



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0116327
(43) 공개일자 2021년09월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/36$ (2006.01) $C01B\ 32/05$ (2017.01)
 $C01B\ 32/21$ (2017.01) $H01M\ 10/0525$ (2010.01)
 $H01M\ 4/587$ (2010.01) $H01M\ 4/62$ (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $H01M\ 4/366$ (2013.01)
 $C01B\ 32/05$ (2017.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0032988
 (22) 출원일자 2021년03월12일
 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
 1020200031553 2020년03월13일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 주식회사 엘지에너지솔루션
 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)</p> <p>경희대학교 산학협력단
 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)</p> <p>(72) 발명자
 이상욱
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)</p> <p>김제영
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인필앤은지</p> |
|--|---|

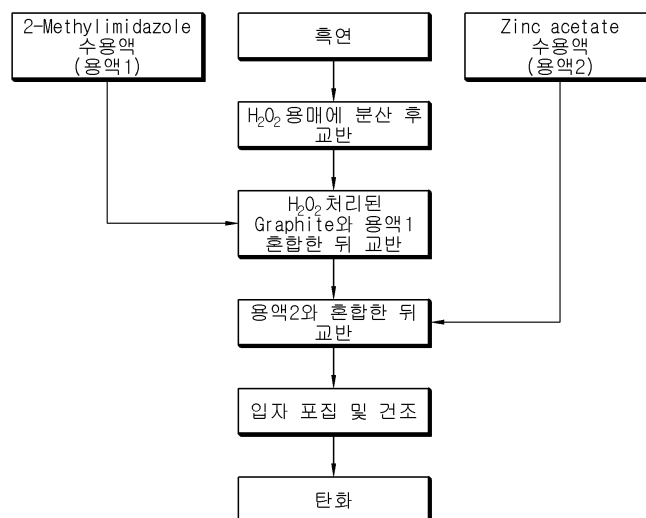
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **음극 활물질, 그의 제조 방법 및 이러한 음극 활물질을 구비한 리튬이차전지**

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지용 음극 활물질, 이를 갖는 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 탄소계 재료의 표면에 자가 결합된 다공성 탄소입자를 포함하는 코팅층을 형성함으로써 탄소계 소재 표면에서 리튬 이온의 삽입 시 저항을 감소시키고 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 충방전 효율 및 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 향상시키기 위한 것이다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 탄소계 재료와, 상기 탄소계 재료의 표면에 자가결합된 다공성 탄소 코팅층을 포함한다. 이때 자가결합된 비정질탄소코팅층은 화학적에칭을 통해 선택적으로 기공구조를 제어할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/21 (2021.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

이용주

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

김준영

서울특별시 도봉구 해등로 242-12, 104동 1208호
(쌍문동, 현대아파트)

박민식

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동
502호(영통동, 영통 이-편한세상)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 재료; 및

상기 탄소계 재료의 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 코팅층이 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al 또는 이들 중 2 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 코팅층이 Zn, Co, 또는 이들 혼합의 금속원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 코팅층의 함량이 전체 음극 활물질 중량 대비 50 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료가 25 μ m 이하의 수평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함하는 음극을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 7

탄소계 재료를 준비하는 단계; 및

상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계;

상기 금속유기골격체가 성장된 탄소계 재료를 건조하는 단계; 및

상기 건조된 금속유기골격체가 성장된 탄소계 재료를 열처리하여 상기 탄소계 재료의 표면에 금속원소를 함유하는 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계가,

금속화합물, 유기화합물, 및 과산화수소를 포함하는 전구체 용액을 상기 탄소계 재료에 혼합하여 상기 탄소계

재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함하거나, 또는,

상기 탄소계 재료가 과산화수소에 분산된 탄소계 재료 조성물에 금속화합물 용액과 유기화합물 용액을 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속화합물이 금속 아세테이트(acetate), 금속 나이트레이트(nitrate), 금속 카보네이트(carbonate), 금속 히드록사이드(hydroxide), 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속화합물의 금속이 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al, 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 금속화합물의 금속이 Zn, Co 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 유기화합물이 카르복실산 화합물, 이미다졸 화합물, 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 금속화합물이 Zn 아세테이트, Co 아세테이트, 또는 이들의 혼합이고, 상기 유기화합물이 2-메틸이미다졸인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 금속유기골격체를 탄소계 재료 표면에 직접 성장시키기 위해 상기 과산화수소가 상기 전구체 용액 내에 1 내지 50 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 건조 단계가 25℃ 내지 120℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 열처리 단계가 800℃ 내지 1,500℃의 비활성 가스 분위기에서 1시간 내지 10시간 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제7항에 있어서,

상기 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계 이후에 상기 금속원소를 제거하는 화학적 에칭 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 화학적 에칭 단계가 0.5 내지 3M의 산 용액에서 1 내지 10시간 교반 후 25℃ 내지 120℃에서 건조하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극 활물질, 그의 제조 방법 및 이러한 음극 활물질을 구비한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지, 리튬이차전지 등과 같은 신형의 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이 중 리튬이차전지는 금속 리튬을 음극 활물질로 하며 비수용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬이 매우 이온화 경향이 큰 금속이기 때문에 고전압 발현이 가능하여 에너지 밀도가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다. 리튬메탈을 음극 활물질로 하는 리튬이차전지는 차세대전지로서 장기간에 걸쳐서 이용되고 있다.

[0004] 이러한 리튬이차전지에 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용할 경우 리튬의 충방전 전위가 기존 비수계 전해질의 안정한 범위보다 낮아 충방전 시 전해질의 분해반응이 일어나게 된다. 이로 인해 탄소계 음극 활물질 표면에 피막을 형성하게 된다. 즉 리튬 이온이 탄소계 재료에 삽입(intercalation)되기에 앞서 전해질이 분해되어 전극 표면에 피막을 형성하는데, 이 피막은 리튬 이온을 통과시키는 성질은 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지고 있기 때문에, 일단 피막이 형성되면 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 의한 전해질 분해가 억제되고 선택적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리(de-intercalation)만 가능하게 된다. 이와 같은 피막은 SEI(Solid Electrolyte Interface 또는 Solid Electrolyte Interphase)로 불리고 있다.

[0005] 이와 같은 이유로 충전 시 리튬 이온이 탄소계 소재로 삽입되는 과정에서 탄소계 재료 표면에서 발생하는 저항이 매우 크기 때문에 고율 충전 시 리튬금속 석출이 발생하고, 이는 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용한 현재의 리튬이차전지의 고율 충전 시 낮은 충방전 효율과 수명특성 열화의 근본적인 원인으로 지적되고 있다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 탄소계 재료를 적용한 리튬이차전지의 고율 충전 특성 확보를 위해 탄소계 음극 활물질에 물리적 또는 화학적 표면개질을 통한 리튬 이온의 이동도를 개선하는 방법이 제안되고 있다. 그러나 이러한 표면 개질은 수명특성은 향상시킬 수 있지만, 리튬 금속의 석출과 용량, 고율특성 및 충방전 효율의 저하 문제는 해결할 수 없었다.

[0007] 따라서 탄소계 소재 표면에 다양한 방법으로 고율 충전 시 발생하는 저항을 감소시키고 리튬금속의 석출을 억제하기 위한 기능성 코팅층을 형성하는 연구가 진행 중이지만 아직까지 고율 충전 시 리튬 금속의 석출을 억제하는 기술은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 충방전 효율 및 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 확보할 수 있고, 고율 충전 특성이 향상된 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 전술한 리튬이차전지용 음극 활물질을 구비하는 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 전술한 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 하기 구현예의 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0012] 제1 구현예에 따르면,

[0013] 탄소계 재료; 및

[0014] 상기 탄소계 재료의 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0015] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,

[0016] 상기 다공성 탄소 코팅층이 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al 또는 이들 중 2 이상의 금속 원소를 포함할 수 있다.

[0017] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,

[0018] 상기 다공성 탄소 코팅층이 Zn, Co, 또는 이들 혼합의 금속원소를 포함할 수 있다.

[0019] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0020] 상기 다공성 탄소 코팅층의 함량이 전체 음극 활물질 중량 대비 50 wt% 이하일 수 있다.

[0021] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0022] 상기 탄소계 재료가 25 μ m 이하의 평균입경을 가질 수 있다.

[0023] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질을 포함하는 음극을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬이차전지가 제공된다.

[0024] 제7 구현예에 따르면,

[0025] 탄소계 재료를 준비하는 단계; 및

[0026] 상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계;

[0027] 상기 MOF가 성장된 탄소계 재료를 건조하는 단계; 및

[0028] 상기 건조된 MOF가 성장된 탄소계 재료를 열처리하여 상기 탄소계 재료의 표면에 금속원소를 함유하는 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법이 제공된다.

[0029] 제8 구현예에 따르면, 제7 구현예에 있어서,

[0030] 상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계가,

[0031] 금속화합물, 유기화합물, 및 과산화수소를 포함하는 전구체 용액을 상기 탄소계 재료에 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함하거나, 또는,

[0032] 상기 탄소계 재료가 과산화수소에 분산된 탄소계 재료 조성물에 금속화합물 용액과 유기화합물 용액을 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0033] 제9 구현예에 따르면, 제8 구현예에 있어서,

[0034] 상기 금속화합물이 금속 아세테이트(acetate), 금속 나이트레이트(nitrate), 금속 카보네이트(carbonate), 금속 히드록사이드(hydroxide), 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 제10 구현예에 따르면, 제8 구현예 또는 제9 구현예에 있어서,

[0036] 상기 금속화합물의 금속이 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 제11 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [0038] 상기 상기 금속화합물의 금속이 Zn, Co 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0039] 제12 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0040] 상기 유기화합물이 카르복실산 화합물, 이미다졸 화합물, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [0041] 제13 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0042] 상기 금속화합물이 Zn 아세테이트, Co 아세테이트, 또는 이들의 혼합이고, 상기 유기화합물이 2-메틸이미다졸일 수 있다.
- [0043] 제14 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0044] 상기 MOF를 탄소계 재료 표면에 직접 성장을 유도하기 위해 상기 과산화수소가 상기 전구체 용액 내에 1 내지 50 wt%로 포함될 수 있다.
- [0045] 제15 구현예에 따르면, 제7 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0046] 상기 건조 단계가 25℃ 내지 120℃에서 수행될 수 있다.
- [0047] 제16 구현예에 따르면, 제7 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0048] 상기 열처리 단계가 800℃ 내지 1,500℃의 비활성 가스 분위기에서 1시간 내지 10시간 수행될 수 있다.
- [0049] 제17 구현예에 따르면, 제7 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0050] 상기 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계 이후에 상기 금속원소를 제거하는 화학적 에칭 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 제18 구현예에 따르면, 제17 구현예에 있어서,
- [0052] 상기 화학적 에칭 단계가 0.5 내지 3M의 산 용액에서 1 내지 10시간 교반 후 25℃ 내지 120℃에서 건조할 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명에 따르면, 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소계 재료의 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층을 형성함으로써, 탄소계 재료의 표면에서 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있는 보다 안정적인 고율 충전 특성을 유도할 수 있다.
- [0054] 그리고 표면 다공성 탄소 코팅층을 통하여 음극 활물질의 표면에서 리튬의 삽입 시 발생하는 저항을 감소시켜 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 우수한 수명 특성을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 진술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 흑연 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층이 형성된 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 과정을 모식적으로 도시한 절차도이다.
- 도 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 음극 활물질을 보여주는 SEM 사진이다.
- 도 3은 실시예 1과 실시예 2에 따른 음극 활물질의 TEM 및 EDS 분석 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 4a 및 도 4b는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 음극 활물질에 대한 XRD 패턴이다.
- 도 5는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 음극 활물질의 BET 분석 결과 사진이다.
- 도 6은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7a 및 도 7b는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 율별 충전 특성 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 수명 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 수명 특성 평가 후 전극의 표면 및 단면에 대한 SEM 분석 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0057] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0058] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질은 탄소계 재료; 및 상기 탄소계 재료의 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층을 포함한다.
- [0059] 상기 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소 등의 결정질 또는 비정질 탄소로 이루어진 물질 중에서 적어도 하나가 사용될 수 있다. 상기 탄소계 재료는 25 μm 이하, 또는 5 내지 25 μm , 또는 8 내지 20 μm 의 평균입경을 가질 수 있고, 상기 탄소계 재료의 평균 입경이 25 μm 이하인 경우에 상온 및 저온 출력 특성이 개선되고, 급속 충전 측면에서 유리할 수 있다.
- [0060] 상기 "입경 Dn"은, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50(평균입경)은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D90은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다.
- [0061] 상기 평균입경을 포함하여 Dn은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D10, D50 및 D90을 측정할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 코팅층은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al, 또는 이들 중 2 이상의 금속원소를 포함할 수 있다. 즉, 상기 다공성 탄소 코팅층은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al, 중 1종의 금속원소를 포함하거나, 또는 2종 이상의 상이한 금속원소를 함께 포함할 수도 있다.
- [0063] 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 탄소 코팅층은 후술하는 바와 같이 다양한 금속화합물과 유기물화합물로 구성된 금속유기골격체(Metal-Organic Frameworks, MOF)의 열처리를 통해 형성될 수 있다. 따라서, 상기 다공성 탄소 코팅층 내에 포함되는 금속원소의 종류와 개수는 금속유기골격체(MOF)의 구조에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 탄소 코팅층은 Zn 또는 Co를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 다공성 탄소 코팅층은 상기 탄소계 재료의 표면에 자가결착되어 있다. 이때, 상기 자가결착이라 함은 활성화된 탄소계 재료의 표면과 탄소 코팅 전구체간의 화학적 결합을 유도하여 성장하고, 이후 전구체를 탄화시킴으로써 탄소가 결착되는 것을 의미한다.
- [0065] 또한, 상기 다공성 탄소 코팅층은 상기 탄소계 재료와 물리적 또는 화학적으로 결합을 형성할 수 있다. 이때, 상기 물리적 또는 화학적으로 결합이라 함은 탄소계 재료의 표면과 탄소 코팅층이 서로 결착되는 것을 의미한다. 탄소계 재료의 표면에 탄소 코팅층이 형성된 전후의 SEM, TEM, Raman 등의 분석 방법을 통해서 탄소계 재료의 표면에 결착된 탄소 코팅층의 존재 여부를 확인할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 코팅층은 탄소계 재료의 표면에 균일하게 형성될 수 있고, 또는 상기 다공성 탄소 코팅층은 탄소계 재료의 일부 표면을 국부적으로 피복할 수도 있다.
- [0067] 상기 다공성 탄소 코팅층의 함량은 50 wt% 이하, 또는 1 내지 50 wt%, 또는 1 내지 30wt%, 또는 1 내지 10wt% 일 수 있다. 이때 다공성 탄소 코팅층의 함량은 최초 투입된 탄소계 재료의 중량(a), 최종 음극활물질의 중량(b)을 각각 측정하고, 하기 계산식으로 계산할 수 있다.

- [0068] 다공성 탄소 코팅층의 함량(wt%) = $[(b-a)/b] \times 100$
- [0069] 상기 다공성 탄소 코팅층의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우에 상온 및 고온 출력 특성과 금속 충전 성능이 현저히 개선될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법은,
- [0071] 탄소계 재료를 준비하는 단계; 및
- [0072] 상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계;
- [0073] 상기 MOF가 성장된 탄소계 재료를 건조하는 단계; 및
- [0074] 상기 건조된 MOF가 성장된 탄소계 재료를 열처리하여 상기 탄소계 재료의 표면에 금속원소를 함유하는 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0075] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 성장시키는 단계는, 금속화합물, 유기화합물, 및 과산화수소를 포함하는 전구체 용액을 상기 탄소계 재료에 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우는, 금속화합물, 유기화합물, 및 과산화수소를 포함하는 전구체 용액을 준비하고, 상기 전구체 용액을 탄소계 재료에 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시킬 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료의 표면에 금속유기골격체(MOF)를 직접 성장시키는 단계는, 상기 탄소계 재료가 과산화수소에 분산된 탄소계 재료 조성물에 금속화합물 용액과 유기화합물 용액을 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시키는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우는, 상기 탄소계 재료를 과산화수소에 분산시켜 탄소계 재료 조성물을 준비하고, 금속화합물과 유기화합물을 각각 용매(예를 들어 물 등)에 용해시켜 금속화합물 용액과 유기화합물 용액을 각각 준비하고, 이후 상기 탄소계 재료 조성물에 금속화합물 용액과 유기화합물 용액을 혼합하여 상기 탄소계 재료 표면에 금속유기골격체를 직접 성장시킬 수 있다.
- [0077] 이때, 상기 탄소계 재료 조성물 전체 함량 대비하여 상기 탄소계 재료의 함량은 0.1 내지 15 중량%, 또는 2 내지 8 중량%일 수 있다. 상기 탄소계 재료의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우에 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용시 이차전지의 초기 효율과 용량의 유지 특성이 개선되고, 출력 특성이 향상될 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 금속화합물 용액과 유기화합물 용액의 농도는 각각 1 내지 25 중량%, 또는 3 내지 17 중량%일 수 있고, 상기 금속화합물 용액과 유기화합물 용액의 농도가 각각 이러한 범위를 만족하는 경우에 금속 유기 골격체 형성에 유리할 수 있다.
- [0079] 상기 금속화합물은 금속 아세테이트(acetate), 금속 나이트레이트(nitrate), 금속 카보네이트(carbonate), 금속 히드록사이드(hydroxide), 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 금속화합물의 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Al, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 코팅층에 함유되는 금속원소는 Zn, Co 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0081] 상기 유기화합물이 카르복실산 화합물, 이미다졸 화합물, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 금속화합물은 Zn 아세테이트, Co 아세테이트, 또는 이들의 혼합이고, 상기 유기화합물이 2-메틸이미다졸일 수 있다.
- [0083] 상기 MOF를 탄소계 재료 표면에 직접 성장을 유도하기 위해 과산화수소(H_2O_2)가 전구체 용액 내에 1 내지 50 wt%, 또는 1 내지 10wt%로 더 포함될 수 있다. 이때, 탄소계 재료의 표면을 H_2O_2 로 처리하게 되면 탄소계 재료의 표면이 산화되고, 상기 표면에 형성된 산소 등의 헤테로 원자(hetero atom)로 활성화되어 해당 사이트에 성장이 일어날 수 있다.
- [0084] 여기서 MOF가 탄소계 재료 표면에 직접 성장이 된다는 것은, 전구체가 탄소 계 재료의 표면과 화학적 결합을 형성하면서 전구체가 성장하는 것을 의미한다.
- [0085] 상기 건조 단계는 25℃ 내지 120℃, 또는 100 내지 120 ℃에서 수행될 수 있다.
- [0086] 상기 열처리 단계는 800℃ 내지 1,500℃, 또는 900 내지 1,300 ℃의 비활성 가스 분위기에서 1시간 내지

10시간, 또는 3 내지 8 시간 수행될 수 있다.

- [0087] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 코팅층을 형성하는 단계 이후에 상기 금속원소를 제거하는 화학적 에칭 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0088] 이때, 상기 화학적 에칭 단계는 0.5 내지 3M, 또는 0.7 내지 2M, 또는 1M 내지 1.5 M의 산 용액에서 1 내지 10 시간 교반 후 25℃ 내지 120℃, 또는 30 내지 100 ℃에서 건조할 수 있다. 상기 산 용액의 일 예로는 염산 용액, 황산 용액, 불산 용액, 왕수(염산과 질산의 혼합 용액)등이 있을 수 있다.
- [0089] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 리튬이차전지용 음극 활물질로 Zn 또는 Co를 포함하는 다공성 탄소 코팅층이 표면에 자가결착된 탄소계 재료의 제조 과정을 모식적으로 도시한 절차도이다.
- [0090] 도 1을 참조하면, 탄소계 재료, 다공성 탄소 전구체인 Zn 아세테이트와 2-메틸이미다졸과 같은 물질이 준비된다. 본 발명의 일 구현예에서는 다공성 탄소 코팅층 형성을 위한 MOF 화합물의 전구체로 Zn 아세테이트와 2-메틸이미다졸이 제공되는 것을 예시하고 있지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 예컨대, 다공성 탄소 코팅층을 형성하기 위한 MOF의 종류에 따라 다양한 형태의 전구체가 제공될 수도 있다. 전술한 바와 같이 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 재료로는 평균입경이 25 μ m 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 탄소계 재료로는 다양한 소재가 가능하지만, Zn 또는 Co를 포함하는 다공성 탄소 코팅층과의 조합을 고려할 때 흑연계 소재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 우선, 다공성 탄소 코팅층 형성을 위하여 탄소계 재료를 H₂O₂ 용매에 분산 후 혼합과정을 통하여 탄소계 재료 조성물을 준비한다.
- [0092] 다음으로, Zn 아세테이트와 2-메틸이미다졸 전구체를 각각 물에 용해하여 다공성 탄소 전구체 수용액을 제조한다. 이 때, 다공성 탄소 전구체 수용액은 2-메틸이미다졸 수용액 (용액1)과 Zn 아세테이트 수용액 (용액2)을 1:1의 부피비로 제조할 수 있다.
- [0093] 본 발명에서 상기 다공성 탄소 전구체로는 합성하고자 하는 MOF의 종류에 따라 다양한 물질이 사용될 수 있다.
- [0094] 이어서, 상기 탄소계 재료 조성물에 준비된 2-메틸이미다졸 수용액 (용액1)을 혼합하여 2-메틸이미다졸 유기화합물을 탄소계 재료에 코팅한다. 다음으로, Zn 아세테이트 수용액 (용액2)을 혼합하여 탄소계 재료 표면에 코팅되어 있는 2-메틸이미다졸과 Zn 아세테이트의 반응을 통해 MOF의 성장을 유도한다. 이 때, 상기 Zn 아세테이트와 2-메틸이미다졸은 2-메틸이미다졸 수용액과 2-메틸이미다졸 수용액 전체 용액 내에 각각 10 내지 30 wt% 포함되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0095] 다음으로, 침전반응을 통해 탄소계 재료 표면에 MOF 입자가 자가결착된 탄소계 재료를 건조한다. 건조는 25 내지 100℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 예컨대 건조는 100℃에서 24시간 동안 수행할 수 있다.
- [0096] 다음으로, 건조된 탄소계 재료를 열처리하여 탄소계 재료의 표면에 자가결착된 금속원소(예를 들어, Zn 또는 Co 등)를 포함하는 다공성 탄소 코팅층을 형성하여 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 얻을 수 있다. 이 때, 열처리는 500 내지 1000℃의 비활성가스 분위기에서 1 내지 10시간 수행할 수 있으며, 예컨대 900℃의 비활성 가스 분위기에서 6시간 동안 수행할 수 있다.
- [0097] 이와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질은 탄소계 재료의 표면에 금속 원소를 포함하는 다공성 탄소 코팅층을 형성함으로써, 고율 충전 시 탄소계 재료의 표면에서 리튬 금속의 석출 없이 보다 안정적인 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있다.
- [0098] 또한, 이러한 기능성 코팅층을 도입하여 음극 활물질의 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 고율 충전 시 리튬금속의 석출을 억제하고 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 확보할 수 있다.
- [0099] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0100] 실시예 1 및 2와 비교예에서 탄소계 재료의 수평균 입경(D50)은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매인 물 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측

정하여 입도 분포를 산출하였다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D10, D50 및 D90을 측정하였다.

[0101] 실시예 1

[0102] <음극 활물질의 제조>

[0103] 탄소계 재료로는 수평균 입경(D50)이 17 μ m이고 코팅층이 형성되지 않은 인조 흑연을 사용하였다.

[0104] 인조 흑연을 과산화수소(H₂O₂)에 분산하고 교반하여 인조 흑연 조성물을 준비하였다. 이대, 인조 흑연 조성물 중에 인조 흑연의 함량은 8.6 중량%였다. 또한, 2-메틸이미다졸과 Zn 아세테이트를 각각 물에 녹여서 2-메틸이미다졸 수용액과 Zn 아세테이트 수용액을 각각 준비하였다. 이때, 2-메틸이미다졸 수용액의 농도는 16.3 중량%였고, Zn 아세테이트 수용액의 농도는 4.5 중량%였다.

[0105] 이후, 인조 흑연 조성물을 2-메틸이미다졸 수용액과 혼합한 뒤 교반하고, 이어서 여기에 Zn 아세테이트 수용액을 혼합한 후 교반하여서 흑연 표면에 균일하게 코팅을 하고, 100℃에서 건조 후 최종적으로 900℃에서 열처리를 통해 탄소계 재료인 인조 흑연 표면에 Zn가 함유된 다공성 탄소 코팅층을 포함하는 리튬이차전지용 음극 활물질을 제조하였다.

[0106] <이차 전지의 제조>

[0107] 이상의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 사용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0108] 먼저, 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질 95.6 wt%, 도전재 (Super-P) 1.0 wt%, 바인더 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 3.4 wt%로 하여, NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)를 용매로 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 포일위에 코팅 후 건조를 통해 전극을 제작하였다. 이때 전극의 로딩레벨은 5 mg/cm², 합제 밀도는 1.5 g/cc 이었다. 전기화학 특성은 리튬메탈 대극을 이용하여 하프셀(half cell) 제작 후 평가하였다. 이때 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해액을 사용하였다.

[0109] 실시예 2

[0110] 실시예 1에서 얻어진 음극활물질을 1M의 염산 용액으로 화학적 에칭 처리하고, 이후 100℃에서 건조하여 최종적으로 음극 활물질을 제조하였다.

[0111] 이렇게 얻어진 음극활물질을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0112] 비교예 1

[0113] 음극 활물질로 수평균 입경(D50)이 17 μ m이고 코팅층이 형성되지 않은 인조 흑연을 사용하였다.

[0114] 이러한 코팅층을 형성하지 않은 인조 흑연을 음극 활물질로 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0115] 하기 표 1에는 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1의 음극 활물질의 함량 비율 및 제조 조건을 정리하였다.

표 1

구분	탄소계 재료	음극활물질 전체 중량 대비 탄소계 재료의 중량%	음극활물질 전체 중량 대비 다공성 탄소 코팅층의 중량%	화학적 에칭	건조 온도	열처리 온도
비교예 1	인조흑연	100%	-	-	-	-
실시예 1	인조흑연	90wt%	10 wt%	-	100℃	900℃
실시예 2	인조흑연	90wt%	10 wt%	1M 염산	100℃	900℃

[0117] 도 2는 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM(scanning electron microscope) 분석 결과이다.

[0118] 도 2를 참조하면, 실시예 1과 실시예 2의 음극 활물질은 흑연 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층을 구비하고 있으며, 상기 다공성 탄소 코팅층은 무정형의 입자 형상을 가지고 있으며, 수십~수백 나노미터의 크기를 갖

는 일차입자로 구성되어 있음을 알 수 있다.

- [0119] 도 3은 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질의 TEM(transmission electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석 결과이다.
- [0120] 도 3을 참조하면, 실시예 1 및 2의 경우 비교예 1과 다르게 흑연 표면에 수십~수백 나노미터 크기를 갖는 Zn가 함유된 다공성 탄소 코팅층이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0121] EDS 분석결과 다공성 탄소 입자에는 Zn와 N이 포함되어 있으며, N은 전구체인 2-Methyleimidazole의 분해반응에 의해 자발적으로 탄소구조 내에 도핑된 것임을 확인할 수 있다.
- [0122] 실시예 2에 따른 화학적 에칭 후에도 흑연 표면에 자가결착된 다공성 탄소 코팅층의 구조변화는 미미하였으며, 이는 흑연의 표면에 Zn를 포함하는 다공성 탄소 코팅층이 물리적 또는 화학적으로 결합을 형성하고 있는 것임을 시사하는 것이다.
- [0123] 도 4a 및 도 4b는 실시예 1과 2 및 비교예 1에 따른 음극 활물질의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0124] 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, XRD 분석 결과 비교예 1과 실시예 1 및 2가 실질적으로 다른 피크 패턴을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 실시예에 따라 제조된 실시예 1 및 2의 음극 활물질의 경우 비교예 1에 따른 음극 활물질과 비교할 때, $2\theta = 20^\circ$ 이하에서 전형적인 비정질 탄소 구조에 의한 피크가 검출되었다.
- [0125] 흑연과 Zn에 해당하는 패턴이 관찰되었는데, 실시예 1과 2의 경우 아래표 2에 정리한 바와 같이, 흑연의 특징 피크인 $2\theta = 26^\circ, 42^\circ, 44^\circ, 54^\circ$ 및 77° 부근에서의 대응 피크를 관찰할 수 있고, Zn의 특징 피크인 $2\theta = 36^\circ, 39^\circ, 43^\circ$ 및 70° 부근에서의 대응 피크를 관찰할 수 있다.

표 2

구분	실시예 1	실시예 2
흑연	26.49°	26.44°
	42.34°	42.32°
	44.52°	44.50°
	54.60°	54.54°
	77.45°	77.43°
Zn	36.15°	36.39°
	39.38°	39.28°
	43.32°	43.32°
	70.15°	70.16°

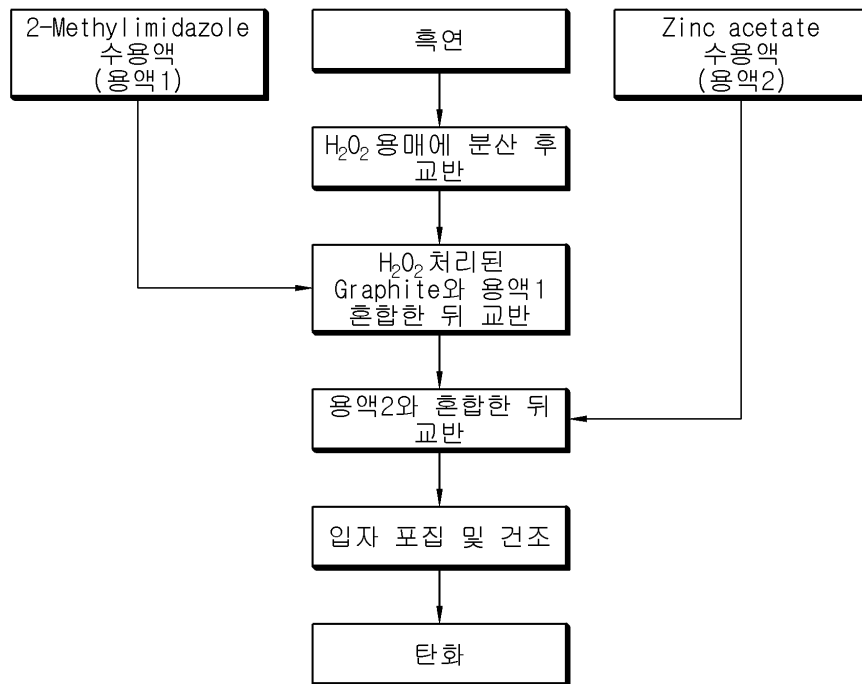
- [0127] 도 5는 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 음극 활물질의 비표면적 (BET surface area) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0128] 이때, 음극 활물질의 비표면적은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하($77K$)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출하였다.
- [0129] 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 음극 활물질에는 자가결착된 다공성 탄소 코팅층의 도입으로 비표면적의 증가 ($15.0 \text{ m}^2/\text{g}$)가 확인되었으며, 추가적인 화학적 에칭이 도입된 실시예 2의 경우 Zn의 탈리에 따른 추가적인 비표면적의 증가 ($19.6 \text{ m}^2/\text{g}$)를 나타내었다.
- [0130] 도 6은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 초기 충방전 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다. 이때, 리튬이차전지의 초기 충방전 특성 평가는, 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지를 $0.005 \sim 1.5 \text{ V}$

vs. Li/Li^+ 전위영역에서 0.1C (35 mA/g)의 정전류로 3회 충방전을 진행하여 실시하였다.

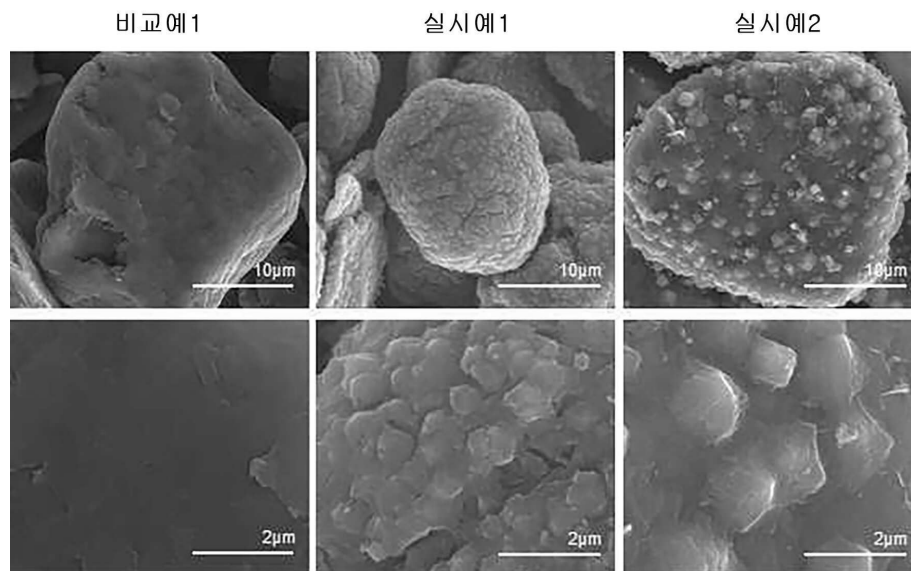
- [0131] 도 6을 참조하면, 인조흑연 표면에 다공성 탄소 코팅층이 형성된 실시예 1 및 2의 경우 비교예 1에 비하여 가역 용량이 증가되었음을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 율별 충전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0133] 이때, 리튬이차전지의 율별 충전 특성 평가는, 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지를 0.005~1.5 V vs. Li/Li^+ 전위영역에서 0.1C (35 mA/g)의 정전류로 3회 충방전을 진행하고, 이후 1C (350 mA/g), 3C (1050 mA/g), 5C (1750 mA/g)의 정전류로 충전 후 0.5C (350 mA/g)의 정전류로 방전을 진행하여 실시하였다.
- [0134] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 비교예 1과 비교하여, 다공성 탄소 코팅층이 자가결착된 실시예 1 및 2의 리튬 이차전지는 초기 충방전 특성(충전 용량) 및 고율 충전 특성이 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 흑연의 표면에 Zn를 포함하는 다공성 탄소 코팅층 도입을 통하여, 흑연 표면에서 리튬 이온 삽입 시 저항을 효과적으로 감소시키고 고율 충전 시 보다 안정적인 리튬 이온의 이동을 유도함으로써 초기 충방전 특성 및 고율 충전 특성이 개선된 것으로 판단된다.
- [0135] 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 수명 특성을 평가한 결과는 도 8에 나타내었다. 이때 수명 특성 평가는, 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지를 0.005~1.5 V vs. Li/Li^+ 전위영역에서 0.1C (35 mA/g)의 정전류로 3회 충방전 후, 3C (1050 mA/g)의 정전류로 충전 후 1C (350 mA/g)의 정전류로 방전을 100회 진행하는 방식으로 진행하였다.
- [0136] 도 8을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2가 100회 충방전시 우수한 수명 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 실시예 1과 실시예 2의 리튬 이차전지가 Zn를 포함하는 다공성 탄소 코팅층이 도입된 음극활물질을 채용한 결과, 흑연 표면에서 리튬 이온 삽입 시 저항을 효과적으로 감소시켜 충전 특성이 개선된 결과로 파악된다.
- [0137] 도 9는 본 실시예 1, 2 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 수명 특성을 평가 후 전극의 표면과 단면에 대한 SEM (scanning electron microscope) 분석 결과이다.
- [0138] 도 9를 참조하면, 수명특성 평가 후 비교예 1의 경우 전극의 표면에 두꺼운 피막 형성을 확인할 수 있지만, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 피막이 상대적으로 얇고, 리튬금속의 석출은 미미한 것으로 판단된다. 이는 앞서 언급한 고율 충전 특성이 개선되었음을 시사한다.
- [0139] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

도면

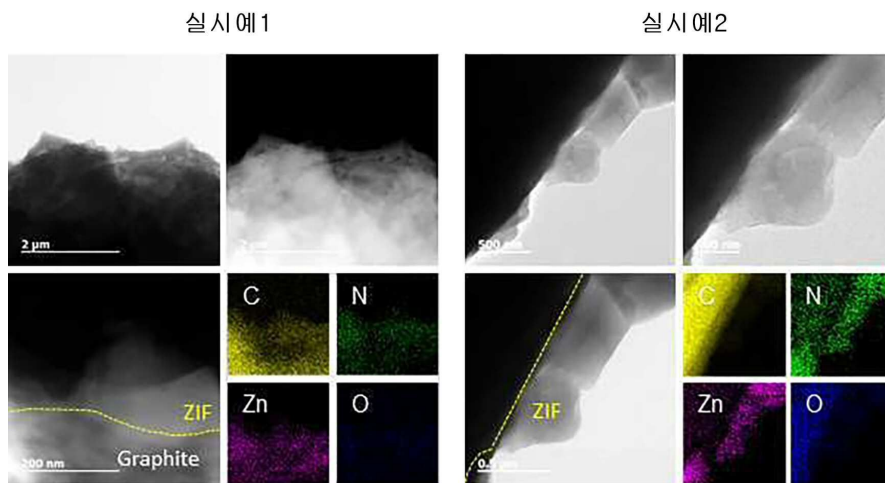
도면1



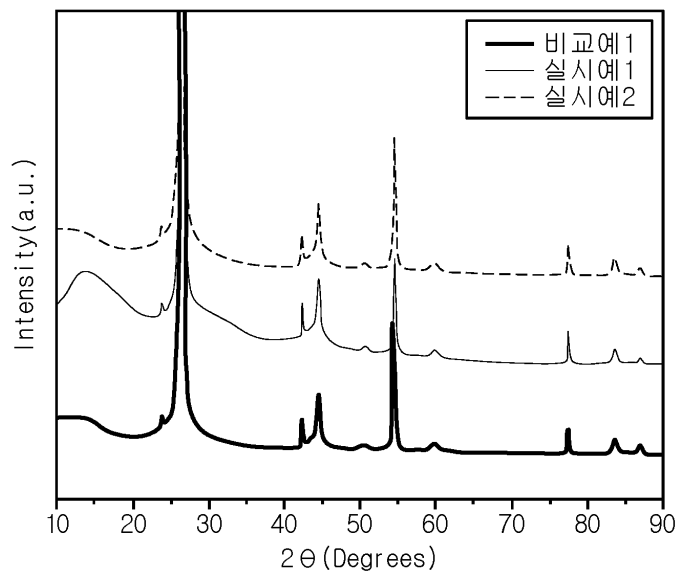
도면2



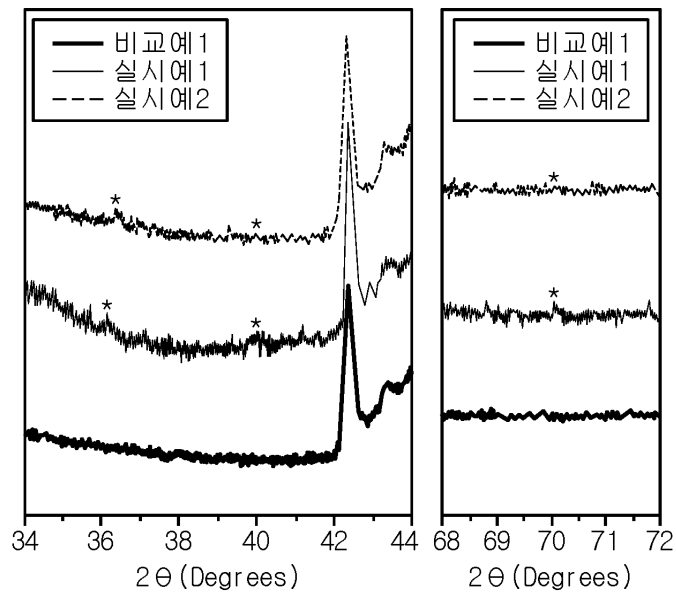
도면3



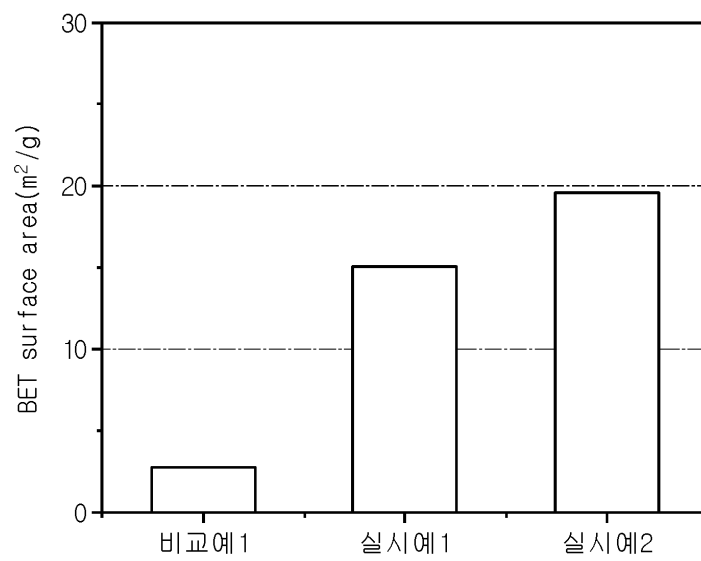
도면4a



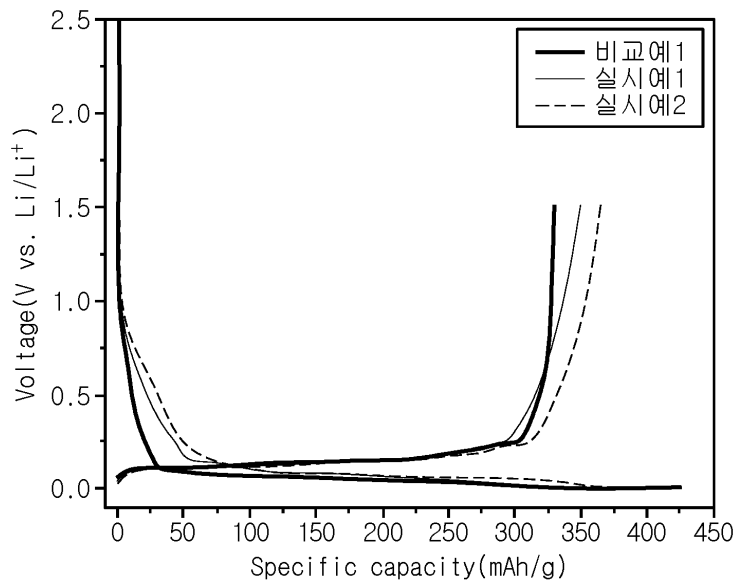
도면4b



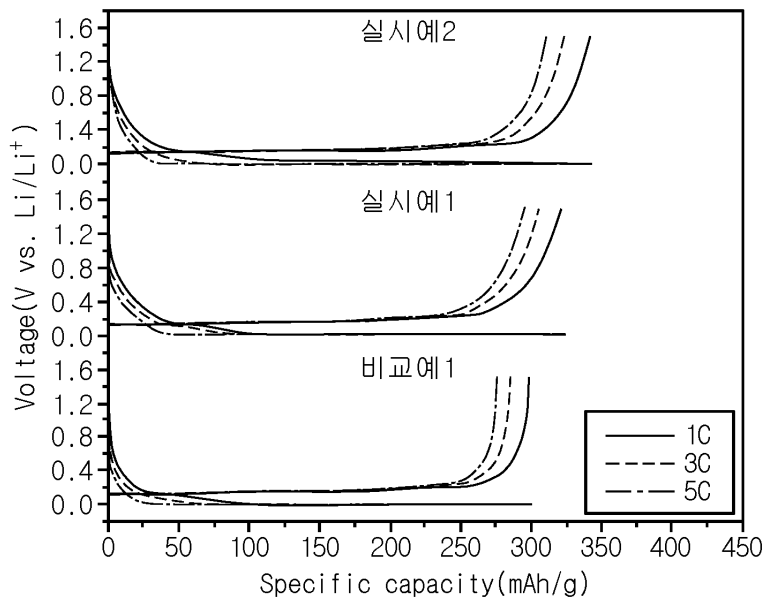
도면5



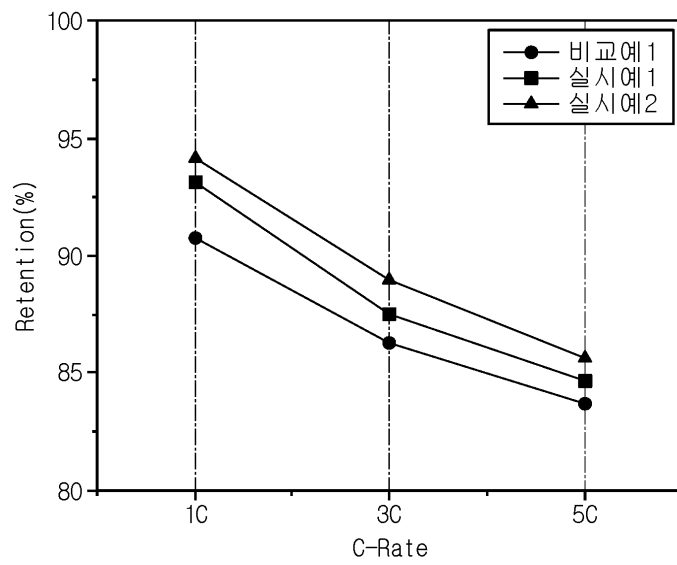
도면6



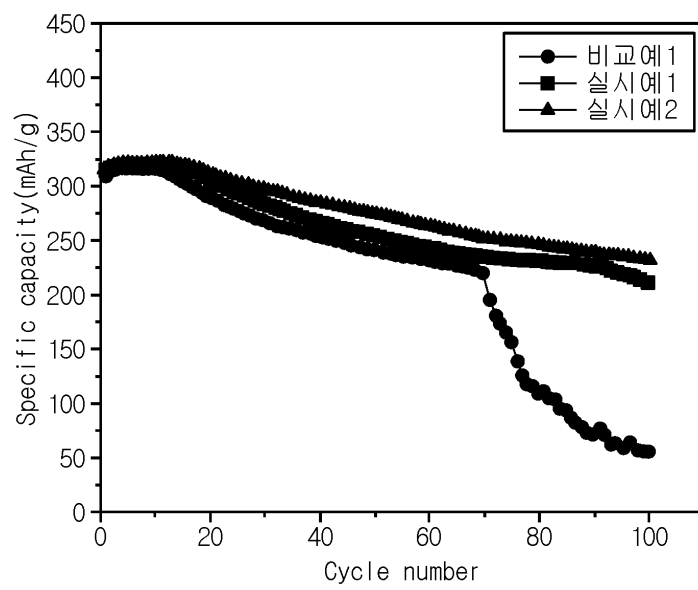
도면7a



도면7b



도면8



도면9

