

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 8월 16일 (16.08.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/108741 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/04 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001075
- (22) 국제출원일: 2012년 2월 13일 (13.02.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0012436 2011년 2월 11일 (11.02.2011) KR
10-2011-0028246 2011년 3월 29일 (29.03.2011) KR
10-2012-0014186 2012년 2월 13일 (13.02.2012) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY CO-OPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)** [KR/KR]; 서울특별시 성동구 행당동 17 한양대학교 내, 133-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **선양국 (SUN, Yang Kook)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치동 대치현대아파트 104동 1603호, 135-842 Seoul (KR). **수크로사티 브루노 (SCROSATI, Bruno)** [IT/IT]; 이탈리아 로마 피아차 알도 모로 5 로마대학교 라 사피엔자 화학과, I-00185 Rome (IT). **이동주 (LEE, Dong Ju)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 마산회원구 회원 1동 57-22, 630-821 Gyeongsangnam-do (KR). **하순주세프 (HASSOUN, Jusef)** [IT/IT]; 이탈리아 로마 피아차 알도 모로 5 로마대학교 라 사피엔자 화학과, I-00185 Rome (IT). **이성만 (LEE, Sung Man)** [KR/KR]; 강원도 춘천시 퇴계동

881-8 퇴계씨터빌 C동 103호, 200-944 Gangwon-do (KR).

- (74) 대리인: **김태선 (KIM, Tae Sun)**; 서울특별시 서초구 서초2동 1361-9 서광빌딩 502호, 137-863 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A LITHIATED METAL/CARBON COMPOSITE ELECTRODE, LITHIATED METAL/CARBON COMPOSITE ELECTRODE MANUFACTURED BY THE METHOD, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING THE ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a lithiated metal/carbon composite electrode, to a lithiated metal/carbon composite electrode manufactured by the method, and to an electrochemical device comprising the electrode. More particularly, the present invention relates to a method for manufacturing a lithiated metal/carbon composite electrode having a novel structure with superior charge/discharge characteristics and cyclability, to a lithiated metal/carbon composite electrode manufactured by the method, and to an electrochemical device comprising the electrode. The lithiated metal/carbon composite electrode according to the present invention is structured such that lithium and metal form an alloy which is simultaneously inserted into a carbon crystal structure so as to form a composite having a stable structure. Therefore, less variations in the volume of the metal occurs during charging/discharging processes, and thus a degradation in cyclability may be prevented, charging/discharging capacity may be improved, irreversible capacity may be controlled during initial charging/discharging, and a negative electrode using lithium metal, which may be unsafe, may be replaced with the electrode of the present invention.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 충방전 특성 및 사이클 특성을 가지는 새로운 구조의 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 제조하는 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 리튬이 금속과 합금을 형성하면서 동시에 탄소의 결정 구조 속에 삽입되어 안정된 구조의 복합체를 형성하기 때문에, 충방전 과정에서 금속의 부피 변화가 적어, 이에 따른 사이클 특성이 저하되지 않고 충방전 용량이 향상되며, 초기 충방전 시 비가역 용량을 제어할 수 있고, 안전성이 떨어지는 리튬 금속 음극을 대체하는 효과를 가진다.

WO 2012/108741 A2

명세서

발명의 명칭: 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 충방전 특성 및 사이클 특성을 가지는 새로운 구조의 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 제조하는 방법, 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 전자, 통신, 컴퓨터 산업 등의 급속한 발전에 힘입어, 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등 휴대용 전자제품의 사용이 일반화됨으로써, 가볍고 오래 사용할 수 있으며 신뢰성이 높은 전지에 대한 요구가 높아지고 있다.
- [4] 특히 이 중에서도 Ni-수소(Ni-MH) 이차전지나 리튬 이차 전지 등의 이차전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히, 리튬과 비수용매 전해액을 사용하는 리튬 이차전지는 소형, 경량 및 고에너지 밀도의 전지를 실현할 수 있는 가능성이 높아 활발하게 개발되고 있다.
- [5] 일반적으로 리튬 이차전지의 양극(cathode) 재료로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등의 전이금속산화물이 사용되며, 음극(anode) 재료로는 리튬(Lithium) 금속 또는 탄소(Carbon) 등이 사용되고, 두 전극 사이에 전해질로서 리튬 이온이 함유되어 있는 유기용매를 사용하여 리튬 이차전지가 구성된다.
- [6] 금속 리튬을 음극으로 이용한 리튬 이차전지는 충방전을 반복하는 경우에 수지상(dendrite)의 결정이 발생하기 쉽고, 이로 인한 단락 쇼트의 위험성이 크므로, 음극에 탄화 또는 흑연화된 탄소 재료를 이용하고 리튬 이온을 함유하는 비수용매를 전해질로 하는 리튬 이차전지가 실용화되고 있다.
- [7] 그러나, 흑연화된 탄소 재료는 이론적인 리튬 흡장 능력이 372mAh/g 으로, 리튬금속이론용량의 10%에 해당하여 매우 작은 용량이라는 한계를 지닌다. 따라서, 흑연보다 높은 리튬 저장 능력을 가진 재료에 초점을 맞춰 활발히 진행되어 왔다.
- [8] 그 중, 실리콘계 재료는 높은 용량(4200mAhg^{-1})으로 인해 많은 주목을 받아 왔다. 그러나, 상기 실리콘은 리튬 이온의 삽입/탈삽입 과정에서 부피 변화(수축 또는 팽창)가 발생되어 기계적 안정성이 떨어지고, 그 결과 사이클 특성이 저해되는 문제점이 있다. 따라서, 구조적인 안정성을 가짐으로 전기화학소자의 활물질로 사용시 안정성이 우수하고, 사이클 특성을 확보할 수 있는 재료의

개발이 필요하다.

- [9] 최근 이러한 문제들을 해결하기 위하여 좀더 고용량을 가지고 우수한 수명특성을 가지며 종래 탄소계 음극이나 리튬 금속 음극을 대체할 수 있는 금속 합금계 음극 활물질의 개발에 관심이 집중되고 있다. Sn, Si, Ge 등과 금속합금계 음극 물질의 경우에는 기존의 카본계에 비해 2배 이상의 높은 용량을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 금속 합금계 음극 활물질을 사용한 전기화학소자의 성능은 상기 복합체의 제조방법이나 구조에 따라 많은 영향을 받기 때문에 전기 화학 소자의 성능을 개선할 수 있는 새로운 제조 방법의 개발이 필요하였다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기한 과제를 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 데 있다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여
- [15] 금속 탄소 복합체를 준비하는 제 1 단계;
- [16] 상기 금속 탄소 복합체, 도전제 및 바인더를 용매에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 집전체에 도포하는 제 2 단계;
- [17] 상기 금속 탄소 복합체를 포함하는 슬러리가 도포된 집전체에 리튬을 적층시키는 제 3 단계; 및
- [18] 상기 리튬이 적층된 집전체에 용액을 첨가하면서 압력을 가하는 제 4 단계로 구성되는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [19]
- [20] 이하 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법에 대하여 보다 자세하게 기술하도록 한다.
- [21] 본 발명에 있어서, 먼저 제 1 단계로 금속 탄소 복합체를 준비한다. 상기 금속 탄소 복합체는 특별히 한정되지는 않으며, 상기 금속 탄소 복합체는 Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Ag, Au, Zn, Cd, 및 Hg 로 이루어진 그룹에서 선택되는 금속과 탄소의 복합체이며 모두 가능하다. 본 발명에 있어서, 상기 금속 탄소 복합체로서는 실리콘 탄소 복합체 또는 주석 탄소 복합체인 것이 바람직하다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 금속 탄소 복합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며 일반적인 제조 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 주석 탄소 복합체의

- 경우 이태리 출원번호 제 RM2008A000381호에 기술된 공정에 따라 레조르시놀과 포름알데하이드의 겔을 제조하고, 이 겔에 주석유기 전구체(tin-organic precursor)를 침지한 후, 열처리하는 공정으로 제조할 수 있다.
- [23] 제 2 단계에서는 상기 금속 탄소 복합체, 도전재 및 바인더를 용매에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 집전체에 도포한다.
- [24] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [25] 또한, 상기 도전재로는 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [26] 상기 슬러리 제조시 금속 탄소 복합체의 함량은 고형분 전체 중량에 대하여 60 중량 % 내지 90 중량% 일 수 있고, 상기 바인더의 함량은 5 중량% 내지 20 중량%, 상기 도전재의 함량은 5 중량 % 내지 20 중량% 일 수 있다.
- [27] 상기 전류 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [28] 제 3 단계에서는 상기 금속 탄소 복합체를 포함하는 슬러리가 도포된 집전체에 리튬을 적층시킨다. 본 발명에 있어서, 상기 리튬은 쉬트(sheet) 형태이고, 두께는 50 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 리튬이 쉬트(sheet) 형태를 가지는 것이 제조 과정에서 작업성을 높이는 측면에서 바람직하고, 그 두께는 50 이상인 것이 금속 탄소 복합체를 충분히 리튬화 시키기 위해 유리하다.
- [29] 제 4 단계에서는 상기 리튬이 적층된 집전체에 용액을 첨가하면서 압력을 가한다. 상기 용액은 비수성 유기 용매에 리튬염이 용해된 용액을 사용할 수 있다. 이와 같이 비수성 유기 용매에 리튬염이 용해된 용액을 첨가하면, 리튬 금속으로부터 리튬 이온이 금속 탄소 복합체 표면 및 내부로 잘 전달될 수 있다.
- [30] 상기 리튬염은 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, 및 LiBPh_4 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이다.
- [31] 상기 비수성 유기 용매는 유기 용매 및 이온성 용매를 포함하며, 상기 비수성 유기 용매는 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 1,2-디메톡시에탄 (DME), -부티로락톤 (GBL), 테트라하이드로푸란 (THF),

1,3-디옥솔란 (DOXL), 디메틸에테르 (DEE), 메틸 프로피오네이트(MP), 설펜(sulfolane, S), 디메틸설펜사이드 (DMSO), 아세토니트릴 (AN), 및 테트라에틸렌글라이콜 디메틸에테르 (TEGDME)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 이온성 용매는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-PF₆, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-PF₆, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-PF₆, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-BF₄, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-BF₄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-BF₄, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-CF₃SO₃, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-CF₃SO₃, 및 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-CF₃SO₃로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[32] 상기 비수성 유기 용매에 리튬염이 용해된 용액에서 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위일 수 있다. 리튬염의 농도가 이 범위에 포함되면, 전해액의 이온 전도도가 증가하여, 리튬 이온이 금속 탄소 복합체로의 이동이 용이하여, 리튬화된 금속 탄소 복합체의 형성이 촉진된다.

[33]

[34] 본 발명에 있어서, 상기 제 4 단계에서 리튬이 적층된 집전체에 가하는 압력이 300 ~ 3500 N/m²인 것이 바람직하다.

[35] 상기와 같이 리튬이 적층된 집전체에 압력을 가하게 되면, 적층된 리튬으로부터 금속 탄소 복합체로 리튬이 이동하게 되어, 리튬의 일부는 상기 금속과 합금을 형성하고, 리튬의 나머지 일부는 상기 탄소 결정 구조에 삽입되게 된다.

[36] 리튬을 가하는 압력이 300 N/m² 이하일 경우 금속 탄소 복합체 리튬화 과정에 시간이 오래 걸리게 되고, 리튬을 가하는 압력이 3500 N/m² 초과일 경우 리튬화하기 위해 적층된 리튬을 다시 제거하기가 어려워진다.

[37] 본 발명에 있어서, 리튬이 적층된 집전체에 압력을 인가하는 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 즉, 집전체에 리튬을 적층한 후, 그 상부에 플레이트를 적층하고, 상기 플레이트의 위에 일정 무게를 나타내는 추를 올려두어 집전체 전체에 균일하게 압력이 인가되도록 할 수 있다. 본 발명에 있어서, 이와 같은 물리적 방법에 의해서도 금속 탄소 복합체에 리튬을 인가하여 전기 화학 소자의 전극으로 사용할 수 있다는 점에 특징이 있다.

[38]

[39] 본 발명에 있어서, 상기 리튬이 적층된 집전체에 압력을 가한 이후 상기 적층된 리튬을 제거하는 제 5 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[40]

[41] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 제공한다.

[42] 본 발명에 있어서, 상기 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 상기 리튬의 일부가

상기 금속과 합금을 형성하고, 상기 리튬의 나머지 일부가 탄소 결정 구조에 삽입되는 것을 특징으로 한다.

[43]

[44] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다. 본 발명에 있어서, 상기 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 기존 탄소계 음극을 대체할 음극으로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[45] 본 발명의 전기화학소자는 상기 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 포함하는 양극 및/또는 음극; 및 이들 사이에 존재하는 세퍼레이터를 포함한다. 또한, 양극, 음극, 세퍼레이터에 함침되어 존재하는 전해질을 포함한다. 상기 전해질은 액상의 전해질일 수도 있고 폴리머 겔 전해질일 수도 있다.

[46]

[47] 본 발명에 있어서, 상기 전기 화학 소자는 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지 또는 리튬 이온 전지인 것을 특징으로 한다.

[48] 본 발명에 있어서, 상기 전기 화학 소자는 고분자 복합 전해질 또는 액상 전해질을 포함하는 리튬 공기 전지인 것을 특징으로 한다.

[49] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 복합 전해질은 제1 리튬염과 고분자로 형성된 필름; 및 상기 필름에 함침되어 있으며, 제2 리튬염과 유기 용매를 포함하는 이온 전도성 용매를 포함하고, 상기 유기 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 폴리알킬 글리콜 디알킬 에테르 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[50] 본 발명에 있어서, 상기 액상 전해질은 일반식 $R^1(CR^3_2CR^4_2O)_nR^2$ 으로 나타내어 지는 것을 특징으로 한다. 상기 일반식에서 n 은 2 내지 10 이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로시클릴, 헤테로아릴, 알콕시, 시릴, 치환된 알킬, 치환된 사이클로 알킬, 치환된 아릴, 치환된 헤테로시클릴, 치환된 헤테로아릴, 치환된 알콕시, 치환된 시릴, 할로겐에서 선택되는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, 할로겐, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 치환된 알킬, 치환된 아릴로 나타내어 지는 것을 특징으로 한다.

[51] 본 발명에 있어서, 상기 액상 전해질은 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌 글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜디알킬 에테르, 폴리알킬글리콜디알킬 에테르 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[52]

발명의 효과

[53] 본 발명에 따른 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 리튬이 금속과 합금을

형성하면서 동시에 탄소의 결정 구조 속에 삽입되어 안정된 구조의 복합체를 형성하기 때문에, 충방전 과정에서 금속의 부피 변화가 적어, 이에 따른 사이클 특성이 저하되지 않고 충방전 용량이 향상되며, 초기 충방전시 비가역 용량을 제어할 수 있고, 안전성이 떨어지는 리튬 금속 음극을 대체하는 효과를 가진다.

[54]

도면의 간단한 설명

[55] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 XRD 를 측정한 결과를 나타낸다.

[56] 도 2는 본 발명의 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극의 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[57] 도 3은 본 발명의 실시예 1-4 내지 1-7 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극의 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[58] 도 4는 본 발명의 실시예 1-7에 따라 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 이용한 리튬 황 전지의 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[59] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극의 최초 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[60] 도 6는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극의 2번째 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[61] 도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 이용한 리튬 공기 전지의 충방전 특성을 측정한 결과이다.

[62]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[63] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하지만, 이들 실시예로 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[64]

발명의 실시를 위한 형태

[65] **<실시예 1> : 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극의 제조**

[66] 입자 크기 5 ~ 15 μ m 인 실리콘 흑연 복합체를 준비하였다. 상기 준비된 실리콘 흑연 복합체 분말을 super P, CMC, SBR 과 각각 85:5:3.3:6.7의 중량비로 NMP에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 집전체로 구리 호일에 캐스팅시켰다. 캐스팅 된 전극은 110 °C 의 오븐에서 2시간 동안 1차로 건조시킨 후, 진공에서 12시간 2차로 건조시켜 전극 형태로 제조하였다.

[67] 제조된 전극은 2 x 2 cm² 의 크기로 자르고 Li 금속을 전극 위에 적층한 후, EC :DMC - 3:7 혼합 용매에 1.2 M LiPF₆ 가 용해된 용액을 도포하고, 적층된 Li 금속에 46 N/m² 의 압력을 30분간 가하여 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 제조하였다.

[68]

[69] <실시예 1-2 내지 실시예 1-7>

[70] 적층된 Li 금속에 가하는 압력의 크기와 시간을 아래 표 1에서와 같이 하고 나머지는 상기 실시예 1 과 동일하게 하여 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 얻었다.

[71] 표 1

[Table 1]

구분	압력(N/m ²)	시간(hr)
실시예1-1	46	0.5
실시예1-2	1588	0.5
실시예1-3	3130	0.5
실시예1-4	3130	1
실시예1-5	3130	3
실시예1-6	3130	6
실시예1-7	3130	12
비교예1	-	-
비교예2	7756	5

[72]

[73] <비교예>

[74] 리튬을 적층시킨 후 압력을 인가하는 과정을 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 전극을 제조하여 비교예 1로 하였다.

[75] 적층된 Li 금속에 가하는 압력의 크기를 7756 N/m² 으로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 전극을 제조하고 비교예 2로 하였다.

[76]

[77] <실험예 1> XRD 측정

[78] 상기 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 XRD 를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[79] 도 1에서 보는 바와 같이 압력을 인가하는 시간을 30분으로 동일하게 한 경우 인가되는 압력의 크기가 증가할수록 실리콘과 합금화된 리튬이 나타내는 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[80]

[81] <제조예 1>리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 포함하는 반전지 제조

[82] 상기 실시예 1-1 내지 1-7에서 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 포함하는 반전지를 제조하였다.

[83]

[84] 상기 실시예 1-1 내지 1-7에서 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을

이용하여, 리튬 메탈 호일을 음극으로 하고, 1.2M LiPF₆ EC:EMC=3:7(v/v) 전해액을 이용하여 2032 coin-type cell로 제작하였다.

[85]

[86] <실험예 2: 리튬화를 위하여 인가하는 압력 크기에 따른 반전지의 충방전 용량 측정>

[87] 상기 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1의 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 음극으로 적용한 반전지의 충방전 용량을 0.01 ~ 1.5 V의 사이에서 100 mA g⁻¹ 조건에서 충전부터 시작하여 충방전을 진행하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 비교예 2의 경우 리튬화를 위하여 인가하는 압력의 크기가 너무 커서 리튬 금속이 전극으로 분리되지 않았다.

[88] 도 2에 나타낸 것과 같이, 리튬화 시 인가하는 압력의 크기에 따라 OCV가 감소하였으며, 충전 용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이에 의하여 전극 내에 리튬 이온이 이미 존재함을 알 수 있으며, 또한 충전 용량 대비 방전 용량의 비가 리튬화를 위하여 인가하는 압력이 증가함에 따라 증가하는 바, 리튬화를 위하여 인가하는 압력의 크기를 조절하여 리튬화된 실리콘 탄소 복합체의 리튬화 정도를 조절하여 전기의 초기 가역 용량을 제어할 수 있다.

[89]

[90] <실험예 3: 리튬화를 위하여 압력을 인가하는 시간에 따른 반전지의 충방전 용량 측정>

[91] 상기 실시예 1-4 내지 1-7, 비교예 1의 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 및 실리콘 탄소 복합체 전극을 적용한 반전지를 0.01 ~ 1.5 V의 사이에서 100 mA g⁻¹ 조건에서 실시예 1-4 내지 1-7의 전극은 방전부터 실시하고, 비교예 1은 충전부터 실시하여 충방전을 진행하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[92] 도 3에 나타낸 것과 같이, 일정 시간동안 리튬화가 진행이 된 이후에는 실리콘 탄소 복합체가 가지는 방전 용량을 충분히 발현하고 있으며, 리튬화를 위하여 압력을 인가하는 시간이 증가함에 따라 방전 용량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 완전히 리튬화된 실리콘 탄소 복합체는 리튬 금속 음극을 대체하여 전기화학 소자에 적용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[93]

[94] <제조예 2> 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 포함하는 리튬 황 전지 제조

[95] 상기 실시예 1-7에서 제조된 전극과 동일한 방법으로 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 제작하였다.

[96] 양극으로는 본 발명자가 출원한 특허(대한민국 출원번호 10-2011-0028246)에 의한 리튬화된 실리콘 탄소 복합체를 사용하였다. 구체적으로는 하드 카본 볼과 황을 1:5 질량비로 혼합하고, Ar 분위기에서 밀폐된 플라스크에서 150°C에서 7시간 동안 1차 열처리 하여 하드 카본 볼의 내부로 황이 담지시킨 후, 상온까지 냉각시키고, 이후 1 MPa의 압력을 가하면서 300 °C에서 2시간 동안 열처리하여 내부에 황이 담지된 탄소 황 복합체를 제조하였다.

[97] 이와 같이 제조된 내부에 황이 담지된 탄소 황 복합체를 양극으로 하고, 상기 실시예 1-1 내지 1-7에서 제조된 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 음극으로 하고, (TEGDME)₄LiCF₃SO₃ 전해액을 이용하여 2032 coin-type cell로 제작하였다.

[98]

[99] <실험예 3: 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 이용한 리튬 황 전지의 충방전 용량 측정>

[100] 상기 실시예 1-7의 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극을 음극으로 하고, 황이 담지된 탄소 황 복합체를 양극으로 한 완전지를 1.25 ~ 2.8 V의 사이에서 500 mA g⁻¹ 조건에서 충방전을 진행하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[101] 도 4에 나타낸 것과 같이, 리튬화된 실리콘 탄소 복합체 전극은 리튬 황 전지의 음극으로 충분히 작동함을 알 수 있다.

[102]

[103] <실시예 2>: 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극의 제조

[104] <주석 탄소 복합체 제조>

[105] 레조르시놀(resorcinol, Aldrich) 28mmol과 포름알데하이드(37 중량% 농도의 수용액, Aldrich) 120mmol를 혼합하고, 이 혼합체에 소듐 카보네이트 촉매를 레조르시놀과 45:100의 몰비로 첨가하였다. 얻어진 혼합액을 75°C에서 1시간 동안 혼합하여, 젤 형태의 혼합체를 얻었다. 얻어진 젤 형태의 혼합체를 상온에서 24시간 정도 에이징하였다. 에이징하여 얻어진 혼합체를 물과 에탄올로 세척하여 소듐 카보네이트를 제거하였다. 얻어진 생성물을 트리부틸페닐틴(Aldrich) 용액 (용매: 물, 농도: 37 중량%)에 하루동안 담구어 둔다. 그 뒤, Ar 분위기에서 700°C로 2시간 동안 열처리하여 주석 탄소 복합체를 제조하였다.

[106] <리튬화된 주석 탄소 복합체 전극 제조>

[107] 제조된 주석 탄소 복합체, 슈퍼 P 카본 블랙 도전제 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 80 : 10 : 10 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 주석-탄소 복합체 슬러리를 제조하였다.

[108] 상기 주석 탄소 복합체 슬러리를 Cu 포일에 캐스팅하고, 얻어진 생성물을 100°C 오븐에서 2시간 동안 건조한 후, 12시간 이상 진공 건조하였다.

[109] 진공 건조된 생성물을 적당한 크기로 자르고, 이 위에 리튬 금속을 올려놓고, 전해액(1.2M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비))을 상기 리튬 금속에 골고루 뿌렸다.

[110] 이어서, 얻어진 생성물에 0.5kg/cm²의 압력을 가하고, 30분간 유지시킨 뒤 리튬 금속을 조심스럽게 제거하여 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 제조하였다.

[111]

[112] <제조예 3> 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 포함하는 반전지 제조

[113] 상기 실시예 2에서 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 음극으로 하고, 상기 제조예 1에서와 동일한 양극 및 전해액을 사용하여 CR2032 크기의

반전지를 제조하였다. 전해액으로는 1.2M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)를 사용하였다.

[114]

[115] <제조예 4> 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 포함하는 리튬 공기 전지 제조

[116] 상기 실시예 2의 리튬화된주석 탄소 복합체 전극을 음극으로 하고, Super P가 코팅된 gas diffusion layer(GDL)을 공기극으로 하여, $(\text{TEGDME})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 전해액을 이용하여 2032 coin-type cell로 제작하였다.

[117]

[118] <실험예 4> 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 포함하는 반전지의 충방전 용량 측정

[119] 제조예 3에서 제조된 반전지를 2.0V 내지 0.01V에서, 100mA g^{-1} 의 전류 조건으로 2회 충방전을 실시하였다. 1회째 충방전을 실시한 충방전 결과를 도 4에 나타내었고, 2회째 충방전을 실시한 충방전 결과를 도 5에 나타내었다.

[120] 도 5에 나타낸 것과 같이 상기 제조예 3에서 제조된 반전지는 1회 충방전시 충전 용량 17.4mAh/g , 방전 용량 407.1mAh/g 으로, 활물질에 이미 리튬이 존재하므로 충전은 거의 이루어지지 않으나, 방전 용량은 우수하게 나타났음을 알 수 있다. 또한, 초기 개회로 전압(OCV)은 약 0.05V로서, 이 결과 또한 활물질 내부에 리튬 이온이 이미 존재함을 나타낸다.

[121] 또한, 도 6에 나타낸 것과 같이, 제조예 3에서 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 포함하는 반전지는 2회 충방전시 충전 용량 375.0mAh/g , 방전 용량 359.7mAh/g 으로, 전지로서 충분히 작동함을 알 수 있다.

[122]

[123] <실험예 5> 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 포함하는 리튬 공기 전지의 충방전 용량 측정

[124] 제조예 4에서 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 이용한 리튬 공기전지의 충방전을 실시하여 도 7에 나타내었다.

[125] 도 7에 나타낸 것과 같이, 제조예 4에서 제조된 리튬화된 주석 탄소 복합체 전극을 이용한 리튬 공기 전지는 500mAh/g 의 충방전 용량을 나타내며, 약 2.5V 부근 방전 전위를 가지고 전지로서 충분히 작동함을 알 수 있다.

[126]

산업상 이용가능성

[127] 본 발명에 따른 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 리튬이 금속과 합금을 형성하면서 동시에 탄소의 결정 구조 속에 삽입되어 안정된 구조의 복합체를 형성하기 때문에, 충방전 과정에서 금속의 부피 변화가 적어, 이에 따른 사이클 특성이 저하되지 않고 충방전 용량이 향상되며, 초기 충방전시 비가역 용량을 제어할 수 있고, 안전성이 떨어지는 리튬 금속 음극을 대체하는 효과를 가진다.

[128]

청구범위

- [청구항 1] 금속 탄소 복합체를 준비하는 제 1 단계;
상기 금속 탄소 복합체, 도전재 및 바인더를 용매에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 집전체에 도포하는 제 2 단계;
상기 금속 탄소 복합체를 포함하는 슬러리가 도포된 집전체에 리튬을 적층시키는 제 3 단계; 및
상기 리튬이 적층된 집전체에 용액을 첨가하면서 압력을 가하는 제 4 단계로 구성되는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 탄소 복합체는 Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Ag, Au, Zn, Cd, 및 Hg 로 이루어진 그룹에서 선택되는 금속과 탄소의 복합체인 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 탄소 복합체는 실리콘 탄소 복합체 또는 주석 탄소 복합체인 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬은 쉬트(sheet) 형태이고, 두께는 $50\mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 제 4 단계에서 리튬에 가하는 압력이 $300 \sim 3500 \text{ N/m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 제 4 단계의 용액은 리튬염과 전해질로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 리튬염은 LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, 및 LiBPh_4 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고,
상기 용액은 유기 용매 및 이온성 용매로 구성되고,
상기 유기 용매는 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 1,2-디메톡시에탄 (DME), -부티로락톤 (GBL), 테트라하이드로푸란 (THF), 1,3-디옥솔란 (DOXL), 디메틸에테르 (DEE), 메틸 프로피오네이트(MP),

설포란(sulfolane, S), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 아세토니트릴 (AN), 및 테트라에틸렌글라이콜 디메틸에테르 (TEGDME)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이고,
 상기 이온성 용매는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 (HMI)-(CF₃SO₂)₂N, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-PF₆, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 (BMI)-PF₆, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-PF₆, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-BF₄, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-BF₄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-BF₄, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨(EMI)-CF₃SO₃, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI)-CF₃SO₃, 및 1-헥실-3-메틸이미다졸륨(HMI)-CF₃SO₃ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.

[청구항 8]

제 1 항에 있어서,
 상기 리튬이 적층된 집전체에 압력을 가한 이후 상기 적층된 리튬을 제거하는 제 5 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극의 제조 방법.

[청구항 9]

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,
 상기 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극은 상기 리튬의 일부가 상기 금속과 합금을 형성하고, 상기 리튬의 나머지 일부가 탄소 결정 구조에 삽입되는 것을 특징으로 하는 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극.

[청구항 11]

제 10 항의 리튬화된 금속 탄소 복합체 전극을 포함하는 전기 화학 소자.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서,
 상기 전기 화학 소자는 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지 또는 리튬 이온 전지인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자

[청구항 13]

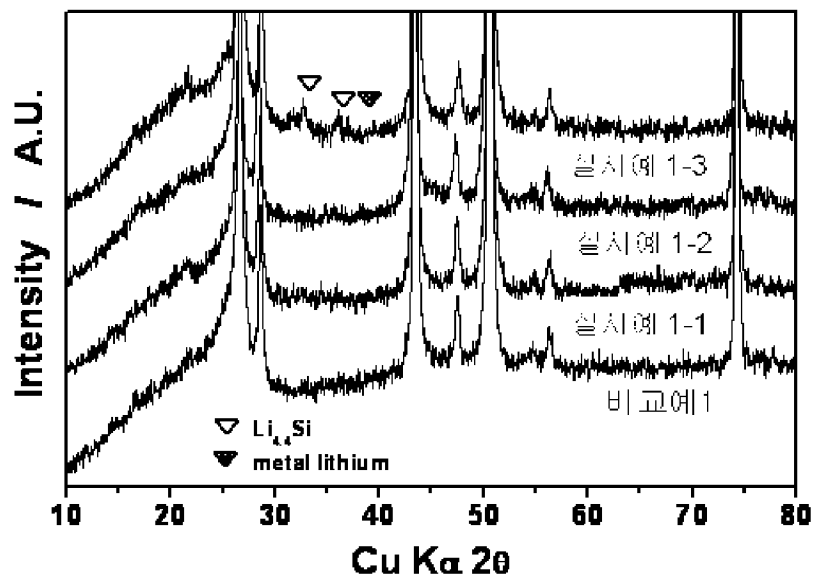
제 11 항에 있어서,
 상기 전기 화학 소자는 고분자 복합 전해질 또는 액상 전해질을 포함하는 리튬 공기 전지인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자

[청구항 14]

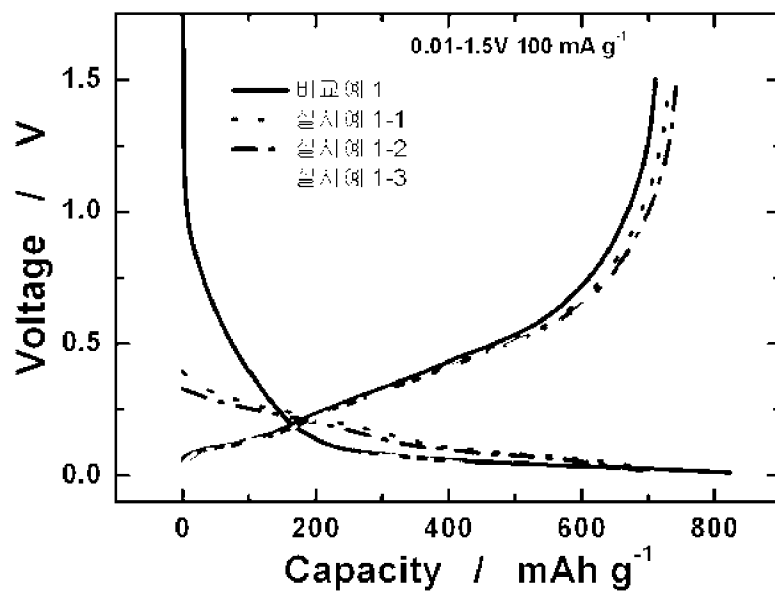
제 13 항에 있어서,
 상기 고분자 복합 전해질은 제1 리튬염과 고분자로 형성된 필름; 및 상기 필름에 함침되어 있으며, 제2 리튬염과 유기 용매를

- 포함하는 이온 전도성 용매를 포함하고,
 상기 유기 용매는 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌
 글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌
 글리콜디알킬 에테르, 폴리알킬글리콜디알킬 에테르 또는 이들의
 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,
 상기 액상 전해질은 일반식 $R^1(CR^3_2CR^4_2O)_nR^2$ 으로 나타내어 지는
 리튬 공기 전지인 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자
 (상기 일반식에서 n 은 2 내지 10 이고
 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 사이클로알킬, 아릴,
 헤테로시클릴, 헤테로아릴, 알콕시, 시릴, 치환된 알킬, 치환된
 사이클로알킬, 치환된 아릴, 치환된헤테로시클릴,
 치환된헤테로아릴, 치환된 알콕시, 치환된 시릴, 할로겐에서
 선택된다)
- [청구항 16] 제 13 항에 있어서,
 상기 R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 알킬, 사이클로알킬,
 아릴, 치환된 알킬, 치환된 아릴로 나타내어 지는 것을 특징으로
 하는 리튬 공기 전지
- [청구항 17] 제 13 항에 있어서,
 상기 액상 전해질은 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌
 글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌
 글리콜디알킬 에테르, 폴리알킬글리콜디알킬 에테르 또는 이들의
 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자.

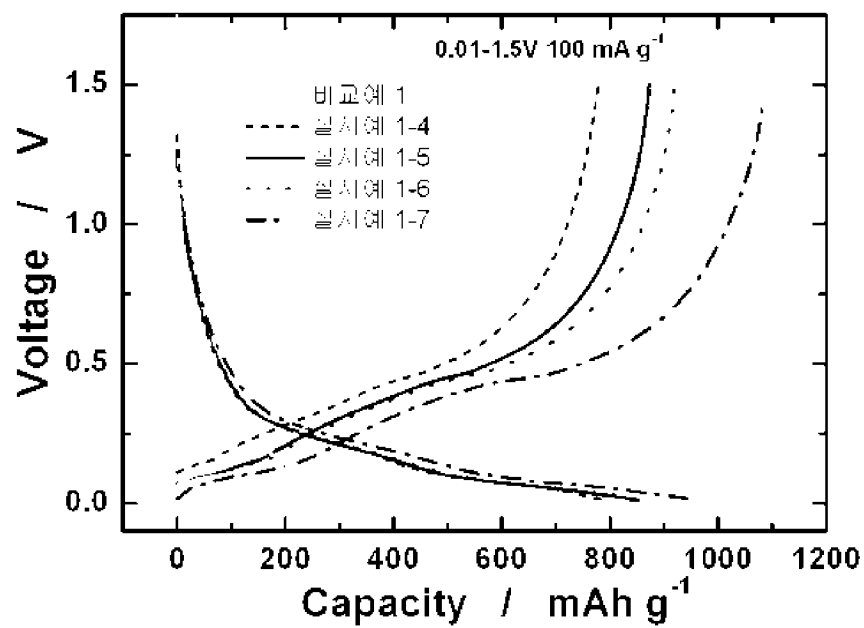
[Fig. 1]



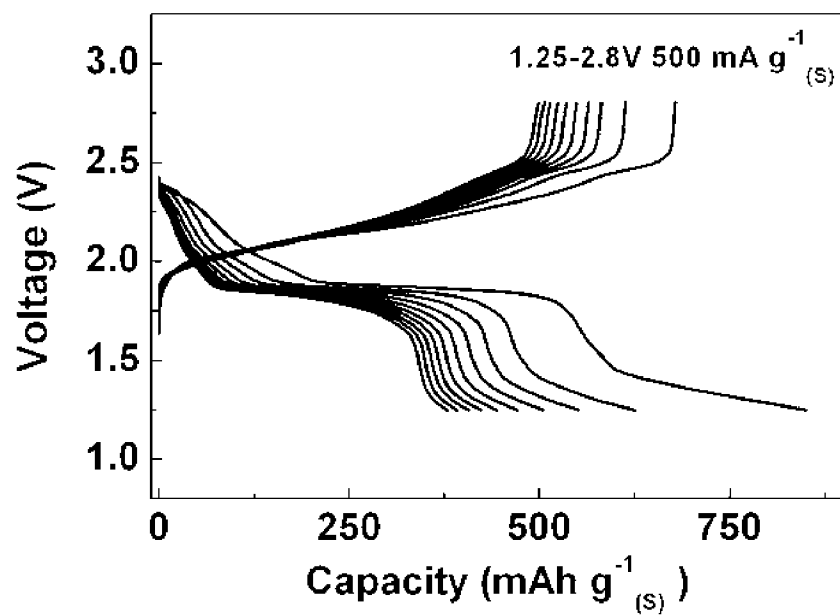
[Fig. 2]



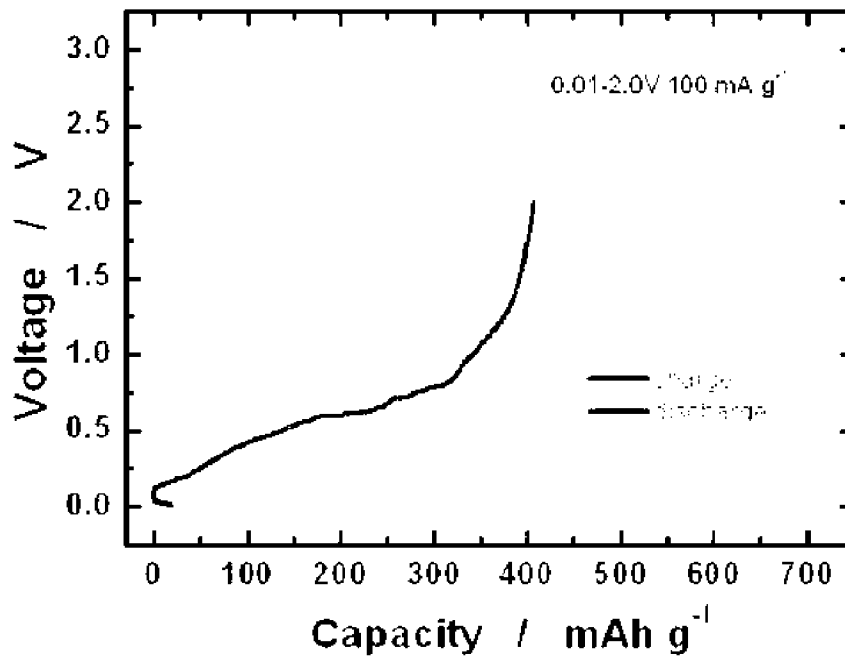
[Fig. 3]



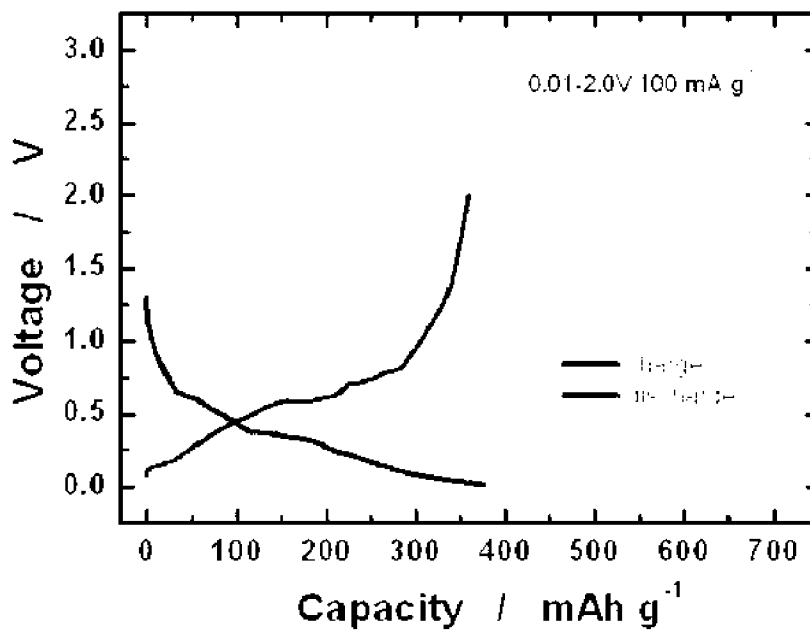
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]

