 보였다.

[0154] 도 5를 참고하면, 전하를 띠는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(실시예 6)은 표면 개질되지 않은 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 10)에 비해 약 15% 감소된 전극 두께 변화율을 보였고, pHCOO-에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 11)에 비해 약 17% 감소된 전극 두께 변화율을 보였다.

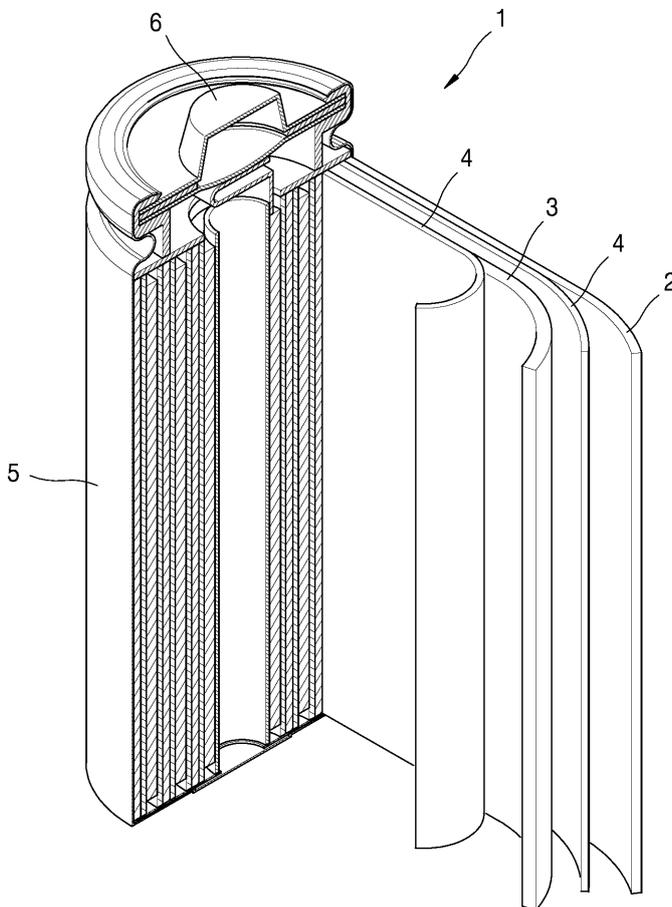
[0155] 도 7을 참고하면, 극성기를 갖는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(실시에 7)은 표면 개질되지 않은 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 12)에 비해 약 5% 감소된 전극 두께 변화율을 보였고, 페닐메탄올에 의해 표면 개질된 탄소계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 13)에 비해 약 4% 감소된 전극 두께 변화율을 보였다.

[0156] 도 9를 참고하면, 전하를 띠는 파이렌 유도체에 의해 표면 개질된 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(실시에 8)은 표면 개질되지 않은 실리콘계 음극활물질을 포함한 음극(비교예 10)에 비해 약 17% 감소된 전극 두께 변화율을 보였고, 페닐메탄올에 의해 표면 개질된 음극활물질을 포함한 음극(비교예 14)에 비해 약 15% 감소된 전극 두께 변화율을 보였다.

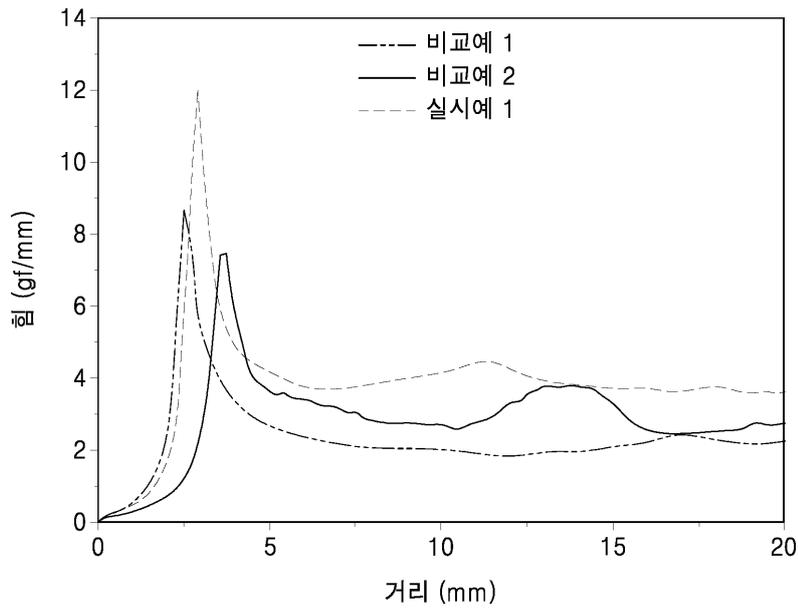
[0157] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 보호범위는 이어지는 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

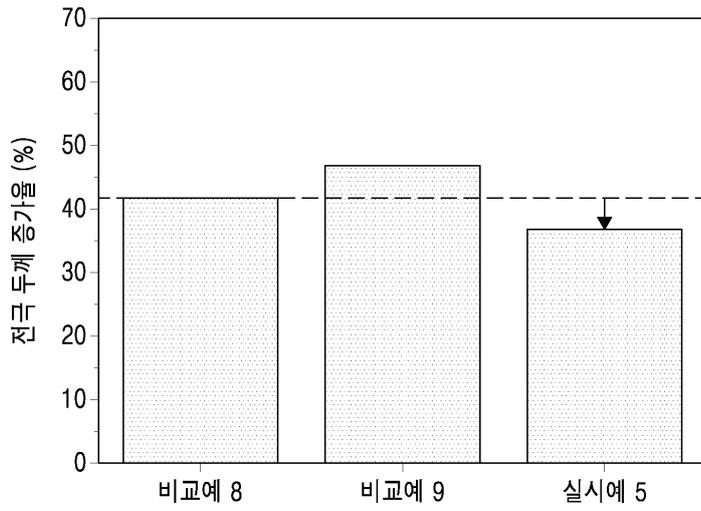
도면1



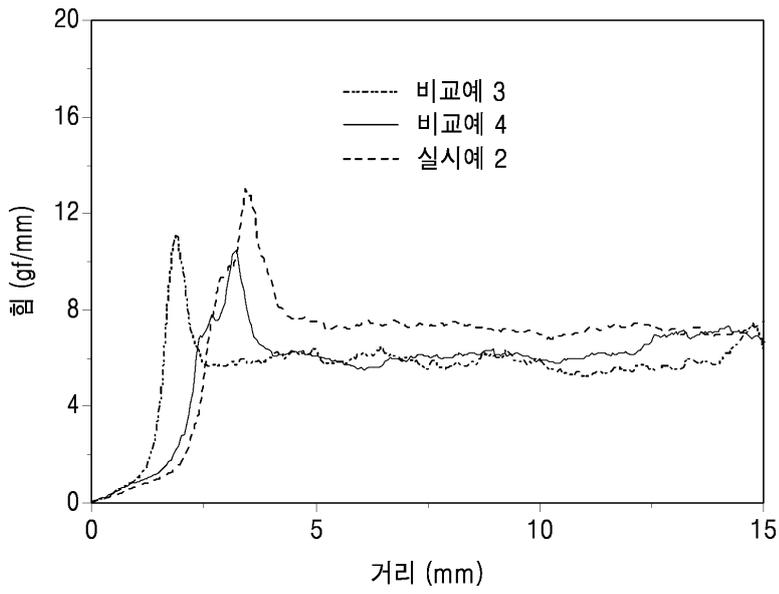
도면2



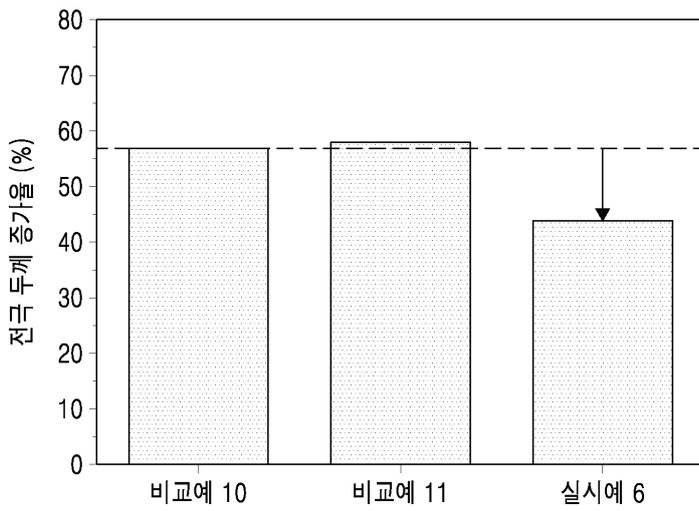
도면3



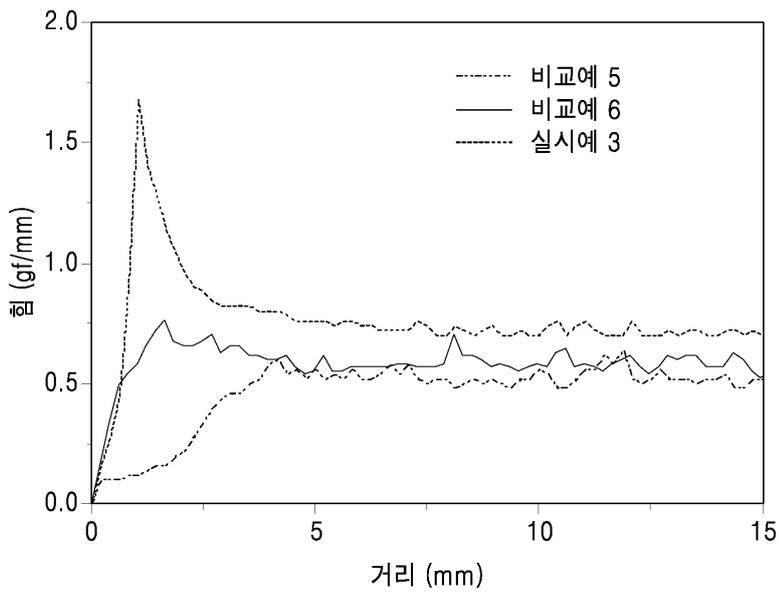
도면4



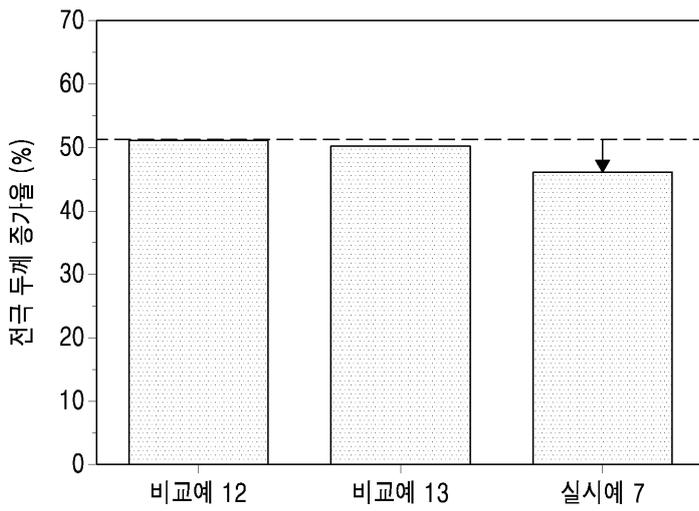
도면5



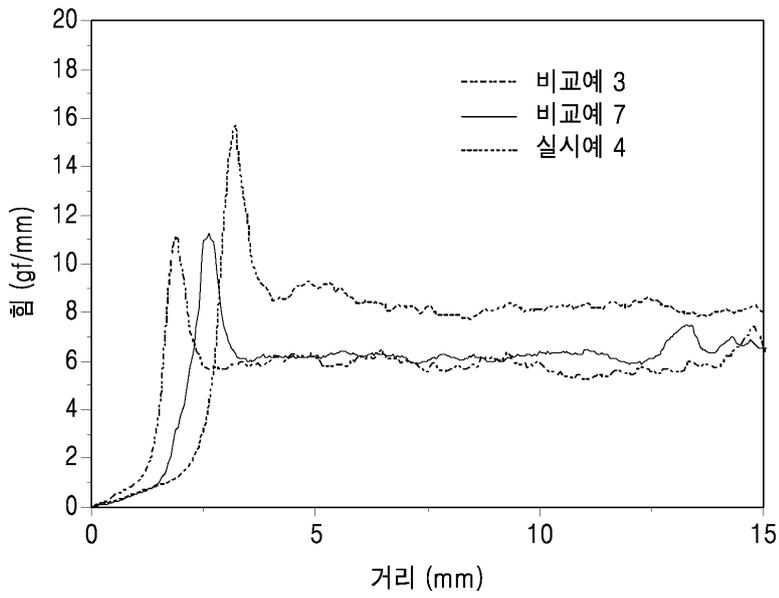
도면6



도면7



도면8



도면9

