



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월22일
(11) 등록번호 10-1951323
(24) 등록일자 2019년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0105948
(22) 출원일자 2012년09월24일
심사청구일자 2017년03월24일
(65) 공개번호 10-2014-0039603
(43) 공개일자 2014년04월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070041900 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
김상원
서울 강남구 논현로34길 10, (도곡동)
박종진
경기 화성시 동탄반석로 277, 111동 1503호 (석우동, 예당마을우미린제일풍경채)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

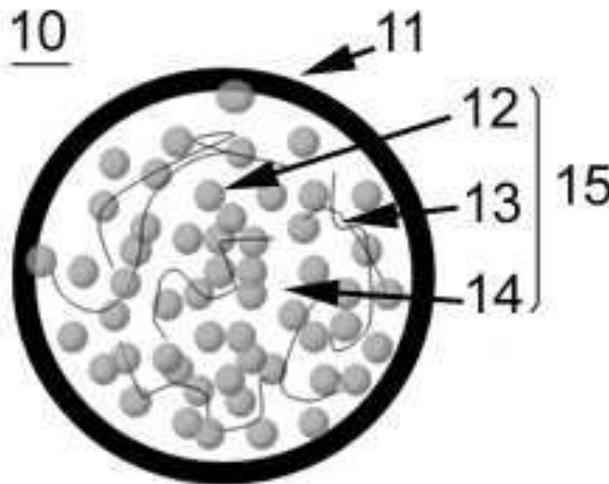
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

중공 탄소섬유를 포함하는 셀; 상기 탄소섬유의 중공 내에 배치된 코어;를 포함하며, 상기 코어가 제 1 금속 나노구조체 및 도전재를 포함하는 복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기 복합음극활물질의 제조방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박진환

서울 중구 다산로 32, 22동 1404호 (신당동, 남산
타운아파트)

하형욱

서울 서초구 바우피로7길 51, 105동 404호 (우면동, 대립아파트)

(56) 선행기술조사문헌

Nano Lett. 2012, 12, 802-807.

ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 1273-1280.

Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 6485-6489.

J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 15984-15985.

KR1020120024855 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

중공 탄소섬유로 이루어진 셀;
 상기 탄소섬유의 중공 내에 배치된 코어;를 포함하며,
 상기 코어가 제 1 금속 나노구조체 및 도전재를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 코어가 기공을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 복합음극활물질의 단축(short axis) 절단면에서 기공이 차지하는 면적이 10 내지 90%인 복합음극활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 중공 탄소섬유의 외경이 500nm 이상인 복합음극활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 중공 탄소섬유의 외경이 500nm 내지 5 μ m 인 복합음극활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 중공 탄소섬유의 벽 두께(wall thickness)가 50 내지 500nm 인 복합음극활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 금속이 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 나노구조체가 나노입자, 나노막대, 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트, 나노다공체, 나노캡슐 및 나노큐브로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 나노입자의 입경이 10nm 내지 100nm인 복합음극활물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 도전재가 탄소 나노구조체 및 제 2 금속 나노구조체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 탄소 나노구조체가 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유, 풀러렌(fullerene), 활성탄소입자, 탄소나노플레이트, 탄소어니언 및 탄소나노다공체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 제 2 금속이 Ag, Au, Cu, Al, Ca, W, Zn, Ni, Li, Fe, Pt, 및 Ti 로 이루어진 군에서

선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재의 중량비가 99 : 1 내지 50 : 50인 복합음극활물질.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극.

청구항 15

제 14 항에 따른 음극을 포함하는 리튬전지.

청구항 16

기공형성물질, 제 1 금속 나노구조체 및 도전재를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계;

제 2 고분자를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 전계방사하여 기공형성물질을 포함하는 코어 및 제 2 고분자를 포함하는 셸로 이루어진 코어/셸 구조의 고분자섬유를 준비하는 단계;

상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계; 및

상기 안정화된 고분자섬유를 소성시켜 복합음극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 복합음극활물질 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 기공형성물질이 1000℃ 미만의 온도에서 열분해되는 복합음극활물질 제조방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 기공형성물질이 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드 및 이들과 폴리아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제 1 고분자인 복합음극활물질 제조방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 기공형성물질이 실리카(SiO₂), 탄산암모늄(ammonium carbonate), 이탄산암모늄(ammonium bicarbonate), 옥살산암모늄(ammonium oxalate), 이산화티탄(titanium dioxide) 및 산화아연(Zinc oxide)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질 제조방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서, 상기 소성 단계에서 제 2 고분자가 탄화되어 중공 탄소섬유를 형성하는 복합음극활물질 제조방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서, 상기 제 2 고분자가 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

복합음극활물질, 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기복합음극활물질의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 리튬전지용 음극활물질의 대표적인 예는 흑연과 같은 탄소계 재료이다. 흑연은 용량유지특성 및 전위특성이 우수하다. 또한, 리튬의 흡장/방출시 부피 변화가 없어 전지의 안정성이 높다. 흑연의 이론적 전기용량은 372mAh/g 정도이고 비가역 용량이 크다.
- [0003] 상기 리튬전지용 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속이 사용될 수 있다. 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 상기 리튬과 합금가능한 금속은 전기용량이 매우 크다. 예를 들어, 흑연에 비하여 전기용량이 10배 이상이다. 상기 리튬과 합금가능한 금속은 충방전시에 부피의 팽창/수축을 수반하므로, 전극 내에서 고립되는 활물질을 발생시키며 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응이 심화된다.
- [0004] 따라서, 리튬과 합금가능한 금속의 높은 전기용량을 가지면서도 상기 금속의 부피 팽창에 따른 응력의 흡수가 용이하여 열화가 억제될 수 있는 복합음극활물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 한 측면은 향상된 용량과 수명특성을 가지는 복합음극활물질을 제공하는 것이다.
- [0006] 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.
- [0007] 다른 한 측면은 상기 음극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.
- [0008] 또 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 한 측면에 따라,
- [0010] 중공(hollow) 탄소섬유를 포함하는 셸;
- [0011] 상기 탄소섬유의 중공 내에 배치된 코어;를 포함하며,
- [0012] 상기 코어가 제 1 금속 나노구조체 및 도전체를 포함하는 복합음극활물질이제공된다.
- [0013] 다른 한 측면에 따라,
- [0014] 상기에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극이 제공된다.
- [0015] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0016] 상기 음극을 포함하는 리튬전지가 제공된다.
- [0017] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0018] 기공형성물질, 제 1 금속 나노구조체 및 도전체를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계;
- [0019] 제 2 고분자를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;
- [0020] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 전계방사하여 기공형성물질을 포함하는 코어 및 제 2 고분자를 포함하는 셸로 이루어진 코어/셸 구조의 고분자섬유를 준비하는 단계;
- [0021] 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계; 및
- [0022] 상기 안정화된 고분자섬유를 소성시켜 복합음극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 복합음극활물질 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0023] 한 측면에 따르면 중공 탄소섬유의 중공 내에 리튬과 합금가능한 금속 및 도전체를 동시에 포함함에 의하여 리튬전지의 방전용량, 수명특성 및 고율특성이 동시에 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 일구현예에 따른 복합음극활물질의 단면도이다.
 도 2a는 실시예 1에서 제조된 코어/셸 구조 고분자섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
 도 2b는 도 2a의 확대도이다.
 도 3는 실시예 1에서 제조된 코어/셸 구조 고분자섬유의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
 도 4는 실시예 1에서 제조된 코어/셸 구조 고분자섬유의 투과전자현미경 암시야(dark field) 사진이다.
 도 5a는 실시예 1에서 제조된 코어/셸 구조 고분자섬유의 대한 EDX (Energy dispersive spectroscopy) 스펙트럼이다.
 도 5b는 실시예 1에서 제조된 코어/셸 구조 고분자섬유의 대한 XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼이다.
 도 6a는 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질의 투과전자현미경 사진이다.
 도 6b는 도 6a의 확대도이다.
 도 6c는 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질 절단면의 투과전자현미경 사진이다.
 도 7은 실시예 5에서 제조된 리튬전지의 수명특성 결과이다.
 도 8은 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|------------------|-----------|
| 1: 리튬전지 | 2: 음극 |
| 3: 양극 | 4: 세퍼레이터 |
| 5: 전지케이스 | 6: 캡 어셈블리 |
| 10: 복합음극활물질 | 11: 셸 |
| 12: 제 1 금속 나노구조체 | 13: 도전재 |
| 14: 공극 | 15: 코어 |

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기 복합음극활물질의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0026] 일구현예에 따른 복합음극활물질은 중공(hollow) 탄소섬유를 포함하는 셸; 상기 탄소섬유의 중공 내에 배치된 코어;를 포함하며, 상기 코어가 제 1 금속 나노구조체 및 도전재를 포함한다. 상기 제 1 금속은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속이다.
- [0027] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 복합음극활물질은 중공 탄소섬유로 이루어진 셸(shell)이 제 1 금속 나노구조체와 도전재를 포함하는 코어를 피복하는 구조를 가질 수 있다.
- [0028] 상기 복합음극활물질은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 제 1 금속 나노구조체를 포함함에 의하여 향상된 방전용량을 제공할 수 있다. 상기 복합음극활물질에서 도전재가 제 1 금속 나노구조체 사이를 전기적으로 연결하고, 중공 탄소섬유와 제 1 금속 나노구조체도 연결하므로 복합음극활물질의 전도도가 향상되어 충방전 효율이 증가되고 고율특성이 향상될 수 있다. 또한, 상기 중공 탄소섬유 셸이 제 1 금속 나노구조체의 충방전에 따른 급격한 부피변화를 수용함에 의하여 제 1 금속 나노구조체의 열화를 방지하여 향상된 수명특성을 제공할 수 있다. 또한, 상기 도전재는 제 1 금속 나노구조체가 서로 응집하는 것을 방지하여 제 1 금속 나노구조체의 열화를 방지할 수 있다.
- [0029] 상기 복합음극활물질에서 코어가 기공을 포함할 수 있다. 상기 코어가 다공성일 수 있다. 즉, 상기 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재 사이에 하나 이상의 기공을 포함할 수 있다. 상기 코어가 기공을 포함함에 의하여 충방전시 제 1 금속 나노구조체의 부피 변화를 효과적으로 수용할 수 있다.
- [0030] 상기 코어는 1 내지 80%의 기공율을 가질 수 있다. 즉, 중공 탄소섬유로 이루어진 셸의 내부영역, 즉 중공 영역,이 코어에 해당하므로, 상기 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재가 차지하는 부피를 제외한 기공의 부

피가 코어 전체 부피의 1 내지 70%일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 10 내지 60%의 기공율을 가질 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 더욱 향상된 방전용량, 고율특성 및 수명특성을 제공할 수 있는 범위 내에서 조절될 수 있다.

- [0031] 상기 복합음극활물질의 단축(short axis) 절단면에서 기공이 차지하는 면적이 복합음극활물질 절단면 총 면적의 10 내지 90%일 수 있다. 상기 단축의 절단면은 섬유상인 복합음극활물질의 길이 방향에 직각인 방향으로의 절단면이다. 예를 들어, 기공이 차지하는 면적이 복합음극활물질 절단면 총 면적의 30 내지 60%일 수 있다. 예를 들어, 상기 기공의 면적은 절단면의 주사전자현미경 이미지로부터 계산될 수 있다.
- [0032] 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 외경은 500nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 외경은 500nm 내지 5 μ m 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 외경은 500nm 내지 3 μ m 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 외경은 500nm 내지 1.5 μ m 일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 더욱 향상된 방전용량, 고율특성 및 수명특성을 제공할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0033] 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 벽 두께(wall thickness)가 50 내지 500nm일 수 있다. 즉, 상기 복합음극활물질에서 셸의 두께가 50 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 중공 탄소섬유의 벽 두께(wall thickness)가 50 내지 300nm일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 더욱 향상된 방전용량, 고율특성 및 수명특성을 제공할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0034] 상기 복합음극활물질에서 제 1 금속은 원소주기율표의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 상기 "제 1 금속"은 리튬과 합금을 형성할 수 있으며 원소주기율표에서 금속 및/또는 준금속으로 분류될 수 있는 원소를 의미하며, 탄소 및 리튬과 합금을 형성할 수 없는 금속은 제외한다. 예를 들어, 상기 제 1 금속은 Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 원소를 포함할 수 있다.
- [0035] 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 제 1 금속은 Si, Ge 및 Sn로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 복합음극활물질에서 나노구조체는 나노입자, 나노막대, 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트, 나노다공체, 나노캡슐 및 나노큐브로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 형태를 가질 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 나노 수준으로 크기를 가지는 것으로서 어떠한 형태를 가지는 구조체라도 가능하다. 예를 들어, 상기 나노구조체를 나노입자일 수 있다.
- [0037] 상기 복합음극활물질에서 나노입자의 입경이 10nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 나노입자의 입경이 25nm 내지 75nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질에서 나노입자의 입경이 40nm 내지 60nm일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 더욱 향상된 방전용량, 고율특성 및 수명특성을 제공할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0038] 상기 복합음극활물질에서 도전재는 탄소 나노구조체 및 제 2 금속 나노구조체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0039] 상기 탄소 나노구조체는 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유, 풀러렌(fullerene), 활성탄소입자, 탄소나노플레이트, 탄소어니언 및 탄소나노다공체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 탄소계 도전재로서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 등일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 금속성 탄소나노튜브 또는 반도체성 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0040] 상기 제 2 금속 나노구조체에서 나노구조체는 상술한 제 1 금속 나노구조체에서의 나노구조체와 동일하다. 상기 제 2 금속은 Ag, Au, Cu, Al, Ca, W, Zn, Ni, Li, Fe, Pt, 및 Ti 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 리튬과 합금을 형성하지 않는 금속으로서 당업계에서 금속계 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0041] 상기 복합음극활물질의 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재의 중량비가 99 : 1 내지 50 : 50 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질의 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재의 중량비가 99 : 1 내지 75 : 25 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질의 코어에서 제 1 금속 나노구조체와 도전재의 중량비가 95 : 5 내지 75 : 25 일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 더욱 향상된 방전용량, 고율특성 및 수명특

성을 제공할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.

- [0042] 다른 구현예에 따르는 음극은 상기 복합음극활물질을 포함한다. 상기 음극은 예를 들어 상기 복합음극활물질 및 결합제를 포함하는 음극활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기의 음극활물질 조성물이 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 상기 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0044] 상기 음극활물질 조성물은 상술한 복합음극활물질외에 다른 탄소계 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 음극활물질은 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 및 탄소섬유로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0045] 상기 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소 섬유, 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 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전재로 추가될 수 있다.
- [0046] 상기 결합제로는 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 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0047] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0048] 상기, 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0049] 또 다른 구현예에 따르는 리튬 전지는 상기의 음극활물질을 포함하는 음극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0050] 먼저, 상기 음극 제조방법에 따라 음극이 준비된다.
- [0051] 다음으로, 양극활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 양극활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.
- [0053] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이

다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (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 ; LiIO_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 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0054] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 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.

[0055] 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, 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.

[0056] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.

[0057] 양극활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 추가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0058] 상기 양극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0059] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 선페레이터가 준비된다. 상기 선페레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 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 선페레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 선페레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 선페레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0060] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 선페레이터 조성물이 준비된다. 상기 선페레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 선페레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 선페레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 선페레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 선페레이터가 형성될 수 있다.

[0061] 상기 선페레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

- [0062] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0063] 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.
- [0064] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0065] 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-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0066] 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.
- [0067] 도 8에서 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 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0068] 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.
- [0069] 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.
- [0070] 특히, 상기 리튬전지는 고효율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 적합하다.
- [0071] 또 다른 일구현예에 따른 복합음극활물질 제조방법은 기공형성물질, 제 1 금속 나노구조체 및 도전제를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계; 제 2 고분자를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 전기방사하여 기공형성물질을 포함하는 코어 및 제 2 고분자를 포함하는 셸로 이루어진 코어/셸 구조의 고분자섬유를 준비하는 단계; 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계; 및 상기 안정화된 고분자섬유를 소성시켜 복합음극활물질을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0072] 상기 제조방법에서 기공형성물질은 1000℃ 미만의 온도에서 열분해되는 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 기공형성물질은 제 1 고분자 및/또는 무기화합물일 수 있다.
- [0073] 예를 들어, 상기 기공형성물질은 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리에테르 이미드(polyether imide), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride) 및 전술한 고분자들과 폴리아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제 1 고분자일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 1000℃ 미만의 온도에서 열분해되는 고분자로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에스테르(polyester), 폴리에테르 이미드(polyether imide), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐클로라

이드(polyvinyl chloride) 등의 고분자와 폴리아크릴로니트릴의 공중합체는 1000℃ 이상의 온도에서 소성되면 열분해성 고분자들은 모두 분해되어 제거되며 폴리아크릴로니트릴 성분만이 잔류하여 다공성의 탄화물 코어를 형성할 수 있다.

- [0074] 예를 들어, 상기 기공형성물질은 실리카(SiO₂), 탄산암모늄(ammonium carbonate), 이탄산암모늄(ammonium bicarbonate), 옥살산암모늄(ammonium oxalate), 이산화티탄(titanium dioxide) 및 산화아연(zinc oxide)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 무기화합물일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 열분해가 아닌 용매에 의하여 용해되거나 화학적 식각으로 제거될 수 있는 무기화합물로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0075] 상기 제조방법에서 제 2 고분자는 탄화되어 중공 탄소섬유로 이루어진 셸(shell)을 형성할 수 있다.
- [0076] 예를 들어, 상기 제 2 고분자는 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 및 폴리아크릴로니트릴의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 1000℃ 이상 온도에서 탄화되어 탄소섬유를 형성할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0077] 상기 코어/셸 구조의 고분자섬유는 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 이중노즐을 통하여 동시에 전계방사하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 전계방사는 제 1 용액 및 제 2 용액을 5 내지 10 kV의 전압에서 10 내지 20 μl/분의 속도로 10 내지 30분 동안 방사하여 수행될 수 있으나, 반드시 이러한 조건으로 한정되지 않으며 상기 코어/셸 구조의 고분자섬유를 제조할 수 있는 조건이라면 모두 가능하다.
- [0078] 상기 제 1 금속나노구조체 및 도전재는 복합음극활물질과 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 제조방법에서 제 1 금속 나노구조체는 예를 들어 실리콘 나노입자일 수 있으며 도전재는 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0079] 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계는 기공형성물질의 열분해 온도보다 낮은 온도에서 제 2 고분자를 안정화시켜 탄화되기 쉬운 구조로 전환시키는 단계이다. 예를 들어, 상기 안정화 단계에서 고분자의 구조가 벤젠고리에 가깝게 변화되기 선행 고분자 사이에 가교결합이 형성될 수 있다. 상기 안정화 단계를 거치지 않고 소성시킬 경우 제 2 고분자가 분해되어 중공 탄소섬유가 형성되지 않을 수 있다.
- [0080] 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계는 500℃ 이하의 대기 또는 산소 등의 산화성 분위기에서 0.5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계는 200 내지 300℃의 대기 또는 산소 등의 산화성 분위기에서 0.5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계는 250 내지 300℃의 대기 또는 산소 등의 산화성 분위기에서 0.5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [0081] 상기 안정화된 고분자섬유를 소성시키는 단계는 1000℃ 이상의 온도의 질소 혹은 아르곤 등의 불활성 분위기에서 0.5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자섬유를 안정화시키는 단계는 1000 내지 1500℃의 질소 혹은 아르곤 등의 불활성 분위기에서 0.5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [0082] 상기 소성 단계에서 기공형성물질이 분해되어 제거되며, 제 2 고분자가 탄화되어 중공 탄소섬유를 형성한다. 따라서, 상기 소성 단계에 의하여 중공 탄소섬유의 중공내에 제 1 금속 나노구조체, 도전재 및 기공을 포함하는 코어가 형성될 수 있다.
- [0083] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액의 용매는 서로 독립적으로 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌카보네이트, 디메틸퓨란(DMF), 물 및 알코올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 용매라면 모두 가능하다.
- [0084] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액에서 고분자, 나노구조체 및 도전재 등의 고형분의 농도는 특별히 한정되지 않으며 전계방사에 의하여 코어/셸 고분자섬유를 제조할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0085] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0086] (음극의 제조)
- [0087] 실시예 1
- [0088] 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA, Aldrich, Lot# MKBG7591V) 10중량부, 평균입경 50nm의 Si 나노입자(Aldrich,

Lot# MKBD6013V) 2 중량부 및 탄소나노튜브(Nanocyl, Batch# 100419) 0.2 중량부를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide) 44중량부 및 아세톤 44 중량부의 혼합용매에 투입하고 교반하여 제 1 용액을 제조하였다.

- [0089] 폴리아크릴로니트릴(PAN, Aldrich, Lot# MKBG4584V) 5 중량부를 (N,N-dimethylformamide) 95중량부에 투입하고 교반하여 제 2 용액을 제조하였다.
- [0090] 상기 제 1 용액 및 제 2 용액을 동시에 이중노즐을 통하여 전계방사하여 코어/셸 구조의 고분자섬유를 얻었다. 상기 전계방사는 제 1 용액 및 제 2 용액을 각각 1ml/hr 및 1.5 ml/hr의 속도로 10-20 kV를 인가하였고, 전극 간 거리는 10 내지 20cm이었고, 수집 전극은 알루미늄 필름을 사용하였다. 방사 노즐의 직경은 0.1 내지 1 mm 이었고 상온에서 방사하였다(전계방사단계).
- [0091] 다음으로, 상기 전계방사된 고분자섬유를 열풍 순환로(furnace)에서 공기를 공급하면서 270℃에서 1시간 동안 유지하여 안정화시켰다(안정화단계).
- [0092] 상기 안정화된 고분자섬유를 노(furnace)에 넣고 질소 분위기에서 2°C/min의 승온 속도로 1,000℃까지 승온시킨 후 1,000℃에서 1hr 동안 소성시켜 기공형성물질을 열분해시키고 다시 상온까지 온도를 낮추어 폴리아크릴로니트릴을 탄화시켜 복합음극활물질을 제조하였다.(소정단계)
- [0093] 상기 복합음극활물질에서 코어의 기공율은 50% 이었다.
- [0094] 실시예 2
- [0095] Si 나노입자 대신에 동일한 입경의 Ge 나노입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0096] 실시예 3
- [0097] 탄소나노튜브 대신에 동일한 직경의 탄소나노섬유를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0098] 실시예 4
- [0099] 탄소나노튜브 대신에 동일한 직경의 Cu 나노와이어를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0100] 비교예 1
- [0101] 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0102] (음극 및 리튬전지의 제조)
- [0103] 실시예 5
- [0104] 실시예 1에서 합성된 복합음극활물질 분말, 카본블랙(Denki Kagaku) 도전재 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매에서 혼합하여 복합음극활물질:도전재:바인더=87:3:10의 중량비가 되도록 슬러리를 제조하였다.
- [0105] 10μm 두께의 Cu 호일 위에 상기 활물질 슬러리를 90μm 두께로 코팅한 후 135℃에서 3시간 건조시킨 다음 70μm의 두께로 압연하여 음극 극판을 제조한 후, 지름 32mm의 코인셀(CR2016 type)을 제조하였다.
- [0106] 셀 제조시 대극(counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였으며, 격리막으로 두께 20μm 폴리에틸렌 격리막(separator, Star[®] 20)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:3:4 부피비) 혼합 용매에 1.15M LiPF₆이 용해된 것을 사용하였다.
- [0107] 실시예 6 내지 8
- [0108] 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 복합음극활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0109] 비교예 2

[0110] 비교예 1에서 제조된 복합음극활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

[0111] 평가예 1: SEM, TEM, EDX, 및 XRD 측정

[0112] 실시예 1에서 전계방사에 의하여 얻어진 코어/셸 구조 고분자섬유에 대한 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진이 도 2a 내지 4에 보여진다.

[0113] 도 3에 보여주는 바와 같이 코어/셸 구조를 가지며, 도 4의 동그라미 표시에 보여지는 바와 같이 코어가 Si 나노입자를 포함한다. 밝은 점이 실리콘이다.

[0114] 상기 고분자섬유에 대한 EDX 및 XRD 스펙트럼을 도 5a 및 5b에 각각 나타내었다. 도 5a 및 5b에 보여지는 바와 같이 Si 나노입자의 존재가 확인되었다.

[0115] 소성과정에서 탄화된 최종 복합음극활물질에 대한 투과현미경 사진이 도 6a 및 6b에 보여진다. 도 6a 및 6b에 보여지는 바와 같이 섬유상 형태를 그대로 유지하였다.

[0116] 또한, 도 6c에 보여지는 바와 같이 복합음극활물질의 단면에서는 중공 탄소섬유로 이루어진 셸에 의하여 피복된 코어가 Si 나노입자 및 카본나노튜브를 포함하고, 이들 사이에 기공도 형성됨을 보여주었다. 상기 단면에서 기공이 차지하는 면적은 50%이었다.

[0117] 도 6b에서 중공 탄소섬유의 외경은 약 1.5 μ m이었으며, 중공 탄소섬유의 벽 두께(wall thickness)는 약 200nm이었다.

[0118] 평가예 2: 충방전 특성 평가

[0119] 상기 실시예 5~8 및 비교예 2에서 제조된 상기 코인셀을 25 $^{\circ}$ C에서 0.2C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C의 정전류로 방전하였다.

[0120] 이어서, 0.5C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하였다(화성 단계).

[0121] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25 $^{\circ}$ C에서 0.1C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0122] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 도 7에 나타내었다.

[0123] 그리고, 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질의 구성성분으로부터 얻어질 수 있는 예상용량을 하기 수학적식1로부터 계산하여 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1의 복합음극활물질은 850mAh/g의 예상용량을 가졌다.

[0124] <수학적식 1>

[0125]
$$\text{예상용량 [mAh/g]} = [\text{실리콘 이론용량 (mAh/g)}] \times \text{실리콘함량} + [\text{탄소 이론용량 (mAh/g)}] \times \text{탄소함량}$$

[0126] **표 1**

구성성분	성분별 이론용량 [mAh/g]	함량 [weight fraction]	예상용량 [mAh/g]
실리콘	3,579	0.173	619
카본	279	0.827	231
전체(Total)		1.000	850

[0127] 또한, 도 7에서 보여지는 바와 같이 실시예 1의 복합음극활물질을 사용하여 제조된 실시예 5의 리튬전지는 이론

적인 예상용량에 근접하는 839mAh/g의 방전용량(2번째 사이클)을 나타내었다. 따라서, 실시예 1의 복합음극활물질에서 안정적인 탄소외벽과 내부의 공극으로 인하여 실리콘이 거의 이론적인 용량에 근접하게 가역적인 충방전 거동을 나타냄을 보여주었다.

[0128] 또한, 실시예 1의 복합음극활물질에서 실리콘만의 방전용량을 하기 수학적 2를 사용하여 계산하였다.

[0129] <수학적 2>

$$[0130] \text{실리콘만의 방전용량 [mAh/g]} = \frac{\text{방전용량[mAh/g]} - \text{탄소의 최대기여용량[mAh/g]}}{\text{실리콘 함량[wt fraction]}}$$

[0131] 실시예 5의 리튬전지에서 실리콘만의 방전용량은 3,514mAh/g이었다. 따라서, 실시예5 리튬전지에서 실리콘 이용율은 이론용량의 98% 이었다.

[0132] 실시예 5의 리튬전지의 높은 실리콘 이용율은 비교예 2에 해당하는 Nano Lett., 12, 904, 2012 에 개시된 리튬전지의 57.6%의 실리콘 이용율에 비하여 현저히 향상되었다.

[0133] 평가예 2: 고율 특성 평가

[0134] 상기 실시예 5~8 제조된 상기 코인셀을 상온에서 리튬 금속 대비 0.01~1.5V의 전압 범위에서 0.2C-rate의 정전류로 충전시키면서, 방전시의 전류밀도가 증가함에 따른 방전용량의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 방전시의 전류밀도는 각각 0.1C, 0.2C, 1C, 및 20C-rate 이었다.

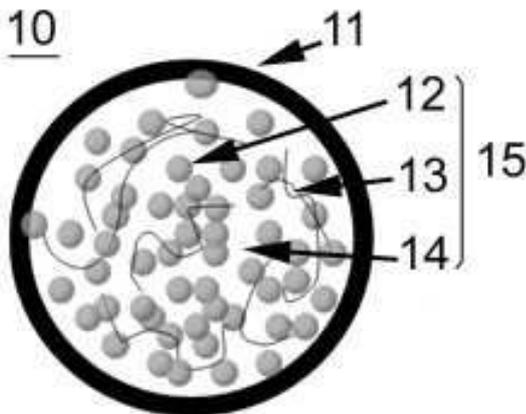
표 2

	0.1C [mAh/g]	0.2C [mAh/g]	1C [mAh/g]	20C [mAh/g]
실시예 5	860	836	839	773
Nano Lett., 12, 802, 2012	1,381	1,200	1,195	721

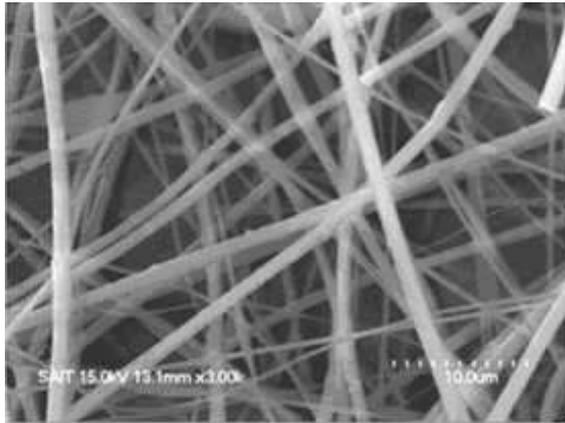
[0136] 상기, 표 2에 보여지는 바와 같이 실시예 5의 리튬전지는 20C에서의 방전용량이 0.1C에서의 방전용량의 89%이었다. 실시예 5의 리튬전지의 고율 특성은 Nano Lett., 12, 802, 2012 에 개시된 52.2%의 고율특성에 비하여 현저히 향상되었다.

도면

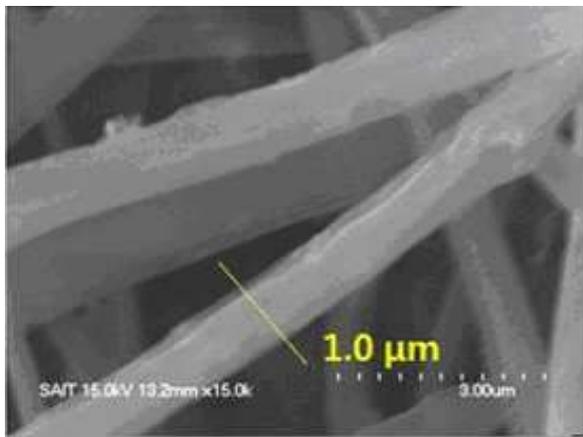
도면1



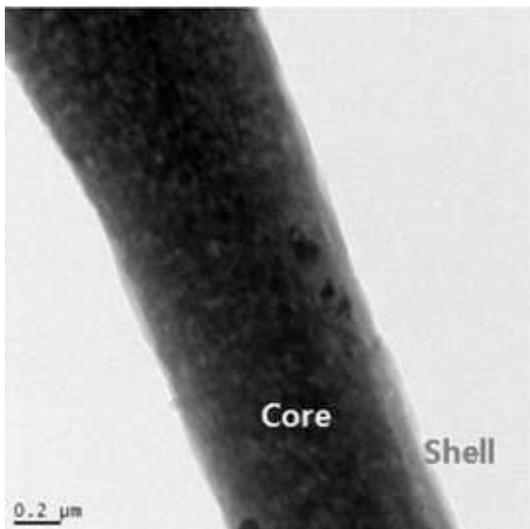
도면2a



도면2b



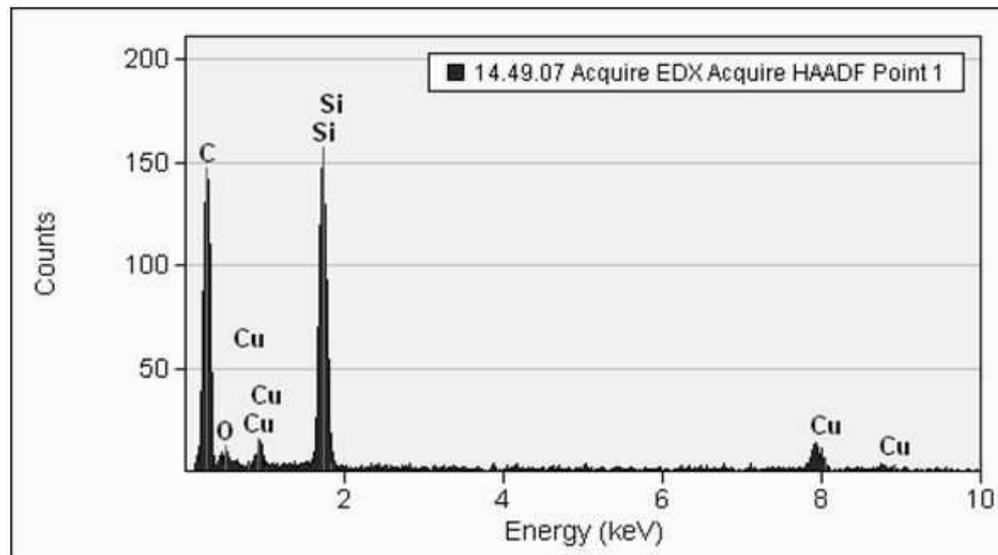
도면3



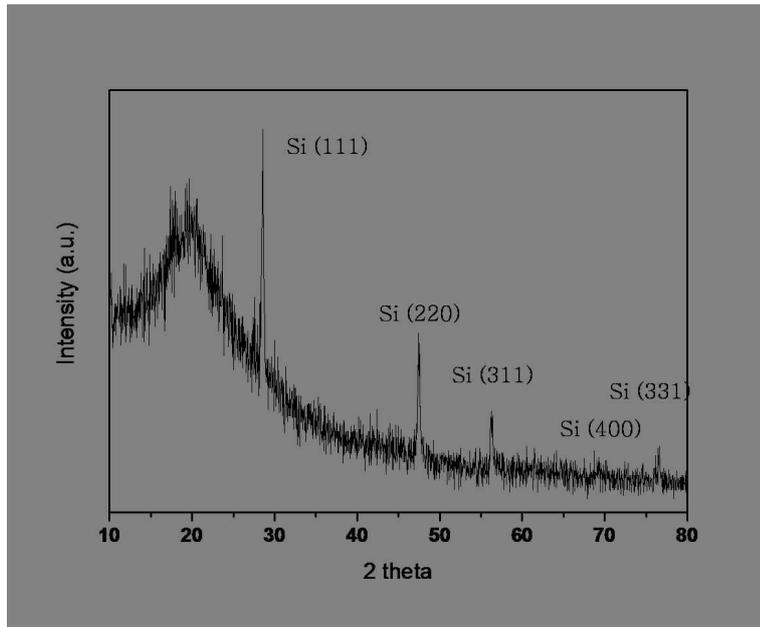
도면4



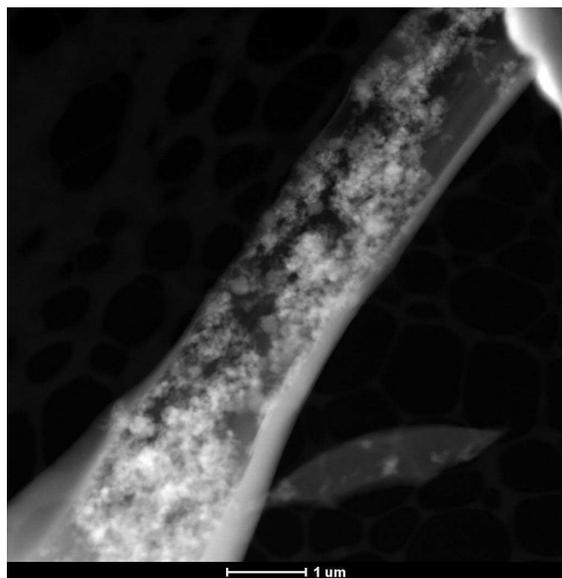
도면5a



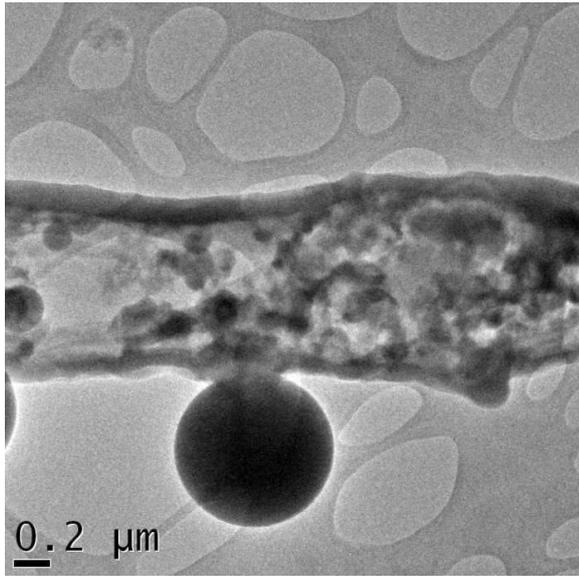
도면5b



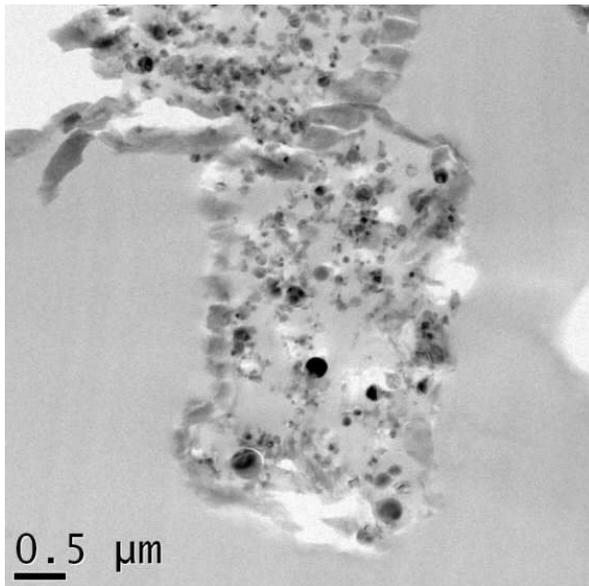
도면6a



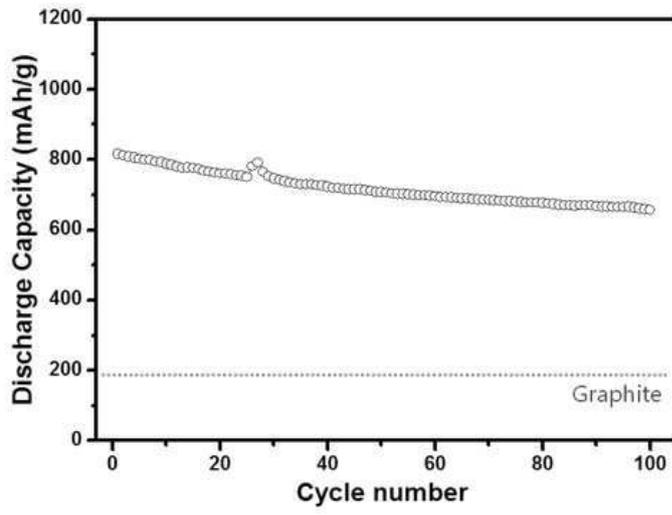
도면6b



도면6c



도면7



도면8

