



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월09일
(11) 등록번호 10-1576276
(24) 등록일자 2015년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0042627
(22) 출원일자 2014년04월09일
심사청구일자 2014년04월09일
(65) 공개번호 10-2015-0117172
(43) 공개일자 2015년10월19일
(56) 선행기술조사문헌
JP2012510950 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)
고민성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

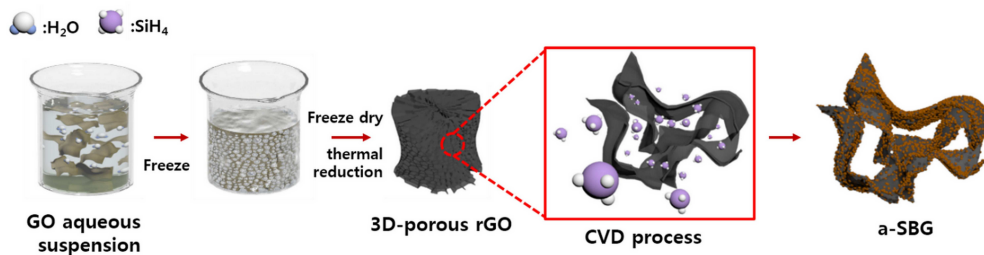
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

환원된 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의(porous) 네트워크를 이루고 있는 구조의 환원된 산화그래핀 에어로겔, 및 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하는 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K000210

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신기술 융합형 성장동력사업

연구과제명 플렉서블 고체형 필름전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.07.01~2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

환원된 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의(porous) 네트워크를 이루고 있는 구조의 환원된 산화그래핀 에어로겔, 및

상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하고,

상기 실리콘 코팅층은 평균 입경이 5nm 내지 20nm인 실리콘 입자가 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 아일랜드 형태로 존재하는 것인 음극 활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에서,

상기 실리콘 입자는 반구(hemisphere) 형태인 음극 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에서,

상기 실리콘 입자는 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 균일하게 분포되어 있는 음극 활물질.

청구항 6

제1항에서,

상기 실리콘 코팅층에서 상기 실리콘은 비정질 실리콘인 음극 활물질.

청구항 7

제1항에서,

상기 음극 활물질 총량에 대하여,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 16.6 내지 20.8 중량% 포함되고,

상기 실리콘 코팅층은 79.2 내지 83.4 중량% 포함되는 음극 활물질.

청구항 8

산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계;

상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계;

냉동된 물질을 동결 건조(freeze-dry)하여, 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의 네트워크를 이루고 있는 구조의 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계;

상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계; 및

환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계를 포함하고,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 증착법(chemical vapor deposition;

CVD)을 이용하여 평균 입경이 5nm 내지 20nm인 실리콘 입자를 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 아일랜드 형태로 코팅하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에서,

상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계는 그래파이트를 산화시킨 후 초음파 분쇄하여 산화그래핀 시트들을 수득하는 단계, 및 상기 산화그래핀 시트들을 물에 분산시키는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제8항에서,

상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계는 액체 질소를 이용하여 급속 냉동시키는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제8항에서,

상기 냉동된 물질을 동결 건조하여, 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의 네트워크를 이루고 있는 구조의 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계는 진공 조건에서 용매를 승화시키는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제8항에서,

상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계는 상기 산화그래핀 에어로겔을 불활성 기체 분위기에서 온도를 증가시키는 단계 및 1000℃에 도달했을 때 수소 분위기에서 반응시키는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제8항에서,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는

실란 가스를 사용하여 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에서,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 450℃ 이상 550℃ 미만에서 수행되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제8항에서,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계에서, 상기 실리콘은 비정질 실리콘인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제8항에서,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계에서,

상기 환원된 산화그래핀 에어로겔 및 상기 실리콘의 중량비는 16.6 : 83.4 내지 20.8 : 79.2인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제1항, 제3항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극,

양극, 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자기기의 구동용 전원으로 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다. 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다.

[0003] 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 재료로는 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료가 있다. 특히 실리콘 등의 재료는 고용량을 구현하고 전지의 소형화를 가능하게 하는 장점이 있다.

[0004] 그러나 이들 재료는 리튬을 흡수 저장할 때 결정구조의 변화를 야기시켜 체적이 팽창하는 문제점이 있다. 실리콘의 경우 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 상온에서 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 3.7배까지 팽창한다. 이에 따라 전지 수명이 급격히 저하되는 문제가 있다. 또한 실리콘 등의 재료는 흑연보다 전기 전도도가 낮아 단독으로 사용하기에 어려움이 있으며, 상기 재료와 코팅막의 계면에 저항이 크다는 문제가 있다.

[0005] 이러한 실리콘 등의 음극 활물질의 문제점들을 해결하는 방안에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 음극 활물질의 부피 팽창을 완화할 수 있고 전기 전도도가 우수하며 물리화학적으로 안정한 음극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하고, 가역 용량이 높고 고용특성, 수명특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는 환원된 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의(porous) 네트워크를 이루고 있는 구조의 환원된 산화그래핀 에어로겔, 및 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0008] 상기 실리콘 코팅층은 실리콘 입자가 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 아일랜드 형태로 존재하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 실리콘 입자는 반구(hemisphere) 형태일 수 있다.

[0010] 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm일 수 있다.

[0011] 상기 실리콘 입자는 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 균일하게 분포되어 있을 수 있다.

[0012] 상기 실리콘 코팅층에서 상기 실리콘은 비정질 실리콘일 수 있다.

[0013] 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 16.6 내지 20.8 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅층은 79.2 내지 83.4 중량% 포함될 수 있다.

- [0014] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계; 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계; 냉동된 물질을 동결 건조(freeze-dry)하여, 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의 네트워크를 이루고 있는 구조의 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계; 상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계; 및 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계는 그래파이트를 산화시킨 후 조음과 분쇄하여 산화그래핀 시트들을 수득하는 단계, 및 상기 산화그래핀 시트들을 물에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계는 액체 질소를 이용하여 급속 냉동시키는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 냉동된 물질을 동결 건조하여, 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계는 진공 조건에서 용매를 승화시키는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계는 상기 산화그래핀 에어로겔을 불활성 기체 분위기에서 온도를 증가시키는 단계 및 1000℃에 도달했을 때 수소 분위기에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 실란 가스를 사용하여 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 450℃ 이상 550℃ 미만에서 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계에서, 상기 실리콘은 비정질 실리콘일 수 있다.
- [0023] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계에서, 상기 환원된 산화그래핀 및 상기 실리콘의 중량비는 16.6 : 83.4 내지 20.8 : 79.2일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 부피 팽창 문제가 완화되고 전기 전도도가 우수하며 물리화학적으로 안정하다. 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 가역 용량이 높고 고효율특성, 수명특성 등이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 일 구현예에 따른 음극 활물질의 제조 과정을 도시한 개략도이다.
- 도 2는 리튬의 삽입과 탈리 과정에 따른 실시예의 음극 활물질의 형태 변화를 모식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실시예의 음극 활물질에 대한 투과 전자 현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예의 환원된 산화그래핀에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 5는 실시예의 환원된 산화그래핀에 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예의 음극 활물질과 이에 리튬이온을 주입한 상태, 및 리튬 이온을 뺀 상태에 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 8은 실시예의 음극 활물질을 적용한 극판과 첫 사이클 후, 및 100 사이클 후의 극판 두께를 촬영한 주사전자현미경 사진이다. 또한 실시예의 음극활물질을 적용한 극판과 첫 사이클 후 극판의 표면을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 9는 결정질 실리콘을 적용한 극판과 첫 사이클 후, 및 100 사이클 후의 극판 두께를 촬영한 주사전자현미경 사진이다. 또한 결정질 실리콘을 적용한 극판과 첫 사이클 후 극판의 표면을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 10은 결정질 실리콘 입자(SiNPs), 상기 실시예에서 제조한 음극 활물질(*a*-SBG), 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 엑스레이 분광 패턴이다.

도 11은 실시예에서 제조한 음극 활물질(*a*-SBG), 산화그래핀(GO) 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 라만 스펙트럼이다.

도 12는 산화그래핀(GO) 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 엑스레이 광전자 분광 분석 그래프이다.

도 13은 동일한 셀 용량을 가지게 만든 실시예(*a*-SBG)의 반쪽 셀과 비교예(SiNPs)의 반쪽 셀에 대하여 전기화학적 특성을 평가한 그래프이다.

도 14는 실시예에서 제조한 풀 셀에 대한 전기화학적 특성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에서는 환원된 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의(porous) 네트워크를 이루고 있는 구조의 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO) 에어로겔(aerogel), 및 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0029] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 환원된 산화그래핀 시트들이 많은 공극을 보유하면서 서로 연결된 구조를 가지고 있고, 극판을 만들었을 때 또한 빈 공간(void space)을 보유하면서 상호 연결된(interconnected) 구조를 유지하고 있다.

[0030] 여기서 에어로겔(aerogel)은 용매를 잃고도 원래의 형태를 가지고 있는 단단한 것을 의미하는 용어이다.

[0031] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 실리콘이 떨어져 나가지 않게 지지하는 매트릭스 역할을 하면서 전자를 충분히 전달시키고 충방전 중의 부피 팽창을 조절하는 역할을 할 수 있다.

[0032] 또한 상기 환원된 산화그래핀 시트들은 면상에 다량의 결함(defects)을 보유하고 있고 상기 결함은 리튬 이온의 통로 역할을 할 수 있다. 통상 리튬 이온은 카본 층의 모서리 부분으로만 들어가고 나올 수 있지만, 상기 환원된 산화그래핀 시트의 경우 리튬 이온이 모서리뿐만 아니라 면으로도 이동할 수 있어, 리튬 이온의 유동성이 향상될 수 있다.

[0033] 상기 실리콘 코팅층은 일 예로 실리콘 증착층일 수 있다.

[0034] 구체적으로 상기 실리콘 코팅층은 실리콘 입자가 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 아일랜드 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이에 따라 상기 음극 활물질은 충방전에 따른 실리콘의 팽창 문제를 완화할 수 있고, 환원된 산화그래핀의 물리적, 전기적 특성을 그대로 이용할 수 있다.

[0035] 상기 실리콘 입자는 예를 들어 반구(hemisphere) 형태일 수 있다.

[0036] 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm, 구체적으로 10nm 내지 20nm, 5nm 내지 15nm일 수 있다.

[0037] 상기 실리콘 입자는 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 균일하게 분포되어 있을 수 있다.

[0038] 상기 실리콘 코팅층에서 상기 실리콘은 비정질 실리콘일 수 있다. 이 경우 상기 실리콘 코팅층은 부피 팽창에 따라 결정이 깨지는 위험이 적고 안정적인 구조를 유지할 수 있다. 비정질 실리콘은 결정질 실리콘과는 달리 리튬이 흡수되는 방향성이 없어 균일하게 부피팽창을 하며 리튬 이동 속도가 높다. 또한 비정질 실리콘은 결정질 실리콘에 비해 리튬 흡수나 탈리에 스트레스나 스트레인(strain)이 적게 걸리기에 안정적으로 구조를 유지할 수 있다.

[0039] 기존의 실리콘 파우더는 분산이 고르게 잘 되지 않는다는 문제를 안고 있었으나, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 실리콘 입자들이 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 매우 고르게 분포되어 있다. 또한 실리콘 입자가 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 아일랜드 형태로 존재하여, 실리콘에 방해 받지 않고 상기 환원된 산화그래핀의 물리적, 전기적 특성을 최대한 이용할 수 있다.

[0040] 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 16.6 내지 20.8 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅층은 79.2 내지 83.4 중량% 포함될 수 있다.

- [0041] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 상기 실리콘 코팅층이 환원된 산화그래핀의 표면에 두껍게 코팅되지 않았음에도, 실리콘 코팅층을 82 중량% 수준으로 함유할 수 있다. 이는 상기 환원된 산화그래핀이 매우 높은 비표면적을 가지고 있을 뿐 아니라 초경량(ultralight)이기에, 그 표면에 다량의 실리콘을 코팅할 수 있기 때문이다.
- [0042] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계; 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계; 냉동된 물질을 동결 건조(freeze-dry)하여, 산화그래핀 시트들이 입체적으로 서로 연결되어 다공성의 네트워크를 이루고 있는 구조의 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계; 상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계; 및 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0043] 상기 제조 방법을 통하여 전술한 음극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0044] 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 준비하는 단계는 일 예로 그라파이트를 산화시킨 후 초음파 분쇄하여 산화그래핀 시트들을 수득하는 단계, 및 상기 산화그래핀 시트들을 물에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 산화그래핀 시트들이 분산된 수용액을 냉동시키는 단계는 액체 질소를 이용하여 급속 냉동시키는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 냉동된 물질을 동결 건조하여 산화그래핀 에어로겔을 수득하는 단계는 진공 조건에서 용매를 승화시키는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 산화그래핀 에어로겔을 환원하는 단계는 예를 들어 상기 산화그래핀 에어로겔을 불활성 기체 분위기에서 온도를 증가시킨 후 약 1000°C에 도달했을 때 약 1시간 동안 수소 분위기에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 이와 같이 동결 건조된 산화그래핀 에어로겔을 환원하여 상기 산화그래핀의 표면에 존재하는 많은 -OH, -COO⁻, -COOH 등의 작용기를 제거시킴으로써 전기 전도도를 상당히 증가시킬 수 있다.
- [0049] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 실란 가스를 사용하여 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔은 다량의 공극을 보유하고 있기 때문에 실란 가스가 상기 환원된 산화그래핀 시트들의 표면에 잘 침투하여 고르게 코팅될 수 있다.
- [0051] 기존의 실리콘 분말은 분산도가 낮다는 문제가 있었으나, 화학 증착법을 이용하여 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 증착시킬 경우 매우 균일하게 분포된 실리콘 입자들을 얻을 수 있다. 또한 상기 화학 증착법을 이용하여 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘 입자를 아일랜드 형태로 코팅할 수 있다.
- [0052] 이때 상기 실리콘을 코팅하는 단계는 450°C 이상 550°C 미만에서 수행될 수 있다. 이 경우 고순도의 비정질 실리콘을 다량으로 증착할 수 있다.
- [0053] 700°C 이상의 높은 온도를 사용하면 결정질 실리콘이 형성되고, 결정질 실리콘은 비정질 실리콘에 비하여 스트레스나 스트레인에 취약할 뿐 아니라 리튬 흡수나 탈리 속도가 상대적으로 낮다.
- [0054] 상기 환원된 산화그래핀 에어로겔의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계에서, 상기 환원된 산화그래핀 및 상기 실리콘의 중량비는 16.6 : 83.4 내지 20.8 : 79.2일 수 있다. 전술한 바와 같이, 일 구현예에 따르면 상기 실리콘은 상기 환원된 산화그래핀의 표면에 두껍게 코팅되지 않았음에도, 82 중량%의 높은 함량으로 코팅될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0056] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0057] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질

을 포함한다.

- [0058] 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같이 때문에 생략하도록 한다.
- [0059] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0062] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0063] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0064] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 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.
- [0065] 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 있다.
- [0066] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_2\text{-D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_2\text{-D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4
- [0068] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로

이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0069] 물론 이 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 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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.

[0070] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0071] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0073] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0076] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0077] 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0078] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0079] **실시예**

[0080] **(음극 활물질의 제조)**

[0081] 그라파이트 프레이크를 휴머스법(Hummers method)을 통하여 충분히 산화 시키고 이를 탈이온수(deionized water)에 수 차례 세척한 후 초음파 분쇄(sonication)를 통해 박리 시켜 산화그래핀(graphene oxide; GO)를 만든다.

[0082] 이렇게 얻어진 산화그래핀을 약 1mg/ml 농도로 탈이온수에 희석하여 산화그래핀 수분산액 (GO aqueous suspension)을 만든다. 이때 산화그래핀은 표면에 음전하를 띠기 때문에 극성의 물 내에서 상당히 잘 분산된다.

- [0083] 이후, 산화그래핀 수분산액을 액체 질소를 이용해 급속 냉동시킨다.
- [0084] 이어서, 냉동된 산화그래핀 수분산액을 동결건조(Freeze dry) 방법을 이용해 몇 일간 완전히 건조한다. 이렇게 동결 건조된 산화그래핀은 상당히 다공질의 구조를 가지게 된다.
- [0085] 이후, 동결 건조된 산화그래핀을 불활성 분위기(Ar, N₂)의 열처리로(Tubefurnace)에 넣고 온도를 증가시켜, 약 1000℃의 온도에 도달했을 시 1시간 가량 수소 분위기에 반응을 시키면 다공성의 형태를 그대로 유지한 환원된 산화그래핀(rGO)를 얻을 수 있다.
- [0086] 이어서, 얻어진 다공성의 환원된 산화그래핀에 화학 증착법 (Chemical Vapor Deposition (CVD) process)를 이용하여 약 500℃에서 실란 가스를 증착(약 420℃에서 발생)시킴으로써, 다량의 고순도 비정질(amorphous) 실리콘을 환원된 산화그래핀의 표면에 고르게 아일랜드 형태로 증착시킨다.
- [0087] 이로써, 음극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차전지용 음극 활물질의 무게 함량 조성은 환원된 산화그래핀 : 실리콘 = 18(%) : 82(%)이다.
- [0088] (음극의 제조)
- [0089] 상기에서 음극 활물질을 이용해 전지를 제조할 시 바인더로는 폴리아크릴산 (polyacrylic acid; PAA)와 소듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose; CMC)를 혼합하여 사용하며, 이때 만들어 지는 슬러리의 중량비는 활물질:PAA:CMC를 8:1:1로 제조하였다.
- [0090] 상기 슬러리를 18 μ m 두께의 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 30분 가량 건조 후 150℃ 진공 오븐에서 2시간 이상을 추가 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0091] (반쪽 셀의 제조)
- [0092] 상기 제조된 음극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 에틸렌 카보네이트와 디에틸카보네이트를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 10wt(%) 플루오에틸렌카보네이트를 포함하면서 LiPF₆가 1.3M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 2032R 반쪽 셀을 제조 하였다.
- [0093] (풀 셀의 제조)
- [0094] 상기 제조된 음극을 사용하고, 양극으로는 LiCoO₂ 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 반쪽 셀과 동일한 방법으로 풀 셀을 제조하였다.
- [0095] 비교예
- [0096] 음극 활물질로 결정질의 실리콘을 사용하고, 실시예의 음극 활물질에 사용된 환원된 산화그래핀의 함량과 동일한 양만큼 수퍼-P 도전제를 첨가하여 바인더와 함께 음극 극판을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 반쪽 셀을 제조하였다.
- [0097] 시험예 1: 제조 과정의 개략적 도시화
- [0098] 이해를 돕기 위하여 일 구현예에 따른 음극 활물질의 제조 과정을 도 1에 도식적으로 나타내보았다.
- [0099] 시험예 2: 음극 활물질의 형상 분석
- [0100] 도 2는 리튬의 삽입과 탈리 과정에 따른 실시예의 음극 활물질의 형태 변화를 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [0101] 실시예에서 만들어진 음극 극판은 도 2의 왼쪽 그림과 같이 바인더와 함께 환원된 산화그래핀이 서로 연결된 (interconnected) 구조를 이루고 있을 것이며, 이 환원된 산화그래핀 위에는 약 20nm 미만의 비정질 실리콘이 아일랜드 형태로 코팅되어 있다.
- [0102] 전지를 구동시켜 리튬 이온을 삽입하게 되면 실리콘은 부피팽창을 하게 되고 그러면서 실리콘을 포함한 환원된 산화그래핀은 스스로 변형을 보이게 된다. 그리고 리튬이온을 빼게 되면 비정질 실리콘은 탄성적 거동을 보이며 원래의 크기로 돌아오고, 실리콘을 포함한 환원된 산화그래핀은 변형된 채로 그 모양을 유지하게 된다. 이는 아래 실험예 4에서 자세히 설명한다.
- [0103] 도 3은 실시예의 음극 활물질에 대한 투과 전자 현미경 사진이다. 도 3의 b, c 및 d는 저배율에서부터 고배율

까지의 투과 전자 현미경이다.

[0104] 도 3의 e는 퓨리에 변환 이미지로, 환원된 산화그래핀에 코팅된 실리콘이 비정질이라는 것을 보여주고 있다.

[0105] 도 3을 통하여 환원된 산화그래핀의 표면에 약 20nm 미만의 비정질 실리콘이 아일랜드 형태로 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0106] **시험예 3: 환원된 산화그래핀의 형상 분석**

[0107] 상기 실시예에서 다공성을 그대로 유지하면서 만들어진 열적 환원된 산화그래핀을 탄소 테이프 위에 샘플링한 후, 주사전자현미경으로 촬영하여 그 사진을 도 4에 나타내었다.

[0108] 또한 상기 환원된 산화그래핀을 물과 에탄올 혼합 용액에 풀어서 잉크 형태로 만들어 탄소 그리드(Grids)에 한 방울 떨어뜨려 건조한 후 투과전자현미경(HRTEM) 촬영하였고 그 사진을 도 5에 나타내었다.

[0109] 도 4 및 도 5를 통하여 비표면적이 넓고 매우 얇아서 투명한 환원된 산화그래핀의 형상을 확인할 수 있다.

[0110] **시험예 4: 충전전에 따른 음극 활물질과 극판의 변화 분석**

[0111] 상기 실시예의 음극 활물질(최초 물질), 처음으로 리튬이온을 주입시킨 상태, 그리고 리튬이온을 뺀 상태 각각을 탄소 그리드 위에 샘플링하여 투과전자현미경(HRTEM)으로 촬영하였고 그 사진을 도 6에 나타내었다.

[0112] 도 6은 20nm 미만의 비정질 실리콘이 환원된 산화그래핀 표면에 코팅된 사진이며, 충전하여 리튬 이온을 주입하였을 때 실리콘이 부피 팽창하였다가 방전하여 리튬이온을 뺐을 때 원래의 크기와 차이가 없을 정도로 돌아오는 거동을 보여준다.

[0113] 삭제

[0114] 삭제

[0115] 또한 상기 실시예의 음극 활물질을 적용한 최초 극판에서부터 첫 사이클 후, 그리고 100 사이클 후의 극판 두께 변화를 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였고, 그 사진을 도 8에 나타내었다.

[0116] 도 8의 왼쪽 극판은 실시예의 활물질을 이용해 도전제 없이 바인더와 8:2 비율로 만든 극판이며, 이를 한번 충전하고 주사전자현미경 사진을 찍어보았고, 다시 100 사이클을 돌린 후 같은 위치에 주사전자현미경 사진을 찍어보았다. 이때 극판의 두께가 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다.

[0117] 그래핀의 많은 특성 중 하나는 유연성이다. 처음에는 그래핀들끼리 상호 연결(interconnection) 되면서도 상당히 다공질의 극판을 형성하였다가, 사이클이 진행되면서 그래핀 표면의 실리콘들이 부피팽창을 할 때 그래핀이 다공질의 극판 공간들 사이로 변형을 일으키면서 안정된 모양을 찾아감으로써, 차후 콤팩트하고 안정적인 전극을 형성하는 모습을 볼 수 있다. 오른쪽 표면 사진을 봐도 그 다공성한 표면이 한 사이클 후 수축(contraction)된 모습을 볼 수 있으며 크랙(crack)은 없다.

[0118] 이어, 비교 데이터로 동일한 셀 용량을 가지도록 결정질 실리콘 극판을 제작하여 동일한 실험을 통해 극판의 두께 변화를 주사전자현미경 사진을 통해 관찰하였다. 상기 극판에는 상기 실시예 음극 활물질의 그래핀 중량비와 동일하게 수퍼-P라는 도전제를 첨가하였다.

[0119] 최초 극판의 두께는 약 9 μ m이며, 1 사이클 후, 그리고 100 사이클 후 그 두께 변화가 상당함을 주사전자현미경 이미지로 관찰 할 수 있다. 그리고 표면이 갈라지는 현상(cracking)이 발생함을 알 수 있었다.

[0120] 이는 아무리 물질의 개질을 잘 시킨다 하더라도 사이클 동안에 극판이 온전하지 못하면 상용화할 수 없다는 것을 보여준다.

[0121] **시험예 5: 실시예의 음극 활물질에 대한 엑스레이 분광법 등의 분석**

[0122] 결정질 실리콘 입자(SiNPs), 상기 실시예에서 제조한 음극 활물질(a-SBG), 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 엑스레이 분광 패턴을 도 10에 나타내었다. 도 10을 통하여 결정질 실리콘과 환원된 산화그래핀, 그리고 환원된 산화그래핀에 증착된 비정질의 실리콘 정보를 확인할 수 있다.

[0123] 또한 상기 실시예에서 제조한 음극 활물질(a-SBG), 산화그래핀(GO) 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 라만 스

펙트럼을 도 11에 나타내었다. 이를 통해 산화그래핀을 환원된 산화그래핀으로 만들었을 때 탄소체 내 결함(defect)이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 또한 실시예의 음극 활물질에서 환원된 산화그래핀에 실리콘이 증착되었음을 확인할 수 있다.

[0124] 또한 산화그래핀(GO) 및 환원된 산화그래핀(rGO)에 대한 엑스레이 광전자 분광 분석 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12를 통하여 산화그래핀을 환원하였을 때 탄소 원자와 산소 원자 사이의 결합들이 매우 줄어들었다는 것을 알 수 있고, 이는 곧 산화그래핀의 환원이 매우 잘되었다는 것을 의미한다.

[0125] **시험예 6: 반쪽 전지의 전기화학적 특성 평가**

[0126] 실시예의 반쪽 셀과 비교예의 반쪽 셀에 대하여 전기화학적 특성을 평가하였고 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0127] 도 13의 a는 실시예 반쪽 셀의 용량을 보여주는 그래프로 가역용량이 약 2800 mAh/g 이상을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

[0128] 도 13의 b는 실시예 반쪽 셀과 비교예 반쪽 셀에 대한 율별 충전 특성을 나타내는 그래프이다. 도 13의 b를 통하여 비교예에 비해 실시예의 전지의 율별 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0129] 도 13의 c는 실시예 반쪽 셀의 5C(Current density: $14A \cdot g^{-1}$) 충전시의 사이클 특성을 보여주는 그래프로, 1000 사이클 동안에 평균 Lithiation용량 1126mAh/g을 유지하는 사이클 안정성을 보여주고 있다.

[0130] 도 13의 d와 f는 상기 도13의 b의 데이터를 전압 프로파일로 만들어서 보여주는 그래프이고, 이때 방전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였고, 컷 오프 전압은 0.01~1.5V이다.

[0131] 도 13의 f는 상기 도 13의 c의 사이클 데이터를 전압 프로파일로 만든 그래프로, 이때 방전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였고, 컷 오프 전압은 0.01~1.2V이다.

[0132] 도 13의 g는 실시예의 반쪽 셀과 비교예의 반쪽 셀을 최초 리튬 이온과 반응시켰을 시 내부 저항을 전기화학적 임피던스 분석(EIS)을 통해 측정한 그래프이다. 이를 통하여 실시예의 경우 비교예에 비하여 내부 저항이 상당히 작다는 것을 알 수 있다.

[0133] **시험예 7: 풀 셀의 전기화학적 특성 평가**

[0134] 도 14는 실시예에서 제조한 풀 셀에 대한 전기화학적 특성을 평가한 그래프이다.

[0135] 도 14의 a는 실시예 풀 셀의 형성 용량을 보여주는 것으로 양극 기준으로 가역용량이 약 170mAh/g 이상을 나타내고 있다.

[0136] 도 14의 b는 실시예 풀 셀의 충전(Lithiation) 및 방전 율별 용량을 보여주는 그래프이다. 이때 방전 및 충전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였다. 도 14의 b를 통하여 full cell의 경우에서도 전반적으로 율별 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0137] 도 14의 c는 실시예 풀 셀의 5C, 10C, 15C, 20C 급속 방전시의 100 사이클 동안의 수명 특성을 보이는 그래프이다. 이때 충전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였고, 컷 오프 전압은 2.5~4.3V이다.

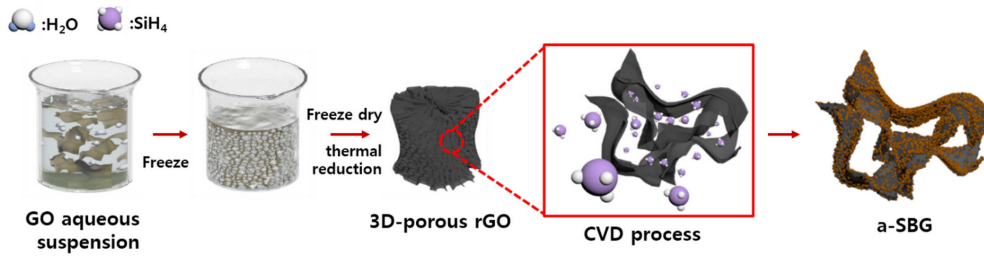
[0138] 도 14의 d는 실시예 풀 셀의 5C와 7C 급속 충전시의 100 사이클 동안의 수명 특성을 보이는 그래프이다. 이때 방전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였고, 컷 오프 전압은 2.5~4.3V이다.

[0139] 도 14의 e와 f는 상기 도 14의 c와 d에서의 20C 방전 7C 충전 사이클에 대한 전압 프로파일이며, 위에서 언급했듯이 이때 충전 및 방전은 0.5C(CCCV methode)로 고정하였고, 컷 오프 전압은 2.5~4.3V 임을 잘 보여준다.

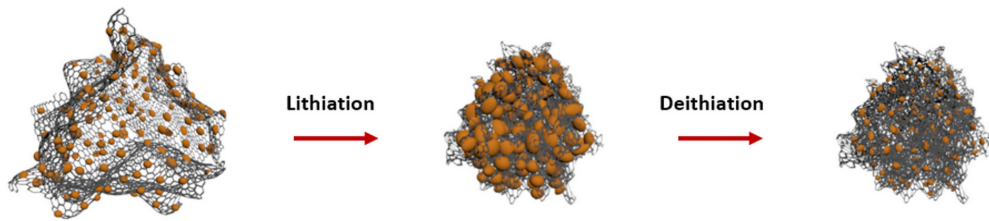
[0140] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

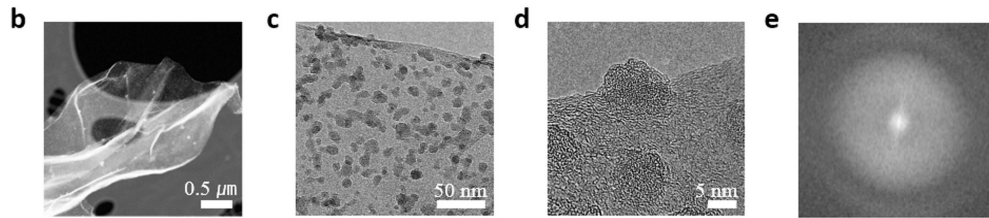
도면1



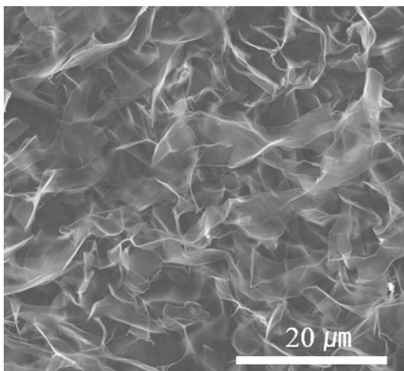
도면2



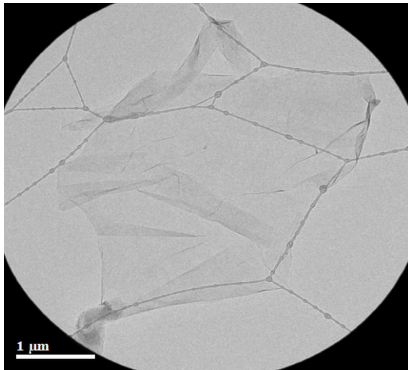
도면3



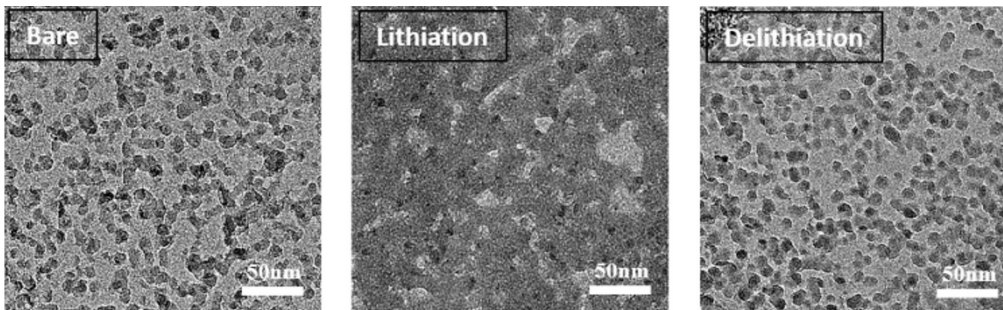
도면4



도면5



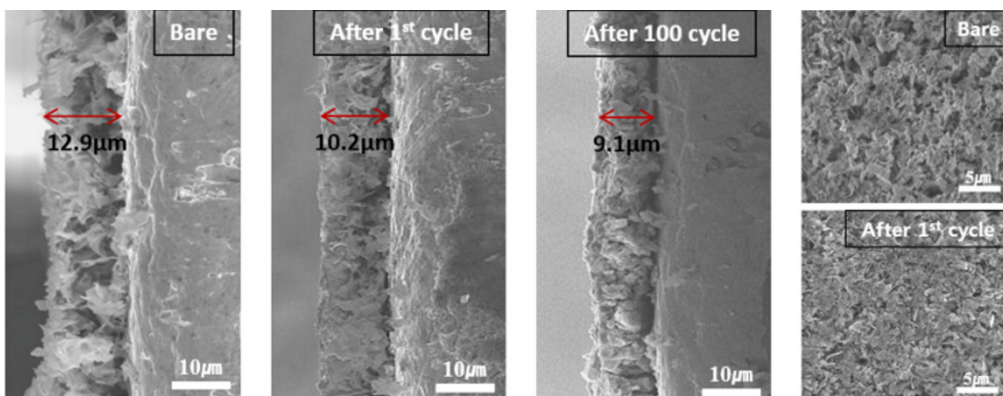
도면6



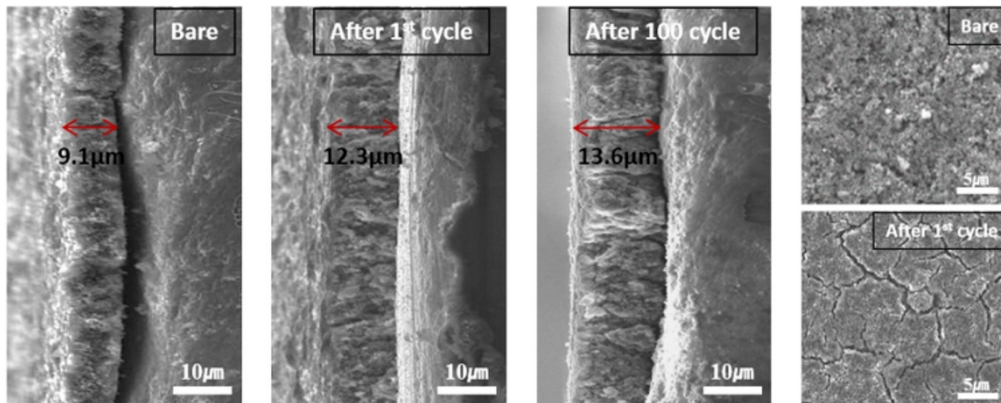
도면7

삭제

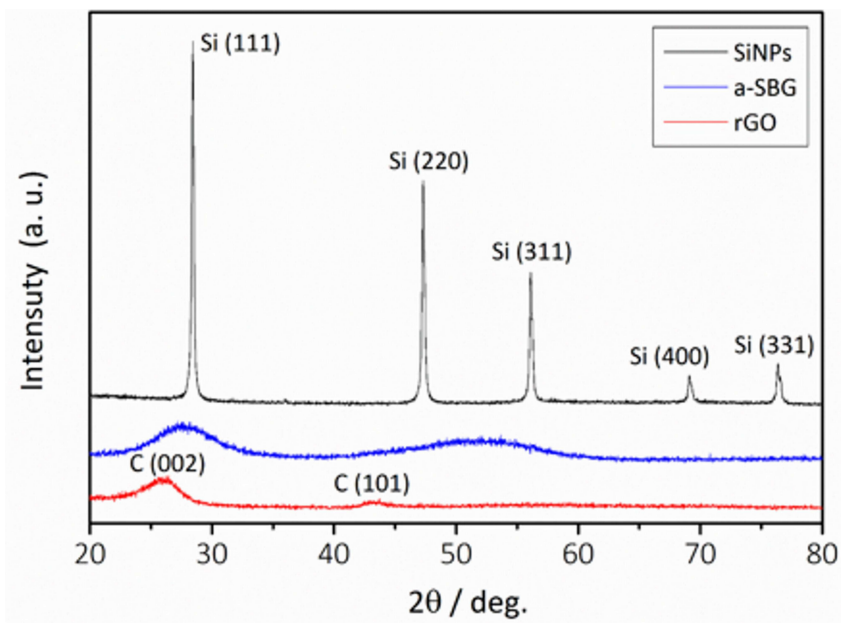
도면8



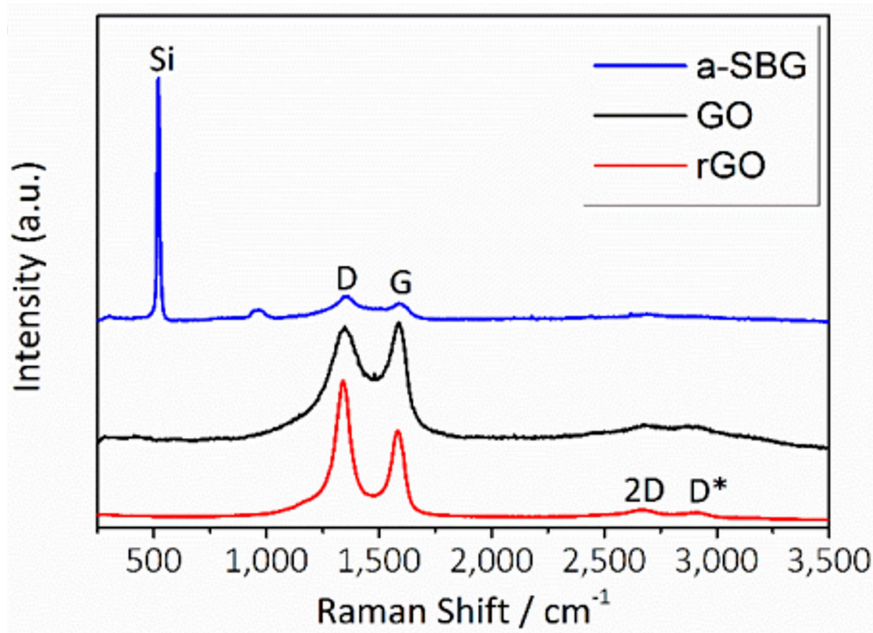
도면9



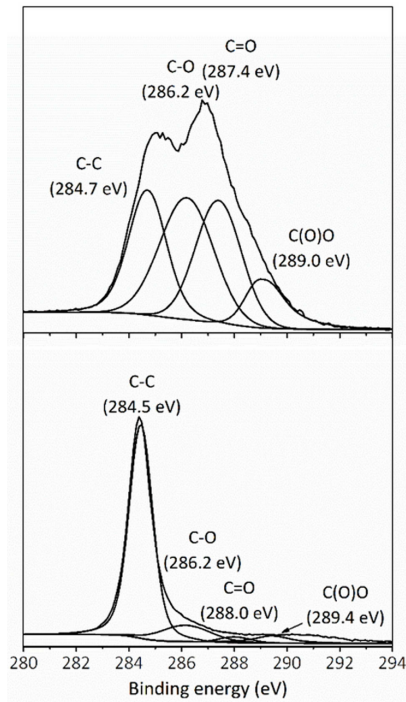
도면10



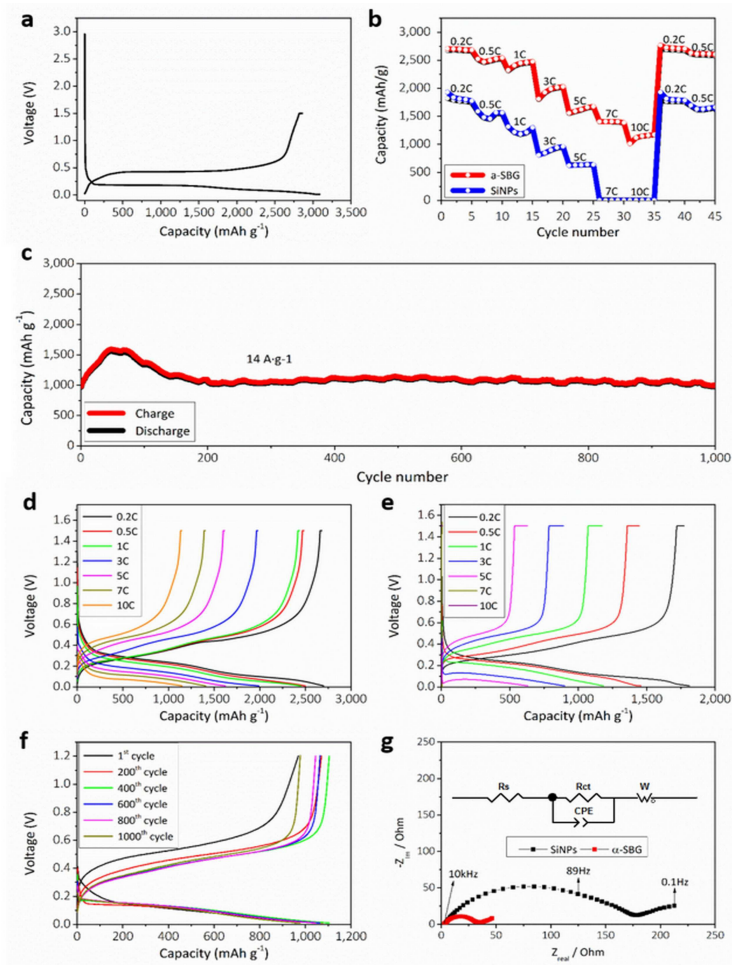
도면11



도면12



도면13



도면14

