



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0053801
(43) 공개일자 2022년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 33/02 (2006.01) C07F 7/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2020-0137955

(22) 출원일자 2020년10월23일

심사청구일자 2020년10월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강용목

서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호(홍파동, 경희궁자이 2단지)

박미희

서울특별시 강서구 초록마을로32길 29-5, 가동 B01호(가화빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 유광철, 김정연, 권성현, 강일신

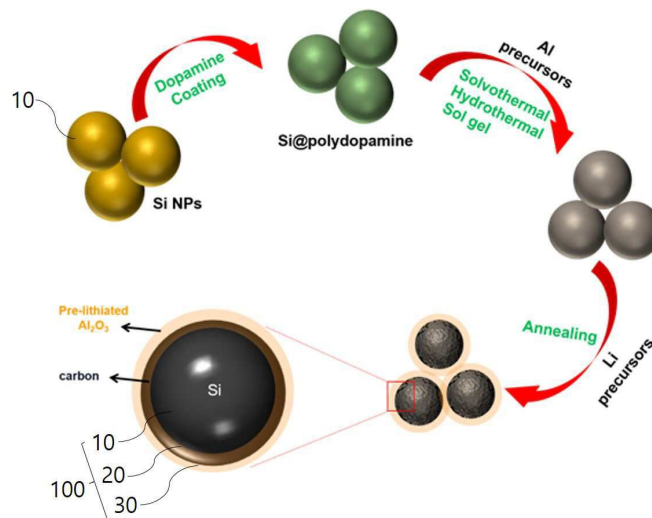
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체는 음극 입자; 상기 음극 입자 상에 배치되고, 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층; 및 상기 제 1 코팅층 상에 배치되고, 리튬화 반응을 통해 형성된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/02 (2013.01)
C07F 7/04 (2021.08)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

다니엘 어게만어제이

서울시 용산구 우사단로 4길 24-5, 1층 2호

(72) 발명자

조선용

서울특별시 종로구 난계로29가길 17, 806호 (익성
 씨티하임오피스텔)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121529
과제번호	2020M3D1A1110527
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	디지털 트윈 기술 기반 반응계면이 극대화된 금속-공기 전지용 3D 공기극 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.08.31 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

음극 입자;

상기 음극 입자 상에 배치되고, 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층; 및

상기 제 1 코팅층 상에 배치되고, 리튬화 반응을 통해 형성된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 음극 입자는,

실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 메탈 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택되는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 도전성 탄소재는,

흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택되는 도전성 물질을 포함하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 사전-리튬화된 금속 산화물은,

리튬 알루미늄 산화물(LiAl_2O_3), 리튬 마그네슘 산화물(LiMgO) 및 리튬 아연 산화물(LiZnO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 사전-리튬화된 금속 산화물에 의해 리튬이온과 산소이온의 반응으로 형성되는 리튬 산화물의 생성과 상기 사전-리튬화된 금속 산화물 내로 리튬이 삽입되는 과정에서 발생하는 리튬 삽입속도의 지연이 억제되는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 코팅층과 상기 제 2 코팅층은 상기 음극 입자의 표면에 순차적으로 배치되어 코어/다층 쉘 구조를 형

성하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체.

청구항 7

도파민을 포함하는 버퍼 용액에 음극 입자를 혼합하여 상기 음극 입자 상에 폴리도파민 코팅층이 형성된 제 1 입자 혼합체를 제조하는 제 1 단계;

금속 전구체 수용액에 상기 제 1 입자 혼합체를 분산시켜 상기 폴리도파민 코팅층 상에 금속 산화물 코팅층이 형성된 제 2 입자 혼합체를 제조하는 제 2 단계; 및

상기 제 2 입자 혼합체를 리튬 전구체와 혼합한 후 열 처리하여 사전-리튬화하는 제 3 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 단계는,

음극 입자와 도파민 히드로 클로라이드를 증류수 내에서 교반하는 단계; 및

교반된 혼합물에 가교제인 트리스-HCl 버퍼용액을 첨가하여, 도파민을 상기 음극 입자 상에 중합시키는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 단계는,

상기 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계;

준비된 금속 전구체 수용액에 상기 제 1 입자 혼합체를 첨가하여 교반하는 단계; 및

교반된 수용액을 수열 합성, 용매열 합성 및 졸-겔 합성을 포함하는 습식 합성 처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 3 단계에서,

상기 열 처리를 통해 상기 폴리도파민 코팅층은 탄화되어 도전성 탄소재를 형성하고, 상기 금속 산화물 코팅층은 상기 리튬 전구체와의 화학적 결합 반응이 유도되어 사전-리튬화된 금속 산화물을 형성하는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 금속 전구체 수용액은,

금속 전구체, 증류수 및 우레아를 포함하고,

상기 금속 전구체는,

알루미늄, 티타늄 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 물질을 위한 하나 이상의 전구체 화합물이고, 상기 전구체 화합물은, 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 졸-겔 합성은,

교반된 수용액을 섭씨 70 내지 90 도의 온도로 4 시간동안 가열하고, 가열온도를 섭씨 120 도로 증가시킨 후 용매를 증발시켜 이루어지는 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 전구체는,

아세트산 리튬($C_2H_3LiO_2$), 수산화 리튬($LiOH$), 질산 리튬($LiNO_3$) 및 염화리튬($LiCl$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 물질인 리튬 이차전지용 다층 복합 구조체 제조방법.

청구항 14

청구항 1에 기재된 다층 복합 구조체를 포함하는 음극.

청구항 15

청구항 13항에 기재된 음극;

양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 대용량 전력 저장장치로 사용되는 리튬 이차전지의 개발은 새로운 상업시장의 요구 사항을 충족시키기 위해 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 특히, 리튬 이차전지는 친환경 에너지를 위한 대규모 전력저장장치, 생체 호환 기기를 위한 초소형 전력저장장치, 모바일 기기를 위한 에너지원, 전기자동차 및 하이브리드 전기자동차의 동력원 등의 용도로 그 사용영역이 급격하게 확대되고 있으며, 이에 따라 장기 사이클링 안정성, 높은 에너지 밀도 및 효율을 확보하는 것이 중요한 과제로 관심을 받고 있는 상황이다.

[0004] 이러한, 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극의 사이에 배치되어 이들을 분리하는 분리막 및 전기화학적으로 소통하는 전해질을 포함하고, 상기 음극은 Si, SiO_x , Si-C, Si-Metal ally 등의 실리콘계 물질을 사용

하여 제조되며, 특히, 음극재로서 Si 물질은 자원적으로 풍부하고 낮은 방전 전위로 높은 이론적 용량을 제공하기 때문에 리튬 이차전지의 차세대 음극 재료 중 하나로 간주되고 있다.

[0005] 그러나, 실리콘계 물질 중 Si를 사용한 실리콘 음극은 충방전 시에 리튬이온의 삽입 및 방출에 따라 결정 구조가 변하여 급격한 부피팽창을 수반하는 한계점이 있으며, 실리콘계 물질 중 SiO_x 를 사용한 실리콘 산화물 음극은 그 표면에서 보호막 역할을 해야하는 SEI(Solid Electrolyte Interface)가 불안정하게 형성되고, 상기 불안정한 SEI는 비가역적 반응으로 리튬이온의 소모를 가져와 리튬 이차전지가 스스로 방전되는 현상을 가져오는 한계점이 보고되고 있다.

[0006] 다시 말해, 실리콘계 음극의 부피팽창 및 불안정한 SEI 형성은 궁극적으로 구조적 열화 문제를 초래하여, 리튬 이차전지의 용량 열화(fading) 속도를 가속화하고 사이클 수명을 저하시켜, 실리콘계 물질을 음극 재료로 적용하는데 방해가 되고 있다.

[0007] 이러한 한계점을 극복하기 위하여, 구조적 안정성을 향상시키고 SEI 형성을 감소시키는 코팅 기술에 대한 연구, 전해질에 첨가제를 사용하여 SEI를 안정화시키는 연구 및 부피팽창을 해결하기 위한 나노 구조 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 그럼에도 불구하고, 상기한 연구들은 부피팽창과 불안정한 SEI 형성의 조합으로 발생하는 용량 열화를 명확히 해결하지 못하고 있으며, 상기 부피팽창과 상기 불안정한 SEI 형성의 공통적인 원인이 되는 리튬이온 트래핑에 대한 연구는 지지부진한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 친환경 공정을 이용하고, 불완전한 탈리튬화의 결과로 발생하는 리튬이온 트래핑 현상을 감소시켜, 충방전 사이클동안 구조적 열화 효과에 의해 리튬 이차전지의 용량 열화 속도가 가속화되는 것을 방지할 수 있는 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체는 음극 입자; 상기 음극 입자 상에 배치되고, 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층; 및 상기 제 1 코팅층 상에 배치되고, 리튬화 반응을 통해 형성된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층을 포함할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 음극 입자는, 실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 메탈 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택된다.

[0012] 상기 도전성 탄소재는, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택되는 도전성 물질을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은 리튬 알루미늄 산화물(LiAl_2O_3), 리튬 마그네슘 산화물(LiMgO) 및 리튬 아연 산화물(LiZnO)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0014] 상기 사전-리튬화된 금속 산화물에 의해 리튬이온과 산소이온의 반응으로 형성되는 리튬 산화물의 생성과 상기 사전-리튬화된 금속 산화물 내로 리튬이 삽입되는 과정에서 발생하는 리튬 삽입속도의 지연이 억제될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 제조방법은, 도파민을 포함하는 버퍼 용액에 음극 입자를 혼합하여 상기 음극 입자 상에 폴리도파민 코팅층이 형성된 제 1 입자 혼합체를 제조하는 제 1 단계; 금속 전구체 수용액에 상기 제 1 입자 혼합체를 분산시켜 상기 폴리도파민 코팅층 상에 금속 산화물 코팅층이 형성된 제 2 입자 혼합체를 제조하는 제 2 단계; 및 상기 제 2 입자 혼합체를 리튬 전구체와 혼합한 후 열 처리하여 사전-리튬화하는 제 3 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 제 1 단계는, 음극 입자와 도파민 히드로 클로라이드를 증류수 내에서 교반하는 단계; 및 교반된 혼합물에 가교제인 트리소-HCl 버퍼용액을 첨가하여, 도파민을 상기 음극 입자 상에 중합시키는 단계를 포함한다.

[0017] 상기 제 2 단계는, 상기 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계; 준비된 금속 전구체 수용액에 상기 제 1 입자 혼

합체를 첨가하여 교반하는 단계; 및 교반된 수용액을 수열 합성, 용매열 합성 및 졸-겔 합성을 포함하는 습식 합성 처리하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0018] 상기 제 3 단계에서, 상기 열 처리를 통해 상기 폴리도파민 코팅층은 탄화되어 도전성 탄소재를 형성하고, 상기 금속 산화물 코팅층은 상기 리튬 전구체와의 화학적 결합 반응이 유도되어 사전-리튬화된 금속 산화물을 형성한다.
- [0019] 상기 금속 전구체 수용액은, 금속 전구체, 증류수 및 우레아를 포함하고, 상기 금속 전구체는, 알루미늄, 티타늄 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 물질을 위한 하나 이상의 전구체 화합물이고, 상기 전구체 화합물은, 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 졸-겔 합성은, 교반된 수용액을 섭씨 70 내지 90 도의 온도로 4 시간동안 가열하고, 가열온도를 섭씨 120 도로 증가시킨 후 용매를 증발시켜 이루어진다.
- [0021] 상기 리튬 전구체는, 아세트산 리튬($C_2H_3LiO_2$), 수산화 리튬(LiOH), 질산 리튬($LiNO_3$) 및 염화리튬(LiCl)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 실시예들에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 및 그 제조방법은 친환경 공정을 이용하고, 불완전한 탈리튬화의 결과로 발생하는 리튬이온 트래핑 현상을 감소시켜, 충방전 사이클동안 구조적 열화 효과에 의해 리튬 이차전지의 용량 열화 속도가 가속화되는 것을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조하는 공정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 다양한 알루미늄 전구체에 따라 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 다양한 습식 합성 처리에 따라 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 질산 알루미늄 전구체와 졸-겔 합성 기술을 이용하여 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 다층 복합 구조체의 라만 분석 결과 그래프이다.
- 도 7, 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 전기화학적 성능 결과를 분석한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 충방전 시험 후 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 부피 변화를 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0025] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0026] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

- [0028] 또한, 이하의 도면에서 각 구성은 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면 상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0030] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조하는 공정을 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0033] 본 발명의 다층 복합 구조체는 리튬 이차전지를 구성하는 음극으로 사용될 수 있으며, 코어/셸 형태의 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 다층 복합 구조체는 최외각 셸층이 사전-리튬화된 금속 산화물로 이루어지고, 그 내부에 코어로 음극 입자가 내부 셸층으로 전도성 탄소재가 배치될 수 있다.
- [0034] 더하여, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은 불안정적인 리튬이온 삽입-탈리에 의한 효율 저하 및 입자의 기계적 파괴를 방지하고, 인공적인 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI)의 역할을 수행하여, 상기 음극 입자의 표면에 안정적인 고체 전해질 계면(SEI)이 형성되도록 할 수 있다.
- [0035] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(100)는 음극 입자(10), 상기 음극 입자(10) 상에 배치되고, 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층(20), 상기 제 1 코팅층(20) 상에 배치되고, 리튬화 반응을 통해 형성된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층(30)을 포함한다.
- [0036] 음극 입자(10)는 높은 이론 용량을 갖는 실리콘(Si), 실리콘 옥사이드(SiO_x), 실리콘 카바이드(SiC) 및 실리콘 메탈 합금(MG-Si)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 음극 입자(10)는 전해질과 직접 접촉하지 않도록 전도성을 가지는 탄소재 및 산화물로 이루어지는 층에 삽입될 수 있다.
- [0038] 더하여, 상기 음극 입자(10)는 나노 크기 또는 마이크로 크기를 가질 수 있으며, 본 발명에 따른 음극 입자(10)는 나노 크기를 가지는 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0039] 제 1 코팅층(20)은 음극 입자(10)가 전해질에 노출되는 것을 방지하고, 상기 음극 입자(10)의 부피 팽창을 감소시키는 동시에 전기전도도를 향상시킬 수 있도록 도전성 탄소재를 포함할 수 있다.
- [0040] 더하여, 상기 도전성 탄소재는 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 도전성 물질을 포함한다.
- [0041] 음극 입자(10)는 실리콘계 물질로, 사이클 특성이 우수하며 출력 특성이 좋아 음극 재료로서 널리 사용되고 있으나, 리튬(Li)의 삽입이 어렵고, 계면반응이 느려 삽입된 리튬이 특정 영역에 집중되어 충방전 사이클링 시에 파괴가 일어나는 단점이 있으므로, 이에 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층(20)으로 상기 음극 입자(10)를 코팅함으로써 본래 음극 입자(10)가 가지는 우수한 충방전 사이클링 특성 및 출력 특성은 유지하면서 구조적 안정성을 향상시키고 동시에 전기전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 제 2 코팅층(30)은 상기 제 1 코팅층(20)과 같이 음극 입자(10)의 부피 팽창을 이차적으로 감소시키는 동시에 음극 입자(10)와 전해질 사이에 형성되는 불안정한 고체 전해질 계면의 형성을 방지할 수 있도록 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함한다.
- [0043] 더하여, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은, 산소 친화성이 좋은 금속을 이용하여 생성되는 금속 산화물을 리튬화하여 형성될 수 있으며, 구체적으로 리튬 알루미늄 산화물(LiAl_2O_3), 리튬 마그네슘 산화물(LiMgO) 및 리튬 아연 산화물(LiZnO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0044] 다시 말해, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은 산소이온과 친화력이 높은 알루미늄, 마그네슘 및 아연등의 금속

물질을 이용한 금속 산화물을 포함하고, 동시에 리튬화 됨에 따라 리튬이온과의 친화력을 더욱 향상시킬 수 있으며, 이에 따라, 본래 음극 입자(10)가 가지는 우수한 충방전 사이클링 특성 및 출력 특성은 유지하면서, 리튬이온 트래핑 효과를 효과적으로 감소시켜 리튬 이차전지의 용량 열화 현상을 더욱 늦출 수 있다.

[0045] 구체적으로, 일반적인 리튬 이차전지에서 Si를 이용한 음극은 전기적 성질을 유지하면서 가역적인 리튬이온의 삽입 및 탈리가 진행됨에 따라 파괴가 발생하고, 상기한 파괴에 따른 리튬이온 트래핑과 같은 부작용을 유발되는 문제점이 있었다.

[0046] 이에 따라, Si를 대체하여 SiO_2 와 같은 금속 산화물을 이용하였으나, 부피팽창에 의한 파괴의 억제 효과와 동시에 SiO_2 표면에 불안정한 고체 전해질 계면(SEI)이 형성되는 바, 이로 인해 초기 비가역이 유발됨은 물론, 연속적인 충방전 과정에서 리튬이온 트래핑 문제가 유발되었다. 또한, SiO_2 의 경우, 리튬이온이 상기 SiO_2 내부로 깊게 삽입되지 못하고, 상기 SiO_2 표면에 높은 농도로 머무르는 계면문제가 존재하였다.

[0047] 이로 인해, 본 발명은 상기한 계면문제를 해결하기 위하여 리튬 이차전지에서 음극으로 금속 산화물을 사용하되, 산소이온과 친화력이 높은 알루미늄, 마그네슘 및 아연을 이용한 산화물을 활용하였다.

[0048] 한편, 상기한 알루미늄, 마그네슘 및 아연 산화물은 안정된 고체 전해질 계면의 역할을 하여, SiO_2 표면에 형성되는 불안정한 고체 전해질 계면의 형성을 억제함에 따라 리튬이온과 산소이온의 반응으로 리튬 산화물이 생성되는 비가역적 반응을 낮추는 장점이 있으나, 상기한 알루미늄, 마그네슘 및 아연 산화물 내로 리튬이온이 삽입되는 과정에서 발생하는 리튬 삽입속도의 지연이 발생하는 단점이 존재하였다.

[0049] 이에 따라, 본 발명은 상기한 알루미늄, 마그네슘 및 아연 산화물을 포함하는 금속 산화물의 리튬화 반응을 통해 형성된 사전-리튬화된 금속 산화물을 이용하였으며, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은 알루미늄, 마그네슘 및 아연 산화물의 장점인 리튬 산화물의 생성을 억제함과 동시에 상기 사전-리튬화된 금속 산화물에 포함된 리튬으로 인해 리튬이온이 삽입되는 과정에서 발생하는 리튬 삽입속도의 지연을 억제하는 역할을 가진다.

[0050] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체는 상기한 리튬 산화물의 생성과 리튬 삽입속도의 지연을 억제함에 따라, 리튬 이차전지의 근본적인 문제인 리튬이온 트래핑 현상을 최소화시켜, 안정적인 충방전 용량을 확보하고, 자기방전 현상을 억제시켜 리튬 이차전지의 안정성 및 용량을 증대시킬 수 있다.

[0051] 또한, 상기 제 1 코팅층(20)과 상기 제 2 코팅층(30)은 음극 입자(10)의 표면에 순차적으로 배치되어 코어/다층 셀 구조를 형성할 수 있으며, 더 구체적으로 코어에는 음극 입자(10)가 배치되고, 내부 셀에는 제 1 코팅층(20)이 배치되고, 최외각 셀에는 제 2 코팅층(30)이 배치된다.

[0053] 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조공정을 설명한다.

[0054] 먼저, 음극 입자(10)는 도파민을 포함하는 버퍼 용액을 이용하여 그 표면에 폴리도파민 코팅층이 형성될 수 있다.

[0055] 이후, 폴리도파민 코팅층이 형성된 음극 입자(10)는 금속 전구체를 포함하는 수용액에 분산되고, 수열 합성, 용매열 합성 및 졸-겔 합성을 포함하는 습식 합성 처리를 통하여 그 표면에 금속 산화물 코팅층이 형성될 수 있다.

[0056] 다음으로, 폴리도파민 코팅층과 금속 산화물 코팅층이 형성된 음극 입자(10)는 리튬 전구체를 이용하여 아르곤 분위기 하에서 열 처리됨으로써, 음극 입자(10), 제 2 코팅층(20), 제 3 코팅층(30)이 순차적으로 배치된 코어/다층 셀 구조의 다층 복합 구조체(100)가 제조될 수 있다.

[0057] 구체적으로, 상기 열 처리를 통해 상기 폴리도파민 코팅층은 탄화되어 전도성 탄소재를 형성하고, 상기 금속 산화물 코팅층은 리튬 전구체와의 화학적 결합 반응인 리튬화 반응을 통해 사전-리튬화된 금속 산화물을 형성할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(100)의 음극 입자(10)는 실리콘(Si) 입자고, 도전성 탄소재는 흑연이고, 사전-리튬화된 금속 산화물은 리튬 알루미늄 산화물인 것이 바

람직하다.

- [0059] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(100)는 음극 입자의 최외각 셸에 사전-리튬화된 금속 산화물이 배치되고, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물이 인공적인 고체 전해질 계면(SEI)의 역할을 수행하여, 안정적인 고체 전해질 계면을 형성할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(100)는 안정적인 고체-전해질 계면이 형성됨에 따라, 불안정한 초기 쿨롱 효율을 발생시키는 리튬이온 트래핑 현상을 효율적으로 감소시킬 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명은 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0062] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 제조방법은 도파민을 포함하는 버퍼 용액에 음극 입자를 혼합하여 상기 음극 입자 상에 폴리도파민 코팅층이 형성된 제 1 입자 혼합체를 제조하는 제 1 단계(S100), 금속 전구체 수용액에 상기 제 1 입자 혼합체를 분산시켜 상기 폴리도파민 코팅층 상에 금속 산화물 코팅층이 형성된 제 2 입자 혼합체를 제조하는 제 2 단계(S200), 및 상기 제 2 입자 혼합체를 리튬 전구체와 혼합한 후 열 처리하여 사전-리튬화하는 제 3 단계(S300)를 포함한다.
- [0063] 상기 제 1 단계(S100)는 코어인 음극 입자(10) 상에 전도성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층(20)을 형성시키기 위하여 음극 입자(10)에 도파민을 코팅하여 상기 음극 입자(10) 상에 폴리도파민 코팅층을 배치하는 단계이다.
- [0064] 구체적으로, 상기 제 1 단계(S100)는 음극 입자(10)와 도파민 히드로 클로라이드를 증류수 내에서 교반하는 단계(S110), 및 교반된 혼합물에 가교제인 트리스-HCl 버퍼용액을 첨가하여, 도파민을 상기 음극 입자(10) 상에 중합시키는 단계(S120)를 포함할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 도파민 히드로 클로라이드의 중량은 40 내지 60 mg 이며, pH 8 내지 pH 9 의 트리스-HCl 버퍼용액이 사용될 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 중합시키는 단계(S120)는 12 내지 15시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 제 2 단계(S200)는 내부 셸인 제 1 코팅층(20) 상에 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층(30)을 형성시키기 위하여 상기 폴리도파민 코팅층에 금속 산화물을 코팅하여 상기 폴리도파민 코팅층 상에 금속 산화물 코팅층을 배치하는 단계이다.
- [0068] 구체적으로, 상기 제 2 단계(S200)는 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계(S210), 준비된 금속 전구체 수용액에 제 1 입자 혼합체를 분산시켜 교반하는 단계(S220), 교반된 수용액을 수열 합성, 용매열 합성 및 졸-겔 합성을 포함하는 습식 합성 처리하는 단계(S230)를 포함할 수 있다.
- [0069] 더하여, 상기 제 2 단계(S100)에서 금속 전구체 수용액은 금속 전구체, 증류수 및 우레아를 포함한다.
- [0070] 이 때, 금속 전구체는 알루미늄, 티타늄 및 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 물질을 위한 하나 이상의 전구체 화합물이다. 구체적으로, 상기 전구체 화합물은 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 금속 전구체는 알루미늄을 위한 하나 이상의 알루미늄 전구체 화합물일 수 있으며, 상기 알루미늄 전구체 화합물은 염화 알루미늄(AlCl_3), 알루미늄 이소프로폭사이드($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$), 황산 알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 질산 알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 제조방법에서 상기 금속 전구체는 질산 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 상기 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계(S210)에서 금속 전구체 수용액은 우레아 0.1 g을 포함하는 증류수 50 mL 에 금속 전구체를 3 ~ 5 g 첨가하여 준비될 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 습식 합성 처리하는 단계(S230)에서 상기 수열 합성은 오토클레이브 내에서 섭씨 70 내지 90 도의 온도로 5 내지 7 시간동안 이루어질 수 있다.
- [0075] 더하여, 상기 습식 합성 처리하는 단계(S230)에서 상기 용매열 합성은 섭씨 오일 베스에서 섭씨 70 내지 90 도의 온도로 3 ~ 5 시간동안 이루어진다.
- [0076] 또한, 상기 습식 합성 처리하는 단계(S230)에서 상기 졸-겔 합성은 교반된 수용액을 섭씨 70 내지 90 도의 온도

로 4 시간동안 가열하고, 가열온도를 섭씨 120도로 증가시킨 후 용매를 완전히 증발시켜 이루어질 수 있다.

- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 제조방법에서 상기 습식 합성 처리하는 단계(S230)는 수열 합성, 용매열 합성 및 졸-겔 합성 중 상기 졸-겔 합성으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 제 3 단계(S300)는 음극 입자(10) 상에 순차적으로 배치된 도파민 코팅층과 금속 산화물 코팅층을 열 처리하여, 상기 음극 입자(10) 상에 도전성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층(20), 상기 제 1 코팅층(20) 상에 사전-리튬화 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층(30)을 형성하는 단계이다.
- [0079] 구체적으로, 상기 제 3 단계(S300)에서, 아르곤 분위기 하에서 열 처리를 통해 상기 폴리도파민 코팅층은 탄화되어 도전성 탄소재를 형성하고, 금속 산화물 코팅층은 리튬 전구체와의 화학적 결합 반응이 유도되어 사전-리튬화된 금속 산화물을 형성할 수 있다.
- [0080] 즉, 금속 산화물 코팅층은 열 처리를 이용한 사전-리튬화 반응을 통해 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 제 2 코팅층(30)을 형성할 수 있는 것이다.
- [0081] 더하여, 상기 리튬 전구체는 아세트산 리튬($C_2H_3LiO_2$), 수산화 리튬(LiOH), 질산 리튬($LiNO_3$) 및 염화리튬(LiCl)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체 제조방법에서 상기 리튬 전구체는 수산화 리튬을 사용하는 것이 바람직하다.

[0084] **<실시예 1> 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조**

- [0085] S100단계: 실리콘 입자와 50 mg의 도파민 히드로 클로라이드를 증류수 내에서 교반하고, 교반된 혼합물에 트리 스-HCl 버퍼용액(pH 8.5)를 넣어 13 시간동안 중합시켜 실리콘 입자 상에 폴리도파민 코팅층이 형성된 제 1 실리콘 입자 혼합체를 제조하였다.
- [0086] S200단계: 4 g의 질산 알루미늄을 0.1 g의 우레아를 포함하는 50 mL의 증류수에 넣어 알루미늄 전구체 수용액을 준비하고, 준비된 알루미늄 전구체 수용액에 제조된 제 1 실리콘 입자 혼합체를 분산시켜 45 분동안 교반하였다.
- [0087] 이후, 졸-겔 합성을 이용하여 교반된 수용액을 섭씨 80 도에서 4 시간동안 가열하고, 가열온도를 섭씨 120 도로 증가시킨 후 용매를 완전히 증발시켜 제 2 실리콘 입자 혼합체를 제조하였다.
- [0088] S300단계: 제조된 제 2 실리콘 입자 혼합체와 수산화 리튬을 혼합한 후, 열 처리하여 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조하였다.

[0090] **<비교예 1,2,3> 알루미늄 전구체에 따른 다층 복합 구조체의 제조**

- [0091] 상기 실시예 1에서, S200단계에서 질산 알루미늄을 알루미늄 이소프로폭사이드, 황산 알루미늄 및 염화 알루미늄 중 어느 하나로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조하였다.
- [0092] 이 때, 금속 전구체를 염화 알루미늄으로 사용한 것은 비교예 1이고, 알루미늄 이소프로폭사이드로 사용한 것은 비교예 2이고, 황산 알루미늄으로 사용한 것은 비교예 3이다.

[0094] **<비교예 4,5> 습식 합성 처리에 따른 다층 복합 구조체의 제조**

- [0095] 상기 실시예 1에서, S200단계에서 졸-겔 합성을 수열 합성 및 용매열 합성 중 어느 하나로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조하였다.
- [0096] 이 때, 용매열 합성 처리한 것은 비교예 4이고, 수열 합성 처리한 것은 비교예 4이다.
- [0097] 더 구체적으로, 수열 합성 처리는 오토 클레이브에서 섭씨 80 도에서 6 시간동안 이루어졌다. 또한, 용매열 합

성 처리는 오일 베스에서 섭씨 80 도에서 6 시간동안 이루어졌다.

[0099] **<비교예 6,7> SiC 구조체 및 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 제조**

[0100] 상기 실시예 1에서, S100단계에서 제조된 제 1 실리콘 입자 혼합체를 열 처리하여 SiC 구조체(SiC)를 제조하였다.

[0101] 또한, 상기 실시예 1에서, S100단계 및 S200단계를 통해 제조된 제 2 실리콘 입자 혼합체를 열 처리하여 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(SiC@Al₂O₃)를 제조하였다.

[0102] 이 때, SiC 구조체는 비교예 6이고, 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체는 비교예 7이다.

[0104] **<실시예 2> 실시예 1의 다층 복합 구조체를 포함하는 음극을 활용한 리튬 이차전지의 제조**

[0105] 양극은 1.3M LiPF₆을 사용하고, 전해질은 5 %의 플루오로 에틸렌 카보네이트를 포함하는 전해질을 사용하였으며, 음극은 실시예 1의 다층 복합 구조체를 사용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0106] 더 구체적으로, 리튬 이차전지는 캐스팅 탑, 개스킷, 건식 스프링, 스테인레스 스틸 스페이서, 양극, 분리막, 실시예 1의 다층 복합 구조체의 음극 및 케이싱 바닥으로 구성될 수 있다.

[0107] 더하여, 리튬 이차전지의 주조 상부, 하부, 스프링 및 스페이서는 스테인레스 스틸을 포함할 수 있고, 가스켓은 플라스틱으로 이루어지고, 분리막은 폴리 프로필렌으로 이루어질 수 있다.

[0109] **<비교예 8,9> 비교예 6,7의 SiC 구조체 및 다층 복합 구조체를 포함하는 음극을 활용한 리튬 이차전지의 제조**

[0110] 상기 실시예 2에서, 실시예 1의 다층 복합 구조체를 비교예 6의 SiC 구조체로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다(비교예 8).

[0111] 상기 실시예 2에서, 실시예 1의 다층 복합 구조체를 비교예 7의 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다(비교예 9).

[0113] **<실험예 1> 실시예 1 및 비교예 1,2,3을 통해 제조된 다층 복합 구조체의 미세조직 평가**

[0114] 본 발명에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 미세조직 평가를 비교하기 위하여, 실시예 1과 비교예 1,2,3을 통해 제조된 다층 복합 구조체의 미세조직을 도시하였고, 이를 도 3에 나타내었다.

[0115] 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 다양한 알루미늄 전구체에 따라 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이다.

[0116] 또한, 도 3a는 염화 알루미늄을 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체이고, 도 3b는 알루미늄 이소프로폭사이드를 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체이고, 도 3c는 황산 알루미늄을 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체이고, 도 3d는 질산 알루미늄을 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체이다.

[0117] 도 3에 나타난 바와 같이, 질산 알루미늄을 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체(실시예 1)를 제외한, 비교예 1,2 및 3은 알루미늄 산화물과 실리콘 입자가 불균일하게 혼합된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 이에 반해, 도 3d에 도시된 바와 같이, 질산 알루미늄을 알루미늄 전구체로 사용한 다층 복합 구조체인 실시예 1에서는 실리콘 입자가 알루미늄 산화물로 캡슐화된 시트형 조직이 형성된 것을 확인하였다.

[0119] 즉, 질산 알루미늄은 염화 알루미늄, 알루미늄 이소프로폭사이드 및 황산 알루미늄과 비교하였을 때, 균일한 코팅을 제공하는 것을 확인하였다.

[0121] **<실험예 2> 실시예 1 및 비교예 4,5를 통해 제조된 다층 복합 구조체의 미세조직 평가**

[0122] 본 발명에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 미세조직 평가를 비교하기 위하여,

실시에 1과 비교예 4,5를 통해 제조된 다층 복합 구조체의 미세조직을 도시하였고, 이를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

- [0123] 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 다양한 습식 합성 처리에 따라 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 질산 알루미늄 전구체와 졸-겔 합성 기술을 이용하여 제조된 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 SEM 이미지이다.
- [0124] 또한, 도 4a는 습식 합성 처리전의 구조체(Si@NC)이고, 도 4b는 용매열 합성을 이용한 다층 복합 구조체이고, 도 4c는 수열 합성을 이용한 다층 복합 구조체이고, 도 4d는 졸-겔 합성을 이용한 다층 복합 구조체이다.
- [0125] 도 4에 나타난 바와 같이, 이용된 합성 처리의 종류와 관계없이, 습식 합성 처리전의 구조체 상에 얇은 시트 또는 필름이 형성된 것을 확인하였다.
- [0126] 또한, 도 4d 및 도 5에 도시된 바와 같이, 졸-겔 합성은 폴리도파민 코팅보다 더 균일한 코팅층을 제공하는 것을 확인할 수 있으며, 상기 균일한 코팅층은 SiC 구조체와 금속 산화물 사이에 표면 전하 제어(Zeta-Potential Control)를 통한 우수한 상호작용이 달성되도록 유도할 수 있다.
- [0127] 또한, 졸-겔 합성은 빠른 용매 증발 공정을 제공하여, 폴리도파민 코팅층이 형성되지 않은 실리콘 입자가 SiO_x 로 산화되는 것을 피할 수 있다.
- [0128] 더하여, 도 5를 참조하면, 다층 복합 구조체의 내부로의 리튬이온의 침윤은 상기 다층 복합 구조체의 표면이 높은 표면 에너지를 가지는 거친 표면을 가지도록 초래하는 것을 확인하였다.
- [0129] 더하여, 전도성 탄소재를 포함하는 제 1 코팅층은 사전-리튬화된 알루미늄 산화물에 의해 완전히 덮혀있는 것으로 확인되었다.

[0131] <실험예 3> 실시예 1 및 비교예 6,7을 통해 제조된 다층 복합 구조체의 라만 분석 결과

- [0132] 본 발명의 따른 본 발명에 따른 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 사전-리튬화된 금속 산화물을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 6,7을 통해 제조된 다층 복합 구조체의 라만 스펙트럼을 분석하였고, 이를 도 6에 나타내었다.
- [0133] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 다층 복합 구조체의 라만 분석 결과 그래프이다.
- [0134] 도 6에 나타난 바와 같이, 510 cm^{-1} 에서 SiC 구조체(비교예 6)과 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(비교예 7)의 피크 값이 관찰되었으며, 이는 실리콘(Si) 상의 피크를 의미한다. 다시 말하면, 비교예 6 및 비교예 7에 따른 구조체가 Si 입자를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0135] 또한, 실시예 1의 경우, 실리콘 상의 피크가 왼쪽으로 쉬프트된 것을 확인할 수 있다. 이는, 리튬이온이 실리콘(Si) 상의 침입형 자리(Interstitial Site)에 삽입된 것을 의미하며, 더 구체적으로, 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(실시예 1)은 리튬화 반응으로 인해 실리콘(Si) 상의 비정질화가 다소 발생된 것으로 확인된다.

[0137] <실험예 4> 실시예 2 및 비교예 8,9를 통해 제조된 리튬 이차전지의 전기화학 성능 평가

- [0138] 본 발명에 따른 다층 복합 구조체를 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지의 전기화학 성능 평가를 위하여, 실시예 2 및 비교예 8,9를 통해 제조된 리튬 이차전지의 충방전 특성, 수명 특성 및 자기 방전 특성을 확인하였으며, 이를 도 7, 도 8 및 도 9에 나타내었다. 충방전 시험은 0 내지 1.2V 전압 범위로 하여 방전 용량에 따른 용량 유지 특성을 평가하였다. 이 때, 충방전 사이클은 총 200회 반복하였다.
- [0139] 도 7, 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 전기화학적 성능 결과를 분석한 그래프이다.
- [0140] 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 2는 2회의 충방전 사이클동안 안정적인 사이클 성능을 관찰할 수 있으며, 가역적인 충방전 특성을 나타내어 안정성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0141] 도 8을 참조하면, SiC 구조체(비교예 8)의 경우, 초기 방전 용량은 약 3000mAh/g 이고, 15번째 사이클에서의 방

전 용량은 약 500mAh/g으로 크게 감소되었고, 100 회 이상의 사이클이 진행되는 동안 지속적으로 감소하였다.

[0142] 이는, 방전과정에서 불안정한 SEI이 형성되고, 실리콘 입자의 비가역적인 alloy 반응이 방전 용량의 감소를 야기시키는 것으로 판단된다.

[0143] 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(비교예 9)의 경우, 초기 방전 용량은 약 1000mAh/g으로 매우 낮았으며, 25번째 사이클을 지나면서 방전 용량은 약 4000mAh/g으로 급격히 증가하였으며, 200회의 사이클이 진행동안 방전 용량은 서서히 감소되었다.

[0144] 이러한, 비교예 9의 급격한 초기 방전 용량 증가는 알루미늄 산화물과 리튬이온이 반응하여 리튬 산화물의 활성화 과정(예, $\text{Li}_{3.4}\text{Al}_2\text{O}_3$ 형성)이 진행되기 때문이며, 상기 리튬 산화물의 활성화 과정은 불안정한 리튬 탈리 현상을 일으켜 충전 과정에서 리튬이온이 빠져나감에 따라 방전 용량이 저하되는 것으로 사료된다.

[0145] 이에 따라, 비교예 9에 있어서, 방전 용량의 안정화까지 50회 이상의 사이클이 진행되어야 함을 확인하였다.

[0146] 또한, 도 8에 도시된 바와 같이, 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(실시예 2)의 경우, 초기 방전 용량은 2000mAh/g이고, 30회의 사이클이 진행되는 동안 방전 용량이 그대로 유지되는 안정적인 사이클 성능이 관찰되었다. 충방전 사이클 초반의 방전 용량의 미세한 감소는 충방전 과정에서 사전-리튬화된 알루미늄 산화물이 포함하는 안정한 리튬-알루미늄-산소 상이 리튬이온 트래핑을 현상을 억제함에 따라, 리튬이온의 삽입 및 탈리가 균일하게 일어났기 때문인 것으로 판단된다.

[0147] 즉, 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체(실시예 2)는 방전 용량의 안정화가 매우 빠른 시간안에 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0148] 도 9를 참조하면, 실시예 2와 비교예 9의 리튬 이차전지를 이용하여 외부 온도변화에 따른 자기 방전 특성을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 9의 경우, 외부 온도 25℃와 외부 온도 40℃에서의 전압의 변화가 매우 크게 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 이는 온도 변화에 따른 자기 방전 특성의 차이가 매우 큰 것을 의미한다.

[0149] 반면에, 실시예 2의 경우, 외부 온도 25℃와 외부 온도 40℃에서의 전압의 변화가 거의 없으며, 이는 온도 변화에 따른 자기 방전 안정성을 가지는 것을 의미할 수 있다.

[0150] 이로써, 앞서 설명한 바와 같이, 사전-리튬화된 금속 산화물은 충방전 과정에 있어서, 리튬이온과 산소이온이 반응하여 리튬 산화물을 생성하는 비가역적 반응을 억제하고, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물 내로 리튬이온이 삽입되는 과정에서 발생하는 리튬이온의 삽입속도의 지연을 억제함에 따라, 리튬 이차전지의 리튬 트래핑 현상을 방지하여, 리튬 이차전지의 전반적인 전기화학적 성능을 증대시킬 수 있음을 확인하였다.

[0152] <실험예 5> 실시예 2를 통해 제조된 리튬 이차전지에 포함된 다층 복합 구조체($\text{Si@C@LiAl}_2\text{O}_3$)의 부피 팽창 평가

[0153] 본 발명에 따른 다층 복합 구조체를 사용한 음극을 포함하는 리튬 이차전지의 부피 팽창 평가를 위하여, 실시예 2를 통해 제조된 리튬 이차전지의 충방전 시험을 진행한 후 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체($\text{Si@C@LiAl}_2\text{O}_3$)의 부피변화를 확인하였으며, 이를 도 10에 나타내었다. 충방전 시험은 0 내지 1.2V 전압 범위로 하고, 충방전 사이클은 5회, 10회, 150회 반복하였다.

[0154] 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 충방전 시험후 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체의 부피 변화를 분석한 그래프이다.

[0155] 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예 2에 포함된 다층 복합 구조체($\text{Si@C@LiAl}_2\text{O}_3$)는 15회의 충방전 사이클동안 안정적인 부피 팽창을 보여주었다.

[0156] 구체적으로, 충방전 사이클 동안 일반적인 리튬이온의 삽입 과정에서 실리콘 입자가 더 많은 리튬이온을 수용함에 따라, 상기 실리콘 입자의 팽창을 초래할 수 있다.

[0157] 또한, 리튬이온의 탈리 과정은 실리콘 입자의 구조적 민감성 또는 충전 및 방전 동안에 형성되되, 시간이 지남에 따라 표면에 축적되는 SEI로 기인한 리튬이온 전도도의 저하와 같은 불안정성으로 아주 천천히 진행된다.

[0158] 이에 따라, 일반적인 실리콘 입자의 부피 변화는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 최대 300%까지 일어날 수 있다.

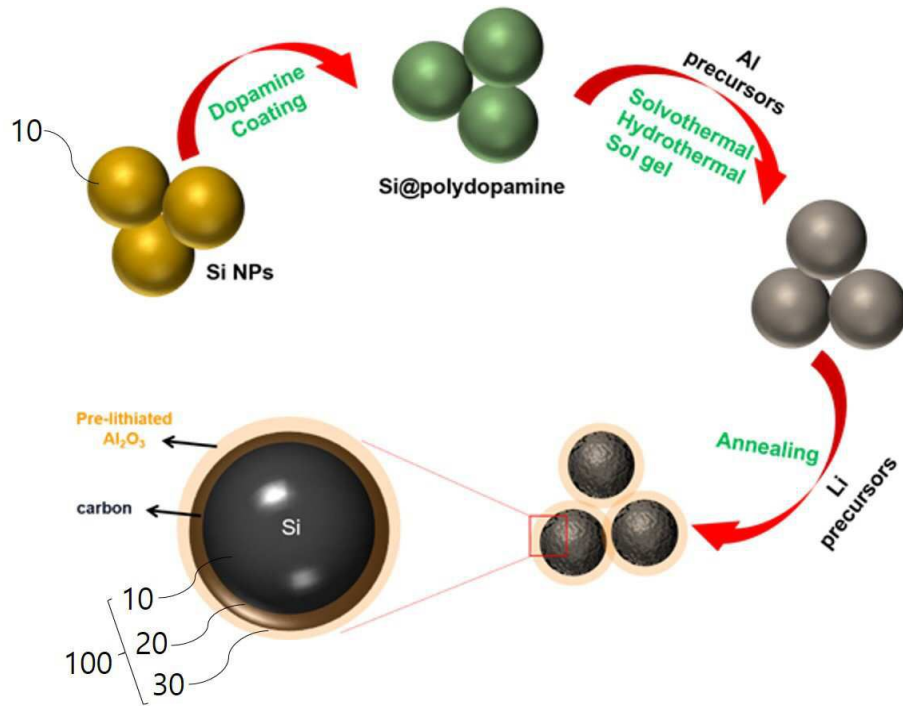
- [0159] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 복합 구조체($\text{Si@C@LiAl}_2\text{O}_3$)는 실리콘 입자, 도전성 탄소재, 및 사전-리튬화된 알루미늄 산화물인 리튬 알루미늄 산화물을 포함하는 것으로, 상기 리튬 알루미늄 산화물은 충방전 사이클 동안에 상기 실리콘 입자의 구조가 유지될 수 있도록 열적 및 화학적으로 안정한 특성을 부여할 수 있다.
- [0160] 또한, 상기 리튬 알루미늄 산화물은 두껍고 불안정한 SEI가 상기 실리콘 입자의 표면에 형성되는 것을 방지하고, 리튬이온의 삽입 과정에서 상기 리튬이온이 균일하게 수용되도록 유도한다.
- [0161] 더하여, 상기 리튬 알루미늄 산화물은 리튬이온의 탈리 과정에서 리튬이온과 반응하여 리튬-알루미늄-산소 브릿지(Li-Al-O bridge)를 형성하고, 이에 따라, 상기 실리콘 입자의 내부 및 외부로 리튬이온의 확산을 촉진하여 상기 실리콘 입자의 큰 부피 변화를 초래하는 리튬이온 트래핑 효과를 방지할 수 있다.
- [0162] 즉, 도 10에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 다층 복합 구조체($\text{Si@C@LiAl}_2\text{O}_3$)는 150회의 충방전 사이클이 진행된 이후에도 부피의 변화가 최소화되고 안정적인 부피 팽창을 확인할 수 있다.
- [0163] 이로써, 상기 사전-리튬화된 금속 산화물은 충방전 과정에 있어서, 인공적인 SEI의 역할을 수행하여 안정적인 SEI의 형성을 유도함으로써, 리튬이온의 삽입 및 탈리가 원활하게 이루어지도록 하여 실리콘 음극의 리튬 트래핑 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.
- [0164] 더하여, 본 발명은 상기한 리튬 트래핑 문제를 효과적으로 감소시킴으로써, 약 82%의 우수한 초기 쿨롱 효율을 달성하는 사전-리튬화된 금속 산화물을 포함하는 다층 복합 구조체를 제조할 수 있다.
- [0165] 또한, 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

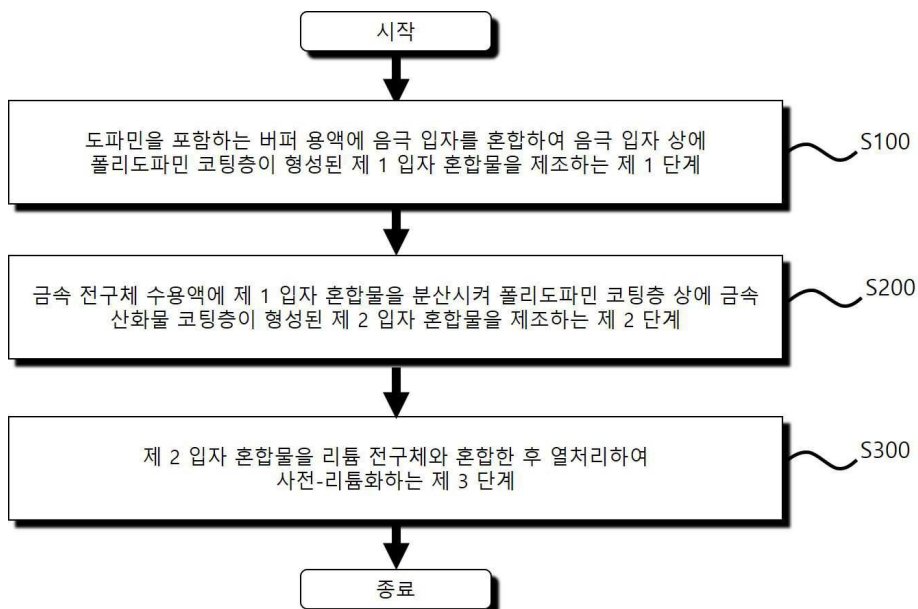
- [0166] 100: 다층 복합 구조체
10: 음극 입자
20: 제 1 코팅층
30: 제 2 코팅층

도면

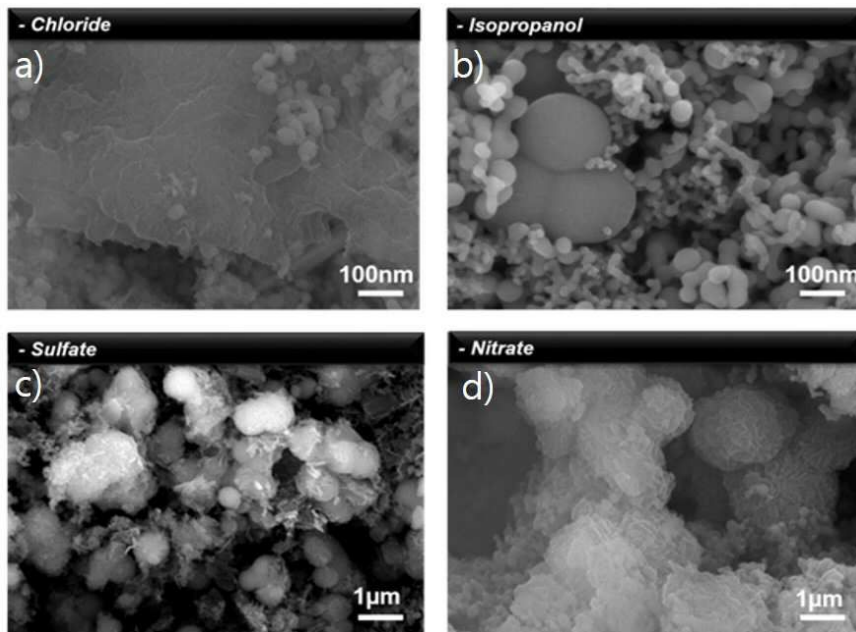
도면1



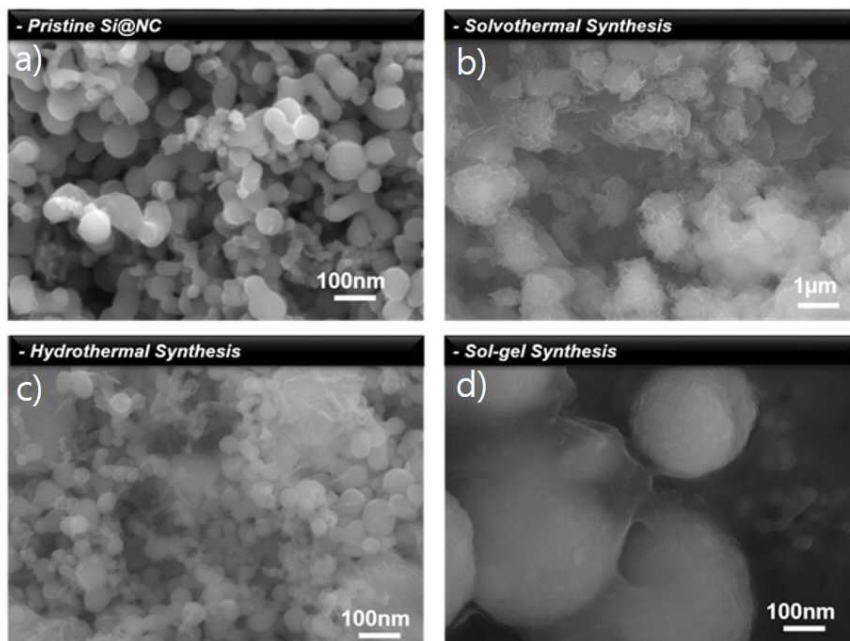
도면2



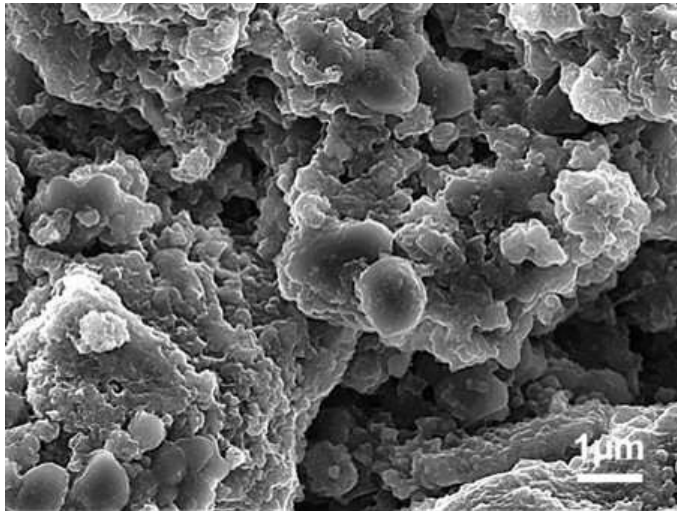
도면3



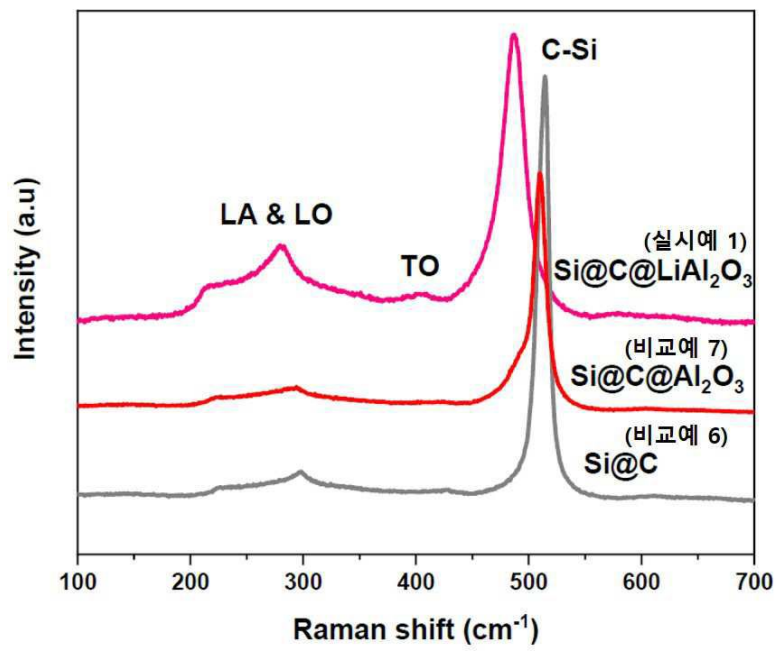
도면4



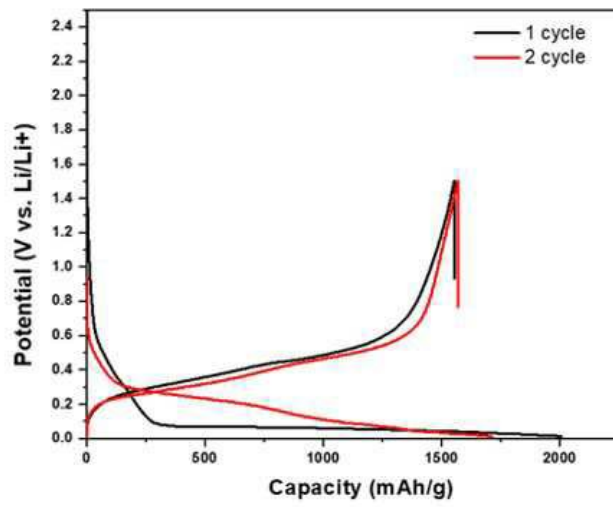
도면5



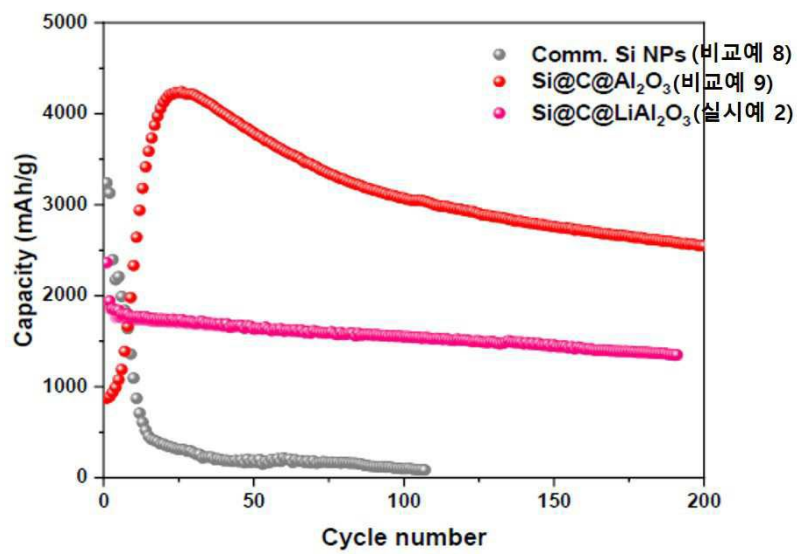
도면6



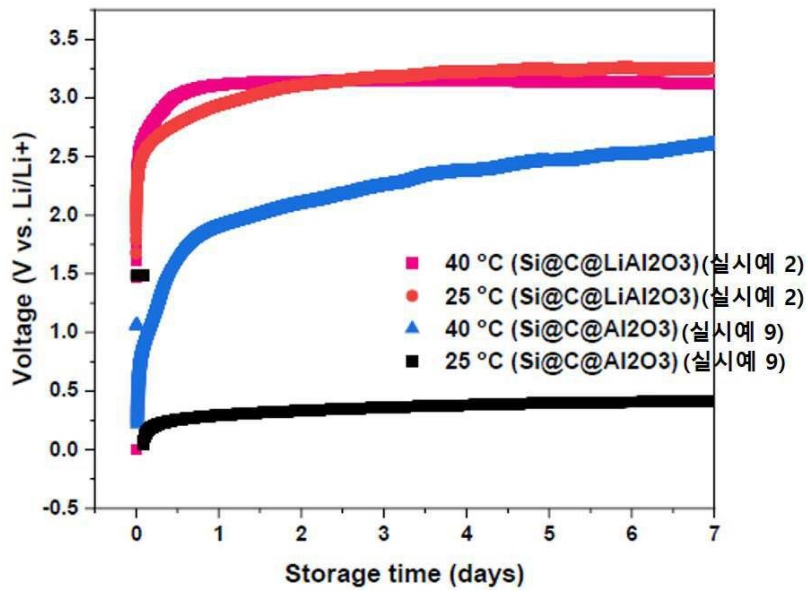
도면7



도면8



도면9



도면10

