

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0029309
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 11/83 (2020.01) C01B 32/184 (2017.01)
D06C 7/00 (2020.01) D06M 11/05 (2006.01)
D06M 11/24 (2024.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
D06M 101/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06M 11/83 (2013.01)
C01B 32/184 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2023-0109475

(22) 출원일자 2023년08월22일

심사청구일자 2023년08월22일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

성재경

경상남도 진주시 진주대로 501

김남형

경상북도 김천시 시청로 46

(74) 대리인

김종석

전체 청구항 수 : 총 19 항

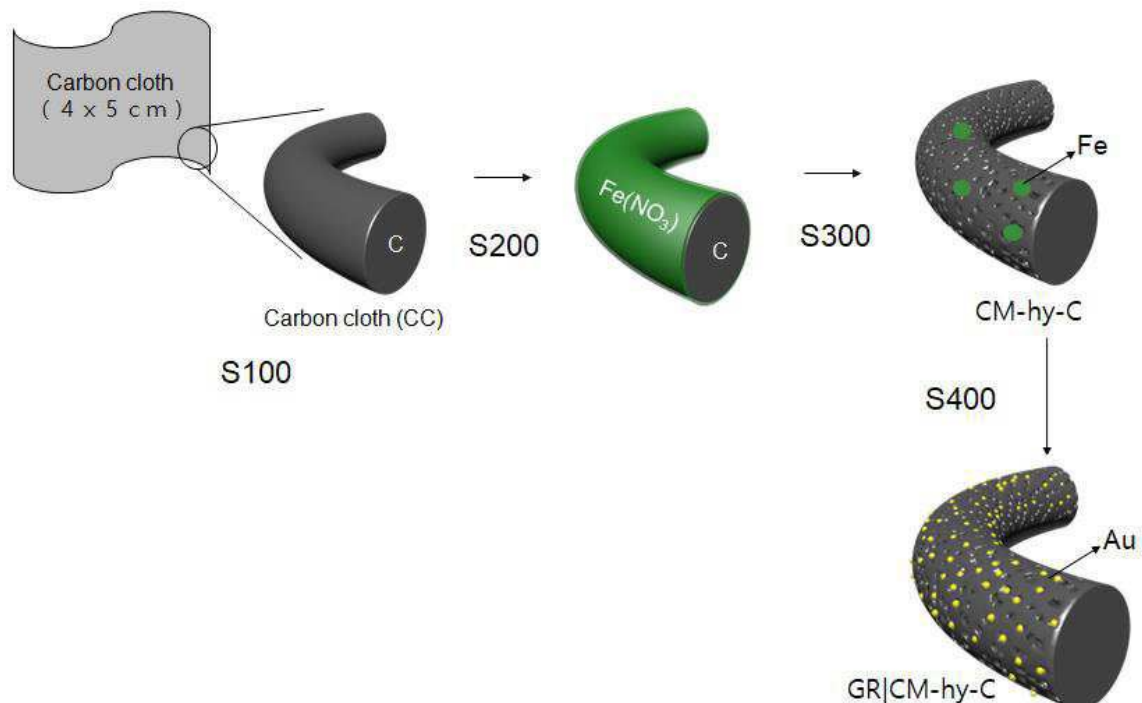
(54) 발명의 명칭 복합 음극 활물질의 제조방법과 이에 의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 어닐링 및 침지 공정을 통한 탄화물 매개의 촉매 수소화 분해를 통해 제조한 표면 결함이 있는 그래핀 셀을 포함하는 음극 활물질로, 상기 표면에 형성된 다수의 나노 채널을 통해 덴드라이트가 없는 Li 증착 및 탈리를 효과적으로 유도하고, 셀 부피의 큰 변화없이 금속 Li를 수용할 수 있는 복합 음극 활물질의 제조방법과 이에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 본 발명은 전이금속 촉매가 전이금속 탄화물 표면의 탄소 과포화에 의해 그래핀 셀의 등은 성장을 유도하는 동시에 채널링 반응을 유발할 수 있는 효과가 있으며, 또한, 갈바닉 치환에 의해 제조된 금(Au) 탄화물 매개 수소화 탄소는 Li 핵 생성과 전압을 효과적으로 완화할 수 있고 그래핀 셀의 나노 채널 및 결합에 의한 Li 증착/탈리 동안 우수한 Li 가역성을 제공할 수 있는 효과가 있으며, 또한 혼합 이온 및 전자 전도 특성으로 인해 Li 호일과 고체 전해질 사이의 중간층인 그래핀 셀층을 조절하는 Li 이온 플럭스 역할을 하여 전고체 폴셀 전지 구성에서 높은 쿨롱 효율로 사이클 안정성을 성공적으로 개선한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

D06C 7/00 (2013.01)
D06M 11/05 (2013.01)
D06M 11/24 (2024.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/587 (2013.01)
D06B 2700/36 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356236
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711197289
과제번호	00241916
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고밀도/고안정성 전고체 전지를 위한 고용량 복합 음극재 연구 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2023.06.01 ~ 2024.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 직물에 오염된 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계(S100);

탄소 직물의 표면에 전이금속 수산화물을 코팅하는 단계(S200);

전이금속 수산화물을 코팅한 탄소 직물을 하이드록사이드 환원 및 촉매 수소화 분해를 연속적으로 적용하는 결합 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300); 및

전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 갈바닉 치환에 의해 전이금속을 금(Au)으로 대체하는 갈바닉 치환 단계(S400);

를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전처리 단계(S100)는,

이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전이금속 수산화물 코팅 단계(S200)는,

전이금속 용액에 전처리한 탄소 직물을 침지시킨 다음 1.5~2.5시간 동안 85~95℃로 가열하여 전이금속 수산화물을 코팅하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기에서 건조시킨 전이금속 수산화물 코팅 탄소 직물은 탈이온수로 세척 후, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 3.5~4.5시간에 걸쳐 75~85℃에서 건조시키는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 결합 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300)는,

450~550℃의 온도로 25~35분간 열처리하여 하이드록사이드 환원을 수행하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 결합 그래핀 셸 형성 및 전이금속 증착 단계(S300)는,

하이드록사이드 환원 수행 후 연속적으로 920~980℃의 온도로 40~50분간 촉매 수소화 분해를 수행하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 갈바닉 치환 단계(S400)는,

전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 금(Au) 이온 제공 용액에 침지시켜 전이금속을 금(Au)으로 대체하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 갈바닉 치환 단계(S400)는,

전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 전이금속을 금(Au)으로 대체한 다음, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 55~65℃에서 3.5~4.5시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 전이금속 용액의 전이금속은 Fe 또는 Ni인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 금(Au) 제공 용액은 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

탄소체;

상기 탄소체의 외면에 형성된 그래핀 셸층; 및,

상기 그래핀 셸층에 증착된 리튬 친화성 물질;

을 포함하는 복합 음극 활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탄소체는 복수 개의 나노 채널과 결합이 있는 그래핀 셸(graphene shell)을 포함하는 것을 특징으로 하는

복합 음극 활물질.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 리튬 친화성 물질은 충전시 안정한 리튬 증착 및 탈리(deposition and stripping)를 유도하는 리튬 친화성(lithiophilic material) 물질인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 리튬 친화성 물질은 Au, Ag 또는 Si를 포함하는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 나노 채널은 5~500nm 사이지인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질.

청구항 16

제11항에 있어서,

복합 음극 활물질을 보호하기 위한 중간층인 그래핀 셀층은 두께가 100 nm ~ 100 μ m이고, 기공도가 5 ~ 70 vol%인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 탄소체는 Au(금)의 함량이 0.005 ~ 10 atomic%인 것을 특징으로 하는 복합 음극 활물질.

청구항 18

청구항 11 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 따른 복합 음극 활물질로 이루어지는 음극.

청구항 19

청구항 18의 복합 음극 활물질로 이루어지는 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 음극 활물질의 제조방법과 이에 의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 어닐링 및 침지 공정을 통한 탄화물 매개의 촉매 수소화 분해를 통해 제조한 표면 결함이 있는 그래핀 셀을 포함하는 음극 활물질로, 상기 표면에 형성된 다수의 나노 채널을 통해 덴드라이트가 없는 Li 증착 및 탈리를 효과적으로 유도하고, 셀 부피의 큰 변화없이 금속 Li를 수용할 수 있는 복

합 음극 활물질의 제조방법과 이에 의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 금속 리튬은 높은 이론적 비용량(3860 mAhg^{-1})과 가장 낮은 산화 환원 전위(표준 수소 전극 대비 3.04V)로 인해 차세대 전지의 궁극적인 음극으로 간주되고 있다. 리튬 이온 전지(lithium-ion battery, 이하, 'LIB'라 한다.)의 기존 흑연 음극을 금속 Li 음극으로 대체하는 이점은 최근 비특허문헌 1, 2에서 철저히 검토되었다. 하지만 Li 금속 음극의 실용화는 Li의 높은 화학 반응성, 무한한 상대 부적 변화, 사이클링 중 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 증착을 포함하여 심각한 문제가 발생하고 있다.
- [0005] 이러한 문제는 불안정한 고체 전해질 계면(SEI)을 포함한 심각한 전해질 분해와 극도의 부피 팽창으로 덴드리틱 Li의 증착에 의한 내부 단락을 유발할 수 있다. 이러한 이유로 현재까지 대체 전해질, Li-전해질 계면 반응성을 완화하기 위한 전해질 첨가제, 덴드라이트(dendrite)의 형성을 억제하기 위한 폴리머/인공 SEI 층 등 Li 금속음극의 이러한 장애에 대처하기 위해 상당한 노력이 기울여 왔다. 이러한 기술은 덴드리틱 Li의 성장을 완화하고 내구성이 있는 SEI층을 형성하는데 효과적이지만, 호스트리스 Li 증착 및 탈리 특성으로 인한 무한한 부피 변화를 해결하는 것은 여전히 어려운 일이다.
- [0007] 실제 응용의 관점에서 볼 때, 시판되는 셀 구성에서는 공간이 매우 제한되어 있기 때문에, 음극의 이러한 심각한 치수 변화는 높은 내부 응력, 셀 왜곡, 셀 파괴 및 내부 단락을 포함한 안전 문제 등 치명적인 엔지니어링 문제를 일으킨다. 또한, 부피의 큰 변동에 의해 음극 계면이 플로팅하면, 기계적으로 불안정한 SEI 층이 형성되고 사이클링 중에 그 층이 연속적으로 형성된다.
- [0009] 이러한 취약한 SEI 층의 지속적인 형성은 전극 표면에 두꺼운 이온 절연 부산물을 축적하는 동안 전해질 분해를 촉진시켜 Li 증착/탈리시 불균일한 Li 이온 플럭스를 발생시킨다. 이러한 불균일한 Li^+ 플럭스는 덴드리틱 리튬의 증착 및 비활성화된 리튬(dead lithium)의 형성의 주요 원인으로 여겨지고 있으며, 치명적인 안전 문제나 기존의 LIB보다 에너지 밀도가 오히려 저하될 수 있다.
- [0011] 이러한 문제를 해결하기 위해 몇몇 선구적인 작업은 최근 금속성 Li를 수용하기 위해 친유성 특성을 가진 3차원 매트릭스를 구성하면 불균일한 Li 이온 플럭스를 조절하면서 Li 증착/탈리 동안 부피 변화를 효과적으로 최소화할 수 있음을 비특허문헌 3에서 입증하였으며, 특허문헌 1 내지 특허문헌 3과 같은 다양한 기술들이 개발되어 특허출원된 바 있다.
- [0013] 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근 몇몇 선구적인 연구는 금속성 Li를 수용하기 위한 리튬 친화적(lithiophilic) 특성을 갖는 3차원 매트릭스를 구축함으로써, 불균일한 Li 이온 플럭스를 조절하면서 Li 증착/탈리 동안의 부피 변화를 효과적으로 최소화할 수 있음을 입증하였다. 높은 표면적과 리튬 친화성으로 인해 Li 이온은 덴드리틱(dendritic) 형성을 일으키지 않고 매트릭스의 빈 공간에 조밀하게 증착되어 Li 증착/탈리 중 부피 변화를 효과적으로 억제한다.
- [0015] 이러한 이유로 호스트 매트릭스는 리튬 금속 배터리의 음극에 대한 유망한 전략으로 간주되어 왔으며 최근 연구에서는 환원 그래핀 산화물(rGO), 탄소 나노튜브(CNT), 기능화된 탄소섬유 및 귀금속 장식 호스트와 같은 다양한 우수한 Li 호스트 재료가 보고되었다. 그러나 이러한 Li 호스트의 뛰어난 기능에도 불구하고 고가의 재료와 고급 재료의 과도한 사용, Li 증착/탈리 중 셀 레벨의 체적 변화에 대한 상세한 분석의 부족 등 실용화에는 여전히 어려운 문제점이 있다.

[0017] 따라서, 본 발명자들은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬이차 전지용 음극에 관한 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0060804호(2022.05.12. 공개) 리튬 친화물질층과 탄소층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극, 그의 제조방법, 및 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2488680호(2023.01.10 등록) 리튬 이차전지용 음극, 그의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-01428553호(2022.10.24. 공개) 금속 음극 전극 및 이를 이용한 이차 전지

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) P. Albertus, S. Babinec, S. Litzelman and A. Newman, Nat. Energy, 2017, 3, 16-21.

(비특허문헌 0002) S. Chen, C. Niu, H. Lee, Q. Li, L. Yu, W. Xu, J.-G. Zhang, E. J. Dufek, M. S. Whittingham, S. Meng, J. Xiao and J. Liu, Joule, 2019, 3, 1094-1105.

(비특허문헌 0003) D. Lin, Y. Liu, Z. Liang, H. W. Lee, J. Sun, H. Wang, K. Yan, J. Xie and Y. Cui, Nat. Nanotechnol., 2016, 11, 626-632.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 어닐링 및 침지 공정을 통한 탄화물 매개의 촉매 수소화 분해를 통해 제조한 표면 결함이 있는 그래핀 셀을 포함하는 음극 활물질로, 상기 그래핀 셀의 표면에 결함이 있는 수많은 나노 채널을 통해 덴드라이트가 없는(dendrite-free) Li 증착 및 탈리를 효과적으로 유도하고, 셀 부피의 큰 변화없이 금속 Li를 수용할 수 있는 복합 음극 활물질의 제조방법과 이에 의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0023] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 탄소 직물에 오염된 불순물을 제거하기 위한 전처리 단계(S100); 탄소 직물의 표면에 전이금속 수산화물을 코팅하는 단계(S200); 전이금속 수산화물을 코팅한 탄소 직물을 하이드록사이드 환원 및 촉매 수소화 분해를 연속적으로 적용하는 결함 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300); 및 전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 갈바닉 치환에 의해 전이금속을 금(Au)으로 대체하는 갈바닉 치환 단계(S400);를 포함하는 복합 음극 활물질의 제조방법을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0025] 상기 전처리 단계(S100)는 이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 전이금속 수산화물 코팅 단계(S200)는 전이금속 용액에 전처리한 탄소 직물을 침지시킨 다음 1.5~2.5시간 동안 85~95℃로 가열하여 전이금속 수산화물을 코팅하며, 상기에서 건조시킨 전이금속 수산화물 코팅 탄소 직물

은 탈이온수로 세척 후, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 3.5~4.5시간에 걸쳐 75~85℃에서 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 상기 결합 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300)는, 450~550℃의 온도로 25~35분간 열처리하여 하이드록사이드 환원을 수행하고, 상기 하이드록사이드 환원 수행 후 연속적으로 920~980℃의 온도로 40~50분간 촉매 수소화 분해를 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 또한, 상기 갈바닉 치환 단계(S400)는 전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 금(Au) 이온 제공 용액에 침지시켜 전이금속을 금(Au)으로 대체하는 것을 특징으로 하고, 전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소를 전이금속을 금(Au)으로 대체한 다음, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 55~65℃에서 3.5~4.5시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 상기 전이금속 용액의 전이금속은 Fe 또는 Ni인 것을 특징으로 하며, 금(Au) 제공 용액은 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 용액인 것을 특징으로 한다.

[0035] 그리고, 본 발명의 바람직한 다른 실시 예는 탄소체; 상기 탄소체의 외면에 형성된 그래핀 셀층; 및, 상기 그래핀 셀층에 증착된 리튬 친화성 물질;을 포함하는 복합 음극 활물질을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

[0037] 상기 탄소체는 복수 개의 나노 채널과 결합이 있는 그래핀 셀(graphene shell)을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 리튬 친화성 물질은 충전시 안정한 리튬 증착 및 탈리(deposition and stripping)를 유도하는 리튬 친화성(lithiophilic material) 물질이며, 상기 리튬 친화성 물질은 Au, Ag 또는 Si를 포함하는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0039] 또한, 상기 나노 채널은 5~500nm 사이즈인 것을 특징으로 하며, 복합 음극 활물질을 보호하기 위한 중간층인 그래핀 셀층은 두께가 100 nm ~ 100 μm이고, 기공도가 5 ~ 70 vol%이고, 상기 탄소체는 Au(금)의 함량이 0.005 ~ 10 atomic%인 것을 특징으로 한다.

[0041] 그리고, 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예는 상기의 복합 음극 활물질로 이루어지는 음극과 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명은 촉매 수소화 분해 동안 환원된 전이금속 나노 입자는 탄소 직물의 C-C 결합을 끊고 채널링 반응에 의해 수많은 나노 크기의 채널이 있는 탄소 표면에 높은 다공성 구조를 생성하는 담체의 역할을 하며, 기존의 촉매 수소화 분해와 달리 Fe 촉매를 사용한 탄소 수소화분해에서는 반응 온도에서 전이금속 탄화물의 높은 탄소 용해도 및 상 안정성으로 인해 전이금속 촉매가 전이금속 탄화물 표면의 탄소 과포화에 의해 그래핀 셀의 등온 성장을 유도하는 동시에 채널링 반응을 유발할 수 있는 효과가 있다.

[0045] 또한, 그래핀 셀에는 탄소 수소화분해 반응에 더 많은 공극 결합이 형성되며, 이러한 결합은 리튬 친화성 이중금속에 대한 갈바닉 치환을 위한 고정 부위 역할을 할 수 있으며, 갈바닉 치환에 의해 제조된 금(Au) 탄화물 매개 수소화 탄소는 Li 핵 생성 과전압을 효과적으로 완화할 수 있고 그래핀 셀의 나노 채널 및 결합에 의한 Li 증착/탈리 동안 우수한 Li 가역성을 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0047] 또한, 그래핀 셀과 나노 채널로 구성된 다공성 구조로 세포 수준의 부피 팽창을 효과적으로 완화할 수 있으며, 이러한 구조적 이점은 불균일한 전류 밀도를 조정하여 덴드라이트가 없는(dendrite-free) Li 증착을 촉진하며, 그 결과, 복합 음극 활물질은 탄산염 전해질의 풀셀 평가에서 시판되는 흑연과 동등한 셀 부피 변화로 우수한 사이클 수명(500 사이클 후 87.2%)을 달성한 효과가 있다.

[0049] 또한 혼합 이온 및 전자 전도 특성으로 인해 Li 호일과 고체 전해질 사이의 중간층인 그래핀 셀층을 조절하는 Li 이온 플럭스 역할을 하여 전고체 풀셀 전지 구성에서 높은 쿨롱 효율로 사이클 안정성을 성공적으로 개선한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 복합 음극 활물질의 제조 공정을 설명하기 위한 모식도이고, 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄화물 매개 촉매 수소화 분해의 메커니즘을 설명하기 위한 도면이며, 도 3 내지 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 촉매 수소화 분해 후 탄소의 구조 분석과 결합 유도 갈바닉 치환(Galvanic replacement) 후의 특성 평가를 설명하기 위한 도면이며, 도 6 내지 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 R|CM-hy-C의 Li 핵 생성 및 성장 거동과 Li 증착 중 두께 변화를 설명하기 위한 도면이며, 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 파우치형 풀셀 성능 및 3 전극 분석을 설명하기 위한 도면이며, 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전고체 풀셀 구성에 대한 적용을 설명하기 위한 도면이며, 도 11은 Ni 촉매 수소화 탄소 직물에 대한 hy-C의 X선 광전자 분광법(XPS)의 분석 결과를 나타낸 그래프이며, 도 12은 미가공(pristine)한 탄소 직물의 SEM 이미지이며, 도 13는 미가공(pristine)한 탄소 직물의 라만 분광법에 의한 측정 결과를 나타낸 그래프이며, 도 14은 CM-hy-C(a) 및 hy-C(b)에 대한 갈바닉 치환 반응 과정을 나타낸 개략도이며, 도 15은 리튬 친화성 이종금속으로 장식된 Li 호스트 매트릭스의 귀금속(Ag 및 Au) 함량 및 면적 질량 부하의 비교를 나타낸 그래프이며, 도 16a 내지 도 16d는 저배율(a 및 b) 및 고배율(c 및 d)에서 GR|CM-hy-C의 SEM 이미지이고, 도 16e 및 도 16f는 도 3e 및 도 3h에서 GR|CM-hy-C의 확대된 HAADF-STEM 이미지이며, 도 17은 GR|hy-C의 SEM 이미지(a-e) 및 GR|hy-C의 HAADF-STEM 이미지(f)이며, 도 18은 Li 증착 테스트 후 미가공(pristine)한 탄소 직물 SEM 이미지 및 미가공(pristine)한 탄소 직물의 후방 산란 전자 SEM 이미지이며, 도 19는 다양한 양의 Li 증착으로서 GR|CM-hy-C에 대한 Li 증착 거동 분석을 위한 SEM 이미지 및 증착되는 Li의 양이 증가에 따른 Li 증착 거동을 나타낸 개략도이며, 도 20은 다양한 양의 Li 증착 후 GR|CM-hy-C에 대한 XPS 분석 그래프이며, 도 21은 GR|CM-hy-C에 대한 XRD 분석 그래프이며, 도 22a는 NCM811 음극을 사용한 Li-free GR|CM-hy-C 풀셀의 사이클링 성능 및 효율을 나타내는 그래프이고, 도 22b는 더 높은 에너지 밀도를 위한 Li 사전 저장된 전체 전지 설계의 개략도이며, 도 23은 GR|CM-hy-C에 대한 Li-free 전체 셀 사이클링 테스트의 전압 프로파일, 방전 용량 플롯 및 전압 프로파일을 나타낸 그래프이며,

도 24는 Li 증착 테스트 후 Cu 포일의 SEM 이미지이며,

도 25는 GR|CM-hy-C, GR|hy-C, Li 포일 및 Li 증착된 Cu 포일에 대한 전체 셀 사이클링 테스트의 전압 프로파일이며,

도 26은 사이클링 데이터의 재현성을 확인하기 위한 전체 셀 사이클링 성능 테스트에 관한 그래프이며,

도 27은 GR|CM-hy-C 및 미가공(pristine)한 Li 호일을 애노드 전극으로 사용하는 전체 셀의 속도 성능 및 각 전류 밀도에서 캐소드 중량으로 나눈 가역 비용량을 나타낸 그래프이며,

도 28은 주변 온도(60℃)에서 각 시료의 순환 성능을 나타낸 그래프이며,

도 29는 GR|CM-hy-C 및 GR|C의 직류 내부저항 측정을 위한 파우치형 전지의 전압 프로파일. 상용 흑연셀을 포함한 각 샘플의 내부저항 값을 나타낸 그래프이며,

도 30은 사이클링 데이터의 재현성을 확인하기 위한 전고체 전체 셀 사이클링 성능 테스트를 나타낸 그래프이며,

도 31은 낮은 면적 용량에서 ASSB 전체 전지의 사이클링 성능을 나타낸 그래프이며,

도 32는 GR|CM-hy-C 층간 Li 양극의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시 예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.

[0054] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법을 첨부된 도 1을 참조하여 설명하면 아래의 내용과 같다.

[0056] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 복합 음극 활물질은 전처리 단계(S100), 전이금속 수산화물을 코팅하는 단계(S200), 결합 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300) 및 갈바닉 치환 단계(S400)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0058] 전처리 단계(S100)는 적절한 크기(예를 들면, 가로×세로 : 4 cm × 5 cm)로 절단한 탄소 직물(Carbon cloth, CC)은 전처리 단계(S100)에서 불순물을 제거하기 하기 위하여 이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척한 것을 준비한다.

[0060] 상기에서 전처리한 탄소 직물은 전이금속 수산화물 코팅 단계(S200)에서 사전에 준비하여 제조한 전이금속 수산화물 용액이 담긴 비이커에 전처리한 탄소 직물을 침지시킨 다음 비이커를 알루미늄 호일로 밀봉하고 대류식 건조 오븐에서 1.5~2.5시간 동안 85~95℃로 가열하여 코팅하면, 탄소 직물의 표면에 전이금속 수산화물이 코팅된다.

[0062] 상기 코팅 조건이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 탄소 직물에 전이금속 수산화물이 충분하게 코팅되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 코팅 조건의 초과 범위에 비례하여 탄소 직물에 전이금속 수산화물의 코팅량이 더 이상 비례하여 증가하지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있으며, 전이금속 수산화물의 크기가 균일하지 않아 전기화학 특성에 영향을 미칠 수 있다.

- [0064] 상기 전이금속 용액을 실온으로 자연 냉각시킨 후, 탄소 직물을 초음파를 사용하여 탈이온수로 여러 번 행구고 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 3.5~4.5시간에 걸쳐 75~85℃에서 건조시켜 전이금속 수산화물이 표면에 코팅된 탄소 직물을 건조시켜 탄소 직물의 잔류 수분 함량을 제거한다.
- [0066] 본 단계에서 건조 조건이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 전처리한 탄소 직물이 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 건조 조건의 초과 범위에 비례하여 전처리한 탄소 직물의 건조 효율이 더 이상 향상되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0068] 도 1에서는 전이금속 용액은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fe nitrate nonahydrate)를 예를 들어 도시하였지만 본 발명에서 적용하는 전이금속은 Fe 및 Ni를 이용한 전이금속 수산화물 용액을 사용하였다.
- [0070] Fe 수산화물 코팅 용액은 200 mL의 탈이온수, 0.06 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 0.3 M 요소(Sigma Aldrich, 99.0wt%) 500 mL를 혼합하여 제조한 용액(이하, 'Fe TM 용액'이라 한다.)을 사용한다.
- [0072] Ni 수산화물 코팅 용액은 200 mL의 탈이온수, 0.06 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 97.0\text{wt}\%$) 및 0.3 M 요소(Sigma Aldrich, 99.0wt%) 500 mL를 혼합하여 제조한 용액(이하, 'Ni TM 용액'이라 한다.)을 사용한다.
- [0074] 상기에서 전이금속을 코팅한 탄소 직물은 결합 그래핀 셀 형성 및 전이금속 증착 단계(S300)에서 전이금속 수산화물을 전이금속으로 환원시키고 촉매 수소화 분해를 유발하기 위해, 얻어진 전이금속 수산화물이 코팅된 탄소 직물을 퍼니스의 관로에 넣고 Ar/H_2 (부피비 90/10) 분위기에서 0.8 L/min의 유속으로 열처리한다. 이 과정에서 450~550℃의 온도로 25~35분간 하이드록사이드 환원과 이어서 연속적으로 920~980℃의 온도로 40~50분간 촉매 수소화 분해의 각각 두 가지 어닐링 조건을 연속적으로 적용한다.
- [0076] 이때, 하이드록사이드 환원 및 촉매 수소화 분해 조건이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 탄소 직물의 외부에 그래핀 셀층과 결합이 충분하게 형성되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 초과 범위에 비례하여 그래핀 셀층과 결합이 더 이상 증가하지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0078] 본 단계에서 전이금속 수산화물로 코팅된 탄소 직물을 Ar/H_2 (90/10 vol%) 분위기에서 어닐링한다. 이 열처리 중에 전이금속 수산화물은 수소 가스에 의해 400℃ 이상에서 전이금속 나노입자로 환원되고, 그 후 환원된 전이금속 나노입자는 고온에서 탄소 직물 중의 탄소의 촉매 수소화 분해에 의해 아래 반응식 1과 같이 탄소와 H_2 가스의 반응에 의해 메탄 가스가 생성된다.
- [0080] (반응식 1)
- [0081] $\text{TM} + \text{C}_{\text{cc}}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TM} + \text{CH}_4(\text{g})$
- [0083] 탄소 접촉 수소화 분해의 핵심은 반응 온도에서 3d 궤도 전이금속(Fe, Co 또는 Ni) 촉매의 우수한 탄소 용해도이다. 이 전이금속 촉매에 의한 탄소 수소화는 수십 년 전에 많은 연구자들에 의해 널리 연구되어 왔다. 이 메커니즘은 탄소와 전이금속 촉매 사이의 상호 작용을 포함하며, 이 반응은 탄소가 전이금속 촉매에 용해되는 것으로 시작된다. 용해된 탄소는 촉매를 통해 그 표면으로 확산되고, 여기서 탄소는 수소와 반응하여 메탄 가스를

생성한다. 즉, 일련의 수소화 분해 반응에 의해, 전이금속 나노 입자는 도 2a에 도시된 바와 같이 비정질 탄소에 침투하여 탄소 직물 내부에 쉽게 내장되어 최종적으로는 도 2c에서와 같이 수많은 나노 크기 채널을 형성되어 결합있는 그래핀 셀이 형성되고, 그래핀 셀에 형성된 결합에 전이금속이 침투하여 증착된다.

[0085] 본 발명에서는 채널링 반응을 일으키는 촉매로 전이금속인 Ni와 Fe를 사용하였다. 이 두 전이금속은 유사한 화학적 및 물리적 특성을 공유하지만, 탄소 수소화 분해의 촉매 거동에는 의미있는 차이가 있음을 발견하였다. Ni 촉매의 경우 탄소 직물에서 탄소 원소를 흡수한 다음 탄소가 확산되는 동안 탄화 니켈(Ni₃C)을 형성한다. 수소 가스가 Ni₃C/Ni 촉매에 흡착되면, Ni₃C의 Ni-C 결합은 고온에서 약하고 불안정하기 때문에, 수소 분자는 아래 화학식 2에서와 같이 Ni₃C의 탄소 원소와 쉽게 반응하여 CH₄ 가스와 순수한 Ni상을 생성한다. Ni 촉매는 H₂ 분위기에서 흑연 탄소 성장보다 탄소 수소화 분해에 대해 우수한 촉매 활성을 갖는 것으로 널리 연구되고 있다. Ni에 대한 탄소 및 H₂의 지속적인 흡수 및 불안정한 Ni-C 결합의 형성은 도 2b에서와 같이 탄소 직물 상에 마이크론 크기와 길이의 나노 채널을 형성할 수 있다.

[0087] (화학식 2)

[0088]
$$\text{Ni} + \text{C}_{\text{Ni-C}}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni} + \text{CH}_4(\text{g})$$

[0090] Fe 촉매의 경우, 탄소 직물로부터 탄소 원소를 충분히 흡수하여, 탄화철상(Fe₃C)을 형성하고, 그 결과 탄소 직물 상에 나노 채널을 생성할 수 있다. 탄화니켈과 달리 Fe₃C는 상대적으로 구조적 안정성이 좋고 고온에서 탄소와 철 사이의 결합이 강하기 때문에 수소화 분해를 위해 H₂ 분자에 의해 벌크 Fe 촉매의 Fe-C 결합을 끊기가 어렵다. 이러한 안정한 Fe-C 결합은 수소화 분해와 함께 Fe 촉매의 대부분이 탄화철 상으로 전환되고, 그 후 연속적인 탄소 흡수에 의해 표면이 과포화되고, 그 결과 도 2c에 도시된 바와 같이 표면에서 그래핀 셀이 등은 성장한다. 각 촉매의 촉매 수소화 분해 반응의 개략도는 도 2d에 도시된 바 같다. Fe₃C/Fe 촉매의 표면에서 도 2d 및 도 2e에서와 같이 탄소 수소화 분해와 그래핀 셀 성장이 동시에 일어나는 것이 주목할 만하다. 이 탄화물을 통한 수소화 분해는 나노 채널뿐만 아니라 그래핀 셀에 결합이 있는 구조를 일으킬 수 있다.

[0092] Ni 및 Fe 탄화물의 상 안정성을 확인하기 위해 Ni(도 7 참조) 및 Fe(도 2f 참조)의 각각에 의해 얻은 촉매 수소화 탄소 직물에 대한 깊이 프로파일링과 함께 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하였다. 기존의 Ni 촉매 수소화 탄소(hy-C)는 Ni-C 결합 없이 전체 Ni 입자에서 순수한 Ni 상을 나타낸다. 그러나 Fe 탄화물 매개 수소화 탄소(CM-hy-C)는 벌크에서 강한 Fe-C 결합을 갖지만 표면에는 Fe-C 결합이 없다. 이러한 결과는 Fe₃C 상이 수소화 분해 후에도 여전히 유지될 수 있음을 나타낸다.

[0094] Ni 및 Fe 탄화물의 상 안정성을 확인하기 위해, 각각 Ni 및 Fe에 의해 얻어진 채취된 촉매 수소화 탄소 천의 깊이를 프로파일링을 사용하여 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행한 결과는 도 2g 및 도 4에 도시된 바와 같다. 기존의 Ni 촉매 수소화 탄소(hy-C)는 Ni 입자 전체에 Ni-C 결합이 없는 순수한 Ni 상을 나타낸다. 그러나 Fe 탄화물 매개 수소화 탄소(CM-hy-C)는 벌크에 강한 Fe-C 결합을 가지고 있지만 표면에는 Fe-C 결합이 없다. 이러한 결과는 Fe₃C 상이 수소화 분해 후에도 유지될 수 있음을 보여준다.

[0096] 또한, 표면의 Fe-C 결합이 불충분하다는 것은 탄소의 과포화와 수소화 분해에 의해 각각 그래핀 셀의 성장과 메탄 생성의 원인으로 탄소 직물 중의 탄소 원소가 소비될 수 있다는 것을 의미한다.

[0098] 본 단계에서는 전이금속 촉매 수소화 분해 후 샘플을 실온으로 자연 냉각하고 탄소 가스화에 의해 최종적으로 탄화 직물의 표면에 전이금속이 증착된 전이금속-탄화물 매개 수소화 탄소(TM-carbide-mediated hydrogenated

carbon)를 제조한다.

- [0100] 본 단계에서는 도 1에 도시된 S300단계에서와 같이 탄화 직물의 표면에 Fe가 증착된 Fe-탄화물 매개 수소화 탄소(Fe-carbide-mediated hydrogenated carbon)를 'CM-hy-C'라 칭하며, 도 1에는 미도시되어 있지만 탄화 직물의 표면에 Ni가 증착된 Ni-탄화물 매개 수소화 탄소(Ni-carbide-mediated hydrogenated carbon)를 'hy-C'라 칭한다.
- [0102] 상기 단계(S300)에서 제조한 전이금속 증착 탄화물 매개 수소화 탄소(TM carbide-mediated hydrogenated carbon)는 갈바닉 치환 단계(S400)에서 갈바닉 치환 반응을 위해 금(Au) 이온 제공 용액에 넣는다.
- [0104] 그리고 전이금속 코팅 탄화물 매개 수소화 탄소가 담긴 금(Au) 이온 제공 용액을 1시간 동안 가볍게 교반하여 갈바니 치환 반응 후, 탄화 직물 표면에 증착된 전이금속인 Fe 또는 Ni를 금(Au)으로 대체한 Au 탄화물 매개 수소화 탄소(Au-carbide-mediated hydrogenated carbon)을 제조한 다음, 이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척한 후, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 55~65℃에서 3.5~4.5시간 동안 건조시켜 Au 탄화물 매개 수소화 탄소(Au-carbide-mediated hydrogenated carbon)을 제조한다.
- [0106] 본 단계에서 건조 조건이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 Au 탄화물 매개 수소화 탄소가 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 건조 조건의 초과 범위에 비례하여 Au 탄화물 매개 수소화 탄소의 건조 효율이 향상되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0108] 본 단계에서 금(Au) 이온 제공 용액은 10mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 99.9\text{wt}\%$) 용액 50mL를 탈이온수 20mL와 함께 100mL 바이알에 준비한다.
- [0110] 본 단계에서는 도 1에 도시된 S400단계에서와 같이 Fe를 금(Au)으로 대체한 Au-탄화물 매개 수소화 탄소(Au-catalyzed hydrogenated carbon)를 'GR|CM-hy-C'라 칭하며, 도 1에는 미도시되어 있지만 Ni를 금(Au)으로 대체한 Au-탄화물 매개 수소화 탄소(Au-catalyzed hydrogenated carbon)를 'GR|hy-C'라 칭한다.
- [0112] 각 샘플의 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도 2g 및 도 2h에 나타내었다. 미가공(pristine) 탄소 직물의 SEM 이미지(도 8 참조)와 비교할 때, 도 2g의 hy-C와 도 2h의 CM-hy-C는 모두 탄소 수소화에 의해 다공성 표면을 갖는다. 이러한 다공성 탄소 구조는 과량의 리튬 도금을 수용하는 데 도움이 된다. 도 2g의 오른쪽 아래 도면에서는 hy-C에 흑연상 탄소가 없는 많은 나노 채널을 보여준다. 대조적으로, CM-hy-C는 도 2h의 오른쪽 아래 도면에서와 같이 나노 채널뿐만 아니라 채널 경로를 따라 그래핀 셸을 포함한다. 이 형태학적 차이는 도 2d에 설명된 촉매 거동의 차이와 잘 일치한다.
- [0114] 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시 예에 따른 복합 음극 활물질은 탄소체; 상기 탄소체의 외면에 형성된 그래핀 셸층; 및, 상기 그래핀 셸층에 증착된 리튬 친화성 물질;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0116] 상기 탄소체는 복수 개의 나노 채널과 결합이 있는 그래핀 셸(graphene shell)을 포함하며, 본 발명에서 탄소체는 탄소 직물을 예로 들어 설명하였지만, 다양한 종류의 탄소체가 사용되어질 수 있다.
- [0118] 본 발명은 탄화물을 통한 수소화 분해를 통해 탄소 매트릭스 상에 성장된 결합이 있는 그래핀 셸의 합성 방법을

제한한 것으로, 준비된 전이금속(TM, TM = Fe 또는 Ni) 수산화물로 코팅된 탄소 직물을 Ar/H₂ 분위기 하에서 어닐링하여 전이금속 수산화물을 환원시켜 전이금속 촉매에 의한 수소화 분해를 수행한다.

[0120] 수소화 분해를 수행하는 동안 환원된 전이금속 나노입자는 탄소 직물의 C-C 결합을 끊고 채널링 반응에 의해 수많은 나노 크기의 채널이 있는 탄소 표면에 높은 다공성 구조를 생성하는 촉매 역할을 한다. 흥미롭게도, 본 발명은 기존의 촉매 수소화 분해와 달리 전이금속 촉매를 사용한 탄소 수소화분해에서는 반응 온도에서 전이금속 탄화물의 높은 탄소 용해도 및 상 안정성으로 인해 전이금속 촉매가 전이금속 탄화물 표면의 탄소 과포화에 의해 그래핀 셀의 등은 성장을 유도하는 동시에 채널링 반응을 유발할 수 있다.

[0122] 그리고 그래핀 셀에는 탄소 수소화분해 반응에 더 많은 공극 결합이 형성되며, 이러한 결합은 리튬 친화성 이중금속에 대한 갈바닉 치환을 위한 고정 부위 역할을 할 수 있다. 이 갈바닉 치환 및 금(Au) 탄화물 매개 수소화 탄소는 Li 핵 생성 과전압을 효과적으로 완화할 수 있고 그래핀 셀의 나노 채널 및 결합에 의한 Li 증착/탈리 동안 우수한 Li 가역성을 제공할 수 있다.

[0124] 또한, 그래핀 셀과 나노 채널로 구성된 다공성 구조로 세포 수준의 부피 팽창을 효과적으로 완화할 수 있다. 이러한 구조적 이점은 불균일한 전류 밀도를 조정하여 덴드라이트가 없는(dendrite-free) Li 증착을 및 탈리를 촉진하며, 그 결과, 복합 음극 활물질은 탄산염 전해질의 풀셀 평가에서 시판되는 흑연과 동등한 셀 부피 변화로 우수한 사이클을 갖는다.

[0126] 상기 리튬 친화성 물질은 Au, Ag 또는 Si를 포함하는 화합물 중에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 상기 나노 채널은 5~500nm 사이즈인 것이 바람직하다. 나노 채널의 사이즈가 상기에서 한정한 범위 미만 이 될 경우에는 전이금속, 금(Au) 또는 리튬(Li)가 제대로 증착하지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 충방전시 리튬(Li)이 균일하게 증착되지 않을 우려가 있다.

[0130] 또한, 그래핀 셀층은 두께가 100nm ~ 100 μ m이고, 기공도가 5 ~ 70 vol%인 것이 바람직하다. 그래핀 셀층은 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 리튬이 증착될 수 있는 반응 사이트를 충분히 제공하지 못한다. 기공도가 상기에서 한정한 범위 미만 이 될 경우에는 마찬가지로 리튬이 증착될 수 있는 반응 사이트를 충분히 제공하지 못하며 전해액 함침율이 떨어질수 있으며, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 카본 지지체의 기계적 안정도가 떨어지며 셀의 에너지 밀도가 떨어질 수 있다.

[0132] 상기에서와 같은 특성을 갖는 복합 음극 활물질로 이루어지는 음극과 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 혼합이온 및 전자 전도 특성으로 인해 Li 호일과 고체 전해질 사이의 중간층인 그래핀 셀층을 조절하는 Li 이온 플럭스 역할을 하여 전고체 풀셀 전지 구성에서 높은 쿨롱 효율로 사이클 안정성을 성공적으로 개선하였다.

[0134] 이하, 본 발명에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법을 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0136] 1. 복합 음극 활물질의 제조

[0138] 가. 재료 및 전처리

[0139] 탄소 직물(Toray Industries, Inc.)를 사용하였다. 탄소 직물(carbon cloth, 이하, 'CC'라 한다.)은 가로·세

로의 크기를 4 cm × 5 cm의 크기로 절단한 다음 불순물을 제거하기 하기 위하여 이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척한 것을 사용하였다.

[0141] 그리고 CC를 코팅하기 위한 전이금속 수산화물은 아래의 방법에 의해 제조하였다.

[0143] 1) Fe 수산화물 코팅된 CC의 경우에는 용액은 200 mL의 탈이온수, 0.06 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fe nitrate nonahydrate)(Sigma Aldrich, $\geq 98\text{wt}\%$) 및 0.3 M 요소(Sigma Aldrich, 99.0wt%) 500 mL를 혼합한 용액(이하, 'Fe TM 용액'이라 한다.)을 사용하였다.

[0145] 2) Ni 수산화물 코팅 CC의 경우에는 용액은 200 mL의 탈이온수, 0.06 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 97.0\text{wt}\%$) 및 0.3 M 요소(Sigma Aldrich, 99.0wt%) 500 mL를 혼합한 용액(이하, 'Ni TM 용액'이라 한다.)을 사용하였다.

[0147] 나. 전이금속-탄화물 매개 수소화 탄소의 제조

[0148] 아래 실시예 1, 2의 내용과 같이 화학적 증착 방법으로 CC에 전이금속(TM)을 코팅하여 전이금속-탄화물 매개 수소화 탄소를 제조하였다.

[0150] (실시예 1) Fe-탄화물 매개 수소화 탄소의 제조

[0151] Fe TM 용액이 담긴 비이커에 전처리한 CC를 침지시킨 다음 비이커를 알루미늄 호일로 밀봉하고 대류식 건조 오븐에서 2시간 동안 90℃까지 가열하였다. Fe TM 용액을 실온으로 자연 냉각시킨 후, CC를 초음파를 사용하여 탈이온수로 여러 번 행구고 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 4시간에 걸쳐 80℃에서 건조시켜 Fe 수산화물이 표면에 코팅된 CC를 건조시켜 CC의 잔류 수분 함량을 제거하였다.

[0153] Fe 수산화물을 Fe 금속으로 환원시키고 촉매 수소화 분해를 유발하기 위해, 얻어진 Fe 수산화물이 코팅된 CC를 퍼니스의 관로에 넣고 Ar/H_2 (부피비 90/10) 분위기에서 0.8 L/min의 유속으로 열처리하였다. 이 과정에서 하이드록사이드 환원(500℃, 30분)과 촉매 수소화 분해(950℃, 45분)에 각각 두 가지 어닐링 조건을 연속적으로 적용하였다.

[0155] Fe 촉매 수소화 분해 후 샘플을 실온으로 자연 냉각하고 탄소 가스화에 의해 최종적으로 중량이 감소된 Fe-탄화물 매개 수소화 탄소(Fe-carbide-mediated hydrogenated carbon(이하, 'CM-hy-C'라 한다.)을 제조하였다.

[0157] (실시예 2) Ni-탄화물 매개 수소화 탄소의 제조

[0158] Ni TM 용액이 담긴 비이커에 전처리한 CC를 침지시킨 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해 Ni 수산화물이 표면에 코팅된 CC를 제조한 다음, 상기 실예 1과 동일한 방법에 의해 Ni-탄화물 매개 수소화 탄소(Ni-catalyzed hydrogenated carbon(이하, 'hy-C'라 한다.)을 제조하였다.

[0160] 다. 갈바닉 치환 반응에 의한 GR|CM-hy-C 및 GR|hy-C의 제조

[0161] 본 발명에 따른 복합 음극 활물질인 GR|CM-hy-C 및 GR|hy-C는 아래 실시예 3 및 실시예 4의 방법에 의해 제조되어진다.

- [0163] (실시예 3) GR|CM-hy-C의 제조
- [0164] 갈바닉 치환 반응을 위해 10mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 99.9\text{wt}\%$) 용액 50mL를 탈이온수 20mL와 함께 100mL 바이알에 준비하고, 상기 실시예 1의 방법에 의해 제조한 CM-hy-C를 상기 용액에 넣었다. 그 후, 용액과 CM-hy-C가 담긴 바이알을 1시간 동안 가볍게 교반하였다. 갈바닉 치환 반응 후, 탄화 식물 표면에 증착된 전이 금속인 Fe를 금(Au)으로 대체한 Au-탄화물 매개 수소화 탄소(Au-catalyzed hydrogenated carbon, 이하, 'GR|CM-hy-C'라 한다.)를 제조한 다음 이소프로판올로 2~3회 세척한 다음, 탈이온수로 2~3회 세척한 후, $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr의 진공 하에 60℃에서 4시간 동안 건조시켜 GR|CM-hy-C를 제조하였다.
- [0166] (실시예 4) GR|hy-C의 제조
- [0167] 갈바닉 치환 반응을 위해 10mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 99.9\%$) 용액 50mL를 탈이온수 20mL와 함께 100mL 바이알에 준비하고, 상기 실시예 2의 방법에 의해 제조한 hy-C를 상기 용액에 넣은 후, 상기 실시예 3과 동일한 방법에 의해 갈바닉 치환 반응 후, 탄화 식물 표면에 증착된 전이금속인 Ni을 금(Au)으로 대체한 Au-탄화물 매개 수소화 탄소(Au-catalyzed hydrogenated carbon, 이하, 'GR|hy-C'라 한다.)를 제조하였다.
- [0169] 2. GR|CM-hy-C 및 GR|hy-C의 평가
- [0171] 가. CM-hy-C의 구조 해석 및 갈바닉 치환
- [0172] 실시예 1인 CM-hy-C 및 실시예 2인 hy-C의 탄소 특성 및 결함을 조사하기 위해 라만 분광법을 수행하였으며, 그 결과는 도 3a 내지 도 3c에 도시된 바와 같다. 도 3a에서 실시예 2인 hy-C는 매우 높은 D 밴드(B1330cm^{-1})와 비교적 낮은 G 밴드(B1580cm^{-1})를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 비흑연성 비정질 탄소의 전형적인 라만 산란 스펙트럼이다.
- [0174] 미가공(pristine) CC에 대한 라만 분석을 도 13에 나타내었다. 실시예 2인 hy-C는 미가공(pristine) CC와 매우 유사한 라만 산란을 가지고 있다. G 밴드의 강도가 상대적으로 낮다는 것은 흑연형 탄소가 거의 없다는 것을 의미하고, D 밴드의 강도가 높다는 것은 sp^2 혼성화된 비정질 탄소 구조가 많다는 것을 의미한다.
- [0176] 그러나 실시예 1인 CM-hy-C에서는 도 3b에 도시된 바와 같이 흑연 탄소 구조에 속하는 날카로운 G 피크가 확인되었다. 이러한 비교적 높은 G 밴드는 실시예 1인 CM-hy-C에 흑연상 탄소 구조가 존재한다는 것을 의미한다.
- [0178] G' 피크라고도 알려진 이 2D 피크는 단층 그래핀에서 최대 높이가 가장 날카로운 피크를 가지며, 다층 그래핀에서는 폭이 넓어지면서 높이가 감소한다.
- [0180] 또 다른 주목할 만한 차이점은 3c에서와 같이 2차 2포논(two-phonon) 라만 라인인 2D 밴드(B2700 cm^{-1})가 미가공(pristine) 및 hy-C에 비해 실시예 1인 CM-hy-C에서 더 강렬하고 날카로운 피크를 나타낸다는 것이다. G' 피크라고도 알려진 이 2D 피크는 단층 그래핀에서 최대 강도와 가장 날카로운 피크를 가지며 다층 그래핀에서는 넓어지면서 높이가 감소한다. 이와 관련하여 CM-hy-C는 여러 층의 그래핀으로 이루어진 흑연 탄소 구조를 가지고 있는 반면, hy-C는 CC의 비정질 특성을 가지고 있음을 확인하였다.
- [0182] 실시예 1인 CM-hy-C 및 실시예 2인 hy-C의 단면 TEM 이미지는 도 3d 내지 도 3k에 나타난 바와 같다. 실시예 1인 CM-hy-C는 도 3d에 나타난 바와 같이 촉매 수소화분해로부터 유래된 나노 채널뿐만 아니라 수소화분해 반응

동안 표면으로 성장한 다수의 그래핀 셀을 나타낸다.

- [0184] 또한, 고해상도 TEM 분석에서 실시예 1인 CM-hy-C의 그래핀 셀은 도 3e 내지 도 3g에 나타난 바와 같이 흑연 구조에서 격자간 루프, 공공 루프, 전위와 같은 많은 확장 결함을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 확장 결함은 공공점 결함의 응집에 의해 발생할 수 있는 것으로 보고되었다. 이것은 CM-hy-C의 이전 라만 분석과 잘 일치한다. 이러한 그래핀 셀의 매우 결함이 있는 구조는 탄소 과포화 및 가스화 반응 모두를 포함하는 탄화물 매개 수소화 분해에 의해 설명될 수 있다.
- [0186] 실시예 1인 CM-hy-C에서 그래핀 셀의 결함이 많은 구조는 리튬 증착의 핵 생성 에너지를 낮추고 에너지 결함 사이트로 인해 덴드리틱(dendritic) 형성을 수반하지 않고 고밀도로 충전된 리튬의 증착을 유도할 수 있다고 추정된다. 그러나 실시예 2인 hy-C는 도 3h 내지 도 3k에서와 같이 촉매 수소화 분해 반응 동안 불안정한 Ni 탄화물에서 약한 Ni-C 결합으로 인해 흑연 탄소 성장의 흔적 없이 나노 채널만 나타내었다. Li 핵 생성 장벽을 더 낮추기 위해 도 14 내지 도 16에서와 같이 각 샘플을 높은 희석 HAuCl_4 용액에 간단히 담그는 방식으로 극소량의 ($<0.05\text{wt}\%$, $<0.0049\text{mg cm}^{-2}$) Au 나노 도트를 도입하였다.
- [0188] 본 발명은 미세한 Au 나노 도트를 생성하기 위한 갈바닉 변위에 대한 그래핀 셀 결함의 영향을 조사하였다. 리튬 친화성 이중금속으로 장식된 Li 호스트 매트릭스의 귀금속(Ag 및 Au) 함량 및 면적 질량 부하의 비교를 도 15에 나타내었다. 그래핀 셀의 공공 결함은 고에너지 결함 사이트가 Au 핵 생성의 활성화 에너지를 감소시키고 작은 Au 클러스터의 핵 생성을 촉진할 수 있다. 이 때문에 갈바닉 치환된 CM-hy-C(GR|CM-hy-C)도 그래핀 셀에 다수의 공공 결함을 가지고 있기 때문에, 이러한 결함은 도 16에서와 같이 고도로 한정된 $<10\text{ nm}$ 의 크기의 Au 나노도트 핵생성의 가이드 역할을 할 수 있다.
- [0190] 참고로, 도 15a는 귀금속(Ag 및 Au) 함량이고, 도 15b는 면적 질량 부하를 각각 나타낸 그래프이다. 그리고 도 16a 내지 도 16d는 저배율(a 및 b 참조) 및 고배율(c 및 d 참조)에서 GR|CM-hy-C의 SEM 이미지이고, 도 16e 및 도 16f는 도 3e 및 도 3h에서 GR|CM-hy-C의 확대된 HAADF-STEM 이미지이며, 도 16f에서 노란색 점선 박스는 나노 채널(e 참조)과 흑연 셀(f 참조)의 표면에 배치된 Au 나노 도트를 나타낸다.
- [0192] GR|CM-hy-C에 대한 깊이 프로파일링 XPS 분석은 도 31에서와 같이 에칭 깊이의 함수로서 각 요소의 분포를 제공한다. Fe 원소는 주로 600nm 깊이에 분포하며 CC에서 1800nm 깊이 이상에서 관찰되었다. 이러한 현상은 Au 원소가 주로 CC의 표면에 위치하고 깊이 약 1200 nm까지 관찰되었지만, Fe 입자는 촉매 수소화 분해 중에 나노 채널을 생성하여 CC에 침투했다는 것을 나타낸다. 이 XPS 깊이 프로파일링은 전도성 탄소 기관에 의한 결함 유도 갈바닉 치환의 경로 변화로 인한 Fe 원소와 Au 원소의 분포에 차이가 있음을 확인할 수 있다.
- [0194] GR|CM-hy-C 및 GR|hy-C의 SEM 및 TEM 이미지는 도 5에 나와 있습니다. 각 샘플의 비표면적도 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석으로 측정된 결과 아래 [표 1]에 기재된 바와 같다. 밀도가 높은 탄소 코어로 인해 GR|hy-C 및 GR|CM-hy-C는 모두 다공성 표면 구조에도 불구하고 비표면적이 합리적으로 증가시킨다. GR|CM-hy-C는 결합 구조로 인해 그래핀 셀에 Au 나노 도트가 균일하게 분포되어 있는 반면, GR|hy-C는 표면에 도 17에서와 같이 고르지 않고 더 큰 크기의 Au 도트가 있었다.
- [0196] 참고로, 도 17에서 도 17a는 저배율의 GR|hy-C의 SEM 이미지이고, 도 17b 및 도 17c는 Au가 풍부한 면, 도 17d 및 도 17e는 Au가 부족한 면의 GR|hy-C의 SEM 이미지이며, 도 17f는 GR|hy-C의 단면 HAADF-STEM 이미지이다.

표 1

구분	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pristine CC	3.9
GR hy-C	11.8
GR CM-hy-C	11.5

[0198]

[0200]

나. GR|CM-hy-C의 리튬 증착/탈리 거동

[0201]

Au 나노 도트와 결합 있는 그래핀 셀이 배터리 성능에 미치는 유리한 효과를 확인하기 위해 전기 화학적 특성 분석을 수행한 결과 도 6에 도시된 바와 같다.

[0203]

Li 증착/탈리 사이클 테스트에서 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 도 6a에 도시된 바와 같이 5mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 400mA h cm^{-2} 의 누적 용량을 초과하는 과전압 증가의 흔적 없이 안정한 전압 히스테리시스를 보였다. 누적용량이 2.0과 81 및 400mA h cm^{-2} 이후의 자세한 전압 프로파일의 확대도가 도 6a의 삽입 도면에 도시되어 있다.

[0205]

도 6b는 각 샘플의 Li 증착/탈리 반응의 가역성을 나타낸다. 이 플롯에 따르면, GR|CM-hy-C 및 GR|hy-C는 고유한 탄소 호스트 구조와 리튬 친화성 Au 시드로 인해 미가공(pristine) CC에 비해 상대적으로 높은 Li 가역성을 가지고 있다.

[0207]

도 6c는 리튬 증착의 0.5mAh cm^{-2} 에서 실시예 3인 GR|CM-hy-C에 대한 리튬 증착 거동을 보여준다. Li 이온은 Li_xAu 합금을 형성하여 Au 나노 도트에 우선적으로 증착되며, 이러한 나노 도트는 Li 핵 생성을 위한 시드 역할을 하며 증착된 리튬은 실시예 3인 GR|CM-hy-C 표면의 시드를 따라 성장하기 시작한다.

[0209]

실시예 3인 GR|CM-hy-C에서 Li 증착 거동을 조사하기 위해 다양한 면적 용량에서 Li 증착 후 SEM 분석을 수행한 결과는 도 7 내지 도 8d에 도시된 바와 같다. 미가공(pristine) GR|CM-hy-C는 도 7에 도시된 바와 같이 수소화 반응으로 인해 거친 표면에 균일하게 분포된 Au 나노 도트를 보여준다.

[0211]

증착된 Li가 증가함에 따라 그래핀 셀과 나노 채널로 구성된 탄화물 매개 수소화 분해 층으로 금속 Li가 증착되어 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 표면이 더 부드러워졌다. 일반적으로 기관의 요철 표면이 불균일하고 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 증착에 기여할 가능성을 고려하면, 덴드리틱(dendritic) 형성의 흔적도 없이 거친 표면에 리튬이 조밀하게 증착되었음을 알 수 있다.

[0213]

단면도에서, 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 도 8a에 도시된 바와 같이 그래핀 셀과 나노 채널로 구성된 약 1.23 mm 두께의 탄화물 매개 수소화 분해층을 나타내었다. 1mAh cm^{-2} 의 Li 증착 후, 수소화 분해층의 두께는 도 8b 및 도 8e에 나타난 바와 같이 1.23 mm 에서 1.41 mm 로 약간 증가하였다. 2 및 3mAh cm^{-2} 의 Li 증착 후, 수소화 분해층의 두께는 도 8c 및 도 8d에서와 같이 Li가 층에 조밀하게 채워지면서 선형적으로 증가한다.

[0215]

Li는 도 8f에 도시된 바와같이, 리튬 친화성 Au 나노 도트와 결합이 있는 가수 분해 층으로 인해 돌기 또는 이끼 같은 형성의 흔적 없이 조밀하게 증착되었다. 대조적으로, 실시예 4인 GR|hy-C는 도 4k에 도시된 바와같이 3.5 mA h cm^{-2} 의 Li 증착 후, 각 CC의 표면이 아닌 직물의 상부 면에 실질적으로 불균일한 Li 증착을

나타내었다.

- [0217] 실시예 4인 GR|hy-C 상의 이러한 심각한 불균일한 Li 증착은 특정 영역에 과도한 리튬 증착을 유발할 수 있는 서브미크론 Au 도트의 고도로 국소적인 분포에 기인하는 것으로 추정된다. 실시예 4인 GR|hy-C 상의 불균일하고 국부적인 Li 증착에도 불구하고, 증착된 Li는 도 18에 도시된 바와 같이 우수한 리튬 친화성 Au 도트 및 나노 채널에 의해 미처리한 CC에 비해 상대적으로 밀도가 높다.
- [0219] 참고로, 도 18은 Li 증착 테스트 후 미가공(pristine)한 탄소 직물 SEM 이미지(a~c 참조) 및 미가공(pristine)한 탄소 직물의 후방 산란 전자 SEM 이미지(d 참조)이다.
- [0221] 다양한 양의 Li가 증착된 GR|CM-hy-C의 SEM 분석은 도 19에 요약되어 있다. Li 증착 공정을 추가로 확인하기 위해 Li 증착된 GR|CM-hy-C의 X선 회절 (XRD) 및 XPS 분석이 수행하였으며, 그 결과는 도 20 및 도 21에 나타난 바와 같다. 전극 레벨에서 각 샘플의 리튬 증착 거동을 관찰하기 위해, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 음극(NCM811)을 사용하여 파우치 셀을 제조하고, 셀 두께의 변화를 현장 팽창계로 측정한 결과는 도 18에 도시된 바와 같다.
- [0223] 참고로, 도 19는 다양한 양의 Li 증착으로서 GR|CM-hy-C에 대한 Li 증착 거동 분석을 위한 SEM 이미지(a-e 참조) 및 증착된 Li의 양이 증가함에 따라 GR|CM-hy-C에 대한 Li 증착 거동을 나타낸 개략도(f 참조)이며, 도 20은 다양한 양의 Li 증착 후 GR|CM-hy-C에 대한 XPS 분석 그래프로서, 도 20a는 원시 GR|CM-hy-C의 Au 4f 스펙트럼이며, 도 20b의 Li 증착의 0.5 mAh cm^{-2} (b) 및 도 20c의 3.0 mAh cm^{-2} 후 GR|CM-hy-C의 Au 4f 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이며, 도 21은 GR|CM-hy-C에 대한 XRD 분석 그래프이다.
- [0225] 팽창 측정 결과에 따르면 실시예 3인 GR|CM-hy-C와 실시예 4인 GR|hy-C 모두 Li 증착의 초기 단계인 0.75 mAh cm^{-2} 이하에서 거의 동일한 Li 증착 거동을 보였다. 그러나 Li 증착량이 많을수록 실시예 4인 GR|hy-C가 실시예 3인 GR|CM-hy-C에 비해 셀 두께의 급격한 증가를 보였다. 눈에 띄게, 3.0 mAh cm^{-2} 이상의 Li 증착에서 실시예 4인 GR|hy-C의 셀 두께가 급속히 증가하였다. 이것은 표면에서 발생한 Li 성장이 포화되어 Li 이온이 CC의 윗면에 종 방향으로 증착되기 시작하기 때문이다. 한편, 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 결합이 있는 흑연상 탄소 구조에 의한 표면 기원의 Li 성장에 의해 셀 두께가 느리고 점진적으로 증가하는 것으로 나타났다.
- [0227] 다. Li-free 및 Li-confined 시스템에서 전체 셀 평가
- [0228] 리튬 금속 전지에 대한 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 유리한 효과를 추가로 확인하기 위해 파우치형 풀셀 사이클 평가를 수행한 결과는 도 9에 도시된 바와 같다. NCM811을 음극 전극으로 사용하였으며, 모든 셀은 실용성을 고려하여 3.0 mAh cm^{-2} 이상의 면적 용량을 갖도록 제작하였다.
- [0230] 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 우수한 Li 호스트 특성을 명확히 하기 위해, GR|CM-hy-C 사전 증착된 Li가 없는 리튬-프리(Li-free) 풀셀 사이클링을 평가한 결과는 도 22 및 도 23에 도시된 바와 같다. 리튬-프리(Li-free) 풀셀 테스트에 따르면, 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 사이클 수명은 사이클 초기의 용량 감소 후 상당히 안정화되었다. 그러나 실시예 4인 GR|hy-C는 장기간의 사이클링 동안 지속적인 용량 저하뿐만 아니라 심각한 용량 저하가 되었다. 리튬 재고의 초기 손실을 보상하고 에너지 밀도의 감소를 유발하거나 실제 사용을 방해하는 과도한 사전 저장된 Li를 방지하여 에너지 밀도를 최대화하기 위해 각 샘플에 제한된 양의 사전 저장된 Li를 도입하였다.
- [0232] 참고로, 도 22a는 NCM811 음극을 사용한 Li-free GR|CM-hy-C 풀셀의 사이클링 성능(좌측 도면 참조) 및 효율(우측 도면 참조)을 나타내는 그래프이고, 도 22b는 더 높은 에너지 밀도를 위한 Li 사전 저장된 전체 전지 설계의

개략도이며, 도 23은 GR|CM-hy-C에 대한 Li-free 전체 셀 사이클링 테스트의 전압 프로파일(a 참조), 사이클링에서 탄소 기여도의 영향을 조사하기 위한 정규화된 방전 용량 플롯(b 참조) 및 사이클링 동안 Li-free GR|CM-hy-C의 전압 프로파일(c 참조)에 관한 그래프이다.

[0234] 샘플의 사이클링 성능은 도 9a에 도시된 바와 같다. 흥미롭게도, 모든 샘플은 약 50 사이클 이내에 안정적인 사이클 수명을 보였다. 이는 사전에 저장된 Li가 Li 이온의 손실을 효과적으로 보상할 수 있기 때문이다. 50 사이클 후, Cu 호일에 증착된 Li는 용량이 갑자기 떨어졌는데, 이는 Cu 호일의 리튬 친화성의 불량으로 인해 급속한 활성 Li가 빠르게 고갈되었음을 나타낸다. Cu 호일을 사용한 전체 셀의 포스트 사이클링 SEM 이미지는 도 24에 서와 같다.

[0236] 참고로, 도 24a 내지 도 24d는 Li 증착 테스트 후 Cu 포일의 SEM 이미지로서, 구체적으로 도 24b 내지 도 24d는 미가공 탄소 직물의 후방 산란 전자 SEM 이미지이다.

[0238] 실시예 4인 GR|hy-C의 이러한 열화는 도 8g 및 도 8h에서 볼 수 있듯이, 불균일하고 수직으로 성장한 Li 증착으로부터 유래된 것으로 추정된다. 실시예 4인 GR|hy-C의 이 풀 셀 테스트 결과는 초기 사이클에서 Li가 손실 된 후에도 용량이 지속적으로 감소한다는 것을 보여주는 이전의 리튬-프리(Li-free) 풀 셀의 전지 동작과 일치한다. 그러나 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 경우 500 사이클에 걸쳐 가속 열화의 흔적이 없으며 우수한 사이클 안정성(87.2 %)을 나타낸다.

[0240] 또한, 사이클링 CE는 약 20 사이클 이내에 99.95% 이상으로 빠르게 증가하고, 장기 사이클링에서도 도 5b에 도 시된 바와 같이 우수한 CE를 유지한다. 약 4.0 mAh cm⁻²의 높은 부하 조건에서 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 300 사 이클 이상의 안정적인 사이클 특성을 제공한다. 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 에너지 밀도와 비에너지를 계산하여 상업용 흑연 셀의 에너지 밀도와 비교하였다.

[0242] 아래 [표 2]는 상업용 흑연 전지 및 GR|CM-hy-C 전지의 에너지 밀도 및 비에너지를 나타낸 것이다.

표 2

[0243]

구분	Energy density (Wh L ⁻¹)	Specific energy (Wh kg ⁻¹)
Commercial graphite	720.9	281.7
GR CM-hy-C	858.4	437.5

[0245] 아래 [표 3]은 상용 흑연 전지 및 GR|CM-hy-C 전지의 에너지 밀도 및 비에너지 계산을 위한 전지 파라미터를 나 타낸 것으로, 전류 수집기, 전극 및 분리막의 두께는 셀 부피 계산을 위해 고려되며, 전류 집전체, 전극, 분리 막 및 파우치 케이스의 중량이 포함되어 총 셀 중량을 계산한다.

표 3

[0246]

Commercial Graphite cell	Positive (NMC811)	Loading level Electrode area Current collector (Al, 12mm) Electrode weight Electrode density Electrode thickness	21.34 mg cm ⁻² 7.84 cm ² 0.0254 g 0.1927 g 3.6 g cm ⁻³ 71.3 mm
	Separator (13 mm)	Area Weight	10.24 cm ² 0.0124 g
	Pouch casing	Area Weight	17.64 cm ² 0.03925 g
	Negative (Graphite)	Loading level Electrode area Current collector (Cu, 15mm) Electrode weight (double side) Electrode density Electrode thickness	13.7 mg cm ⁻² 9 cm ² 0.121 g 0.3676 g 1.6 g cm ⁻³ 186.3 mm
	Cell	Average voltage Cell capacity Cell weight Cell volume	3.67 V 62.72 mAh 0.817 g 0.3193 cm ³
GR CM-hy-C cell	Positive (NMC811)	Loading level Electrode area Current collector (Al, 12mm) Electrode weight Electrode density Electrode thickness	21.34 mg cm ⁻² 7.84 cm ² 0.0254 g 0.1927 g 3.6 g cm ⁻³ 71.3 mm
	Separator (13 mm)	Area Weight	10.24 cm ² 0.0124 g
	Pouch casing	Area Weight	17.64 cm ² 0.03925 g
	Negative (GR CM-hy-C)	Electrode area Electrode weight Weight of deposited Li Lithiated electrode weight (double side) Electrode thickness	9 cm ² 0.086 g 0.00466 g 0.0953 g 140 mm
	Cell	Average voltage Cell capacity Cell weight Cell volume	3.80 V 62.72 mAh 0.5448 g 0.2776 cm ³
Number of stacking	Separator Cathode Anode		2 N 2 N 1 N

[0248]

높은 사이클 CE를 가진 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 우수한 전지 성능은 고유한 구조적 특징으로 인해 Li 증착/탈

리 공정 동안 우수한 리튬 친화성과 가역성을 시사할 수 있다. 전체 셀 사이클링의 전압 프로파일 및 재현성 테스트는 도 25 및 도 26에 도시되어 있다.

[0250] 참고로, 도 25는 GR|CM-hy-C(a 참조), GR|hy-C(b 참조), Li 포일(c 참조) 및 Li 증착된 Cu 포일(d 참조)에 대한 전체 셀 사이클링 테스트의 전압 프로파일이며, 도 26는 사이클링 데이터의 재현성을 확인하기 위한 전체 셀 사이클링 성능 테스트에 관한 그래프로서, (a 참조) 순환 안정성 및 (b 참조) GR|CM-hy-C의 순환 CE, (c 참조) 순환 안정성 및 (d 참조) GR|hy-C의 순환 CE에 관한 그래프이다.

[0252] 나노 채널과 결합이 있는 그래핀 셀이 배터리 성능에 미치는 긍정적인 영향을 명확히 하기 위해, 촉매 수소화 분해 반응을 제외하고 실시예 3인 GR|CM-hy-C와 동일한 절차로 제조된 대조군 카본 클로스 샘플을 합성하였다. 이 대조 탄소 샘플은 표면에 갈바닉 변위 반응에 의해 리튬 친화성 Au 도트를 가지고 있지만 불균일한 Au 분포를 보였고 불균일한 Li 증착 거동으로 인해 불량한 전기화학적 성능을 제공하였다.

[0254] 장기 사이클링 동안 실시예 3인 GR|CM-hy-C 및 NCM811 음극 모두의 전압 히스테리시스를 관찰하기 위해 기준 전극으로 Li 금속을 사용하여 3전극 전체 셀 평가를 수행한 결과 도 9c에 도시된 바와 같다. 흥미롭게도 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 Li 증착과 탈리 공정 사이에 상당히 작은 전압 차이로 안정적인 전압 히스테리시스를 제공하였다.

[0256] 각 샘플을 사용하는 전체 셀의 속도 능력은 도 27에서와 같다. 또한, 주위 온도($60 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 사이클 테스트와 직류 내부 저항(DCIR) 측정을 수행하여 각 샘플의 열 안정성과 셀 저항을 추정한 결과 도 28 및 도 29에 나타난 바와 같다.

[0258] 참고로, 도 27a는 GR|CM-hy-C 및 미가공(pristine)한 Li 호일을 애노드 전극으로 사용하는 전체 셀의 속도 성능, 도 27b는 각 전류 밀도에서 캐소드 중량으로 나눈 가역 비용량을 측정한 그래프이며, 도 28는 주변 온도(60°C)에서 각 시료의 순환 성능을 나타낸 그래프이며, 도 29는 GR|CM-hy-C(a 참조) 및 GR|C(b 참조)의 직류 내부 저항(DCIR) 측정을 위한 파우치형 전지의 전압 프로파일. 상용 흑연 셀을 포함한 각 샘플의 DCIR 값을 나타낸 그래프이다.

[0260] 각 샘플의 장기적인 Li 증착/탈리 거동을 셀 수준에서 조사하기 위해 파우치형 풀셀의 현장(in situ) 팽창 측정에 의해 전극 두께를 분석하였다. 이번 평가에서는, 실용적인 셀 두께 변화의 기준을 나타내기 위해서, 시판의 흑연 풀 셀을 참고로 사용하였다. 장기 사이클의 팽창 측정 분석에 따르면 도 9d에 도시된 바와 같이, Li 호일 음극을 사용한 셀은 심각한 셀 두께의 변화를 보였다.

[0262] 셀 두께 변동은 도 9e에 도시된 바와 같이 Li 증착 단계에서는 약 24 mm, Li 탈리 단계에서는 약 19 mm로 측정되었으며, Li 증착 단계와 Li 탈리 스테이지 사이의 두께 변화의 차이로 인해 셀 두께가 비가역적으로 5 mm 증가하였다. 또한, 사이클을 수행한 후에도 도 9f에 도시된 바와 같이 동일한 정도의 비가역적인 두께의 증가가 관찰되었다. 이와 같이, 큰 셀 두께 변화 및 비가역적 확장은 심각한 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 증착 및 Li 호일 음극에서 불균일한 Li 탈리를 의미한다.

[0264] 이들은 Li⁺의 급격한 소비, 과도한 SEI 형성, 전해질 고갈, 전기적으로 비활성화된 Li(dead Li) 및 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 성장으로 인한 분리막 손상으로 인해 Li 증착/탈리 반응의 비가역성 증가로 이어질 수 있다. Li 호일의 사이클 후의 SEM 이미지를 도 9g에 나타내었다.

- [0266] 이러한 SEM 이미지에 따르면, 반복된 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 성장과 Li의 불균일한 탈리로 인해 Li 호일은 순환 후 매우 다공성 구조를 나타냈다. 그러나 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 도 9h에 도시된 바와 같이 사이클링으로 인한 비가역적 변화가 상당히 작은 안정적인 두께 변화를 보였다. Li 증착 및 탈리의 두 단계 모두에서 셀 두께의 변화는 약 9nm로 동일한 정도였으며 이는 비가역적인 두께 변화가 없음을 나타낸다.
- [0268] 추가 사이클을 수행한 후, 도 9i에 나타난 바와 같이 비가역적인 변화는 없었고, 셀의 두께가 약간 증가하였으나, 여전히 상업적인 흑연 셀의 두께와 유사하였다. 포스트 사이클(post-cycling) 후 SEM 분석에서, 실시예 3인 GR|CM-hy-C의 표면에는 도 9j에 나타난 바와 같이 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 성장이 없었고, 표면의 SEI층이 약간 두꺼워졌다. 결과적으로 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 우수한 Li 가역성으로 장기 사이클링에서도 우수한 셀 수준의 치수 안정성을 성공적으로 유지할 수 있다.
- [0270] 라. 전고체 전지 구성에의 적용
- [0271] 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 리튬 친화성 탄소질 구조로 인해 혼합 이온 및 전자 전도성(MIEC) 호스트로 간주될 수 있다. 이 MIEC 호스트는 Li 증착/탈리를 위한 견고한 전도성 네트워크를 갖추고 있기 때문에 전고체 Li 금속 전지의 유망한 접근법으로 간주되고 있다. 따라서 GR|CM-hy-C의 고유한 구조적 특징은 전고체 전해질 전지(ASSB) 구성에도 효과적이라고 판단된다.
- [0273] 본 발명에서는 ASSB 셀 평가용 고체 전해질(SSE)로 황화물계 아지르다이트 Li₆PS₅Cl을 준비하였다. 이 ASSB 구성에서는, 도 10a에 나타난 바와 같이, 얇은 Li박(50nm)이 음극로서 적용되고, 도 10a에 도시된 바와 같이, Li 박과 SSE층 사이에 배치된 Li 이온 다발 조정 MIEC 중간층으로서 실시예 3인 GR|CM-hy-C를 사용하였다. 모든 셀은 실용적인 실현 가능성을 고려하여 면적 용량 4.0 mAh cm⁻² 이상으로 제작하였다. 4.2mA의 면적 용량을 갖는 ASSB 풀셀 구성에서 각 음극의 두께를 도 10b에 표시되어 있다.
- [0275] 실시예 3인 GR|CM-hy-C||NCM811은 비용량과 초기 CE가 각각 205.3 mA hg⁻¹ 및 92.0%를 제공하였다. 도 10c에서 볼 수 있듯이 둘 다 미가공(pristine) Li를 사용한 전체 셀(비용량 195.3 mA hg⁻¹ 및 초기 CE 87.9% 리튬||NCM811)의 셀보다 높았다. 이러한 결과는 실시예 3인 GR|CM-hy-C MIEC 중간층이 Li 증착 공정의 계면 확산 메커니즘에 의해 Li 이온 번들을 효과적으로 제어하여, 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 증착 및 전해질 분해의 부산물과 같은 원치 않는 부반응을 감소시킨다는 것을 의미한다 (주 S10). 특히, 실시예 3인 GR|CM-hy-C는 도 6d에 나타난 바와 같이 70 사이클에 걸쳐 양호한 사이클 안정성(95.5%)을 연속적으로 달성하였다.
- [0277] 또한, 단 5 사이클 후에 급속하게 안정된 쿨롱 효율(평균 사이클 CE의 99.86%)도 나타났다. 이는 도 10e에 나타난 바와 같이 현저한 Li 소비 없이 안정한 Li 증착/탈리에 기여할 수 있다. 반면, 리튬||NCM811은 단지 5 사이클 후에도 매우 높은 과전압과 낮은 쿨롱 효율과 함께 급격한 용량 저하를 보였다.
- [0279] 미가공(pristine) Li의 성능이 이렇게 열등한 것은 내부 단락과 심각한 부반응으로 인한 것으로 잘 알려져 있다. 동등한 셀 테스트 데이터가 도 30에 플롯되어 있다. 면적 용량이 작은 GR|CM-hy-C와 리튬||NCM811의 사이클 성능을 도 31에 나타내었다. 낮은 면적 용량의 리튬||NCM811은 도 6d에 플롯된 보다 높은 면적 용량의 셀에 비해 약간 개선된 사이클 안정성을 보였으나, 이 미가공(pristine) Li 호일 ASSB 셀 구성에서 단락 문제는 여전히 불가피하다.
- [0281] 참고로, 도 30은 사이클링 데이터의 재현성을 확인하기 위한 전고체 전체 셀 사이클링 성능 테스트를 나타낸 그래프로서, 도 30a는 순환 안정성, 도 30b는 GR|CM-hy-C의 순환 CE를 나타낸 것이며, 도 31은 낮은 면적 용량에서 ASSB 전체 전지의 사이클링 성능(60℃)을 나타낸 그래프로서, 도 31a는 낮은 면적 용량에서 ASSB 전체 전지

의 사이클링 성능(60℃) GR|CM-hy-C||NCM811의 전체 셀 사이클링 성능, 도 31b 및 도 31c는 리튬||NCM811(b 참조) 및 순환 CE(c 참조)의 전체 전지 순환 성능을 나타낸 것으로, 리튬||NCM811 셀은 15주기 후에 단락이 발생하였다.

[0283] 각 셀의 리튬 호일의 사이클 후 거동을 SEM으로 조사하였다. 10 사이클 후 리튬 ||NCM811의 경우, 도 10f 및 도 10g에 나타낸 바와 같이 단면 SEM 이미지에서 전체 구조의 다공성 리튬이 관찰되었다. 고밀도로 매끄러운 표면을 가진 미가공(pristine) Li(도 28 참조)와 비교하여, 리튬 NCM811의 순환 Li는 표면에서 바닥까지 다공성 구조를 가졌다. 이것은 불균일한 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 증착/탈리가 반복 사이클에서 Li 호일에 발생했음을 의미한다. 적은 수의 사이클을 고려할 때 이러한 Li 호일의 형태 변화는 엄청난 리튬 소비가 발생하고 리튬 경로가 사이클 동안 일부 부산물 층에 의해 차단됨을 의미한다.

[0285] 참고로, 도 32는 GR|CM-hy-C 층간 Li 양극의 단면을 나타낸 SEM 이미지로서, 도 28a는 SSE가 있는 원시 Li 양극, 도 28b는 SSE가 있는 GR|CM-hy-C 층간 Li 양극의 단면 SEM 이미지 및 도 28c는 평면도에서 GR|CM-hy-C 층간 Li 양극의 SEM 이미지를 각각 나타낸 것이다.

[0287] 또한, 도 10h에서와 같이 리튬과 SSE 층 사이의 계면에서 덴드리틱 Li(dendritic Li)의 형성이 관찰된다. 한편, GR|CM-hy-C||NCM811은 70사이클 후에도 고밀도의 리튬을 가지고 있었고, GR|CM-hy-C층은 도 10i 및 도 10j에서와 같이 SSE와 리튬층을 명확하게 분리하고 있었다. 특히, GR|CM-hy-C의 표면은 도 10k에서와 같이 사이클링 후 고밀도 Li로 덮여 있었다. 이는 MIEC 중간층이 Li 이온 플럭스를 효과적으로 제어할 뿐만 아니라, Li 원자가 MIEC 구조의 표면을 따라 확산할 수 있게 하여, 그 표면에서 유도된 Li 핵생성/성장이 발생한다는 것을 의미한다. 그 결과, GR|CM-hy-C의 이 독특한 구조는 기존의 액체 전해질 전지 시스템 뿐만 아니라 차세대 전고체 전지 시스템에의 적용에도 탁월한 장점이 있음을 강조한다.

[0289] 이와 같이 본 발명은 간단한 어닐링과 침지 공정에 의한 탄화물 매개 촉매 수소화 분해를 사용하여 결합이 있는 그래핀 셀과 나노 채널을 가진 리튬 친화성 호스트로서 탄소를 변형시키는 합성 방법을 제안한 결과, GR|CM-hy-C의 그래핀 셀은 갈바닉 대체 반응과 Li 핵 생성 모두에 대한 핵 생성 사이트로 작용할 수 있는 많은 공공 및 전위 결합을 가지고 있다.

[0291] Au 나노도트(약 10 nm)는 반응성이 높은 결합 사이트에 의해 미량(0.05 wt%, $<0.0049 \text{ mg cm}^{-2} \text{ atomic\%}$)의 결합 유도 갈바닉 치환에 의해 표면 전체에 균일하게 핵 생성이 될 수 있으며, 탄소체는 Au(금)의 함량이 바람직하게는 0.005 ~ 10 atomic%까지 생성될 수 있다. 이러한 결합 사이트와 리튬 친화성 이중금속은 GR|CM-hy-C의 리튬 친화성을 효과적으로 향상시킬 뿐만 아니라 유도된 Li 핵 생성과 성장에 의해 불균일한 Li⁺ 플럭스를 제어할 수 있다. 이 때문에 금속 Li는 덴드리틱(dendritic) 증착 없이 GR|CM-hy-C에 균일하고 조밀하게 증착된다. 나노 채널에서 파생된 GR|CM-hy-C의 다공성 특성은 큰 치수 변화 없이 다량의 Li 증착을 수용할 수 있다.

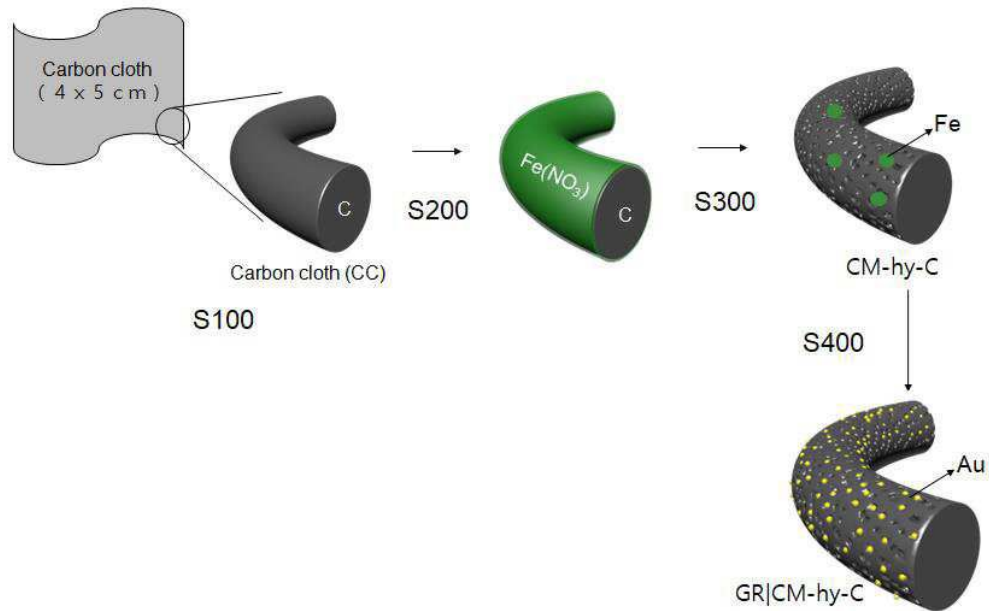
[0293] 전체 셀 테스트는 상용 흑연과 동등한 셀 수준의 부피 팽창과 함께 우수한 사이클 안정성과 CE(499.95%)를 나타냈다. 또한, Li 금속 음극의 MIEC 중간층을 조절하는 Li-이온 플럭스로 GR|CM-hy-C를 사용한 전고체 배터리 적용은 높은 초기 CE(92.0%)와 양호한 사이클 수명을 나타냈으며, Li 금속 음극에 유리한 특성으로 인해 평균 주기 CE의 99.86% 이상에서 CE가 빠르게 안정화되었다. 이와 같이, 본 발명은 합성 방법이 기존의 리튬 이온 전지와 차세대 전체 고체 전지 시스템 모두에서 고급 리튬 금속 음극을 위한 길을 열 수 있다고 기대된다.

[0295] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법과 이에 의해 제조된 복합 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지를 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인

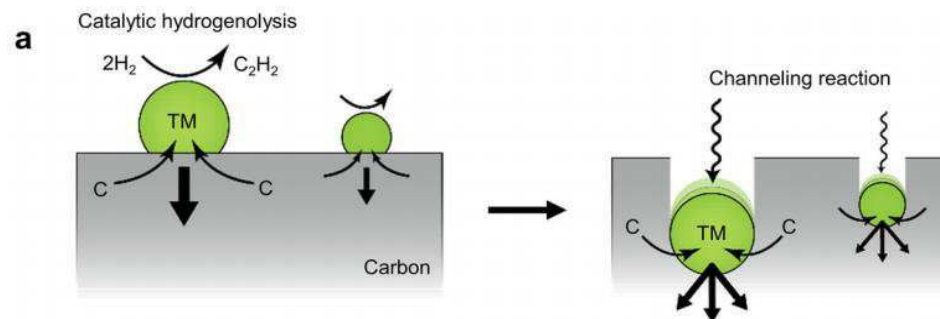
기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

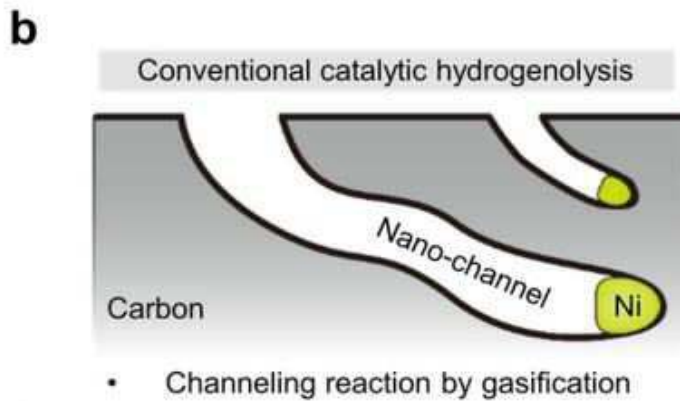
도면1



도면2a



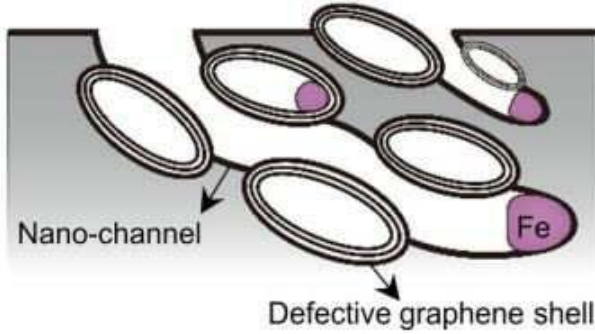
도면2b



도면2c

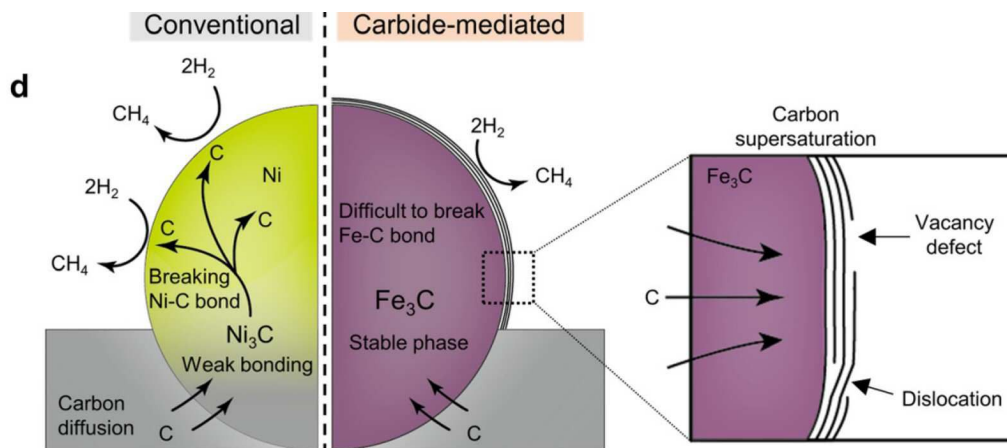
c

Carbide-mediated catalytic hydrogenolysis

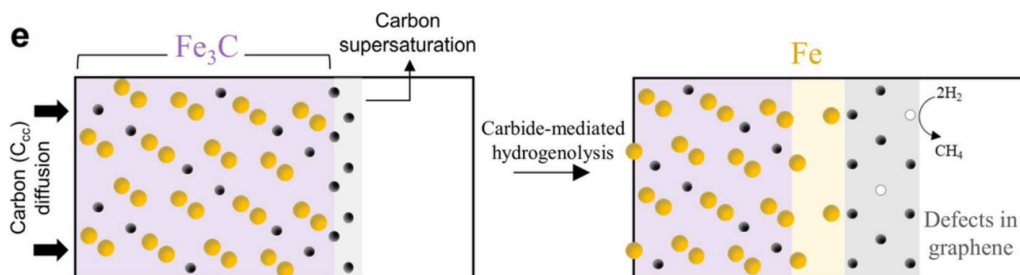


- Channeling reaction by gasification
- Defective graphene shell growth

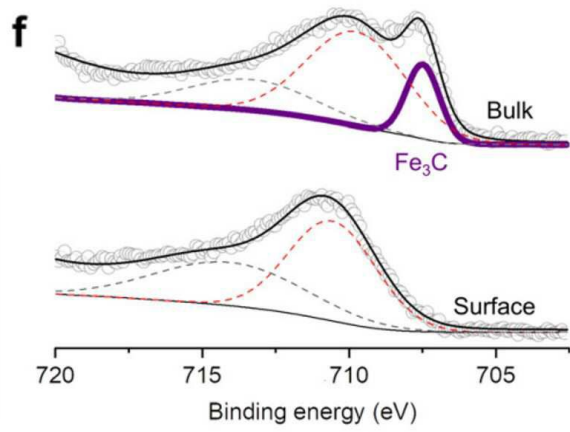
도면2d



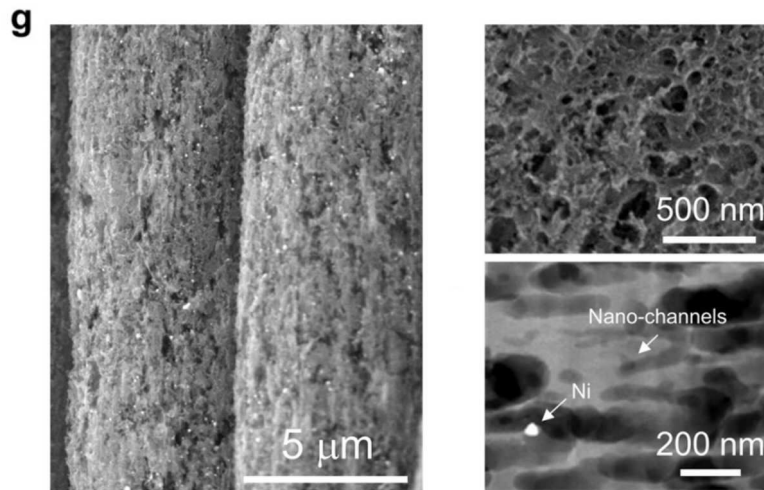
도면2e



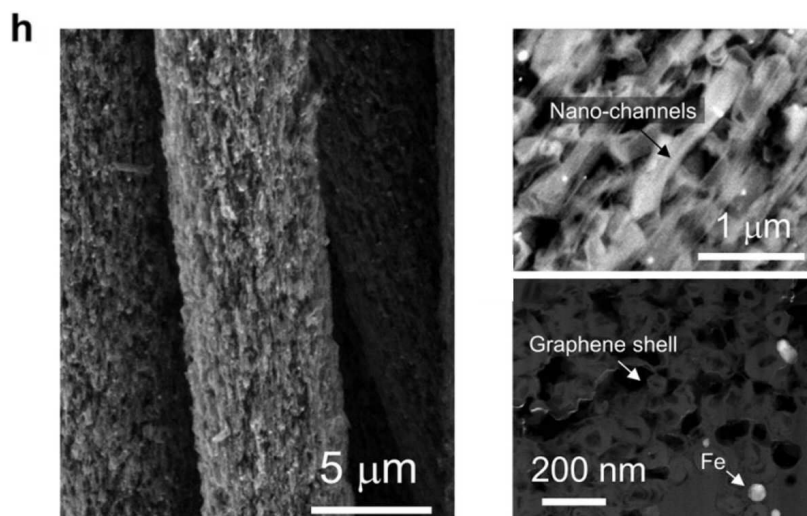
도면2f



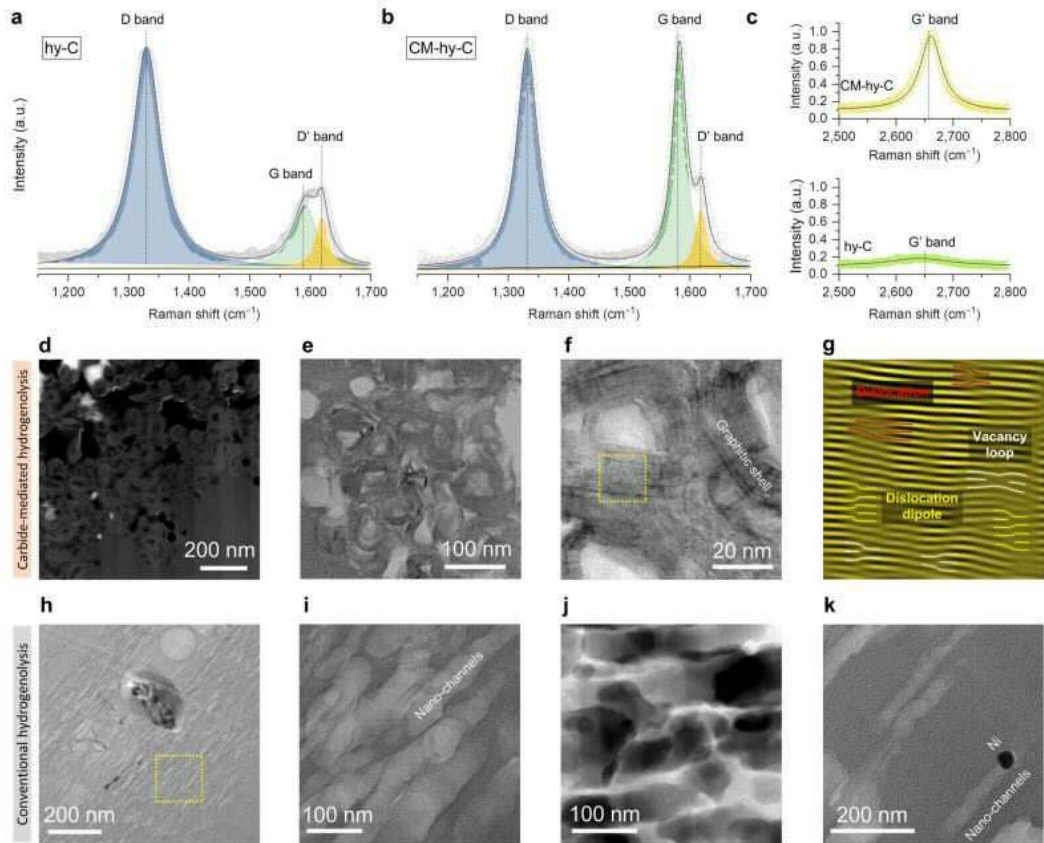
도면2g



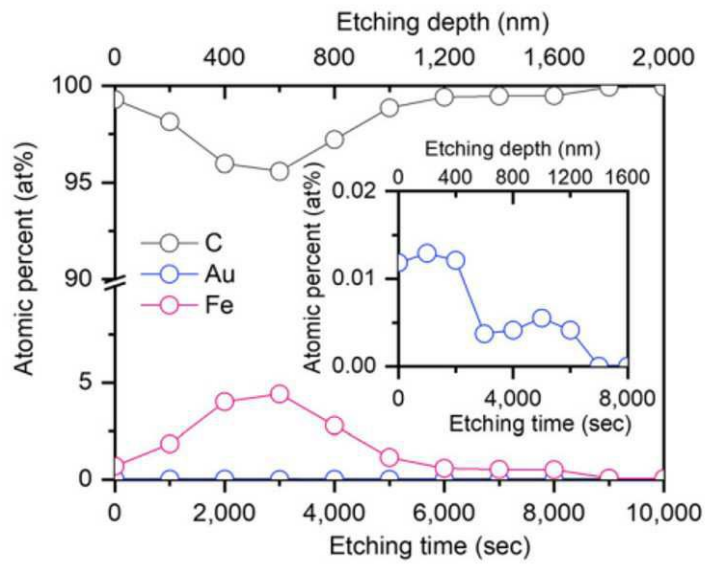
도면2h



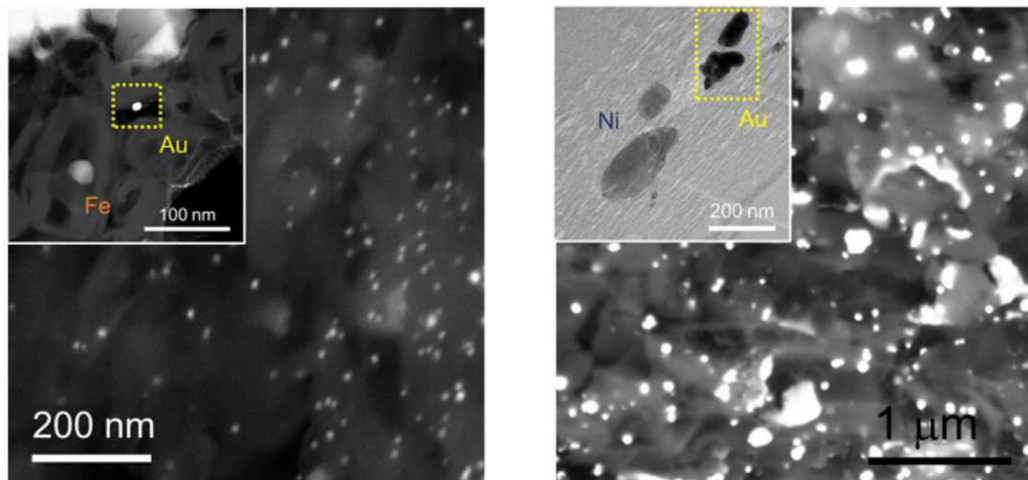
도면3



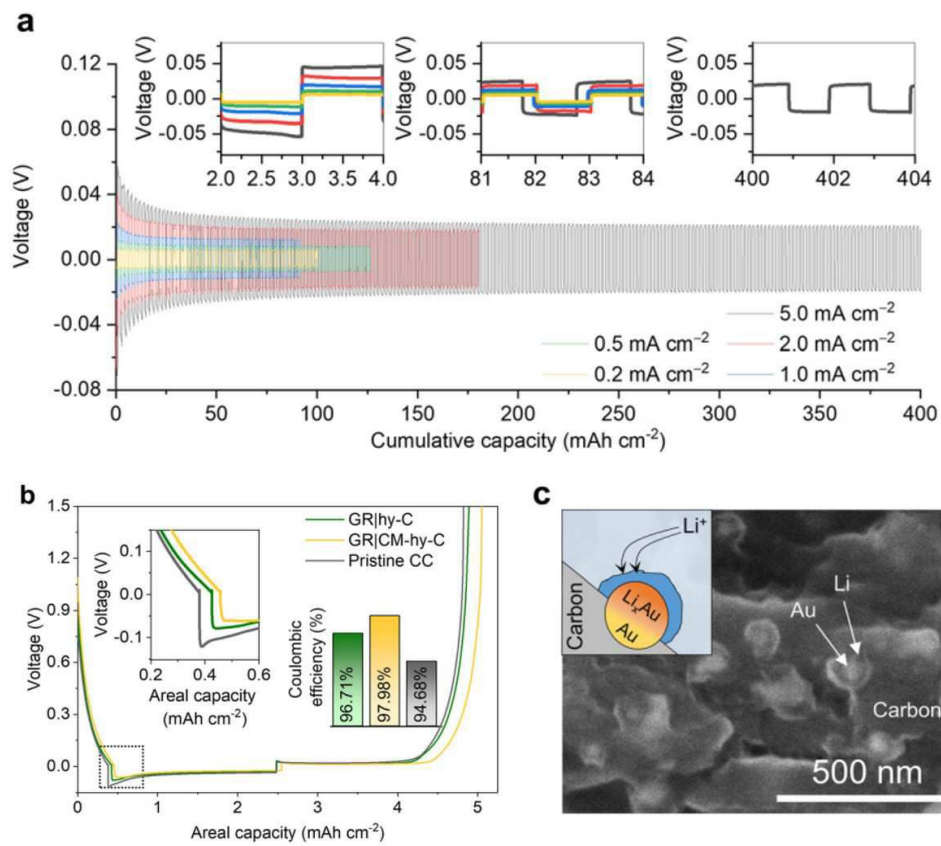
도면4



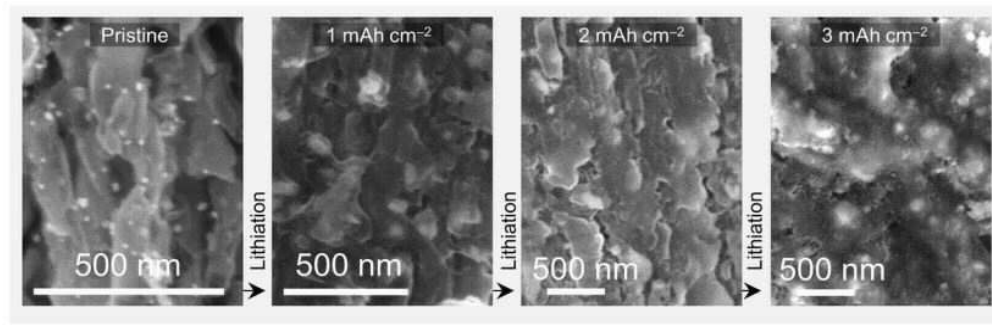
도면5



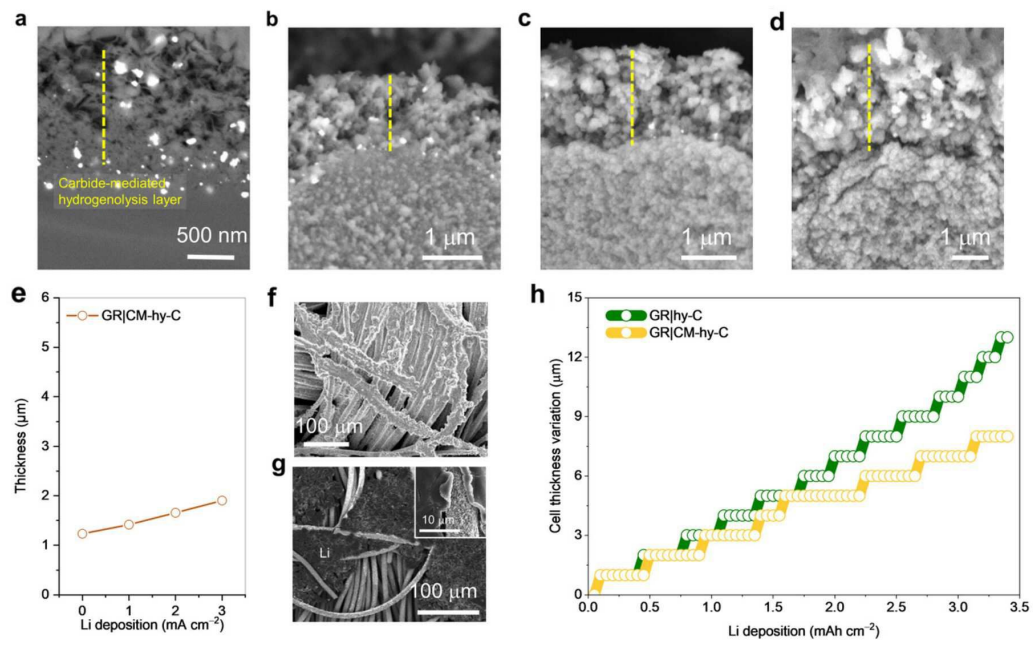
도면6



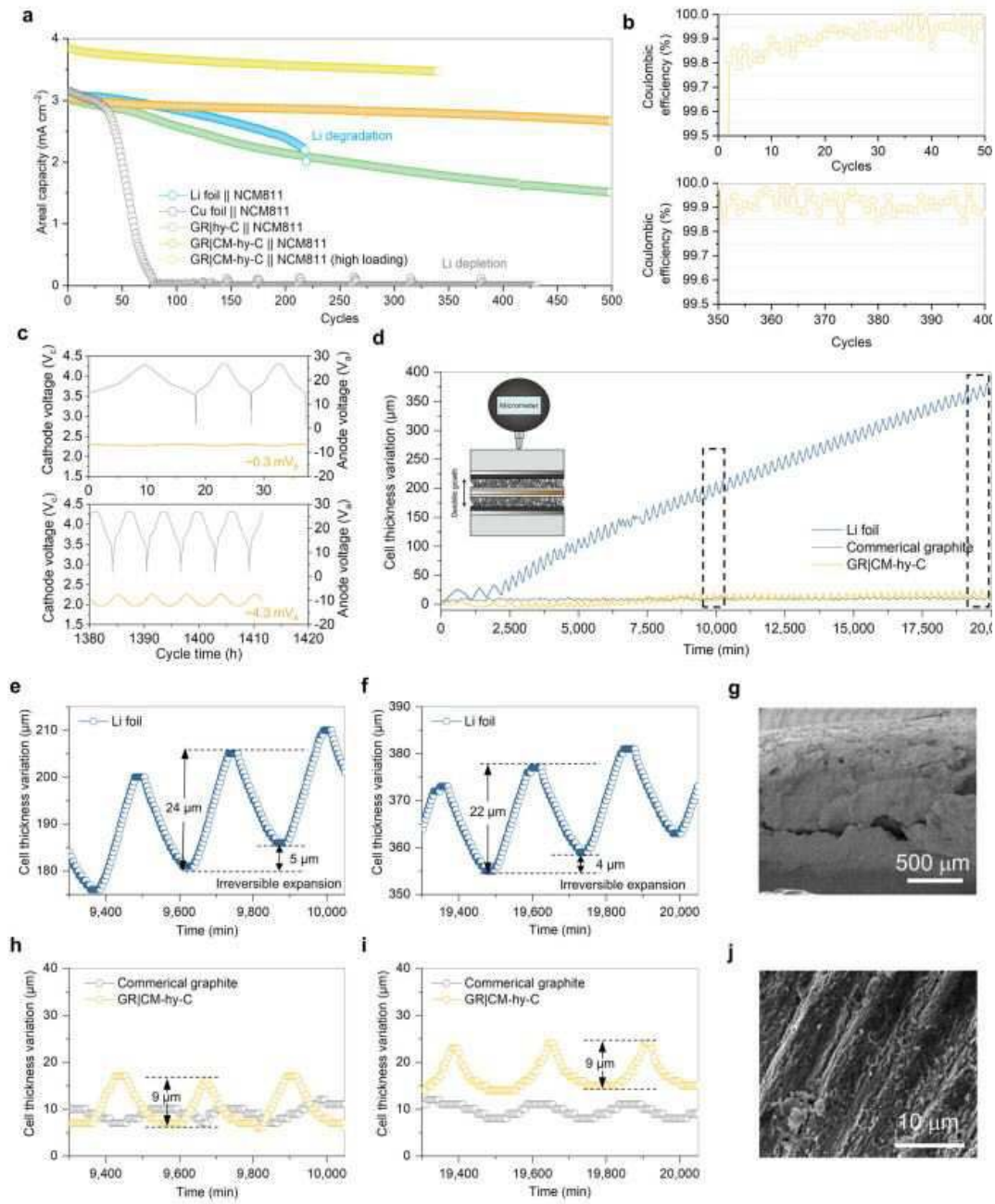
도면7



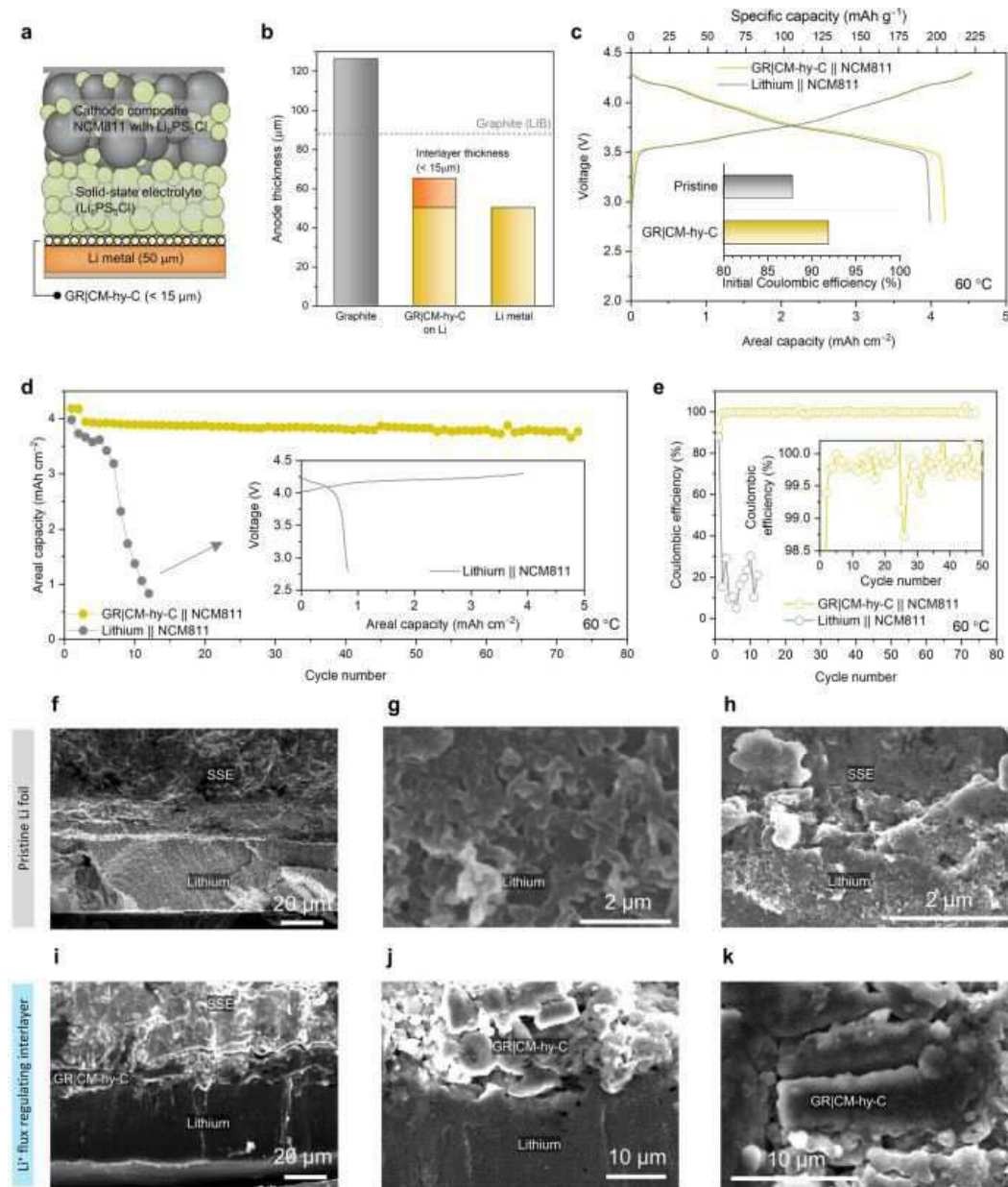
도면8



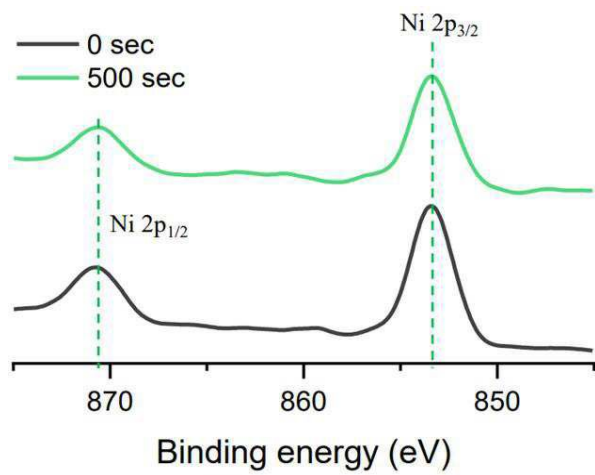
도면9



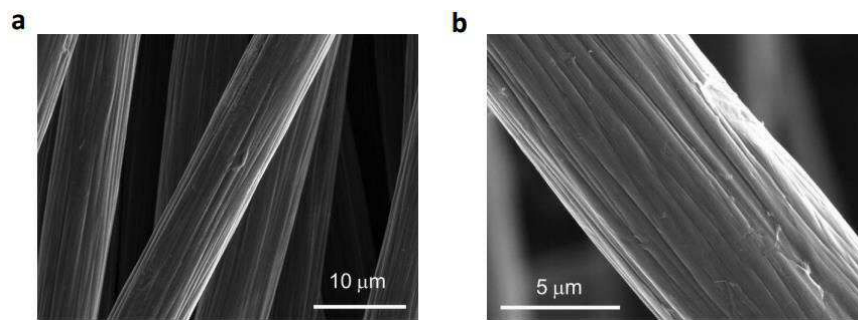
도면10



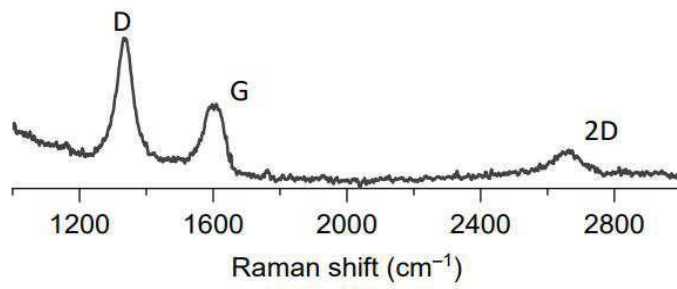
도면11



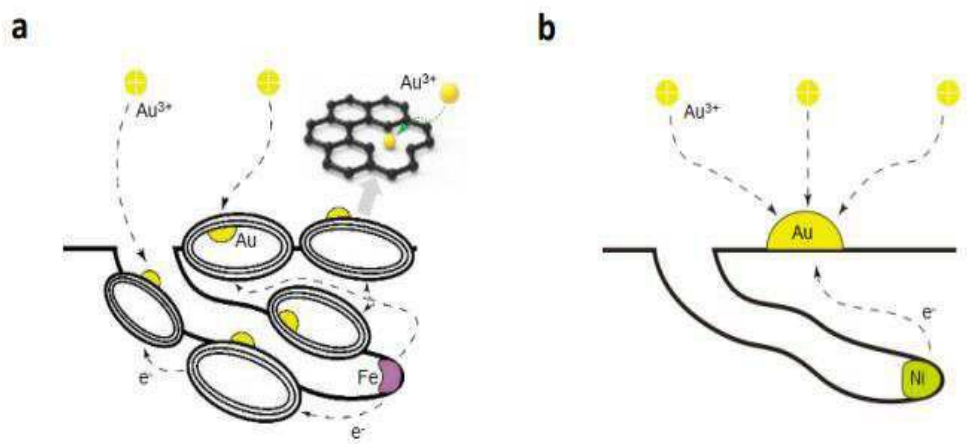
도면12



도면13

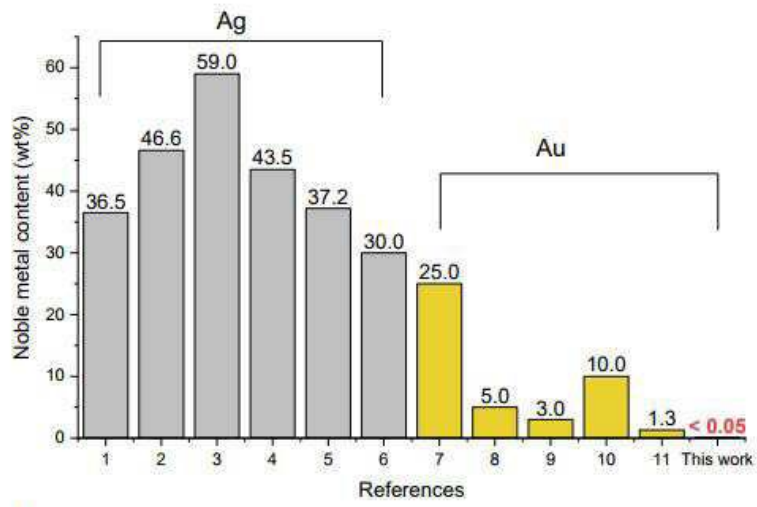


도면14

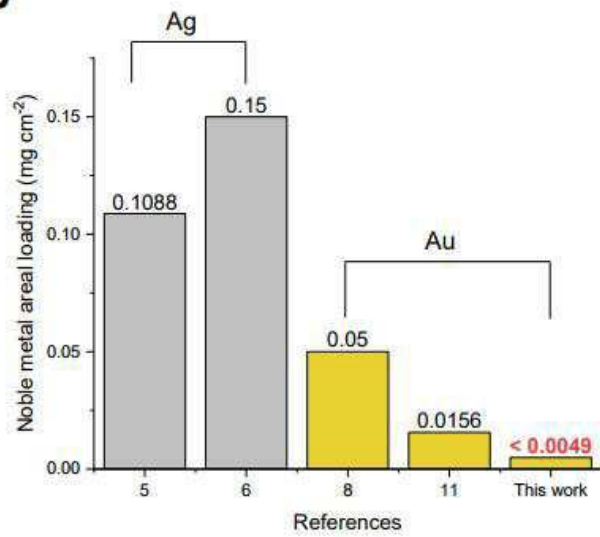


도면15

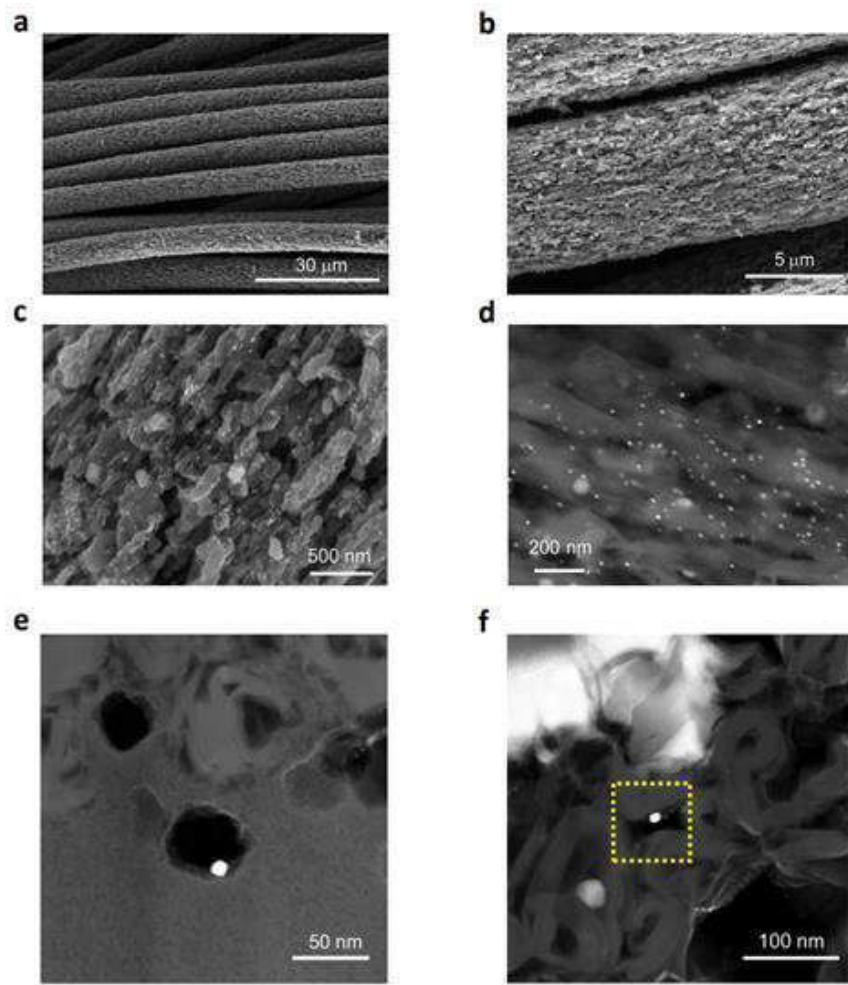
a



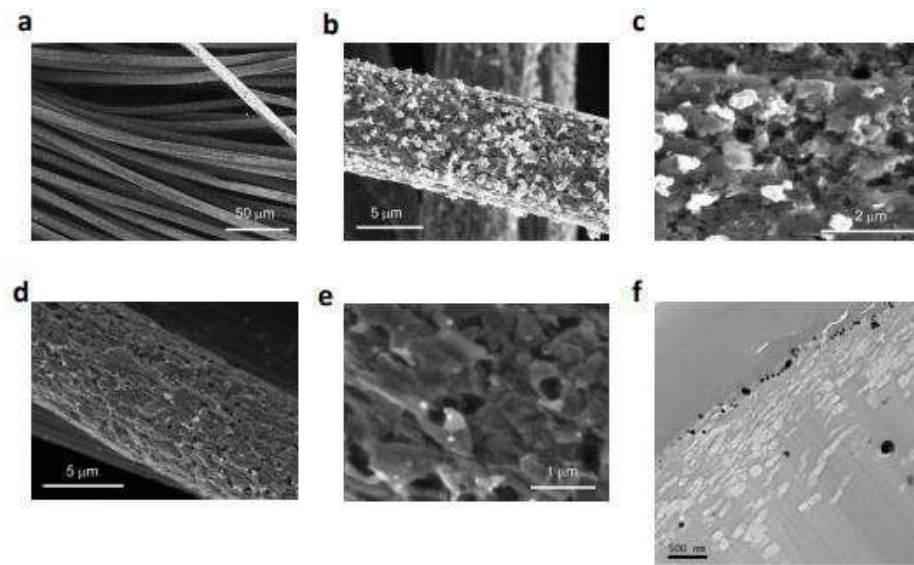
b



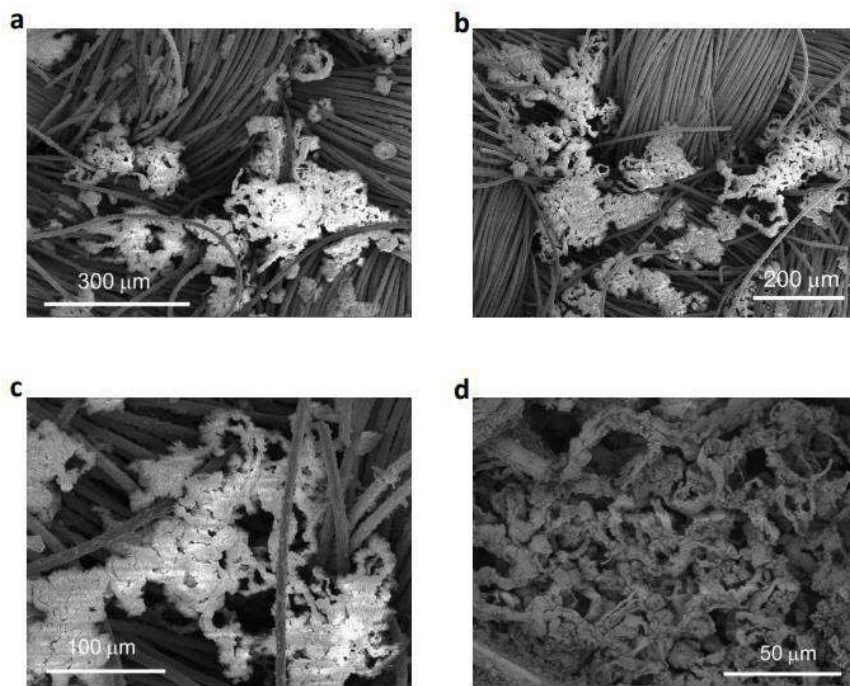
도면16



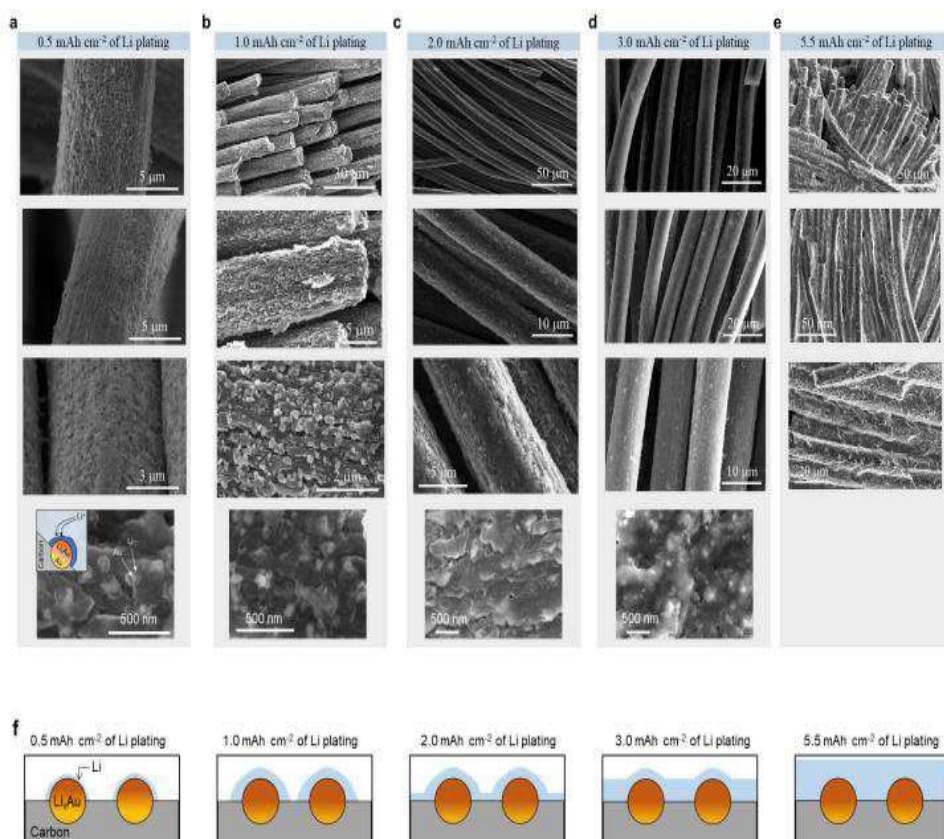
도면17



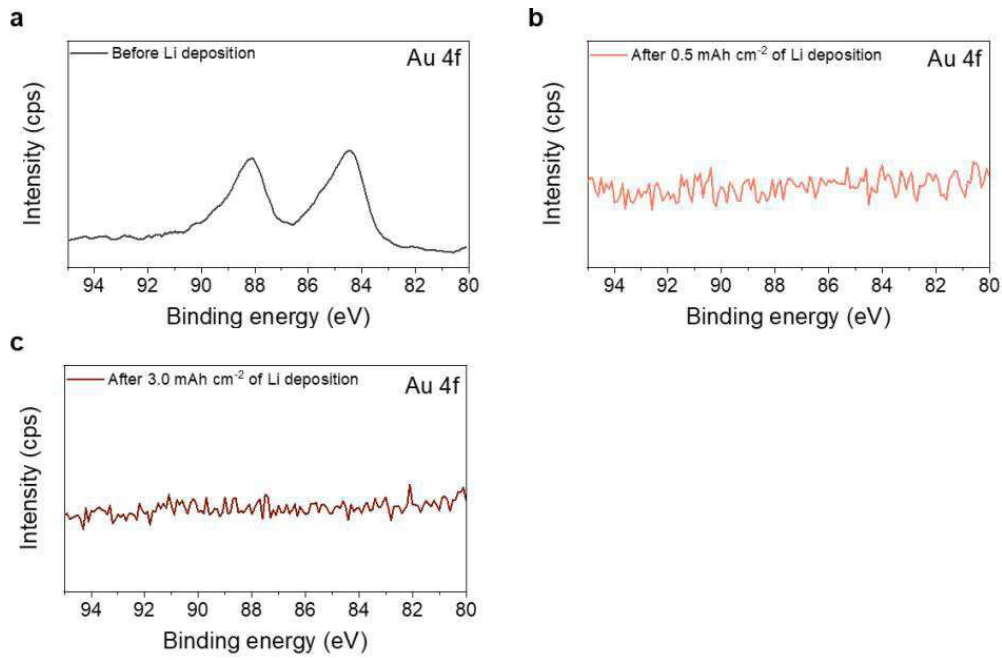
도면18



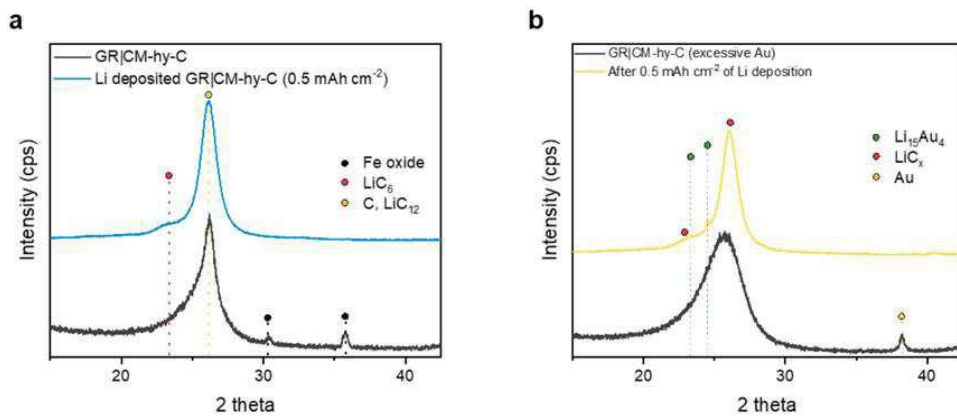
도면19



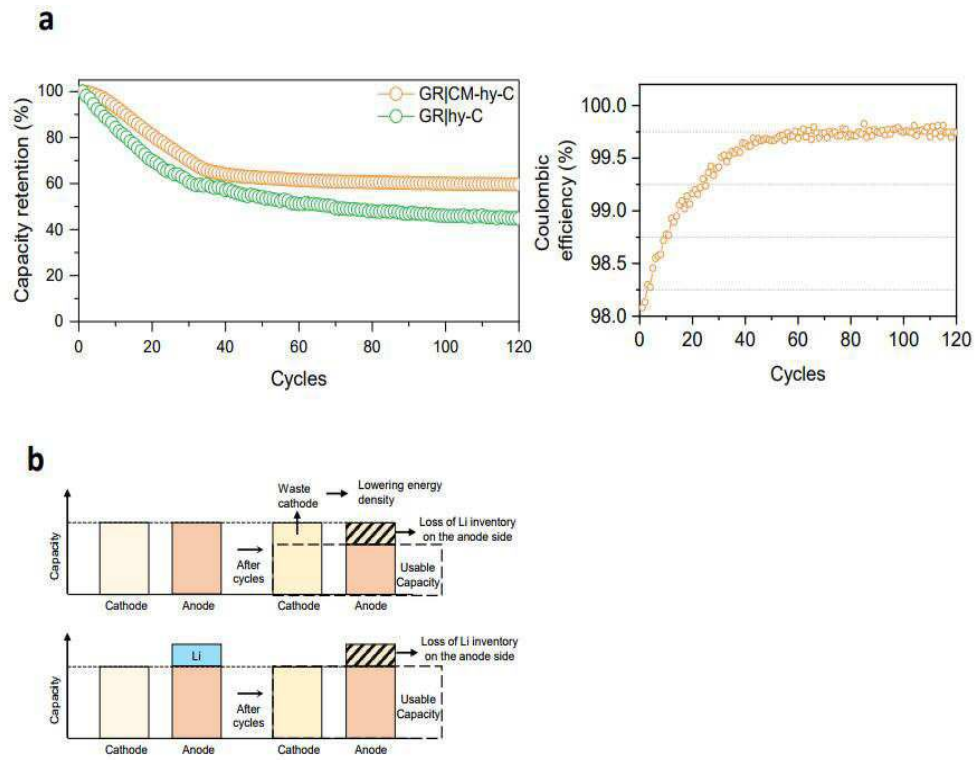
도면20



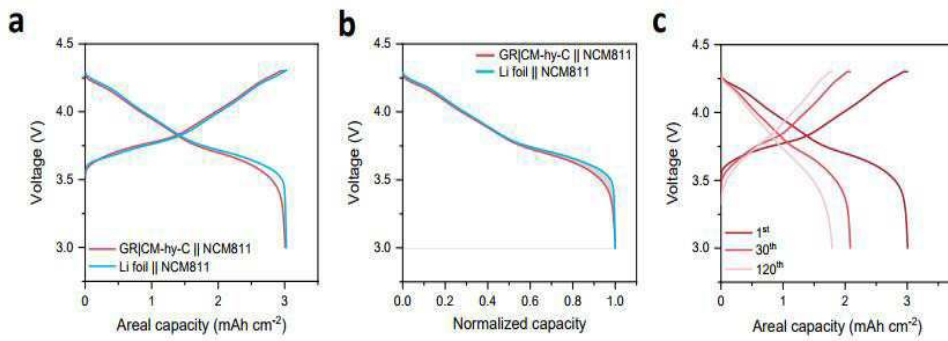
도면21



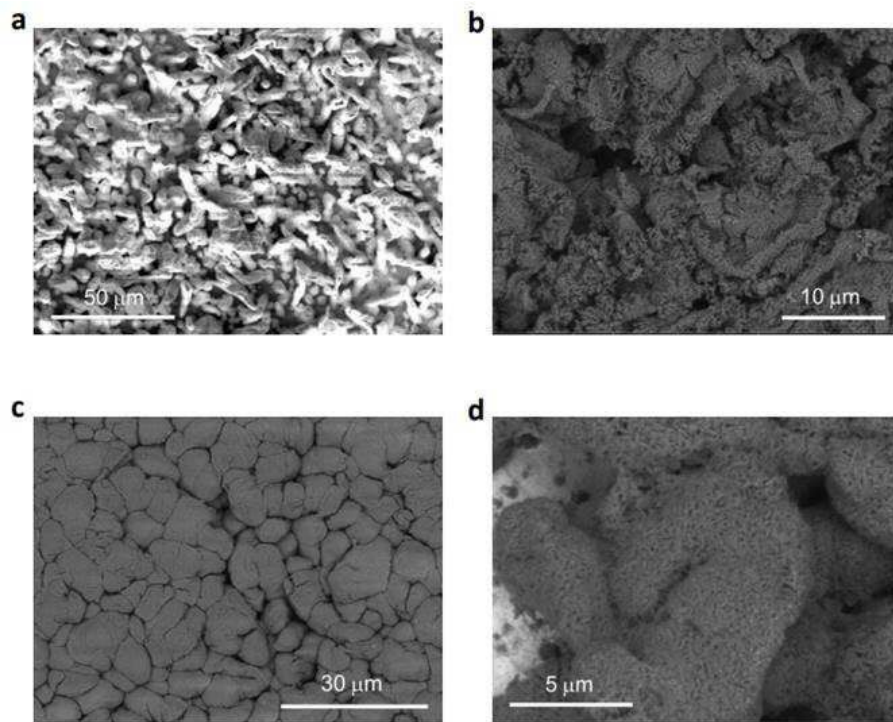
도면22



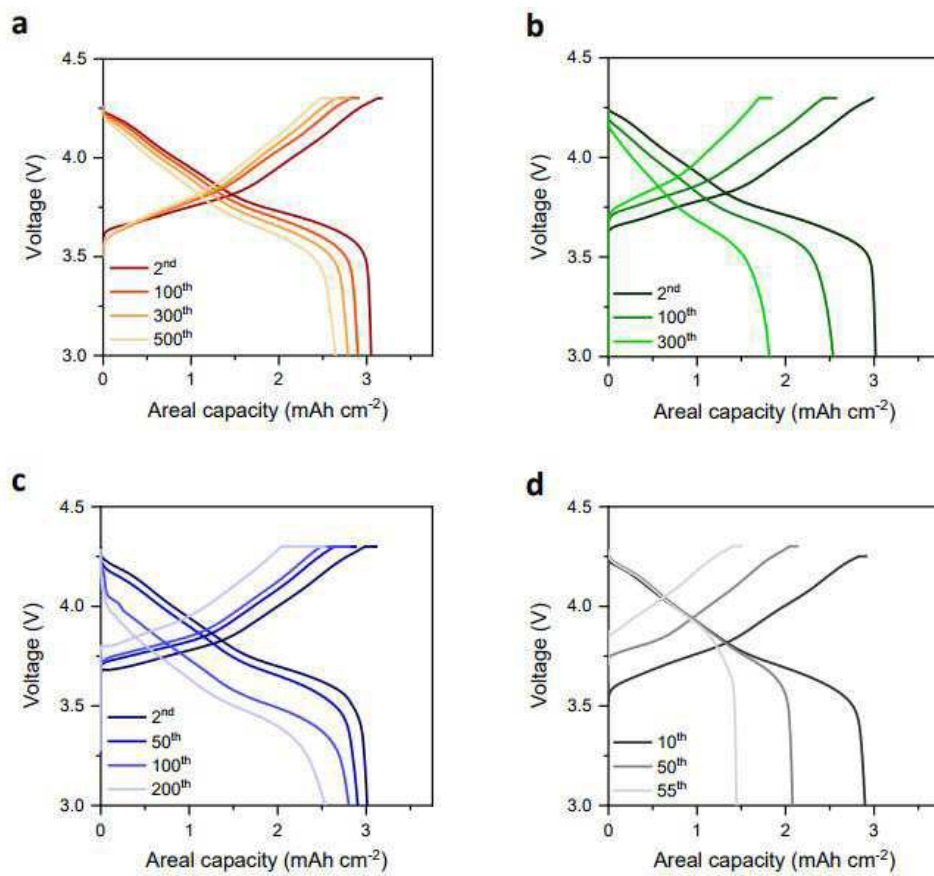
도면23



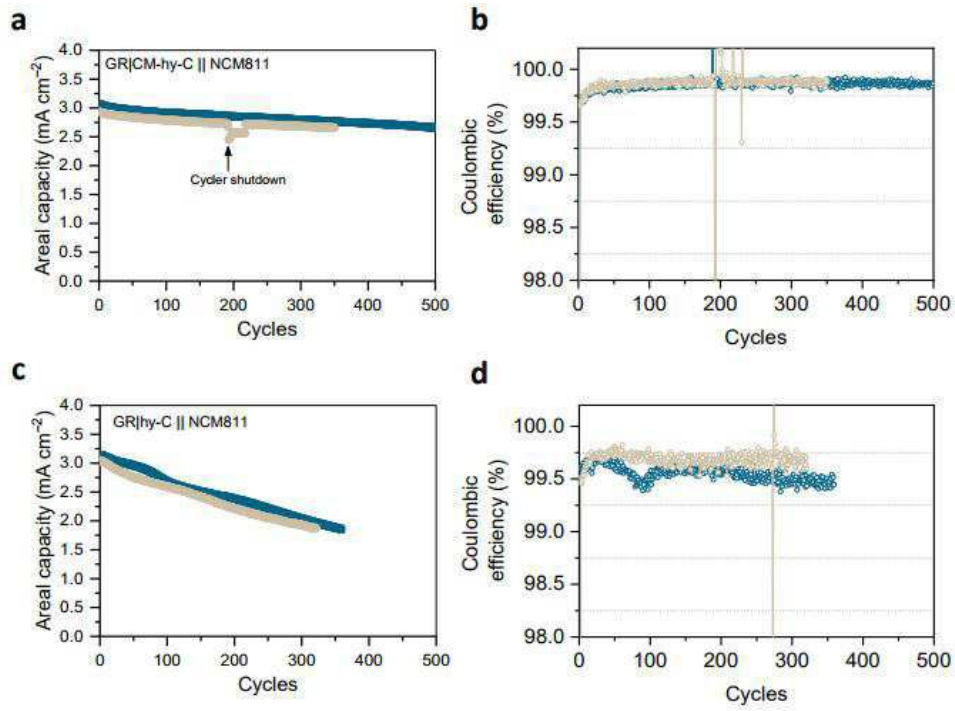
도면24



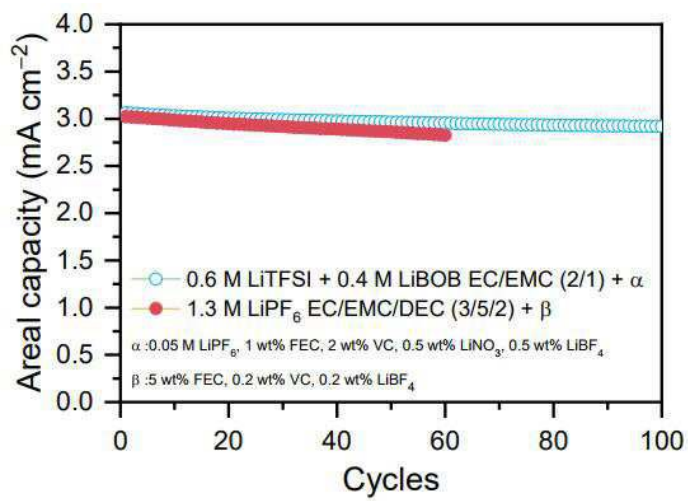
도면25



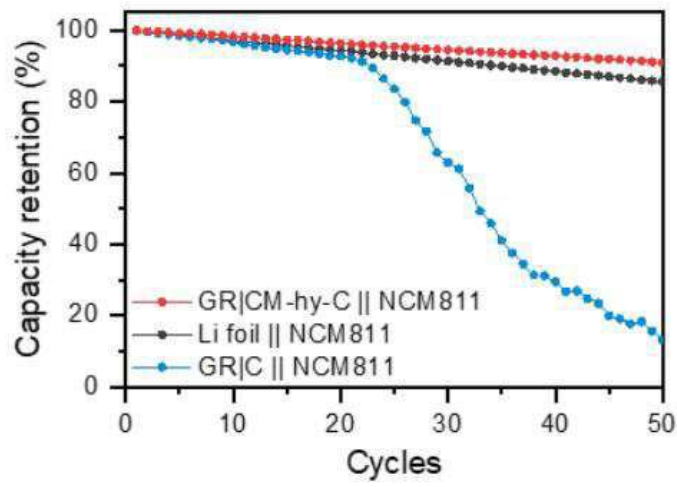
도면26



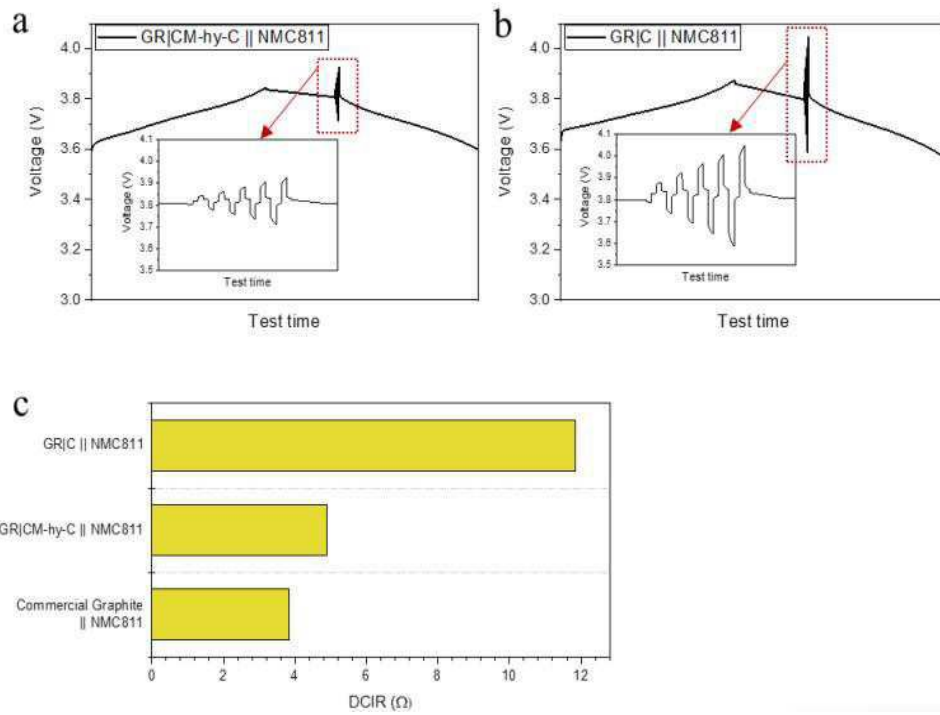
도면27



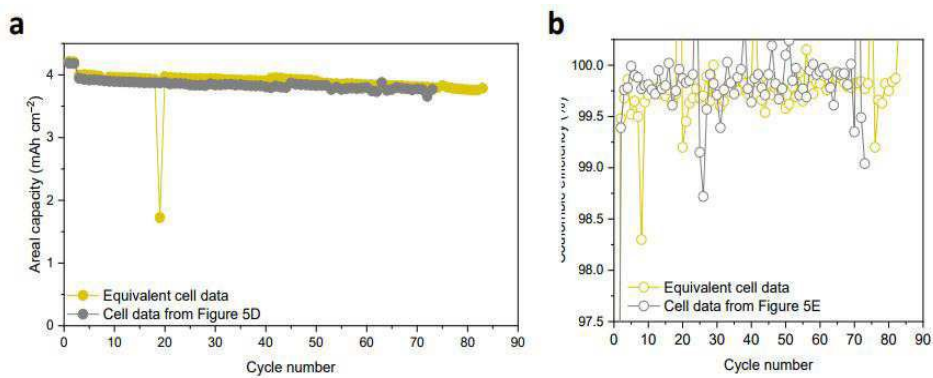
도면28



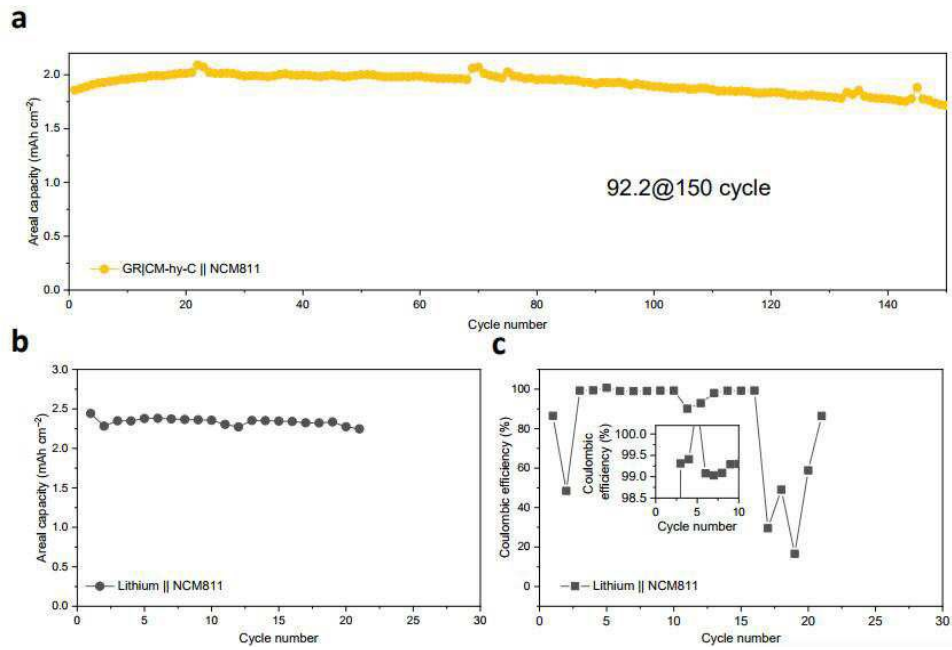
도면29



도면30



도면31



도면32

