



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년01월07일  
(11) 등록번호 10-2199431  
(24) 등록일자 2020년12월30일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>C01B 32/198</i> (2017.01)<br/> <i>C01G 19/00</i> (2006.01) <i>C01G 23/053</i> (2006.01)<br/> <i>H01G 11/30</i> (2013.01) <i>H01G 11/36</i> (2013.01)<br/> <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01)<br/> <i>H01M 4/48</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>H01M 4/366</i> (2013.01)<br/> <i>C01B 32/198</i> (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0083436<br/>(22) 출원일자 2019년07월10일<br/>                 심사청구일자 2019년07월10일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>                 JP2017095329 A*<br/>                 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>                 국민대학교산학협력단<br/>                 서울특별시 성북구 정릉로 77 (정릉동, 국민대학교)</p> <p>(72) 발명자<br/>                 이현정<br/>                 서울특별시 강남구 선릉로126길 22, 105동 1102호 (삼성동, 롯데캐슬프리미어아파트)<br/>                 김현지<br/>                 서울특별시 성북구 종암로13길 10-3, 지층 102호 (종암동)<br/>                 박현우<br/>                 서울특별시 성북구 솔샘로25길 11-14, 130동 110호 (정릉동, 정릉풍림아이원아파트)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 리엔목특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

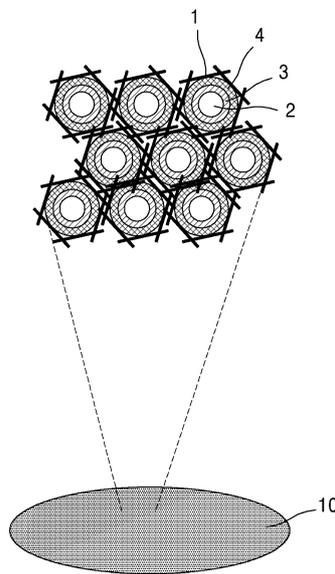
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 **복합 음극 활물질, 이를 포함하는 전기화학장치, 및 상기 복합 음극 활물질의 제조방법**

**(57) 요약**

복합 음극 활물질, 이를 포함하는 전기화학장치, 및 상기 복합 음극 활물질의 제조방법이 개시된다. 상기 복합 음극 활물질은 그래핀 격자; 및 상기 그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셀 구조체;를 포함하고, 상기 중공 코어셀 구조체가 중공 코어 및 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸을 포함할 수 있다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

- C01G 19/00* (2013.01)
- C01G 23/053* (2013.01)
- H01G 11/30* (2021.01)
- H01M 10/052* (2013.01)
- H01M 4/38* (2013.01)
- H01M 4/387* (2013.01)
- H01M 4/483* (2013.01)
- H01M 4/62* (2013.01)
- H01M 4/625* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711086198
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	온도구배 FET 기반 2차원 나노소재의 열전변환 효율 향상 연구
기여율	1/2
과제수행기관명	국민대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711028170
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원
연구과제명	모듈형 스마트 패션 플랫폼 연구센터
기여율	1/2
과제수행기관명	국민대학교
연구기간	2015.08.01 ~ 2022.02.28

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀 격자; 및

상기 그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셀 구조체;를 포함하고,

상기 중공 코어셀 구조체가 중공 코어 및 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셀을 포함하고,

상기 2층 이상의 셀이 각각 서로 다른 이종의 재료로 형성된 복합 음극 활물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공 코어셀 구조체가 상기 그래핀 격자의 적어도 일 부분과 접촉배치된 복합 음극 활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀 격자가 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 포함하는 복합 음극 활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀 격자가 삼차원 망상(3-dimensional interpenetrating) 구조를 갖는 복합 음극 활물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중공 코어의 직경이 1 nm ~ 100  $\mu$ m인 복합 음극 활물질.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 2층 이상의 셀이 상기 중공 코어를 둘러싼  $TiO_2$ 를 포함한 제1층 및 상기 제1층 상에 배치된 Sn, Si, Sb, Ge, In, Cu, Fe, Co, 및 Mo에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함한 제2층을 포함하는 복합 음극 활물질.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2층 이상의 셀이 상기 중공 코어를 둘러싼  $TiO_2$ 로 구성된 제1층 및 상기 제1층 상에 배치된 Sn으로 구성된 제2층을 포함하는 복합 음극 활물질.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 중공 코어셀 구조체의 평균직경이 1 nm ~ 100  $\mu$ m인 복합 음극 활물질.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
상기 복합 음극 활물질이 필름 또는 시트 형태인 복합 음극 활물질.

**청구항 11**

제10항에 있어서,  
상기 필름 또는 시트의 두께가 1 ~ 10,000  $\mu\text{m}$ 인 복합 음극 활물질.

**청구항 12**

양극;  
제1항 내지 제5항, 및 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 복합 음극 활물질을 포함하는 음극; 및  
상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하는 전기화학장치.

**청구항 13**

표면에 음전하를 갖는 고분자 입자를 준비하고 염기성 용액을 투입하여 상기 고분자 입자 표면의 전하를 양전하로 변환시키는 단계;  
상기 표면에 양전하를 갖는 고분자 입자에 제1 금속 산화물 전구체를 투입하여 상기 고분자 입자 표면에 제1 금속 산화물의 제1층이 형성된 제1 코어셸 구조체를 수득하는 단계;  
상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물 전구체를 도입하여 제2 금속 산화물의 제2층이 형성된 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계;  
상기 제2 코어셸 구조체 및 산화그래핀을 용매에 분산시킨 분산액을 진공여과하여 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계; 및  
상기 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 열처리로 환원하여 제1항에 따른 복합 음극 활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,  
상기 고분자 입자가 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 이들 공중합체, 또는 이들 혼합물로부터 선택된 1종 이상인 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서,  
상기 염기성 용액이 암모니아수를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서,  
상기 제1 금속 산화물 전구체가 티타늄 이소프로폭시드를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 17**

제13항에 있어서,  
상기 제2 금속 산화물 전구체가 주석 아세테이트, 주석 니트레이트, 주석 클로라이드, 실리콘 아세테이트, 실리콘 니트레이트, 실리콘 클로라이드, 안티몬 아세테이트, 안티몬 니트레이트, 안티몬 클로라이드, 게르마늄 아세테이트, 게르마늄 니트레이트, 게르마늄 클로라이드, 인듐 아세테이트, 인듐 니트레이트, 인듐 클로라이드, 구

리 아세테이트, 구리 니트레이트, 구리 클로라이드, 철 아세테이트, 철 니트레이트, 철 클로라이드, 코발트 아세테이트, 코발트 니트레이트, 코발트 클로라이드, 몰리브덴 아세테이트, 몰리브덴 니트레이트, 몰리브덴 클로라이드, 이들 수화물, 또는 이들 조합을 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 18**

제13항에 있어서,

상기 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계에서 100 ~ 500 °C의 온도에서 1~3 시간 동안 수열합성에 의해 상기 제 1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물의 제2층이 형성되는 공정을 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**청구항 19**

제13항에 있어서,

상기 열처리가 200 ~ 1200 °C의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 수행되는 복합 음극 활물질의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 복합 음극 활물질, 이를 포함하는 전기화학장치, 및 상기 복합 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전기화학장치, 예를 들어 리튬이차전지의 음극재료로서 금속 산화물계 재료, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소계 재료, 또는 이들 복합재 등이 많이 사용되고 있다.

[0003] 이 중에서, 금속 산화물계 재료는 에너지 밀도와 이론용량이 상대적으로 크기 때문에 우수한 효율성을 갖는다. 그러나 금속 산화물계 재료는 리튬과의 화학적 반응에 의해 300 % 이상까지 부피 변화가 매우 크므로 상기 금속 산화물계 재료를 포함하는 리튬이차전지는 충방전시 가역성이 저하되고 쉽게 깨질 수 있다. 따라서 상기 리튬이차전지는 수명특성이 저하될 수 있다.

[0004] 이를 해결하기 위하여 상기 금속 산화물계 재료를 포함하는 복합 재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 그러나 최근 리튬이차전지와 같은 전기화학장치는 점점 소형화 또는/및 경량화되고 있는 추세이다. 이에 따라 충방전 특성이 우수하면서 음극재료 이외에 다른 재료 또는 구조체 없이 음극으로 구동할 수 있는 신규한 음극 구조체, 이를 포함하는 전기화학장치, 및 상기 복합 음극 활물질의 제조방법에 대한 요구가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 일 측면은 초기 쿨롱효율 및 수명특성이 개선된 유연한 독립형(free-standing type) 복합 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 측면은 상기 복합 음극 활물질을 포함하는 전기화학장치를 제공하는 것이다.

[0008] 또다른 측면은 제조공정이 단순하며 시간이 단축된 복합 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 일 측면에 따르면,

[0010] 그래핀 격자; 및

[0011] 상기 그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셸 구조체;를 포함하고,

[0012] 상기 중공 코어셸 구조체는 중공 코어 및 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸을 포함하는 복합 음극 활물질이 제공된다.

[0013] 상기 중공 코어셸 구조체는 상기 그래핀 격자의 적어도 일 부분과 접촉배치될 수 있다.

- [0014] 상기 그래핀 격자는 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 그래핀 격자는 삼차원 망상(3-dimensional interpenetrating) 구조를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 중공 코어의 직경은 1 nm ~ 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0017] 상기 2층 이상의 셸은 각각 서로 다른 이종의 재료로 형성될 수 있다.
- [0018] 상기 2층 이상의 셸은 상기 중공 코어를 둘러싼  $\text{TiO}_2$ 를 포함한 제1층 및 상기 제1층 상에 배치된 Sn, Si, Sb, Ge, In, Cu, Fe, Co, 및 Mo에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함한 제2층을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 2층 이상의 셸은 상기 중공 코어를 둘러싼  $\text{TiO}_2$ 로 구성된 제1층 및 상기 제1층 상에 배치된 Sn으로 구성된 제2층을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 1 nm ~ 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0021] 상기 복합 음극 활물질은 필름 또는 시트 형태일 수 있다.
- [0022] 상기 필름 또는 시트의 두께는 1 ~ 10,000  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0023] 다른 측면에 따르면,
- [0024] 양극;
- [0025] 진술한 복합 음극 활물질을 포함하는 음극; 및
- [0026] 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하는 전기화학장치가 제공된다.
- [0027] 또다른 측면에 따르면,
- [0028] 표면에 음전하를 갖는 고분자 입자를 준비하고 염기성 용액을 투입하여 상기 고분자 입자 표면의 전하를 양전하로 변환시키는 단계;
- [0029] 상기 표면에 양전하를 갖는 고분자 입자에 제1 금속 산화물 전구체를 투입하여 상기 고분자 입자 표면에 제1 금속 산화물의 제1층이 형성된 제1 코어셸 구조체를 수득하는 단계;
- [0030] 상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물 전구체를 도입하여 제2 금속 산화물의 제2층이 형성된 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계;
- [0031] 상기 제2 코어셸 구조체 및 산화그래핀을 용매에 분산시킨 분산액을 진공여과하여 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계; 및
- [0032] 상기 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 열처리로 환원하여 제1항에 따른 복합 음극 활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0033] 상기 고분자 입자는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 이들 공중합체, 또는 이들 혼합물로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0034] 상기 염기성 용액은 암모니아수를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 제1 금속 산화물 전구체는 티타늄 이소프로폭시드를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 제2 금속 산화물 전구체는 주석 아세테이트, 주석 니트레이트, 주석 클로라이드, 실리콘 아세테이트, 실리콘 니트레이트, 실리콘 클로라이드, 안티몬 아세테이트, 안티몬 니트레이트, 안티몬 클로라이드, 게르마늄 아세테이트, 게르마늄 니트레이트, 게르마늄 클로라이드, 인듐 아세테이트, 인듐 니트레이트, 인듐 클로라이드, 구리 아세테이트, 구리 니트레이트, 구리 클로라이드, 철 아세테이트, 철 니트레이트, 철 클로라이드, 코발트 아세테이트, 코발트 니트레이트, 코발트 클로라이드, 몰리브덴 아세테이트, 몰리브덴 니트레이트, 몰리브덴 클로라이드, 이들 수화물, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계에서 100 ~ 500  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1~3 시간 동안 수열합성에 의해 상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물의 제2층이 형성되는 공정을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 열처리는 200 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

**발명의 효과**

[0039] 일 측면에 따른 복합 음극 활물질은 집전체, 바인더, 및 도전제를 필요하지 않는 유연한 독립형(free-standing type) 복합 음극 활물질을 제공할 수 있다. 상기 복합 음극 활물질을 포함하는 전기화학장치는 충방전시 부피변화가 거의 없어 열적, 기계적, 및 화학적 안정성을 제공하여 초기 쿨롱효율 및 수명특성이 개선될 수 있다. 상기 복합 음극 활물질의 제조방법은 제조공정이 단순하며 시간이 단축될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0040] 도 1은 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질을 나타낸 개략도이다.  
 도 2는 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법을 나타낸 순서도이다.  
 도 3은 실시예 1에 의해 제조된 복합 음극 활물질의 사진이다.  
 도 4a 및 도 4b는 각각 실시예 2 및 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지 각각에 대하여 충방전특성을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 이하에 첨부된 도면을 참조하면서, 예시적인 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질, 이를 포함하는 전기화학장치, 및 상기 복합 음극 활물질의 제조방법에 대해서 상세하게 설명한다. 이하는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 또한, 본 명세서 및 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 기능구성을 갖는 구성요소에 대해서는 동일한 부호를 붙여 중복설명을 생략한다.

[0042] 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질은 그래핀 격자; 및 상기 그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셀 구조체를 포함하고, 상기 중공 코어셀 구조체는 중공 코어 및 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 복합 음극 활물질은 상기 그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셀 구조체를 포함하여 이를 포함하는 전기화학장치, 예를 들어 리튬이차전지 또는 나트륨이차전지의 충방전시 음극재의 부피변화에 대비하여 잉여공간을 제공함으로써 상기 전기화학장치의 초기 쿨롱효율 및 수명특성과 같은 충방전특성이 개선될 수 있다.

[0044] 상기 중공 코어셀 구조체는 중공 코어 및 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸을 포함할 수 있다. 상기 중공 코어셀 구조체는 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸을 포함함으로써 구조적 안정성이 보다 향상되어 유연한 독립형(free-standing type) 복합 음극 활물질을 제공할 수 있다. 상기 복합 음극 활물질을 포함하는 상기 전기화학장치는 초기 쿨롱효율 및 수명특성과 같은 충방전특성이 보다 개선될 수 있다.

[0045] 상기 중공 코어셀 구조체는 상기 그래핀 격자의 적어도 일 부분과 접촉배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어셀 구조체의 최외곽에 위치한 셸은 그래핀 격자와 접촉배치되어 상기 그래핀 격자는 전도성을 향상시킴과 동시에 상기 중공 코어셀 구조체를 보호함으로써 구조적 안정성과 향상된 초기 쿨롱효율 및 수명특성과 같은 충방전특성 모두를 확보할 수 있다. 또한 이를 포함하는 전기화학장치는 가볍고 유연한 장치를 제공할 수 있다.

[0046] 상기 그래핀 격자는 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 포함할 수 있다. 상기 환원된 산화그래핀은 산화그래핀을 물리화학적 방법에 의해 환원시키거나 또는 고온의 열처리 등에 의해 환원시킨 그래핀을 의미한다. 상기 환원된 산화그래핀을 포함하는 복합 음극 활물질은 전기 전도도가 개선될 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 100층의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 50층의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 10층의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 7층의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 5층의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 격자는 1층 내지 3층의 두께를 가질 수 있다. 상기 그래핀 격자는 상기 범위 내의 두께를 갖는 경우, 충분한 전기 전도도를 확보할 수 있다.

[0048] 상기 그래핀 격자는 삼차원 망상(3-dimensional interpenetrating) 구조를 가질 수 있다. 상기 그래핀 격자가 삼차원 망상 구조를 갖는 경우, 삼차원 전자 이동 통로(electron transfer pathway)를 제공하여 상기 그래핀 격자를 포함하는 복합 음극 활물질은 높은 전기 전도도를 달성할 수 있다.

[0049] 상기 중공 코어의 직경은 1 nm ~ 100 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 5 nm ~ 50 μm일 수 있

다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 10 nm ~ 1 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 30 nm ~ 1 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 50 nm ~ 1 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 70 nm ~ 1 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 90 nm ~ 1 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어의 직경은 100 nm ~ 900 nm 일 수 있다. 상기 중공 코어의 직경이 상기 범위 내라면, 표면적의 증가로 인해 전체적인 리튬과 반응 가능한 면적을 증가시킬 수 있으며 상기 중공 코어를 둘러싼 2층 이상의 셸의 부피변화에 대비하여 충분한 잉여공간을 제공함으로써 기계적인 안정성을 확보할 수 있다.

[0050] 상기 2층 이상의 셸은 각각 서로 다른 이종의 재료로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 2층 이상의 셸 중 최외각의 셸은 에너지 밀도와 이론용량이 큰 재료가 배치될 수 있으며 상기 최외각의 셸과 중공 코어의 사이에 상기 최외각의 셸에 배치된 재료를 완충 및 보호할 수 있는 재료가 배치될 수 있다.

[0051] 상기 2층 이상의 셸은 상기 중공 코어를 둘러싼 TiO<sub>2</sub>를 포함한 제1층 및 상기 제1층 상에 배치된 Sn, Si, Sb, Ge, In, Cu, Fe, Co, 및 Mo에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함한 제2층을 포함할 수 있다.

[0052] 도 1은 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질을 나타낸 개략도이다.

[0053] 도 1을 참조하면, 복합 음극 활물질(10)은 그래핀 격자(1) 내부에 상기 중공 코어(2)를 둘러싼 TiO<sub>2</sub>로 구성된 제1층(3) 및 상기 제1층(3) 상에 배치된 Sn으로 구성된 제2층(4)을 포함하는 2층의 셸일 수 있다. 그러나 셸의 층수는 상기 2층에 제한되지 않고 2층, 3층, 또는 4층 이상의 셸일 수 있다.

[0054] 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 3 nm 내지 100 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 5 nm 내지 90 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 7 nm 내지 80 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 9 nm 내지 70 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 10 nm 내지 60 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)의 두께는 각각 10 nm 내지 50 nm일 수 있다. 상기 제1층(3) 또는/및 제2층(4)은 상기 두께 범위 내에서 기계적 안정성과 초기 쿨롱효율 및 수명특성과 같은 충방전특성이 향상될 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 1 nm ~ 100 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 50 nm ~ 50 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 10 nm ~ 10 μm일 수 있다. 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 30 nm ~ 5 μm일 수 있다. 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 50 nm ~ 1 μm일 수 있다. 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 100 nm ~ 1 μm일 수 있다. 상기 중공 코어셸 구조체는 입자 또는 입자 분말 형태일 수 있다.

[0056] 이 때, 상기 중공 코어셸 구조체의 평균직경은 "D50 값"을 의미한다. 여기서, "D50 값"이라 함은 입자 분말 크기가 가장 작은 입자 분말부터 가장 큰 입자 분말 순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자 분말 개수를 100%으로 했을 때 가장 작은 입자 분말으로부터 50%에 해당되는 입경의 값을 의미한다. D50 값은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 TEM 사진 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 분말 사이즈 범위에 대하여 입자 분말의 수를 카운팅한 후, 이로부터 계산을 통하여 D50 값을 쉽게 얻을 수 있다.

[0057] 상기 복합 음극 활물질은 필름 또는 시트 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 음극 활물질은 필름 형태일 수 있다.

[0058] 예를 들어, 상기 필름 또는 시트의 두께는 1 ~ 10,000 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 또는 시트의 두께는 10 ~ 100 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 또는 시트의 두께는 20 ~ 90 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 또는 시트의 두께는 20 ~ 60 μm일 수 있다. 상기 필름 또는 시트의 두께가 상기 범위 내라면, 집전체, 바인더, 및 도전제 없이도 음극으로서 용량 확보 및 이를 포함하는 전기화학장치의 구동이 가능하다.

[0059] 다른 일 구현예에 따른 전기화학장치는 양극; 전술한 복합 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함할 수 있다. 상기 전기화학장치의 예로는 커패시터, 슈퍼 커패시터, 리튬 일차전지, 또는 리튬 이차전지 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전기화학장치는 리튬이차전지일 수 있다. 상기 전기화학장치는 플렉서블(flexible) 전기화학장치일 수 있고, 예를 들어 플렉서블 리튬이차전지일 수 있다.

[0060] 먼저, 음극은 전술한 복합 음극 활물질을 준비한다. 상기 복합 음극 활물질은 집전체, 바인더, 및 도전제 없이

도 독립적으로 유연한 음극을 제공할 수 있다. 이를 포함하는 음극은 용량 및 충방전 특성이 우수하다.

- [0061] 그러나 경우에 따라, 상기 음극은 전술한 복합 음극 활물질 이외에 당해 기술분야에서 리튬이차전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 모든 음극활물질을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬금속, 리튬과 합금가능한 금속, 전이금속산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y'로는 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 또는 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0065] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 또는 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0066] 경우에 따라, 상기 음극은 도전재 및 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연 미립자, 천연흑연, 인조흑연, 아세틸렌블랙, 케첸블랙; 탄소섬유; 탄소나노튜브; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속분말 또는 금속섬유 또는 금속튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0067] 상기 바인더로는 수계 바인더 또는 비수계 바인더가 모두 사용될 수 있다.
- [0068] 상기 수계 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리 이소부틸렌-코-말레산무수물 리튬염 (Poly(isobutylene-co-maleic acid) anhydride lithium salt) 또는 이들의 혼합물이 사용 가능하다. 예를 들어, 스티렌-부타디엔 러버 바인더는 에멀션 형태로 물에 분산될 수 있어서 유기용매를 사용하지 않아도 되며, 접착력이 강하여 그 만큼 바인더의 함량을 줄이고 음극활물질의 함량을 증가시켜 리튬이차전지를 고용량화 하는데 유리하다. 이러한 수계 바인더는 물 또는 물과 혼합 가능한 알코올 용매의 수계 용매와 함께 사용한다. 이 때 수계 바인더를 사용하는 경우 점도조절의 목적에서 증점제를 더욱 사용할 수 있다. 상기 증점제는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 히드록시프로필셀룰로오스로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 비수계 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상이 가능하다. 이러한 비수계 바인더는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 비수계 용매와 함께 사용한다.
- [0070] 경우에 따라, 상기 음극은 가소제를 더 부가할 수 있다.
- [0071] 경우에 따라, 상기 음극은 상기 복합 음극 활물질 또는/및 추가적인 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 용매에 혼합하여 음극슬러리 조성물을 음극 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 음극활물질층이 형성된 음극을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극슬러리 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션하여 음극활물질층이 형성된 음극을 제조할 수 있다. 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.
- [0072] 경우에 따라, 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu$ m의 두께로 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0073] 한편, 양극은 다음과 같이 제조될 수 있다. 양극은 음극활물질 대신에 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 음극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 양극슬러리 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극의 경우에 추가로 언급된 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극슬러리 조성물을 준비한다. 상기 양극슬러리 조성물을 양극 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극슬러리 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극을 제조할 수 있다.
- [0075] 양극활물질의 사용가능한 재료로는 리튬 함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는,  $Li_aA_{1-b}B'_bD'_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ , 및  $0 \leq b \leq 0.5$ 이다);  $Li_aE_{1-b}B'_bO_{2-c}D'_c$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 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,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a \leq 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-a}F'_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cD'_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a \leq 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-a}F'_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$ 이다);  $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $QO_2$ ;  $QS_2$ ;  $LiQS_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $LiV_2O_5$ ;  $LiI'O_2$ ;  $LiNiVO_4$ ;  $Li_{(3-f)}J_f(PO_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ );  $Li_{(3-f)}Fe_f(PO_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ );  $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D'는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F'는 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; I'는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0077] 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.
- [0078] 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0079] 양극 집전체는 일반적으로 3 내지  $500\mu m$ 의 두께로 만들어진다. 상기 양극 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 또는 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체 등 다양한 형태로

사용될 수 있다.

- [0080] 상기 양극의 함제밀도는 적어도 2.0g/cc일 수 있다.
- [0081] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 상기 세퍼레이터는 기공직경이 0.01 ~ 10 $\mu$ m이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 $\mu$ m인 것을 사용한다.
- [0082] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0083] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 또는 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0084] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 또는 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0085] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li<sub>3</sub>N, LiI, Li<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 또는 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0086] 상기 리튬염은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 또는 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0087] 리튬이차전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬이온 이차 전지, 리튬이온 폴리머 이차전지 및 리튬 폴리머 이차전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.
- [0088] 이들 전지들의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0089] 일 구현예에 따른 리튬이차전지는 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 포함한다. 전술한 리튬이차전지의 양극, 세퍼레이터, 및 음극이 와인딩되거나 접혀서 전지용기에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기에 유기 전해액이 주입되고 봉입부재로 밀봉되어 리튬이차전지가 완성된다. 상기 전지용기는 원통형, 각형, 또는 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬이차전지는 예를 들어, 리튬이온 이차전지일 수 있다.
- [0090] 한편, 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 리튬이온 폴리머 이차전지가 완성된다.
- [0091] 또한, 상기 전지 구조체는 복수 개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전동공구, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 리튬이차전지는 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다.
- [0093] 또다른 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법은 표면에 음전하를 갖는 고분자 입자에 염기성 용액을 투입하여 상기 고분자 입자 표면의 전하를 양전하로 변환시키는 단계; 상기 표면에 양전하를 갖는 고분자 입자에 제1 금속 산화물 전구체를 투입하여 상기 고분자 입자 표면에 제1 금속 산화물의 제1층이 형성된 제1 코어셀

구조체를 수득하는 단계; 상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물 전구체를 도입하여 제2 금속 산화물의 제2층이 형성된 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계; 상기 제2 코어셸 구조체 및 산화그래핀을 용매에 분산시킨 분산액을 진공여과하여 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계; 및 상기 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 열처리로 환원하여 제1항에 따른 복합 음극 활물질을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0094] 상기 복합 음극 활물질의 제조방법은 중공(hollow) 코어셸 구조체 내의 중공 형성과 2층 이상의 셸을 동시에 제조할 수 있기에 제조공정이 단순하며 시간이 단축될 수 있다.
- [0095] 도 2는 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0096] 도 2를 참조하면, 표면에 음전하를 갖는 고분자 입자를 준비한다. 상기 고분자 입자가 그 표면에 음전하를 갖게 하기 위하여 계면활성제를 이용한다. 상기 계면활성제의 예로는 도데실 황산나트륨 (sodium dodecyl sulfate; SDS)을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 아니하고 당해 기술분야에서 고분자 입자 표면에 음전하를 갖게 할 수 있는 모든 계면활성제의 사용이 가능하다.
- [0097] 상기 고분자 입자는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 이들 공중합체, 또는 이들 혼합물로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 입자는 폴리스티렌일 수 있다.
- [0098] 상기 표면에 음전하를 갖는 고분자 입자는 전술한 고분자의 모노머 및 유기 용매를 혼합하고, 중합 개시제를 첨가한 후 예멸전 중합을 통해 얻을 수 있다. 이 때, 상기 중합 개시제의 예로는 과황산칼륨 (potassium persulfate; PPS) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 디하이드로클로라이드(2, 2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride; AIBA) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당업계에서 사용가능한 중합개시제의 사용이 모두 가능하다.
- [0099] 다음으로, 상기 표면에 음전하를 갖는 고분자 입자에 염기성 용액을 투입하여 상기 고분자 입자 표면의 전하를 양전하로 변환시킨다. 상기 염기성 용액은 예를 들어, 암모니아수를 포함할 수 있다. 상기 고분자 입자 표면의 전하를 양전하로 변환시키기 위하여 상기 염기성 용액을 투입하여 상온에서 60 °C의 온도까지 교반한다.
- [0100] 다음으로, 상기 표면에 양전하를 갖는 고분자 입자에 제1 금속 산화물 전구체를 투입하여 상기 고분자 입자 표면에 제1 금속 산화물의 제1층이 형성된 제1 코어셸 구조체를 수득한다. 상기 제1 금속 산화물 전구체의 예로는 티타늄 이소프로폭시드를 포함할 수 있다. 그러나 이에 제한되지 아니하고 당해 기술분야에서 사용가능한 모든 티타늄 전구체의 사용이 가능하다. 상기 제1 금속 산화물의 예로는 TiO<sub>2</sub>를 포함할 수 있다. 상기 염기성 용액에 의해 음전하를 갖는 상기 제1 금속 산화물 전구체는 상기 고분자 입자 표면에 정전기적 인력에 의해 부착되어 상기 고분자 입자 표면에 제1 금속 산화물의 제1층이 형성된 제1 코어셸 구조체를 얻을 수 있다.
- [0101] 다음으로, 상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물 전구체를 도입하여 제2 금속 산화물의 제2층이 형성된 제2 코어셸 구조체를 수득한다. 상기 제2 금속 산화물 전구체의 예로는 주석 아세테이트, 주석 니트레이트, 주석 클로라이드, 실리콘 아세테이트, 실리콘 니트레이트, 실리콘 클로라이드, 안티몬 아세테이트, 안티몬 니트레이트, 안티몬 클로라이드, 게르마늄 아세테이트, 게르마늄 니트레이트, 게르마늄 클로라이드, 인듐 아세테이트, 인듐 니트레이트, 인듐 클로라이드, 구리 아세테이트, 구리 니트레이트, 구리 클로라이드, 철 아세테이트, 철 니트레이트, 철 클로라이드, 코발트 아세테이트, 코발트 니트레이트, 코발트 클로라이드, 몰리브덴 아세테이트, 몰리브덴 니트레이트, 몰리브덴 클로라이드, 이들 수화물, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다.
- [0102] 그러나 이에 제한되지 아니하고 당해 기술분야에서 사용가능한 모든 주석 전구체의 사용이 가능하다. 예를 들어, 킬레이트제와 상기 주석 전구체의 Sn의 양이온(예: Sn<sup>2+</sup>)이 리간드 결합에 의해 정전기적 인력으로 상기 제1 코어셸 구조체 상에 코팅층을 형성하고 이후 수열합성을 통해 제2 금속 산화물의 제2층이 형성된 제2 코어셸 구조체를 얻을 수 있다.
- [0103] 상기 제2 코어셸 구조체를 수득하는 단계에서 100 ~ 500 °C의 온도에서 1~3 시간 동안 수열합성에 의해 상기 제1 코어셸 구조체 상에 제2 금속 산화물의 제2층이 형성되는 공정을 포함할 수 있다.
- [0104] 다음으로, 상기 제2 코어셸 구조체 및 산화그래핀을 용매에 분산시킨 분산액을 진공여과하여 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 수득한다. 상기 진공여과로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)막과 같은 멤브레인을 이용할 수 있으며, 여과한 결과물을 상온에서 건조시킨다.

- [0105] 다음으로, 상기 필름 형태의 산화그래핀 함유 제2 코어셸 구조체를 열처리로 환원하여 전술한 복합 음극 활물질을 제조한다.
- [0106] 상기 열처리는 200 ~ 1200 °C의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 500 ~ 1000 °C의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리는 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 가스 분위기 하에 수행되어 산화그래핀을 환원시킴과 동시에 PS 코어를 기화시켜 환원된 산화그래핀 격자 및 상기 환원된 산화그래핀 격자 내부에 중공(hollow) 코어셸 입자가 배치된 필름 형태의 복합 음극 활물질을 제조한다.
- [0107] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0108] [실시예]
- [0109] (복합 음극 활물질의 제조)
- [0110] **실시예 1: 복합 음극 활물질의 제조**
- [0111] 증류수 36 mL에 스티렌 모노머 3 M 및 디비닐벤젠 (divinylbenzene; DVB) 10 mol%를 혼합한 스티렌 모노머 함유 혼합액을 준비하였다. 상기 스티렌 모노머 함유 혼합액에 중합개시제로서 과황산칼륨 (potassium persulfate; PPS) 10 mM 및 계면활성제로서 도데실 황산나트륨 (sodium dodecyl sulfate; SDS) 0.2 mM을 첨가하고 에멀전 중합을 통해 표면에 음전하를 갖는 약 450 nm 직경의 폴리스티렌 입자를 수득하였다. 상기 폴리스티렌 입자를 약 2 주간 증류수로 세척하고 분쇄하여 표면에 음전하를 갖는 폴리스티렌 입자 분말을 얻었다.
- [0112] 상기 표면에 음전하를 갖는 폴리스티렌 입자 분말 0.168g을 무수 에탄올과 아세트니트릴의 혼합용매 (3:1 부피비) 100 mL에 분산시킨 후, 암모니아수 (NH<sub>4</sub>OH) 0.3 mL를 투입하고 60 °C의 온도까지 교반하여 표면에 양전하를 갖는 폴리스티렌 (PS) 입자를 수득하였다.
- [0113] 이와 별도로, 이소프로폭시드 (titanium isopropoxide; TTIP) 0.5 mL을 무수 에탄올과 아세트니트릴의 혼합용매 (3:1 부피비) 20 mL에 분산시킨 티타늄 이소프로폭시드 함유 분산액을 준비하였다.
- [0114] 상기 티타늄 이소프로폭시드 함유 분산액을 상기 표면에 양전하를 갖는 폴리스티렌 입자에 천천히 적하하여 폴리스티렌 입자 (PS) 표면에 TiO<sub>2</sub> 제1층이 형성된 PS@TiO<sub>2</sub> 코어/셸 입자를 수득하였다.
- [0115] 이와 별도로, 주석 아세테이트 이수화물 20 mg을 이소프로필알콜 (IPA) 20 mL에 첨가하고 60 °C의 온도까지 교반한 주석 아세테이트 이수화물 함유 분산액을 준비하였다.
- [0116] 상기 주석 아세테이트 이수화물 함유 분산액에 상기 PS@TiO<sub>2</sub> 코어/셸 입자 20 mg 및 디에틸렌트리아민 (diethylenetriamine; DETA) 30 μL를 이소프로필알콜 (IPA) 20 mL에 분산시킨 PS@TiO<sub>2</sub> 코어/셸 입자 함유 분산액을 천천히 적하한 후, 상기 200 °C의 온도에서 2시간 동안의 수열합성을 이용하여 폴리스티렌 입자(PS) 표면에 TiO<sub>2</sub> 제1층이 형성되고 상기 TiO<sub>2</sub> 제1층 표면에 SnO 제2층이 형성된 PS@TiO<sub>2</sub>@SnO 코어/셸 입자를 수득하였다. 이 때, 상기 TiO<sub>2</sub> 제1층의 두께는 약 10 nm 이었고 상기 SnO 제2층의 두께는 약 25 nm 이었다. 상기 PS@TiO<sub>2</sub>@SnO 코어/셸 입자의 직경은 약 510 nm이었다.
- [0117] 상기 PS@TiO<sub>2</sub>@SnO 코어/셸 입자와 산화그래핀을 3:1의 중량비 (PS 입자와 산화그래핀의 전체 고형분 함량: 40 mg)로 증류수에 첨가 및 교반하여 용액으로 만든 후, 상기 용액을 상부에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인 (구멍 크기: 0.2μm, 직경: 47mm)이 위치한 진공여과장치를 이용하여 산화그래핀 함유 PS@TiO<sub>2</sub>@SnO 코어/셸 구조를 갖는 필름을 수득하였다.
- [0118] 상기 산화그래핀 함유 PS@TiO<sub>2</sub>@SnO 코어/셸 구조를 갖는 필름을 1000 °C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 산화그래핀 및 SnO 제2층을 환원시킴과 동시에 PS 코어를 기화시켜 도 1에서 보이는 바와 같이 환원된 산화그래핀 격자 및 상기 환원된 산화그래핀 격자 내부에 중공(hollow)@TiO<sub>2</sub>@Sn 코어/셸이 배치된 필름 형태의 복합 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 복합 음극 활물질 필름의 두께는 약 30 μm이었다.
- [0119] **비교예 1: 복합 음극 활물질의 제조**

- [0120] 증류수 36 mL에 스티렌 모노머 3 M 및 디비닐벤젠 (divinylbenzene; DVB) 10 mol%를 혼합한 스티렌 모노머 함유 혼합액을 준비하였다. 상기 스티렌 모노머 함유 혼합액에 중합개시제로서 과황산칼륨 (potassium persulfate; PPS) 10 mM 및 계면활성제로서 도데실 황산나트륨 (sodium dodecyl sulfate; SDS) 0.2 mM을 첨가하고 에멀전 중합을 통해 표면에 음전하를 갖는 약 450 nm 직경의 폴리스티렌 입자를 수득하였다. 상기 폴리스티렌 입자를 약 2 주간 증류수로 세척하고 분쇄하여 표면에 음전하를 갖는 폴리스티렌 입자 분말을 얻었다.
- [0121] 상기 표면에 음전하를 갖는 폴리스티렌 입자 분말 0.168g을 무수 에탄올과 아세토니트릴의 혼합용매 (3:1 부피비) 100 mL에 분산시킨 후, 암모니아수 (NH<sub>4</sub>OH) 0.3 mL를 투입하고 60 °C의 온도까지 교반하여 표면에 양전하를 갖는 폴리스티렌 (PS) 입자를 수득하였다.
- [0122] 상기 폴리스티렌 (PS) 입자와 산화그래핀을 4:1의 중량비 (PS 입자와 산화그래핀의 전체 고형분 함량: 35 mg)로 증류수에 첨가 및 교반하여 용액으로 만든 후, 상기 용액을 상부에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인 (구멍 크기: 0.2 $\mu$ m, 직경: 47mm)이 위치한 진공여과장치를 이용하여 산화그래핀 함유 폴리스티렌(PS) 필름을 수득하였다.
- [0123] 상기 산화그래핀 함유 폴리스티렌(PS) 필름을 1000 ° C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 산화그래핀을 환원시킴과 동시에 PS 코어를 기화시켜 환원된 산화그래핀 격자 및 상기 환원된 산화그래핀 격자 내부에 중공(hollow)이 배치된 필름 형태의 복합 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 복합 음극 활물질 필름의 두께는 약 27  $\mu$ m이었다.
- [0124] (리튬이차전지의 제조)
- [0125] **실시예 2: 리튬이차전지의 제조**
- [0126] 실시예 1에 의해 제조된 필름 형태의 복합 음극 활물질을 집전체, 바인더, 및 도전제 없이 직경 1.4 cm의 음극으로 하고, 리튬 대극, 미세다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터(Star 20, Asahi, Japan), 및 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸렌 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비에 1.3M LiPF<sub>6</sub> 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 10 중량%를 용해시킨 전해액을 사용하여 헬륨이 충전된 글로브 박스에서 리튬이차전지 (코인 하프셀)를 제조하였다.
- [0127] **비교예 2: 리튬이차전지의 제조**
- [0128] 실시예 1에 의해 제조된 필름 형태의 복합 음극 활물질 대신 비교예 1에 의해 제조된 필름 형태의 복합 음극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 리튬이차전지 (코인 하프셀)를 각각 제조하였다.
- [0129] (형태 분석)
- [0130] **분석예 1: 사진 분석**
- [0131] 실시예 1에 의해 제조된 복합 음극 활물질에 대하여 사진을 찍어 그 형태를 관찰하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0132] 도 3을 참조하면, 상기 복합 음극 활물질은 필름 형태임을 확인할 수 있다.
- [0133] (전기화학적 특성 평가)
- [0134] **평가예 1: 충방전특성 평가 - 초기 쿨롱효율 및 수명특성**
- [0135] 실시예 2 및 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지 각각에 대하여 충방전특성을 다음과 같은 충방전 조건하에 충방전기(HNT사, 100mAh급)로 평가하였다.
- [0136] 실시예 2에 의해 제조된 리튬이차전지를 상온(25°C)에서 리튬 금속 대비 0.01 ~ 3 V의 전압 범위에서 0.05 C의 정전류로 충전을 실시한 다음 0.05 C로 3 V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 80 mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다. 이후, 동일한 충방전 과정을 199회 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 200회 반복적으로 실시하였다.
- [0137] 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지를 상기 실시예 2에 의해 제조된 리튬이차전지와 동일한 충방전 과정을 수행하되 상기 동일한 충방전 과정을 199회 대신 49회 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 50회 반복적으로 실시하였다.
- [0138] 이 때, 실시예 2 및 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지의 초기 쿨롱효율은 하기 식 1로부터 계산하였다. 실

시예 2에 의해 제조된 리튬이차전지의 사이클 용량유지율은 하기 식 2, 및 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지의 사이클 용량유지율은 하기 식 3으로부터 각각 계산하였다. 그 결과를 표 1, 도 4a, 및 도 4b에 각각 나타내었다.

[0139] [식 1]

[0140] 초기 쿨롱효율(%)=[(1<sup>st</sup> 사이클 방전용량/ 1<sup>st</sup> 사이클 충전용량) X 100]

[0141] [식 2]

[0142] 사이클 용량유지율(%)= [(200<sup>th</sup> 사이클 방전용량/1<sup>st</sup> 사이클 방전용량) X 100]

[0143] [식 3]

[0144] 사이클 용량유지율(%)= [(50<sup>th</sup> 사이클 방전용량/1<sup>st</sup> 사이클 방전용량) X 100]

**표 1**

[0145]

구분	초기 쿨롱효율 (%)	사이클 용량유지율 (@200 <sup>th</sup> , %)	사이클 용량유지율 (@50 <sup>th</sup> , %)
실시예 2	72.40	80	-
비교예 2	25.09	-	96

[0146] 표 1, 도 4a, 및 도 4b를 참조하면, 실시예 2에 의해 제조된 리튬이차전지는 비교예 2에 의해 제조된 리튬이차전지와 비교하여 초기 쿨롱효율은 약 3배 향상되었다. 실시예 2에 의해 제조된 리튬이차전지는 200회까지 사이클 용량유지율이 80%로 우수함을 나타내었다.

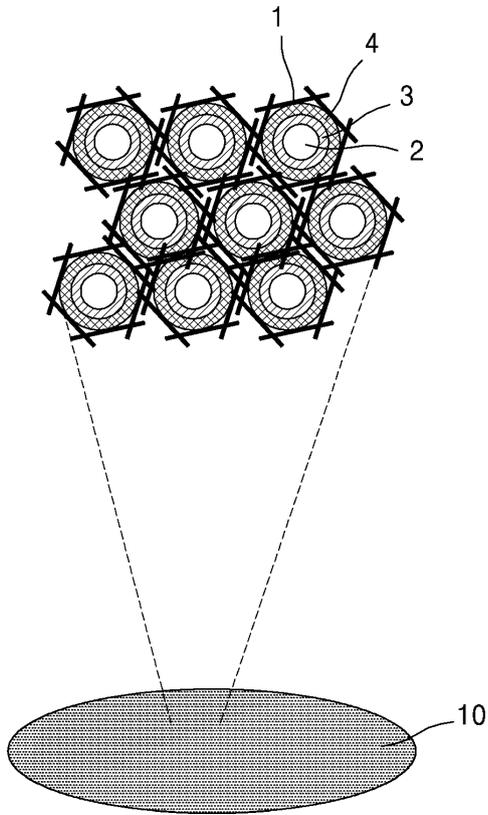
[0147] 이상, 첨부도면을 참조하면서 실시예들에 대해서 상세하게 설명하였지만, 본 발명은 관련례에 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에서 각종 변경례 또는 수정례에 생각이 미치는 것은 분명하며, 이들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.

**부호의 설명**

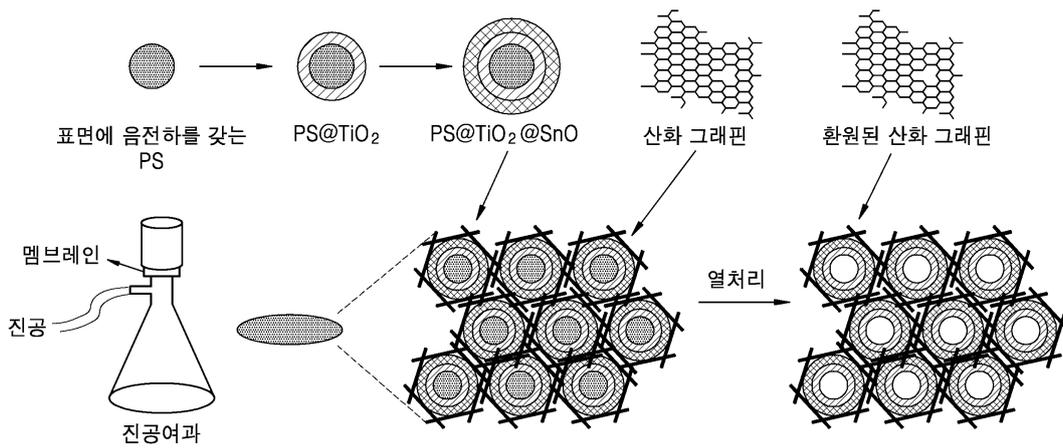
- [0148]
- 1: 환원된 산화그래핀 격자,
  - 2: 중공 코어,
  - 3: TiO<sub>2</sub>로 구성된 제1층,
  - 4: Sn으로 구성된 제2층,
  - 10: 복합 음극 활물질

도면

도면1



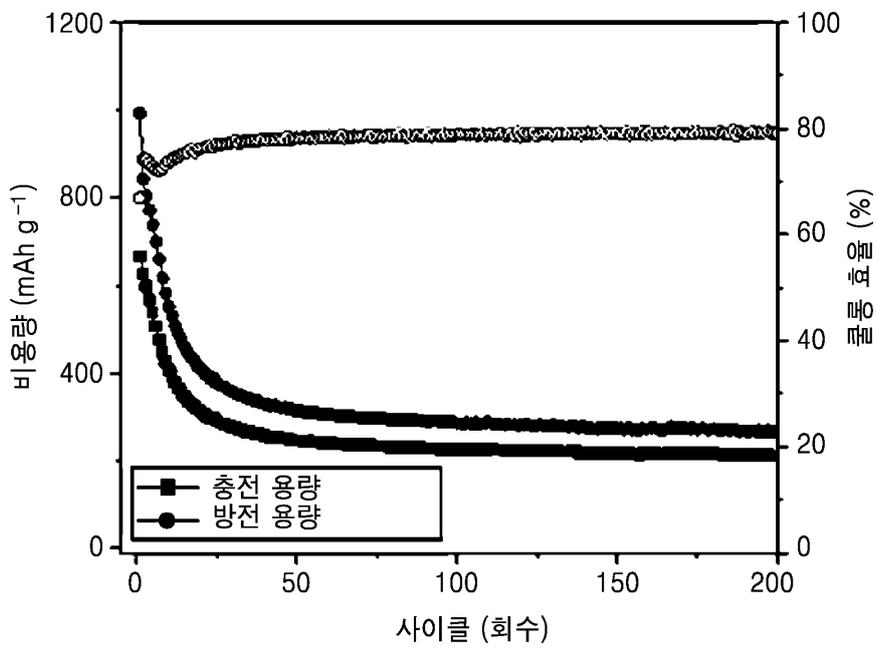
도면2



도면3



도면4a



도면4b

