(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0131793
(43) 공개일자 2020년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C01B 33/02 (2006.01) *C01B 33/113* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0151965(분할)
(22) 출원일자 2020년11월13일
심사청구일자 2020년11월13일
(62) 원출원 특허 10-2018-0084191
원출원일자 2018년07월19일
심사청구일자 2018년07월19일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이윤광
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

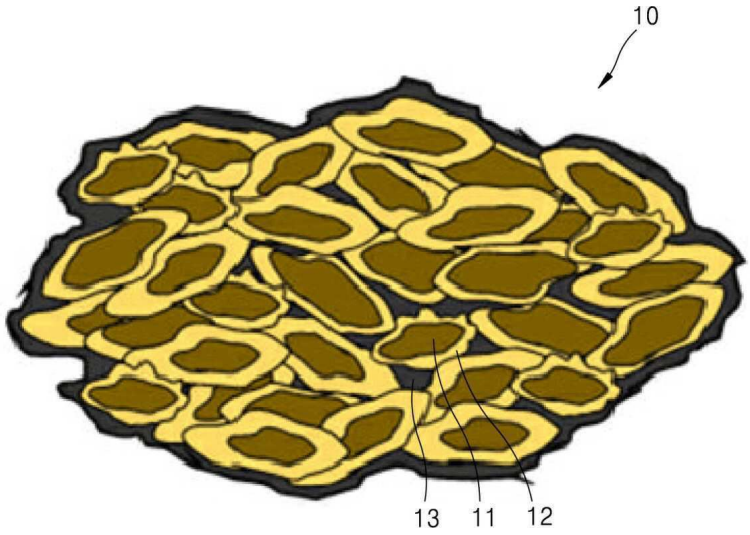
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **복합음극활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함한 음극을 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

복수의 실리콘 입자; 상기 복수의 실리콘 입자 각각 상에 배치된 실리콘 산화물 코팅층; 및 상기 복수의 실리콘 입자를 서로 분리하도록 배치되는 탄소질 재료를 포함하는 복합음극활물질이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 33/02 (2013.01)
C01B 33/113 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415159520
과제번호	20172410100140
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	ESS기술개발사업(R&D)
연구과제명	초장수명 ESS용 리튬이차전지(>450 Wh/L) 소재 및 셀 공정 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 실리콘 입자;

상기 복수의 실리콘 입자 각각 상에 배치된 실리콘 산화물 코팅층; 및

상기 복수의 실리콘 입자를 서로 분리하도록 배치되는 탄소질 재료(carbonaceous material)를 포함하고,

상기 탄소질 재료는 탄소질 매트릭스이고,

제1 기공 및 제2 기공을 포함하는 바이모달 기공 구조를 포함하고, 상기 제1기공은 1 내지 5 nm의 직경을 갖고 상기 제2기공은 10 내지 200 nm의 직경을 가지며, 상기 제1 기공의 분포 비율이 제2 기공에 비해 높은, 복합음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 기공의 부피가 상기 바이모달 기공 구조의 전체 부피에 대하여 20 부피% 이하인, 복합음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합음극활물질은 탄소 코팅층을 더 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합음극활물질의 비표면적은 1 내지 20 cm^2/g인, 복합음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리콘 산화물 코팅층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 복합음극활물질.

<화학식 1>

SiO_x ($0<x\leq2$)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘 입자와 상기 실리콘 산화물 코팅층은 서로 접하여 배치되는, 복합음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘 산화물 코팅층의 일면은 상기 실리콘 입자와 접촉하고, 상기 실리콘 산화물 코팅층의 타면은 상기 탄소질 재료와 접촉하도록 배치되는, 복합음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 입자의 표면에 실리콘 산화물 코팅층을 포함하고,

상기 실리콘 산화물 코팅층은 상기 실리콘 입자의 표면에서 연속적인, 복합음극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘 입자의 표면에 실리콘 산화물 코팅층을 포함하고,

상기 실리콘 산화물 코팅층은 10nm 내지 20nm의 두께를 갖는, 복합음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소질 재료는 소성 후 탄성을 갖는 탄소 전구체로부터 형성된 것인, 복합음극활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 레이온계(rayon) 카본 섬유, PAN계(PAN based) 카본 섬유, 피치계(Pitch based) 카본 섬유, 기상 성장 탄소, 카본 섬유, 흑연, 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 등방성 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 에폭시 수지, 염화비닐 수지, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리비닐클로라이드, 푸르푸릴 알코올, 퓨란, 셀룰로오스, 글루코오스, 수크로오스, 아세트산, 말산, 시트르산, 유기산, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 복합음극활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 탄소질 재료는 99% 이상의 탄화도를 갖는, 복합음극활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 실리콘 입자의 중위입경(D_{50})은 10nm 내지 200nm인, 복합음극활물질.

청구항 14

실리콘을 유기 용매 및/또는 수계 용매 중에서 분쇄하여 실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 실리콘 입자를 제공하는 단계;

상기 실리콘 입자, 탄소 전구체, 비수계 용매를 균일 혼합하여 혼합 조성물을 얻는 단계; 및

상기 혼합 조성물을 소성하여 복합음극활물질을 얻는 단계;

를 포함하는, 복합음극활물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 분쇄는 기계적 분쇄 방법인, 복합음극활물질의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 혼합 조성물을 소성하는 단계 이전에 비수계 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는, 복합음극활물질의 제조 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 소성은 800℃ 내지 1200℃에서 수행되는, 복합음극활물질의 제조 방법.

청구항 18

양극;

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 복합음극활물질, 및 이를 포함하는 음극과 리튬전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하고 장시간 사용되어야 하므로 방전용량이 높고 및 수명특성이 우수한 리튬전지가 요구된다.

[0003] 탄소계 재료는 다공성으로서 충방전 시의 부피 변화가 적어 안정하다. 그러나, 일반적으로 탄소계 재료는 탄소의 다공성 구조로 인해 전지 용량이 낮다. 예를 들어, 결정성이 높은 흑연의 이론적인 용량은 LiC_6 조성에서 372mAh/g 이다. 또한, 고율특성이 낮다.

[0004] 상기 탄소계 재료와 함께 전기 용량이 높은 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 이 중에서도, 볼-밀링 Si 입자를 탄소계 재료와 함께 사용한 음극활물질에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 그러나, 실리콘 입자는 충방전시에 400%의 부피 변화가 발생되기 때문에, 이를 포함하는 음극활물질에 균열을 야기할 수 있다. 음극활물질에 균열이 발생되는 경우, 음극활물질 내로 전해질의 침투로 인한 부반응이 진행되어 음극활물질의 열화가 발생된다. 음극활물질의 열화는, 이를 포함하는 리튬이차전지의 용량 저하로 이어지게 되므로, 실리콘 입자의 부피 변화에 따른 음극활물질의 열화를 억제하기 위한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 신규한 음극활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 한 측면은 상기 음극활물질을 채용한 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라,

[0010] 복수의 실리콘 입자;

[0011] 상기 복수의 실리콘 입자 각각 상에 배치된 실리콘 산화물 코팅층; 및

[0012] 상기 복수의 실리콘 입자를 서로 분리하도록 배치되는 탄소질 재료(carbonaceous material)를 포함하고,

[0013] 상기 탄소질 재료는 탄소질 매트릭스이고,

[0014] 제1 기공 및 제2 기공을 포함하는 바이모달 기공 구조를 포함하고, 상기 제1기공은 1 내지 5 nm의 직경을 갖고 상기 제2기공은 10 내지 200 nm의 직경을 가지며, 상기 제1 기공의 분포 비율이 제2 기공에 비해 높은 복합음극

활물질이 제공된다.

[0015] 다른 한 측면에 따라,

[0016] 실리콘을 유기 용매 및/또는 수계 용매 중에서 분쇄하여 실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 실리콘 입자를 제공하는 단계;

[0017] 상기 실리콘 입자, 탄소 전구체, 비수계 용매를 균일 혼합하여 혼합 조성물을 얻는 단계; 및

[0018] 상기 혼합 조성물을 소성하여 복합음극활물질을 얻는 단계;

[0019] 를 포함하는 복합음극활물질의 제조 방법이 제공된다.

[0020] 또 다른 한 측면에 따라,

[0021] 상기 음극활물질을 포함하는 음극,

[0022] 양극, 및

[0023] 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0024] 한 측면에 따른 복합음극활물질을 채용한 음극을 포함한 리튬이차전지는 고용량 및 우수한 수명특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합음극활물질의 단면을 개략적으로 보여주는 사시도이다.

도 2은 제조예 4 내지 6에서 얻은 실리콘 산화물을 포함하는 실리콘 입자 중 실리콘 산화물에 포함된 Si 원자 및 O 원자의 분포를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 및 에너지분산형 분광(EDS) 사진이다.

도 3(a)는 본 발명의 비교예 1 내지 3에 따라 제작된 하프셀의 충방전 곡선이고, 도 3(b)는 전기화학적 평가 데이터 그래프이다.

도 4(a)는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 4에 따라 제작된 하프셀의 충방전 곡선이고, 도 4(b)는 전기화학적 평가 데이터 그래프이다.

도 5(a)는 본 발명의 실시예 1 및 3, 및 비교예 5에 따라 제작된 하프셀의 충방전 곡선이고, 도 5(b)는 전기화학적 평가 데이터 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 10 및 비교예 9 내지 10에서 제작된 리튬이차전지의 전기화학적 평가 데이터 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 10 및 비교예 11에서 제작된 리튬이차전지의 전기화학적 평가 데이터 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 13에 따라 제작된 하프셀의 100회 충방전 사이클 후에 음극 단면의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지분산형 분광(EDS) 사진이다.

도 9는 본발명의 제조예 11 및 15에서 얻은 복합음극활물질의 기공 분포 및 부피의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 10는 예시적인 구현예에 따른 리튬이차전지의 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 리튬전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본

창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 이하에서, "일 실리콘 입자" 및 "다른 실리콘 입자"는 서로 상이한 실리콘 입자를 지시하기 위해 사용된 것일 뿐, 특정 실리콘 입자를 한정하는 것으로 이해되는 것은 아니다.

[0029] 이하에서, "약" 또는 "대략"은, 측정 오차 및 특정 량의 측정과 연관된 오차 (즉, 측정 시스템의 한계)를 고려하여, 기술자에 의해 결정된 특정 값에 대한 허용가능한 오차 범위 내에서 제시된 값 및 평균을 포함한다. 예를 들어, "약"은 하나 이상의 표준 편차, 또는 제시된 값의 ± 30%, 20%, 10% 또는 5% 이내를 의미할 수 있다.

[0030] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 용어(기술적 용어 및 과학적 용어)는 본원이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 것과 같은 용어들은 관련 기술분야 및 본원의 맥락에서 그들의 의미에 부합하는 의미로 해석되어야 할 것이고, 본원에서 특별히 정의되지 않는 한, 이상적이거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되어서는 안된다.

[0031] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 한편, 어느 구성 요소가 다른 구성 요소의 "직상(directly on)"에 있다는 것은 그들 사이에 개제되는 구성이 존재하지 않다는 것을 의미한다.

[0032] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합음극활물질, 및 상기 복합음극활물질을 채용한 음극을 포함한 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0033] 일 구현예에 따른 복합음극활물질을 도 1를 참조하여, 구체적으로 설명한다.

[0034] 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 복합음극활물질(10)은 복수의 실리콘 입자(11); 상기 복수의 실리콘 입자(11) 각각 상에 배치된 실리콘 산화물 코팅층(12); 및 상기 복수의 실리콘 입자 중 일 실리콘 입자 및 다른 실리콘 입자를 서로 분리하는 탄소질 재료(13)를 포함한다.

[0035] 상기 복합음극활물질(10)은 복수의 실리콘 입자(11)를 포함하기 때문에, 기존의 탄소계 음극활물질에 비해 고용량을 가지며, 실리콘 입자(11) 상에 실리콘 산화물 코팅층(12)을 구비함으로써, 실리콘 입자의 팽창이 억제된다. 더 나아가, 복수의 실리콘 입자(11)들 사이에 탄소질 재료(13)가 배치됨으로써 실리콘 입자의 팽창을 추가로 억제하고 팽창 응력을 완충할 뿐만 아니라, 팽창한 실리콘 입자들간에 부딪침에 따른 음극활물질의 균열이 억제된다.

[0036] 일 구현예에 따르면, 상기 복합음극활물질은 바이모달 기공 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질은 서로 상이한 크기 범위를 갖는 기공들을 포함할 수 있다.

[0037] 일 구현예에 따르면, 상기 바이모달 기공 구조는 1 내지 5 ㎚의 직경을 갖는 제1 기공, 및 10 내지 200 ㎚의 직경을 갖는 제2 기공을 포함할 수 있다.

[0038] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 기공은 전해액의 함침에 의해 부반응을 일으킬 수 있는 상기 제2 기공에 비해 높은 비율로 상기 복합음극활물질 내에 분포한다. 따라서, 전해액과의 부반응에 의한 음극활물질의 열화를 방지할 수 있다.

[0039] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 기공의 부피는 상기 바이모달 기공 구조의 전체 부피에 대하여 약 20 부피% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 기공의 부피는 상기 바이모달 기공 구조의 전체 부피에 대하여 약 19 부피% 이하, 약 18 부피% 이하, 약 17 부피% 이하, 약 16 부피% 이하, 약 15 부피% 이하, 약 14 부피% 이하, 약 13 부피% 이하, 약 12 부피% 이하, 약 11 부피% 이하, 약 10 부피% 이하, 약 9 부피% 이하, 약 8 부피% 이하, 약 7

부피% 이하, 약 6 부피% 이하, 약 5 부피% 이하, 약 4 부피% 이하, 약 3 부피% 이하, 약 2 부피% 이하, 또는 약 1 부피% 이하일 수 있다.

[0040] 상기 제1 기공의 부피가 상기 범위에 해당하는 경우, 전해액의 함침 및 전해액과의 부반응에 의한 전지 성능의 열화를 방지할 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 복합음극활물질은 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 탄소원의 화학 기상 증착법에 의하여 복합음극활물질의 표면에 형성될 수 있다. 상기 복합음극활물질의 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 과정에서 제1 기공이 탄소원으로 충전됨으로써, 제1 기공이 차지하는 부피가 감소한다. 그 결과, 상기 복합음극활물질의 비표면적은 현저하게 감소될 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질의 비표면적은 탄소 코팅층을 포함하기 이전에 비하여, 90% 이상 감소할 수 있다. 이는 상기 복합음극활물질에 제1 기공이 지배적으로 분포되어 있음을 증명하는 것이다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 복합음극활물질의 비표면적은 1 내지 20 cm^2/g일 수 있다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0044] <화학식 1>

[0045] SiO_x ($0<x\leq 2$)

[0046] 이때, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 비정질일 수 있다. 비정질 실리콘 산화물 코팅층은 리튬 이온에 대하여 비활성이므로, 리튬의 이동 속도가 높다. 또한, 실리콘 산화물 코팅층은 실리콘 팽창에 의해 발생되는 응력을 균일하게 흡수하여 완충하는 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 실리콘 입자의 팽창을 수용함으로써, 음극활물질의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자와 상기 실리콘 산화물 코팅층은 서로 접하여 배치될 수 있다. 실리콘 입자의 표면에 실리콘 산화물 코팅층이 배치됨으로써, 실리콘 입자의 부피팽창을 보다 효과적으로 수용할 수 있다.

[0048] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 산화물 코팅층과 상기 탄소질 재료는 서로 접하도록 배치될 수 있다. 다시 말하면, 상기 탄소질 재료는 상기 실리콘 산화물 코팅층 사이에 개제하도록 배치될 수 있다. 상기 실리콘 산화물 코팅층의 표면에 탄소질 재료가 배치됨으로써, 실리콘 입자의 부피 팽창을 더욱 억제할 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 산화물 코팅층의 일면은 상기 실리콘 입자와 접촉하고, 상기 실리콘 산화물 코팅층의 타면은 상기 탄소질 매트릭스와 접촉하도록 배치될 수 있다. 이러한 구조를 통하여, 실리콘 입자의 부피 팽창에 따른 응력을 효과적으로 수용하여 음극활물질의 안정성 및 내구성의 향상을 도모할 수 있다.

[0050] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자의 표면에 실리콘 산화물 코팅층을 포함하고, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 상기 실리콘 입자의 표면에서 연속적일 수 있다. 즉, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 상기 실리콘 입자의 둘레를 완전히 커버하며, 이를 통해 전해질과 실리콘 입자의 직접적인 접촉에 의한 열화를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 실리콘 입자의 부피 팽창을 충분히 수용할 수 있다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자의 표면에 실리콘 산화물 코팅층을 포함하고, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 약 10nm 내지 약 20nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 약 10nm 내지 약 19nm, 약 10nm 내지 약 18nm, 약 10nm 내지 약 17nm, 약 10nm 내지 약 16nm, 약 10nm 내지 약 15nm, 약 10nm 내지 약 14nm, 약 10nm 내지 약 13nm, 약 10nm 내지 약 12nm, 약 10nm 내지 약 11nm, 약 11nm 내지 약 20nm, 약 12nm 내지 약 20nm, 약 13nm 내지 약 20nm, 약 14nm 내지 약 20nm, 약 15nm 내지 약 20nm, 약 16nm 내지 약 20nm, 약 17nm 내지 약 20nm, 약 18nm 내지 약 20nm, 또는 약 19nm 내지 약 20nm의 두께를 가질 수 있다.

[0052] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소질 재료는 소성 후 탄성을 갖는 탄소 전구체로부터 형성된 것일 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 탄소 전구체는 특별히 제한되는 것은 아니며, 레이온계(rayon) 카본 섬유, PAN계(PAN based) 카본 섬유, 피치계(Pitch based) 카본 섬유, 기상 성장 탄소, 카본 섬유, 흑연, 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 등방성 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치, 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 에폭시 수지, 염화비닐 수지, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알콜, 폴리비닐클로라이드, 푸르푸릴 알코올, 퓨란, 셀룰로오스, 글루코오스, 수크로오스, 아세트산, 말산, 시트르산, 유기산, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 탄소질 재료는 인조 흑연, 예를 들어 판상 흑연을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소질 재료의 적어도 일부분은 판상 흑연으로 이루어질 수 있다.

[0055] 상기 탄소질 재료는 탄화도가 99% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소질 재료는 탄소 및 수소 이외에 다른 원소를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 탄소질 재료의 탄화도가 99% 이상이 되도록 함으로써, 충분한 응력 완충 효과 및 조밀한 구조를 가지며 전도성이 우수한 복합음극활물질의 제조가 가능하다.

[0056] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자는 나노 입자일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노입자의 중위입경(D_{50})은 약 10nm 내지 200nm일 수 있고, 상기 범위 내에서 선택된 2개의 임의의 값으로 표현되는 임의의 범위일 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 실리콘 입자의 중위입경은 약 10nm 내지 약 200nm, 약 10nm 내지 약 150nm, 약 10nm 내지 약 125nm, 약 10nm 내지 약 100nm, 약 10nm 내지 약 90nm, 약 10nm 내지 약 80nm, 약 10nm 내지 약 70nm, 약 10nm 내지 약 60nm, 약 10nm 내지 약 50nm, 약 10nm 내지 약 40m, 약 10nm 내지 약 30nm, 또는 약 10nm 내지 약 20nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 중위입경을 상기 범위 내로 구성함으로써, 실리콘의 부피 팽창에 의해 발생하는 응력을 최소화할 수 있다.

[0058] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 구형, 튜브형, 판상형 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0059] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소질 재료는 복합음극활물질의 전체 중량에 대하여 30 중량% 내지 70 중량%로 포함될 수 있다. 상기 탄소질 재료가 상기 복합음극활물질 중 상기 범위의 함량으로 포함되는 경우에, 실리콘 입자들을 충분히 분리하면서도 실리콘 입자의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소질 재료는 실리콘 입자에 대한 매트릭스로서 기능하여 실리콘 입자를 고정하고 탈리를 방지하여, 우수한 수명특성을 가질 수 있다.

[0060] 이하, 일 구현예에 따른 복합음극활물질의 제조 방법을 설명한다.

[0061] 일 구현예에 따른 복합음극활물질의 제조 방법은,

[0062] 실리콘을 유기 용매 및/또는 수계 용매에서 분쇄하여 실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 실리콘 입자를 제공하는 단계;

[0063] 상기 실리콘 입자, 탄소 전구체, 비수계 용매를 균일 혼합하여 혼합 조성물을 얻는 단계; 및

[0064] 상기 혼합 조성물을 소성하여 복합음극활물질을 얻는 단계;

[0065] 를 포함한다.

[0066] 일 구현예에 따르면, 상기 분쇄는 기계적 분쇄 방법일 수 있다. 예를 들어, 상기 기계적 분쇄 방법은 볼밀링 공정일 수 있다. 예를 들어, 상기 볼밀링 공정은 유성 볼밀(planetary ball mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 또는 교반 볼밀(stirred ball mill) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 볼밀링 공정에서 분쇄용 볼밀은 실리콘과 반응하지 않는 것으로서, 예를 들어 지르코니아 볼밀을 사용할 수 있다. 또한, 볼밀링 공정 시간은 희망하는 최종 입자 크기를 고려하여 적절한 시간 동안 수행될 수 있으며, 예를 들어 약 1분 내지 약 20시간 동안 수행될 수 있다.

[0067] 상기 볼밀링 공정은 습식 또는 건식 볼 밀링을 포함하며, 통상의 기술자는 원하는 리튬과 합금 가능한 금속 입자의 크기 및 용도에 따라 적절한 볼밀링 공정을 선택할 수 있다.

[0068] 습식 볼 밀링에 사용되는 매질의 예로는 유기용매가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 매질은 이소프로필 알코올 용매를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 분야에서 습식 볼 밀링에 사용될 수 있는 매질이라면 모두 사용할 수 있다.

[0069] 상기 볼밀링 공정은 실온보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 볼밀링 공정은 25℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[0070] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 산화물 코팅층은 10nm 내지 20nm의 두께를 가질 수 있다.

[0071] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 혼합 조성물의 전체 중량에 대하여 30 중량% 내지 70 중량%로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 전구체가 혼합 조성물의 전체 중량에 대하여 상기 범위로 포함되는 경우, 실리

콘 입자를 충분히 분리시키면서도 실리콘 입자의 부피 팽창을 수용할 수 있는 탄소질 재료로 구성된 탄소질의 탄성 매트릭스를 얻을 수 있다.

[0072] 일 구현예에 따르면, 상기 비수계 용매는 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 및 프로피온산 에틸로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 전술한 탄소 전구체를 용해시키고, 이와 동시에 상기 실리콘 입자를 분산시킬 수 있는 용매라면 포함될 수 있다.

[0073] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합 조성물을 소성하는 단계 이전에 비수계 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 비수계 용매를 제거하는 단계는 실온에서 방치하여 증발시키거나, 50 내지 200℃의 진공 오븐에서 건조할 수 있다.

[0074] 상기 비수계 용매를 제거함으로써, 이어지는 소성 과정을 통하여 얻어지는 음극활물질의 밀도를 높일 수 있다.

[0075] 일 구현예에 따르면, 상기 소성은 약 800℃ 내지 약 1200℃에서 수행될 수 있다. 상기 소성 공정이 800℃ 미만의 온도에서 진행되면 탄소 전구체의 탄화반응이 충분히 이뤄지지 않아 탄화도가 낮은 탄소물질이 되며, 전도성이 좋지 않아 저항으로 작용할 수 있으며, 1200℃를 초과하는 온도에서 진행되면 탄소와 실리콘, 실리콘 산화물 사이에 반응으로 인해 산화층의 환원 반응 및 탄화 실리콘 생성으로 인해 용량 및 수명특성의 저하가 발생될 수 있다.

[0076] 일 구현예에 따르면, 상기 소성은 약 2 시간 내지 약 6 시간 동안 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 소성은 약 2 시간 내지 약 5 시간, 약 2 시간 내지 약 5.5 시간, 약 2 시간 내지 약 4.5 시간, 약 2 시간 내지 약 4 시간, 약 2 시간 내지 약 3.5 시간, 약 2 시간 내지 약 3 시간, 약 2 시간 내지 약 2.5 시간, 약 2.5 시간 내지 약 6 시간, 약 3 시간 내지 약 6 시간, 약 3.5 시간 내지 약 6 시간, 약 4 시간 내지 약 6 시간, 약 4.5 시간 내지 약 6 시간, 약 5 시간 내지 약 6 시간, 또는 약 5.5 시간 내지 약 6 시간 동안 진행될 수 있다.

[0077] 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 상술한 복합음극활물질을 포함하는 음극활물질층을 포함한다.

[0078] 상기 음극은, 상기 음극 집전체와 음극활물질층 사이 또는 음극활물질층 내에 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더에 대해서는 후술하는 바를 참조한다.

[0079] 상기 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0080] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 복합음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 복합음극활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0081] 상기 복합음극활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 복합음극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 음극 집전체와 음극활물질층 사이 또는 음극활물질층 내에 포함될 수 있으며, 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다.

[0082] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할

수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 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.

[0084] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0085] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 상기 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 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 복합음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0086] 제조된 복합음극활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 복합음극활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0087] 상기 복합음극활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기판 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.

[0088] 다음으로 양극이 준비된다.

[0089] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0090] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[0091] 예를 들어, 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, $Li_aA_{1-b}B^1_bD^1_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B^1_bO_{2-c}D^1_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B^1_bO_{4-c}D^1_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cD^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cD^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; LiI^1O_2; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0092] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti,

Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0093] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$(0<x<1), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFePO_4$ 등이다.

[0094] 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.

[0095] 상기 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0096] 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0097] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.

[0098] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0099] 고분자 수지, 충진제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0100] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0101] 다음으로 전해질이 준비된다.

[0102] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체전해질일 수 있다. 예를 들어, 상기 고체전해질은 Li_2S를 포함하는 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고체전해질은 ThioLISICON($Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$), Li_2S, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-SiS_2, Li_2S-GeS_2, Li_2S-B_2S_5, Li_2S-Al_2S_5, LPSX($Li_xP_yS_zX$, X = Cl, Br, I), LGPS($Li_{10}GeP_2S_{12}$), LPS($Li_7P_3S_{11}$), 보론산화물, 또는 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있은 것이라면 모두 사용 가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.

[0103] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0104] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글

리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0105] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0106] 도 9에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[0107] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0108] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0109] 또한, 상기 리튬 이차전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

[0110] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0111] **실시예**

[0112] **(실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 실리콘 입자의 제조)**

[0113] 제조예 1

[0114] 시장에서 입수 가능한 벌크 실리콘을 이소프로필알코올(IPA) 매질과 함께 볼밀 장치에 투입하고, 실온 및 볼밀 회전 속도 3000~4000rpm에서 0.5시간 동안 분쇄하여, 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0115] 제조예 2

[0116] 분쇄 시간을 1시간으로 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0117] 제조예 3

[0118] 분쇄 시간을 2시간으로 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0119] 제조예 4

[0120] 분쇄 시간을 3시간으로 한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0121] 제조예 5

[0122] 분쇄 시간을 5시간으로 하고, 매질로서 소량의 물을 추가로 첨가한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0123] 제조예 6

[0124] 분쇄 시간을 10시간으로 하고, 매질로서 소량의 물을 추가로 첨가한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 볼밀링된 실리콘 나노입자를 얻었다.

[0125] **(복합음극활물질의 제조)**

[0126] 제조예 7

[0127] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 50 중량%, 콜타르 피치 50중량%, 테트라하이드로푸란 중에 혼합 및 균질 분산하여, 혼합 조성물을 얻었다. 상기 혼합 조성물을 진공 챔버 내에서 건조하여 용매를 제거하였다. 이어서, 혼합

조성물을 900℃에서 소성하여 복합음극활물질을 얻었다.

[0128] 제조예 8

[0129] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 대신에, 제조예 2에서 얻은 실리콘 입자를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.

[0130] 제조예 9

[0131] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 대신에, 제조예 3에서 얻은 실리콘 입자를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.

[0132] 제조예 10

[0133] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 대신에, 제조예 4에서 얻은 실리콘 입자를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.

[0134] 제조예 11

[0135] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 대신에, 제조예 5에서 얻은 실리콘 입자를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.

[0136] 제조예 12

[0137] 제조예 1에서 얻은 실리콘 입자 대신에, 제조예 6에서 얻은 실리콘 입자를 사용한 점을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.

[0138] 제조예 13

[0139] 제조예 5에서 얻은 실리콘 입자 80 중량%, 콜타르피치 20중량%, 테트라하이드로푸란 중에 혼합 및 균질 분산하여, 혼합 조성물을 얻었다. 상기 혼합 조성물을 진공 챔버 내에서 건조하여 용매를 제거하였다. 이어서, 혼합 조성물을 900℃에서 소성하여 복합음극활물질을 얻었다.

[0140] 제조예 14

[0141] 콜타르피치를 33.3 중량%로 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 13와 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다

[0142] 제조예 15

[0143] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질을 준비하고, 900 ℃의 조건하에서, 아세틸렌(C_2H_2)(g)을 50 sccm의 속도로 30분간 기상 화학 증착하여, 추가 탄소 코팅층을 포함한 복합음극활물질을 제조하였다.

[0144] **평가예 1: 실리콘 산화물 코팅층의 분석**

[0145] 제조예 4 내지 6에서 제조한 실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 실리콘 입자의 표면을 투과전자현미경(TEM) 및 에너지분산형 분광(EDS)으로 확인하였으며, 그 사진은 도 2에서 보여진다.

[0146] 도 2에 따르면, 제조예 4 내지 6에서 제조된 실리콘 입자 중 실리콘 산화물 코팅층이 Si 및 O로 이루어짐을 확인할 수 있었다. 또한 제조예 4에서 제조예 6에서 제조한 실리콘 산화물 코팅층으로 갈수록 O의 비율 증가효과를 확인할 수 있었다.

[0147] **평가예 2: 복합음극활물질의 기공 분석**

[0148] 제조예 11 및 15에서 얻은 복합음극활물질의 표면을 SEM으로 관찰하여 기공의 크기 및 부피를 측정하였다. 그 결과는, 도 9에서 보여진다.

[0149] 도 9를 참조하면, 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질의 경우 1~5 nm 크기의 기공의 부피가 총 기공 부피의 20% 이내인 반면에, 제조예 15에서 얻은 복합음극활물질의 경우 1~5 nm 크기의 기공의 부피가 거의 0%에 근접하는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 10 nm 이상의 크기의 기공의 부피의 변화는 탄소 코팅층의 유무에 상관없이 유사한 거동을 보였다. 이러한 점에 비추어볼 때, 기상 탄소 코팅 공정이 1~5 nm 크기의 기공을 선택적으로 막았음을 알 수 있다.

[0150] 또한, 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질의 비표면적은 14.6 cm^2/g이고, 제조예 15에서 얻은 복합음극활물질의 비표면적은 1.42 cm^2/g으로 확인되었고, 약 90% 이상 비표면적의 감소를 이루었음을 알 수 있다.

[0151] **(하프셀의 제작)**

[0152] 실시예 1

[0153] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질을 음극활물질:도전재:바인더를 96:1:3의 비율로 슬러리를 제조하였다. 여기서, 상기 도전재로는 Super P를 사용하였고, 상기 바인더로는 카복시메틸셀루롤오스(CMC) 및 스티렌-부타디엔-고무(SBR)를 사용하였다.

[0154] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 2시간 동안 건조한 후, 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극을 제조하였다.

[0155] 상기 제조된 음극을 작업 전극으로 사용하고, 리튬 호일을 상대 전극으로 사용하고, 음극 및 상대 전극 사이에 세퍼레이터로 폴리에틸렌막를 삽입하고, EC/EMC/DEC를 3/5/2의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 10.0 중량%의 FEC를 첨가하고 리튬염으로 $LiPF_6$를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 공정에 따라 CR2032 하프셀을 제작하였다.

[0156] 실시예 2

[0157] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질 대신에, 제조예 12에서 얻은 복합음극활물질을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CR2032 하프셀을 제작하였다.

[0158] 비교예 1 내지 4

[0159] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질 대신에, 제조예 7 내지 10에서 얻은 복합음극활물질을 각각 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CR2032 하프셀을 제작하였다.

[0160] 실시예 3

[0161] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질 대신에, 제조예 14에서 얻은 복합음극활물질을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CR2032 하프셀을 제작하였다.

[0162] 비교예 5

[0163] 제조예 11에서 얻은 복합음극활물질 대신에, 제조예 13에서 얻은 복합음극활물질을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 CR2032 하프셀을 제작하였다.

[0164] **평가예 3: 전기화학적 특성 평가(1)**

[0165] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4에 따라 제작된 하프 셀을 25℃에서 0.1C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 0.005V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한 후 일정 전압으로 일정 전류 이하(0.01C)가 될 때까지 충전한다. 이후, 0.1C-rate의 방전율로 1.5V에 이를 때까지 정전류로 방전시켰다. 이와 같이 2회의 충○방전 사이클을 거친 후, 0.5C-rate의 충○방전율로 전압 구간은 0.005V 내지 1V로 하여 연속적으로 100회 충○방전 사이클을 반복한다. 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 1에 나타내었으며, 충방전 실험 결과 그래프는 도 3 및 4에서 보여진다.

[0166] 초기효율은 하기 수학식 1로부터 각각 계산되었다.

[0167] <수학식 1>

[0168] 초기효율 [%] = [1^{st} 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] ㅅ 100

[0169] *표 1*

	초기용량 [mAh/g]	초기효율 [%]
비교예 1	2426	91.5
비교예 2	2233	91.0
비교예 3	2126	90.5

비교예 4	1533	87.8
실시예 1	1402	84.5
실시예 2	1400	83.6

[0170] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 및 2에 포함된 복합음극활물질은 10nm 이상의 실리콘 산화물 코팅층을 포함함으로써, 이보다 얇은 실리콘 산화물 코팅층을 포함하는 비교예 1 내지 4에 비해 초기 용량 및 초기 효율이 더 낮았다. 그러나, 도 3 및 4에서 보는 바와 같이, 용량 유지율은 비교예 1 내지 4에 비하여 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 특히, 실시예 1 및 2와 비교예 4를 비교하면, 초기 가역 용량에서 약간의 손해를 보는 것은 사실이지만, 이후 사이클에서 용량 유지율이 현저히 개선되어, 일정 사이클이 지나면 실시예 1 및 2가 비교예 4에 비해 더 높은 가역용량을 가질 것으로 예측된다.

[0171] **평가예 4: 전기화학적 특성 평가(2)**

[0172] 실시예 1, 3 및 비교예 5에 따라 제작된 하프 셀을 25℃에서 0.1C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 0.005V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한 후 일정 전압으로 일정 전류 이하(0.01C)가 될 때까지 충전한다. 이후, 0.1C-rate의 방전율로 1.5V에 이를 때까지 정전류로 방전시켰다. 이와 같이 2회의 충○방전 사이클을 거친 후, 0.5C-rate의 충○방전율로 전압 구간은 0.005V 내지 1로 하여 연속적으로 100회 충○방전 사이클을 반복한다. 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었으며, 충방전 실험 결과 그래프는 도 5에서 보여진다.

표 2

[0173]

	초기용량 [mAh/g]	초기효율 [%]
실시예 1	1402	84.5
실시예 3	1702	85.7
비교예 5	1887	84.9

[0174] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1은 50 중량% 콜타르 피치가 혼합되었으나, 실시예 3, 비교예 5는 각각 33.3 중량%, 20 중량%가 혼합되어 실리콘 입자를 충분히 분리할 정도의 탄소질 매트릭스가 형성되지 못하고 팽창으로 인한 응력 완충 효과가 부족하므로, 실리콘 팽창에 따른 음극활물질의 균열이 발생되어 수명특성 및 용량 저하가 발생되는 것으로 생각된다.또한, 실시예 1 및 3와 비교예 5를 비교하면, 비활성 탄소 함량의 증가로 인해 초기 가역 용량에서 약간의 손해를 보는 것은 사실이지만, 이후 사이클에서 용량 유지율이 현저히 개선되어, 일정 사이클이 지나면 실시예 1 및 3이 비교예 5에 비해 더 높은 가역용량을 가질 것으로 예측된다.

[0175] **(풀셀의 제작)**

[0176] **(음극의 제조)**

[0177] 실시예 5

[0178] 상기 제조예 11에서 수득한 복합음극활물질 및 구형 흑연(360mAh/g의 용량을 가짐)을 50:50의 중량비로 혼합하여 음극활물질로 사용하고, 도전제로 super.P, 증점제로 CMC, 바인더로 SBR을 사용하고, 상기 음극활물질/도전제/증점제/바인더를 96:1:1.5:1.5의 중량비로 하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 18 ㎛ 두께의 구리 집전체 상에 통상의 방법을 사용하여 도포하였다. 상기 슬러리가 도포된 집전체를 상온에서 건조한 후, 120℃ 에서 2차 건조하고, 압연 및 펀칭하여 셀에 적용할 음극을 제조하였다.

[0179] 비교예 6 내지 8

[0180] 제조예 4에서 얻은 복합음극활물질 대신에 제조예 7, 10, 및 14에서 얻은 복합음극활물질을 각각 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0181] **(양극의 제조)**

[0182] 실시예 9

[0183] 리튬 코발트 산화물(LCO) 양극활물질, 탄소도전제(super.P), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)을 94:3:3의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 호모게나이저를 통해 혼합하여 양극활물질 슬러리를 제조

하였다. 15㎛ 두께의 알루미늄 집전체 위에 양극활물질 슬러리를 닥터 블레이트를 사용하여 약 120㎛ 두께로 도포하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 집전체 상에 양극활물질층이 배치된 양극을 제조하였다.

[0184] **(리튬이차전지의 제조)**

[0185] 실시예 10

[0186] 실시예 5에서 제조된 음극을 16㎜의 원형으로 권취하고 양극을 15㎜의 원형으로 권치한 다음, 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터를 배치하여 2032 타입의 코인 풀셀을 제조하였다.

[0187] 세퍼레이터로서 두께 14㎛ 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체 세퍼레이터를 사용하였다.

[0188] 전해액으로서 EC/EMC/DEC를 3/5/2의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 10.0 중량%의 FEC를 첨가하고 리튬염으로 $LiPF_6$를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하였다.

[0189] 비교예 9 내지 11

[0190] 실시예 5에서 제조된 음극 대신에 비교예 6 내지 8에서 얻은 음극을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 2032 타입의 코인 풀셀을 제조하였다

[0191] **평가예 5: 전기화학적 특성 평가(3)**

[0192] 실시예 10 및 비교예 9 내지 11에 따라 제작된 풀셀을 25℃에서 0.2C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 4.2V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한 후 일정 전압으로 일정 전류 이하(0.05C)가 될 때까지 충전한다. 이후, 0.1C-rate의 방전율로 2.5V에 이를 때까지 정전류로 방전시켰다. 이와 같이 2회의 충○방전 사이클을 거친 후, 1C-rate로 충전 및 0.5 C-rate로 방전, 전압 구간은 4.2V 내지 2.7V로 하여 연속적으로 200회 충○방전 사이클을 반복한다. 상기 충방전 실험 결과 그래프는 도 6 및 7에서 보여진다.

[0193] 도 6 및 도 7에 따르면, 실시예 10 및 11과 대조적으로, 비교예 7의 경우 실리콘 산화물 코팅층의 두께가 실리콘 팽창 부피를 완화할 수 있을 정도로 두껍지 못하여, 수명 특성이 현저히 저하되는 것으로 보인다. 또한, 실시예 12 및 13의 경우 충분한 탄소질 재료의 도입으로 인해 실리콘 부피 팽창에 따른 음극활물질의 균열을 방지할 수 있게 되었음을 알 수 있다.

[0194] **평가예 6: 100 사이클 후 음극 표면 관찰**

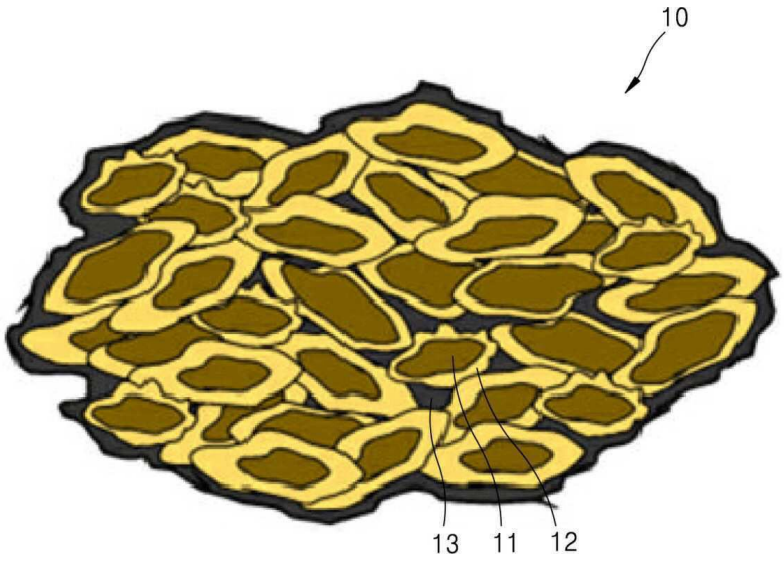
[0195] 실시예 13에 따라 제작된 코인 풀셀을 100 사이클의 충전 및 방전 과정을 거친 후 음극을 절단하여 단면을 주사전자현미경(SEM) 및 에너지분산형 분광학(EDS) 을 통해 관찰하였고, 그 사진은 도 9에서 보여진다.

[0196] 도 8에 따르면, 100회 충전 및 방전 후에도 음극 내부에 균열이 발견되지 않았으며, 전해질과의 반응에 의해 형성된 SEI 층에서 발견되는 F 원소는 음극활물질 외곽 표면에서만 관찰되고, 내부에서는 관찰되지 않았음을 알 수 있다. 이는 음극에 균열이 발생되지 않아서, 전해질이 음극 내부로 침투하지 못했음을 간접적으로 보여주는 것으로 생각된다.

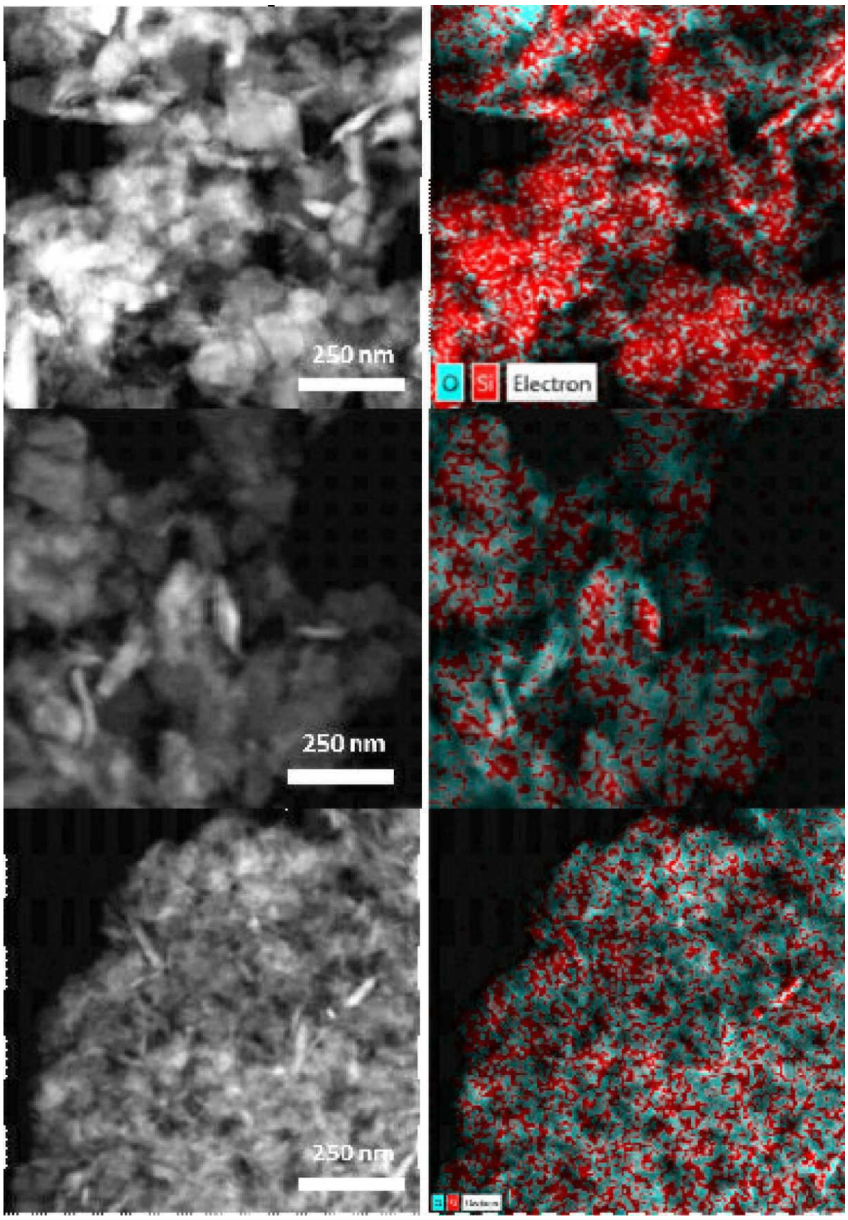
[0197] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

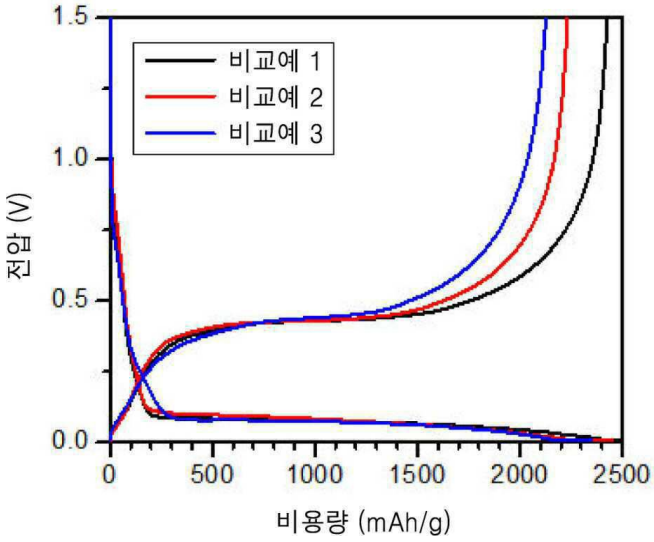
도면1



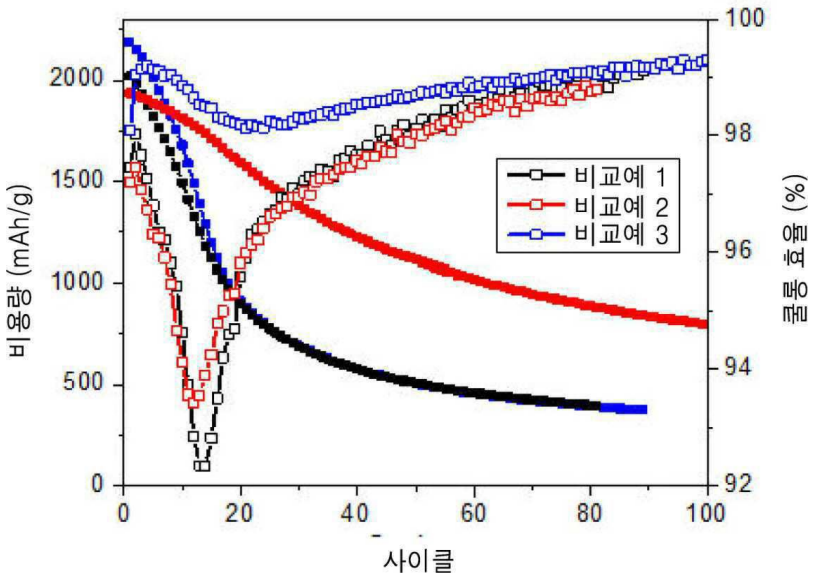
도면2



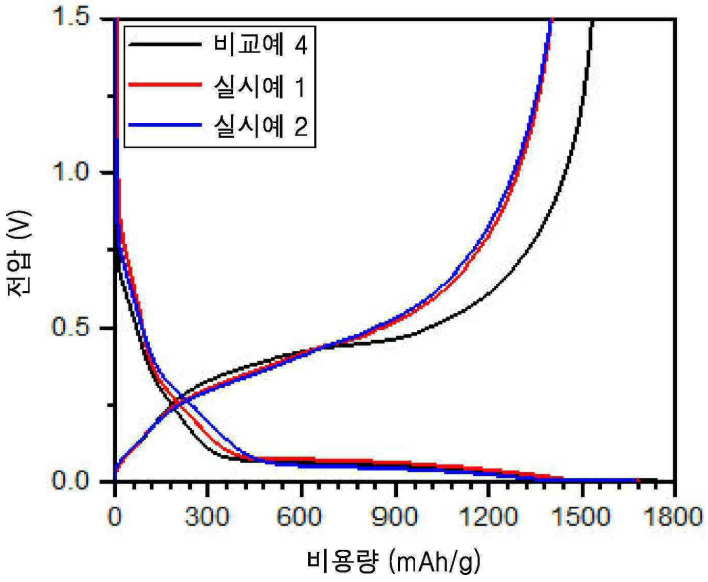
도면3a


비교예 1
비교예 2
비교예 3
전압 (V)
비용량 (mAh/g)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
500
1000
1500
2000
2500

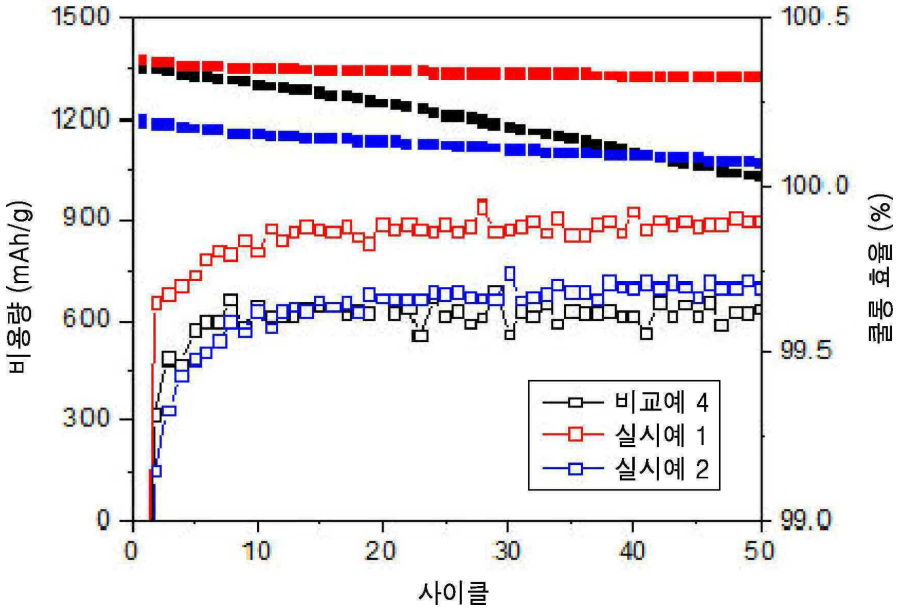
도면3b


비교예 1
비교예 2
비교예 3
비용량 (mAh/g)
쿨롱 효율 (%)
사이클
2000
1500
1000
500
0
100
98
96
94
92
0
20
40
60
80
100

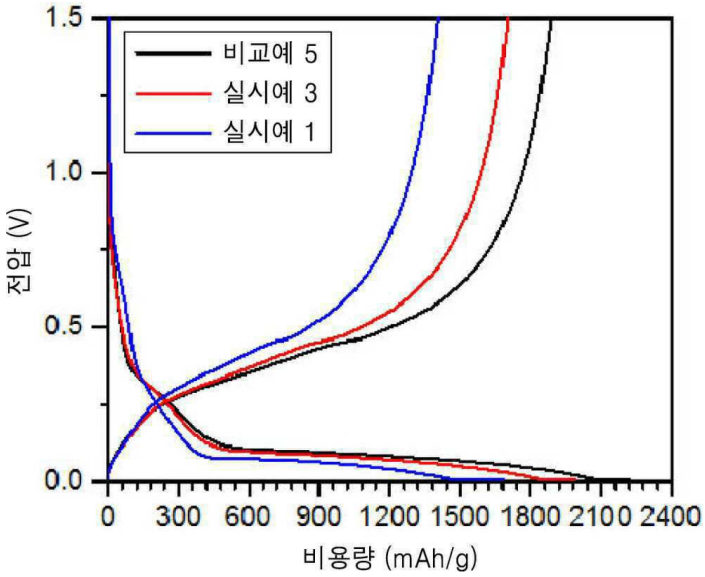
도면4a


비교예 4
실시예 1
실시예 2
전압 (V)
비용량 (mAh/g)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
300
600
900
1200
1500
1800

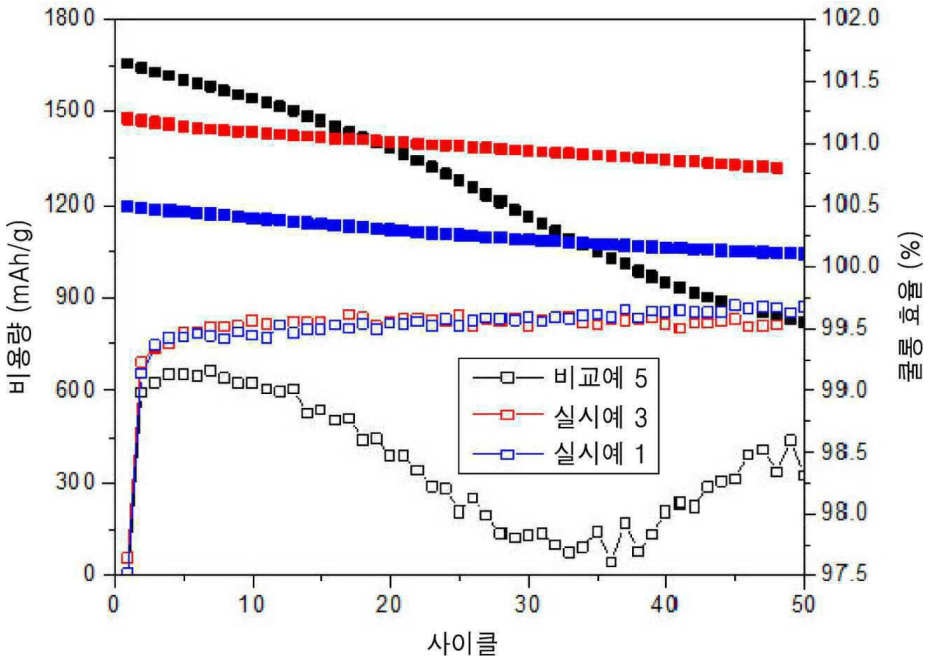
도면4b


비교예 4
실시예 1
실시예 2
비용량 (mAh/g)
쿨롱 효율 (%)
사이클
1500
1200
900
600
300
0
100.5
100.0
99.5
99.0
0
10
20
30
40
50

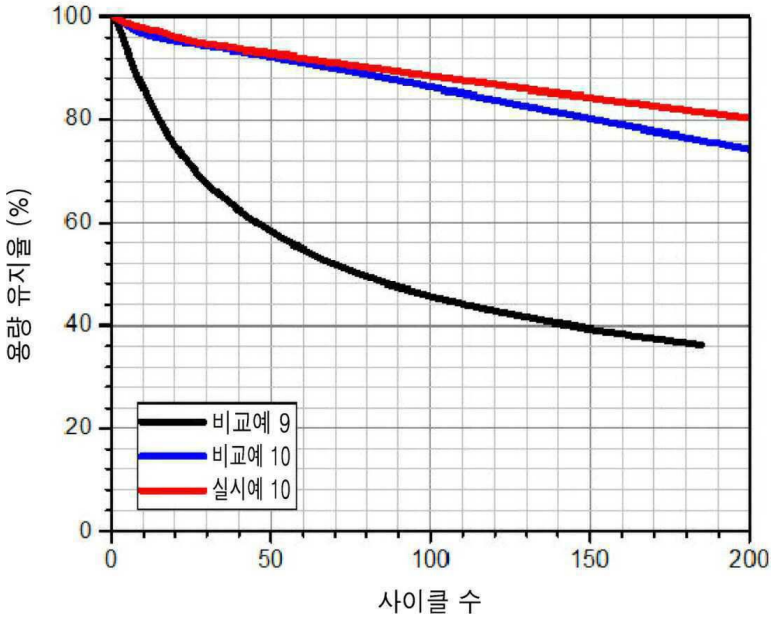
도면5a



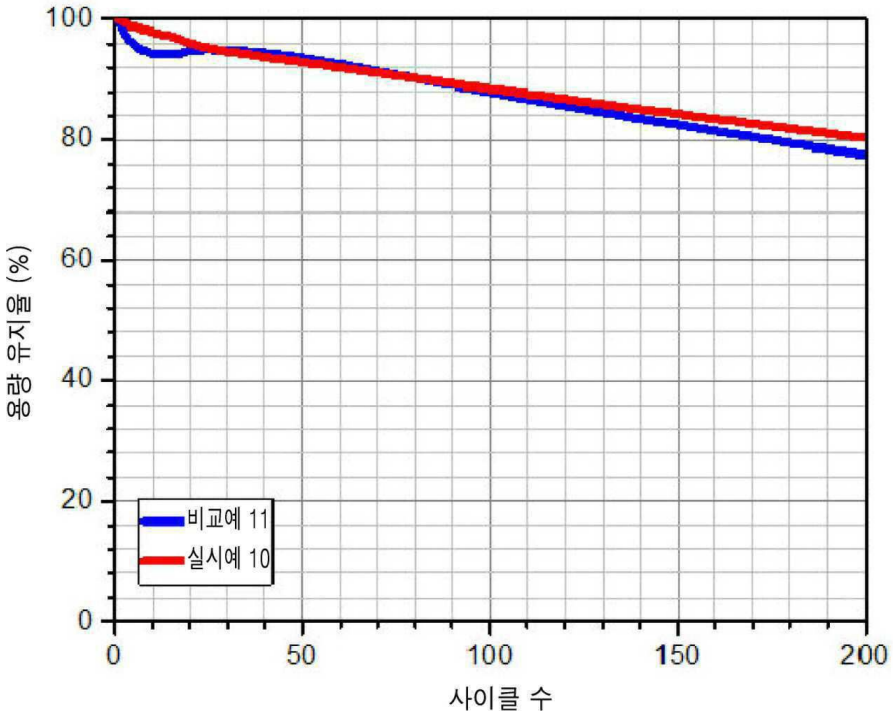
도면5b



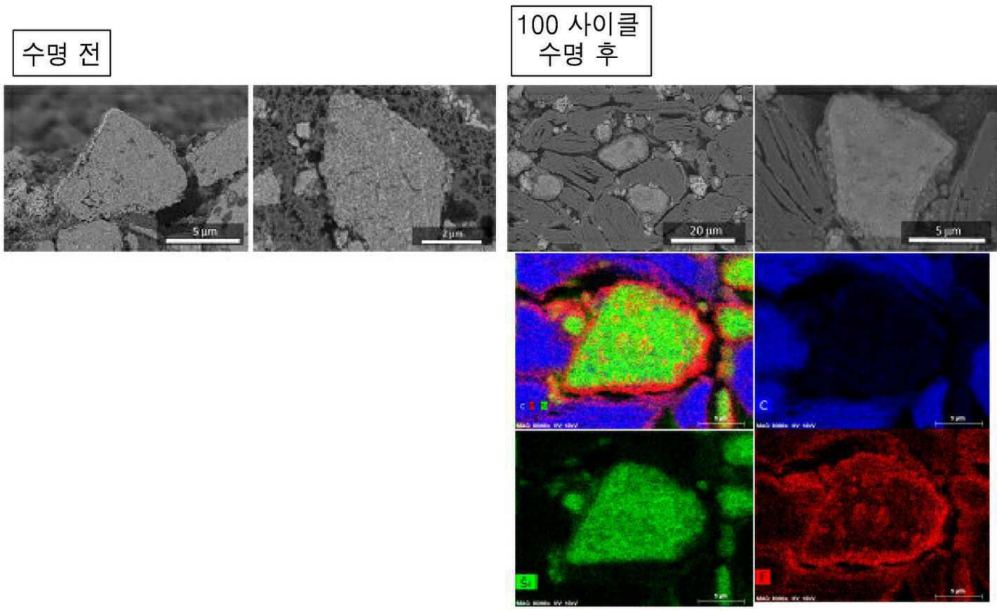
도면6


100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
용량 유지율 (%)
사이클 수
비교예 9
비교예 10
실시예 10

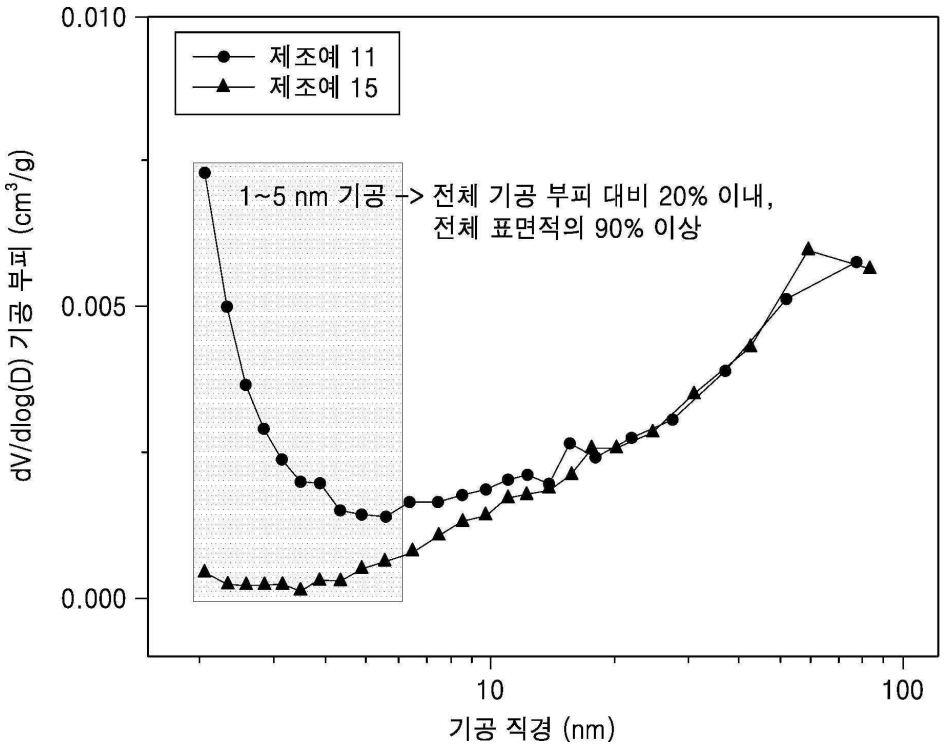
도면7


100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
용량 유지율 (%)
사이클 수
비교예 11
실시예 10

도면8


수명 전
100 사이클
수명 후
5 μm
2 μm
20 μm
5 μm

도면9


0.010
0.005
0.000
dV/dlog(D) 기공 부피 (cm³/g)
제조예 11
제조예 15
1~5 nm 기공 -> 전체 기공 부피 대비 20% 이내,
전체 표면적의 90% 이상
10
100
기공 직경 (nm)

도면10

