

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0050259

(43) 공개일자 2024년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/21 (2017.01)
C01B 33/113 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)
C01B 32/21 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-0094250

(22) 출원일자 2023년07월20일

심사청구일자 2023년07월20일

(30) 우선권주장

1020220129991 2022년10월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

송승완

세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (어진동, 한뜰마을3단지)

강동국

대전광역시 서구 청사로 254, 112동 1307호(둔산동, 둥지아파트)

트란티 하이옌

대전광역시 유성구 궁동로 14번길 3(궁동), 샬롬A 105호

(74) 대리인

원대규

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 음극 활물질 및 이를 포함하는 고속 충전용 고용량 이차전지

(57) 요약

본 발명은 음극활물질 및 이를 포함하는 고속 충전용 고용량 이차전지에 관한 것으로, 고용량 실리콘계 음극활물질과 층간 거리가 증가하여 고속 충전이 가능한 흑연 활물질을 혼합한 복합 소재를 포함하는 음극활물질로, 이를 음극으로 사용 시 이차전지의 고속 충전 성능 향상과 용량을 증대시킬 수 있고, 휴대용전화기 등의 소형 및 중형 전자기기, 상용 전기차 포함 다양한 전기 모빌리티와 에너지저장장치 (ESS)에 탑재가 가능한 이차전지를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C01B 33/113 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115916
과제번호	2019R1A2C1084024
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	안전한 에너지저장장치용 불연성 유기계 전해액 시스템개발 및 계면반응기작 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하며,

상기 흑연 활물질은 일반 흑연 활물질 대비 층간 거리(d_{002})가 $0.001 \text{ \AA}$ 내지 $0.003 \text{ \AA}$ 증가된

음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 활물질 및 흑연 활물질은 1:99 내지 99:1의 중량 비율로 포함되는

음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질인

음극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 $3.360 \text{ \AA}$ 내지 $3.365 \text{ \AA}$ 인

음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 활물질은 실리콘(Si), 실리콘 산화물, 실리콘합금(알로이), 실리콘 나노 튜브(Silicon nano tube), 실리콘 나노 와이어(Silicon nano wire) 및 이들의 카본 복합재 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는

음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 0.1 C 충전 시 무게당 방전용량이 350 내지 3200 mAh/g 인

음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 10 C 충전 시 무게당 방전용량이 350 mAh/g 초과 내지 2500 mAh/g 미만이며,

0.1 C 내지 600 C 충전 사이클이 가능한

음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 흑연 활물질은 BET 표면적이 127% 이상 증가된
음극 활물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는
이차전지용 음극.

청구항 10

제9항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는
이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 이차전지 음극은 0.1 C 충전 시 무게당 방전용량이 350 내지 3200 mAh/g 인
이차전지.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 이차전지 음극은 10 C 충전 시 무게당 방전용량이 350 mAh/g 초과 내지 2500 mAh/g 미만이며,
1 C 내지 1800 C 충전 사이클이 가능한
이차전지.

청구항 13

흑연을 유기용매에 담지하는 단계;
상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계;
상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계; 및
상기 건조한 흑연을 실리콘계 활물질과 혼합하는 단계를 포함하며,
흑연의 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003 Å 증가된
음극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는
음극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 저온 처리는 0 내지 -40°C 에서 0.1 내지 168시간 동안 처리하는

음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극 활물질 및 이를 포함하는 고속 충전용 고용량 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해액으로 이루어져 있으며, 음극은 양극의 충방전 시 탈리, 삽입되며 이동하는 리튬이온을 삽입, 탈리시켜 에너지를 저장하는 상대전극으로써, 리튬을 이용하는 이차전지의 충방전 사이클을 완성한다.

[0003] 통상 리튬이온 전지에는 흑연 음극이 사용되는데, 높은 구조 질서도를 가지는 흑연의 고유특성으로 인해 스테이징 현상이 발생하며, 6개의 탄소 당 1개의 리튬이온이 삽입되기까지 느린 속도로 충전된다. 특히, 흑연 소재 활물질은 이론용량인 372mAh/g을 달성하기 위해서는 충전과 방전 시간을 각각 20시간 이상 소요하는 등, 전지의 고속 사용에 불리한 특성이 있다. 이론용량 또한 제한되어 용량 증가에도 한계가 있는 불리한 특성이 있다.

[0004] 최근 전기차의 상용화가 활발하게 진행되면서 전기차 주행거리를 증가시키며 동시에 빠르게 충전하기 위한 기술, 즉 이차전지의 에너지밀도 향상과 고속충전 성능 향상에 초점을 맞추면서, 상기한 특성은 리튬 이차전지 시장을 가장 많이 점유하는 흑연 소재만으로 음극을 전기차용 전지에 적용하기 어렵게 하는 가장 큰 요인이 되고 있다.

[0005] 이차 전지의 음극소재로 각광받고 있는 소재 중의 하나로서 실리콘(Si)은 4,200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있는 음극물질로서 매우 높은 용량을 가지고 있으며 리튬과의 전위차가 낮고 매장량이 풍부하다는 장점을 갖고 있다.

[0006] 다만, 상기와 같이 이론적으로 실리콘은 높은 이론 용량을 가지고 있기는 하나, 부피 팽창의 문제로, 충방전을 지속할 때, 용량이 빠르게 저하되는 문제가 있다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위해, 실리콘과 흑연을 복합화한 음극 활물질이 이 개발되었다.

[0008] 다만, 상기와 같은 실리콘 및 흑연을 복합화한 음극 활물질의 경우에도, 흑연의 느린 충전속도로 인해 고속 충전용으로 사용에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1795778 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 목적은 층간 거리가 증가한 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하여, 이차전지의 음극으로 사용 시, 이차 전지의 고속 충전 성능의 향상 및 용량을 증대할 수 있는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 휴대용전화기 등의 소형 및 중형 전자기기, 상용 전기차 포함 다양한 전기 모빌리티와 에너지저장장치 (ESS)에 탑재가 가능한 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 음극 활물질은 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하며, 상기 흑연 활물질은 층간 거리(d_{002})가 $0.001 \text{ \AA}$ 내지 $0.003 \text{ \AA}$ 증가될 수 있다.

- [0013] 상기 실리콘계 활물질 및 흑연 활물질은 1:99 내지 99:1의 중량 비율로 포함될 수 있다.
- [0014] 상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질일 수 있다.
- [0015] 상기 인조흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.368 Å 내지 3.370 Å 일 수 있다.
- [0016] 상기 실리콘계 활물질은 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO 및 SiO_x ($1 < x \leq 2$)), 실리콘합금(얼로이), 실리콘 나노 튜브(Silicon nano tube), 실리콘 나노 와이어(Silicon nano wire) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0017] 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 1C 충방전 시 무게당 방전용량이 400mAh/g 이상이며, 용량 유지율이 90 내지 99%일 수 있다.
- [0018] 상기 흑연 활물질은 BET 표면적이 127% 이상 증가될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 음극은 상기 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지는 상기 이차전지용 음극을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 이차전지는 1C 충방전 시 무게당 방전용량이 374 mAh/g 초과 내지 2500 mAh/g 미만이며, 1C 내지 3C 충전 사이클이 가능할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 음극 활물질의 제조방법은 흑연을 유기용매에 담지하는 단계; 상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계; 상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계; 및 상기 건조한 흑연을 실리콘과 혼합하는 단계를 포함하며, 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가될 수 있다.
- [0023] 상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0024] 상기 저온 처리는 0 내지 -40°C 에서 0.1 내지 168시간 동안 처리할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 음극 활물질은 흑연 층간의 거리가 증가된 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하는 것으로, 이차전지용 전극으로 이용 시, 이차전지의 고속 충방전 성능을 크게 개선할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에서 제공하는 이차전지는, 기존 이차전지를 전기차에 적용하기 힘든 원인인 고속 충방전 성능과 무게당 성능을 향상하여, 전기차 기술 발전에 핵심요소인 고속충전과 무게 절감을 동시에 달성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0028] 리튬이차전지에 포함되는 음극재는 리튬이온전지 재료비에서의 비중이 약 15%로, 양극재, 분리막에 이어 세 번째이나, 양극재의 상대극(Counter electrode) 소재로서 전지의 용량 등 성능을 결정하는 핵심소재이다.
- [0029] 현재 사용 중인 흑연 음극재 종류는 천연흑연 및 인조흑연으로 구분될 수 있다.
- [0030] 천연흑연을 이용하여 제조되는 음극재는 지하자원에서 산출·가공하여 제조하기에 가격 경쟁력이 인조흑연 대비 우수하고, 표면처리 또는 구형화하는 기술의 발달로 초기 충전효율이 90% 이상이 되기에 사용량이 확대되고 있다.
- [0031] 인조흑연을 이용하여 제조되는 음극재는 코크스(Cokes)와 피치(Pitch)를 원료로 소성·탄화처리를 하고, 다시 전기로에서 $\sim 3,000^{\circ}\text{C}$ 고온으로 가열하여 제조하기에, 천연흑연보다 수명이 우수하나 천연흑연보다 가격 경쟁력이 떨어질 수 있다.
- [0032] 다만 앞서 설명한 바와 같이, 흑연 활물질은 높은 구조 질서도를 가지는 흑연의 고유특성으로 인해 스테이징 현상이 발생하며, 6개의 탄소 당 1개의 리튬이온이 삽입되기까지 충전 속도가 느린 문제가 있다. 특히, 흑연 소재 활물질은 이론용량인 372mAh/g을 달성하기 위해서는 충전과 방전 시간을 각각 20시간 이상 소요하는 등, 전지의

고속 사용에 불리한 특성이 있다.

- [0033] 이러한 문제를 해결하기 위해, 종래 표면처리 또는 구형화 공정과 1200 °C 이상의 고온처리 등 다양한 방식으로 음극 활물질을 제조하고자 하였으나, 높은 제작 단가 또는 고속충전의 본질적 한계가 있어, 장거리 주행용 전기차의 고속충전 기술에 적용하기에는 적합하지 않은 것이 문제이다.
- [0034] 이에 본 발명에서는, 표면처리 또는 고온 공정을 거치지 않은 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하여, 이차 전지의 고속 충전 사이클 성능 향상과 용량을 증대시키는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 흑연 활물질은 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가된 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 흑연 활물질은 결정 구조 측면에서 층상 구조로 된 것을 특징으로 한다.
- [0037] 구체적으로 흑연 결정 구조는 sp^2 혼성 궤도의 탄소 원자가 육각 평면으로 서로 결합하여 탄소 육각망면 (graphene layer)을 형성하고, 상기 탄소 망면 상하에 위치하는 δ 전자가 상기 탄소 육각망면을 결합시킨다.
- [0038] 상기 δ 전자는 탄소 육각망면 사이를 비교적 자유롭게 이동할 수 있기 때 문에 흑연의 전자 전도성이 우수하다. 이러한 흑연 층간을 결합하고 있는 δ 결합은 약한 반데르발스 결합(van der Waals bond)을 이루지만, 탄소 육각망면 안의 결합은 매우 강한 공유결합으로 이루어져 이방적 성질(anisotropy)을 나타낸다. 리튬이온은 이러한 흑연층 사이로 삽입 및 탈리하게 된다. 흑연 활물질은 기본적으로 흑연층 평면이 c축 방향으로 ABAB 방식으로 적층되는 육방격자 흑연(hexagonal graphite)을 의미하지만 부분적으로 적층 순서가 변형되어 ABCABC방식으로 적층된 능면체형 흑연 (rhombohedral graphite) 구조를 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 흑연 활물질은 충전 시, 환원 반응이 진행되어 리튬 이온이 흑연의 층상구조 내로 삽입되면, Li_xC 의 화합물을 형성하고, 이때 층간 적층 방식이 AAAA 방식으로 바뀌게 된다. 반면, 방전 시에는 흑연에서 산화반응이 일어나면서 리튬 이온이 탈리한다.
- [0040] 상기와 같은 충전 및 방전 시, 반응 전위 및 리튬 저장용량 등의 전기 화학적 특성은 흑연 활물질의 결정성, 미세구조 및 입자 형상 등에 따라 차이가 나타날 수 있다.
- [0041] 다만, 일반적으로 흑연 활물질의 결정 구조 상 층간 거리(d_{002})는 인조흑연의 경우, 3.359~3.367Å이며, 천연흑연은 3.355~3.550Å일 수 있다. 다만, 천연흑연의 경우, 인공적으로 제조하는 것이 아니므로, 층간거리가 상기 범위에 국한되지 않고 다양할 수 있다.
- [0042] 상기와 같은 층간 거리 내에, 충전 시, 리튬 이온이 삽입되고, 방전 시, 리튬 이온이 탈리한다.
- [0043] 이에, 본 발명에서는 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가하여, 충전 속도 및 충전 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0044] 앞서 설명한 바와 같이, 리튬 이차 전지의 충전 시, 메커니즘은 음극재인 흑연 활물질의 층상 구조 내로 리튬 이온이 삽입되어, Li_xC 의 화합물을 형성하는 것이다.
- [0045] 이에, 본 발명에서와 같이, 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.001 Å 내지 0.003Å만큼 증가시키면, 리튬 이온의 삽입을 원활하게 하며, 삽입될 수 있는 리튬 이온의 양이 증가함에 따라, 리튬 이차 전지의 충전 용량이 증대될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 흑연 활물질은 일반 천연흑연으로부터 층간 거리가 증가된 천연흑연 활물질이며, 상기 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.360 Å 내지 3.365 Å일 수 있다. 일반적인 천연흑연 활물질은 층간 거리(d_{002})가 3.355Å 내지 3.550 Å이며, 본 발명의 천연흑연 활물질은 기존 음극재로 사용하는 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.001 내지 0.003 Å 증가시킨 것이다.
- [0047] 상기 실리콘계 활물질은 나노 크기의 실리콘, 마이크로 크기의 실리콘, 실리콘 산화물(SiO 및 SiO_x ($1 < x \leq 2$)), 실리콘합금(Silicon alloy), 실리콘 나노 튜브(Silicon nano tube), 실리콘 나노 와이어(Silicon nano wire) 및 이들의 혼합물, 탄소가 이들의 표면에 코팅된 소재 및 이들의 탄소 복합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [0048] 실리콘 산화물 SiO_2 는 1g 당 1,500 mAh의 전지 용량을 구현할 수 있고 실리콘은 3,572 mAh의 전지 용량을 구현할 수 있으며, 흑연계 대비 에너지밀도가 높고, 리튬이온을 받아들이는 속도가 빨라 리튬이온 이차전지의 충전시간 단축이 가능한 음극활물질이다.
- [0049] 실리콘계 음극활물질은 2010년 초반부터 스마트폰 등 소형 전자제품 과 장비에 이미 사용되고 있지만, 여전히 흑연계열에 비해 부피 팽창율 (~40배)이 높아 무게비로 5% 미만의 제한된 함량으로만 적용하고 많은 양의 음극 활물질로 적용하기에는 한계가 있다.
- [0050] 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 방법이 개발되고 있으나, 통상적으로 탄소-실리콘 복합체를 제조하여, 실리콘 활물질의 부피 팽창 문제를 해결하고자 하였다.
- [0051] 다만, 기존 탄소-실리콘 복합체의 경우, 흑연의 느린 충전 속도로 인해, 충전 속도에 한계가 있다.
- [0052] 이에, 본 발명에서는 상기와 같이 층간 거리(d_{002})가 증가된 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하는 음극 활물질로, 실리콘계 음극 활물질의 장점과 단점이 개선된 흑연 활물질을 혼합하여, 이를 이차 전지에 적용할 경우, 용량은 증대되고 충전 속도가 우수한 것을 특징으로 한다.
- [0053] 상기 실리콘계 활물질 및 흑연 활물질은 1:99 내지 99:1의 중량 비율로 포함되며, 1:9 내지 7:3의 중량 비율로 포함될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다. 상기 범위 내에서, 실리콘계 활물질 및 흑연 활물질을 포함하는 경우, 1C(1시간 내 충전) 충방전 시 무게당 방전용량이 크고, 1C 보다 높은 전류밀도에서 분 단위로부터 초 단위까지 초고속 충전이 가능하다.
- [0054] 상기 실리콘계 활물질은 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO 및 SiO_x ($1 < x \leq 2$)), 실리콘합금(얼로이), 실리콘 나노 튜브(Silicon nano tube), 실리콘 나노 와이어(Silicon nano wire) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0055] 상기 실리콘(Si)은 나노 크기의 실리콘 입자 또는 마이크로 크기의 실리콘 입자일 수 있으나 상기 예시에 국한되지 않고 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0056] 또한, 상기 실리콘계 활물질은 앞서 예시한, 실리콘계 활물질 뿐 아니라, 상기 실리콘계 활물질의 외부를 탄소로 코팅한 소재이거나, 탄소와 혼합한 복합 소재도 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0057] 상기 실리콘계 활물질은 바람직하게는 실리콘 입자(Si), 실리콘산화물(SiO_x), 실리콘합금(얼로이) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 나노 크기의 실리콘 입자(Si), 실리콘산화물(SiO) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않고, 실리콘계 활물질로 사용할 수 있는 것은 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0058] 상기 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 0.1C 충방전 시 무게당 방전용량이 350 내지 3,200mAh/g이며, 바람직하게는 380 내지 1,200mAh/g, 더욱 바람직하게는 390 내지 920mAh/g일 수 있다. 또한, 0.1C 충방전 시 용량 유지율은 100%이며, 0.2 C 충전 (5시간 충전) 사이클시 방전용량 유지율은 99% 이상이며, 0.5 C 충전 (2시간 충전) 사이클시 방전용량 유지율은 98% 이상이며, 1 C 충전 (1시간 충전) 사이클시 방전용량 유지율은 97% 이상이며, 2 C 충전 (30분 충전) 사이클시 방전용량 용량유지율은 97% 이상이며, 3 C 충전 (20분 충전) 사이클시 방전용량 유지율은 94% 이상이며, 이와 같은 방식으로 600 C 초고속 충전 (6초 충전; 풀셀의 경우 2초 충전) 사이클시 방전용량 유지율은 85% 이상일 일 수 있다.
- [0059] 상기와 같이 충방전 조건을 달리하는 경우에도, 우수한 용량유지율을 유지할 수 있어, 고속충전 효과가 매우 우수하다.
- [0060] 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 1C 충방전 시 무게당 방전용량이 350 mAh/g 초과 내지 2500 mAh/g 미만이며, 400 mAh/g 내지 1,450 mAh/g이며, 450 mAh/g 내지 1,400 mAh/g일 수 있다. 이는 종래 리튬 이차전지와 비교하여 무게당 방전용량이 매우 우수하다.
- [0061] 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 600C 충전 시 무게당 방전용량이 350 mAh/g 초과 내지 1,200 mAh/g 미만이며, 400 mAh/g 내지 1,000 mAh/g이며, 450 mAh/g 내지 700 mAh/g일 수 있다. 이는 종래 리튬 이차전지와 비교하여 초고속 충전임에도 무게당 방전용량이 매우 우수하다.
- [0062] 상기 흑연 활물질은 천연흑연 활물질이며, 상기 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 3.362 Å 내지 3.363 Å일

수 있다.

- [0063] 일반적인 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})는 3.355Å 내지 3.550 Å이며, 본 발명의 천연흑연 활물질은 기존 음극재로 사용하는 천연흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})를 0.001Å 내지 0.003 Å 증가시킨 것이다.
- [0064] 상기와 같이 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002})가 증가하는 것은, 비표면적의 증가를 통해 보다 명확하게 확인이 가능하다.
- [0065] 상기 흑연 활물질은 BET 표면적이 127% 이상 증가한 것을 특징으로 하며, 구체적으로, 인조흑연 활물질은 BET 비표면적이 127% 내지 130% 증가된 것이며, 천연흑연 활물질은 BET 비표면적이 127% 내지 150% 증가된 것이다.
- [0066] 상기와 같이 흑연 활물질의 층간 거리(d_{002}) 및 BET 비표면적이 증가함은, 결정 구조의 층 간 거리가 증가하여, 충전 시, 리튬 이온의 삽입 속도가 증가하고, 충전 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0067] 다만, 상기 범위를 초과하여 층간 거리가 증대되는 경우에는, 리튬 이온이 흑연 층 사이에 고정되지 못하는 문제가 있으며, 상기 범위 미만으로 거리가 증대되는 경우는, 층간 거리가 증가함에 따른 충전 속도 증대 효과 및 충전 용량의 증대 효과가 미비할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 일 실시예는 흑연 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 흑연을 유기용매에 담지하는 단계; 상기 유기용매에 담지된 흑연을 저온 처리하는 단계; 상기 저온 처리된 흑연을 건조하는 단계; 및 상기 건조한 흑연을 실리콘계 활물질과 혼합하는 단계를 포함하며, 층간 거리 (d_{002})가 0.001 Å 내지 0.003Å 증가시킬 수 있다.
- [0069] 상기 흑연은 흑연 활물질로 이용될 수 있는 천연흑연 활물질 또는 인조흑연 활물질이나, 상기 예시에 국한되지 않고, 흑연 활물질로 사용될 수 있는 것은 제한 없이 사용 가능하다.
- [0070] 상기 유기용매는 선형 알코올계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매, 케톤계 유기용매 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 상기 알코올계 유기용매는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 2-프로필 알코올, 1-부틸 알코올, 2-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, tert-부틸 알코올 등일 수 있다.
- [0072] 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 디프로필 카보네이트 등일 수 있다.
- [0073] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC) 등일 수 있다.
- [0074] 또한, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-메틸-5,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2-플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2,2-디플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 및 4-(2,2,2-트리플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 등의 플루오르화 환형 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0075] 플루오로메틸메틸 카보네이트, 디플루오로메틸메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로메틸) 카보네이트, 비스(트리플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디메틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0076] 2-플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸 카보네이트, 비스(2-플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 및 (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디에틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0077] 2-플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카보네이트, (2-플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트 및 (2,2,2-트리플루오로에틸)

(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 에틸메틸 카보네이트계 유기용매도 이용할 수 있다.

- [0078] 상기 선형 에스테르계 유기용매는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트 및 에틸 프로피오네이트 등 일 수 있다.
- [0079] 또한, 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트 등의 플루오르화 선형 에스테르계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0080] 케톤계 유기용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 디에틸 케톤 등일 수 있다.
- [0081] 또한, 1-플루오로-프로판-2-온, 1,1-디플루오로프로판-2-온, 1,1,1-트리플루오로프로판-2-온, 1,3-디플루오로프로판-2-온, 1,1,3-트리플루오로프로판-2-온, 1,1,1,3-테트라플루오로프로판-2-온, 1,1,3,3-테트라플루오로프로판-2-온, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판-2-온 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-온 등의 플루오르화 케톤계 유기용매도 이용할 수 있다.
- [0082] 상기 저온 처리는 0 내지 -40℃의 온도에서 0.1 내지 168시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 온도는 -5 내지 -35℃인 것이 바람직하며, -10 내지 -30℃인 것이 더욱 바람직하다.
- [0083] 상기와 같이 담지하는 용매 및 저온 처리 조건하에서 흑연 활물질을 처리하는 경우, 흑연 활물질의 층간 거리가 증가하여, 리튬 이차전지의 음극재로 이용 시, 충전 속도를 향상시키고, 충전 용량을 증대할 수 있다.
- [0084] 또한, 층간 거리가 증가한 흑연 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하는 음극 활물질로, 종래 음극 활물질을 이용하는 경우, 층간 거리가 증가한 흑연 활물질만 음극 활물질로 이용하는 경우와 대비하여, 충전 속도를 매우 크게 향상시킬 수 있고, 용량도 증대할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 다른 일 실시예는 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0086] 구체적으로, 상기 음극 활물질은 당업계에서 통상적으로 실시하는 방식을 통해 도전재 및 바인더와 함께 이차전지용 전극에 포함되어 가공될 수 있다.
- [0087] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 수퍼피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 도전재라면 제한되지 않는다.
- [0088] 상기 바인더는 활물질과 도전재 입자들 간 또는 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시킨다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 바인더라면 제한되지 않는다.
- [0089] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이차전지용 양극; 리튬 이차전지용 전해액; 및 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 이차전지용 양극은 양극활물질로 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2(x+y+z=1, \text{M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속})$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M은 금속 또는 전이금속), LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M은 금속 또는 전이금속), $a(\text{Li}_2\text{MnO}_3)b(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2)(a+b=1, x+y+z=1)$, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Al}_x\text{O}_{2(1-y)}\text{F}_{2y}$ (x, y는 서로 독립적인 0 내지 0.05인 실수), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{MaO}_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{N}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (N은 2가, 3가 또는 4가 금속 또는 전이금속, M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_{1+x}\text{N}_{y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (N은 Ti 또는 Nb, M은 V, Ti, Mo 또는 W),

$\text{Li}_4\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M는 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mn 등 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M은 금속 또는 전이금속) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 양극활물질이라면 제한되지 않는다.

- [0091] 또한, 상기 리튬 이차전지용 양극은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있으며, 이는 전술한 도전재 및 바인더와 동일하여 중복된 설명은 생략한다.
- [0092] 상기 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염과 이를 포함하는 혼합 유기용매; 고분자 매트릭스; 또는 전고체 전해질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0093] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BClO}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이는 일 예시일 뿐 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있어 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 혼합 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0095] 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트 등의 플루오르화 환형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0096] 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0097] 플루오로메틸메틸 카보네이트, 디플루오로메틸메틸 카보네이트, 트리플루오로메틸메틸 카보네이트, 비스(플루오로메틸) 카보네이트, 비스(디플루오로메틸) 카보네이트, 비스(트리플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 및 (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디메틸 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0098] 2-플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸 카보네이트, (2-플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(디플루오로메틸) 카보네이트, (2,2,2-트리플루오로에틸)(트리플루오로메틸) 카보네이트 등의 불소 함유 에틸메틸 카보네이트계로 이루어진 군; 및 2-플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2-디플루오로에틸에틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸에틸 카보네이트, 비스(2-플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸) 카보네이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트 등의 플루오르화 디에틸 카보네이트계로 이루어진 군;
- [0099] 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 등의 플루오르화 에스테르계로 이루어진 군;
- [0100] 디메틸 에테르, 에틸메틸 에테르, 디에틸 에테르, 프로필메틸 에테르, 프로필에틸 에테르, 디프로필 에테르, 아이소프로필메틸 에테르, 아이소프로필에틸 에테르, 디아이소프로필 에테르, n-부틸메틸 에테르, n-부틸에틸 에테르, n-부틸프로필 에테르, n-부틸아이소프로필 에테르, n-디부틸 에테르, tert-부틸메틸 에테르, tert-부틸에틸 에테르, tert-부틸프로필 에테르, tert-부틸아이소프로필 에테르, tert-디부틸 에테르, 에틸렌글리콜 메틸 에테르, 에틸렌글리콜 에틸 에테르, 에틸렌글리콜 프로필 에테르, 에틸렌글리콜 아이소프로필 에테르, 에틸렌글리콜 n-부틸 에테르, 에틸렌글리콜 tert-부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에테르, 프로필렌글리콜 메틸 에테르, 프로필렌글리콜 에틸 에테르, 프로필렌글리콜 프로필 에테르, 프로필렌글리콜 아이소프로필 에테르, 프로필렌글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌글리콜 tert-부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 에테르 등의 에테르계로 이루어진 군;
- [0101] 플루오로메틸 메틸 에테르, 디플루오로메틸 메틸 에테르, 트리플루오로메틸 메틸 에테르, 디(플루오로메틸) 에

[illegible]

[illegible]

1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 디(1,2,2,2-테트라플루오로에틸) 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 헥사플루오로에틸 1,2,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 디(1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸) 에테르, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 헥사플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1-디플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,2-디플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 2,2-디플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1-트리플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,2-트리플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,2,2-트리플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1,2-테트라플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 디(1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸) 에테르, 헥사플루오로에틸 1,1,1,2,2-펜타플루오로에틸 에테르, 디헥사플루오로에틸 에테르 등의 플루오르화 에테르로 이루어진 군;

[0102]

비스(플루오로메틸)설페이트, 비스(2-플루오로에틸)설페이트, 비스(3-플루오로프로필)설페이트, 비스(디플루오로메틸)설페이트, 비스(2,2-디플루오로에틸)설페이트, 비스(3,3-디플루오로프로필)설페이트, 비스(트리플루오로메틸)설페이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, 비스(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, 메틸(플루오로메틸)설페이트, 메틸(2-플루오로에틸)설페이트, 메틸(3-플루오로프로필)설페이트, 메틸(디플루오로메틸)설페이트, 메틸(2,2-디플루오로에틸)설페이트, 메틸(3,3-디플루오로프로필)설페이트, 메틸(트리플루오로메틸)설페이트, 메틸(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, 에틸(플루오로메틸)설페이트, 에틸(2-플루오로에틸)설페이트, 에틸(3-플루오로프로필)설페이트, 에틸(디플루오로메틸)설페이트, 에틸(2,2-디플루오로에틸)설페이트, 에틸(3,3-디플루오로프로필)설페이트, 에틸(트리플루오로메틸)설페이트, 에틸(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, 에틸(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, 프로필(플루오로메틸)설페이트, 프로필(2-플루오로에틸)설페이트, 프로필(3-플루오로프로필)설페이트, 프로필(디플루오로메틸)설페이트, 프로필(2,2-디플루오로에틸)설페이트, 프로필(3,3-디플루오로프로필)설페이트, 프로필(트리플루오로메틸)설페이트, 프로필(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, 프로필(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(2-플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3-플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(디플루오로메틸)설페이트, (플루오로메틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (플루오로메틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (플루오로메틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (플루오로메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(3-플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(디플루오로메틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (2-플루오로에틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (2-플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (3-플루오로프로필)(디플루오로메틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (3-플루오로프로필)(트리플루오로메틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (3-플루오로프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (디플루오로메틸)(2,2-디플루오로에틸)설페이트, (디플루오로메틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (디플루오로메틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (디플루오로메틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (디플루오로메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(3,3-디플루오로프로필)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(트리플루오로메틸)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트, (2,2-디플루오로에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트, (3,3-디플루오로프로필)트리플루오로메틸)설페이트, (3,3-디플루오로프로필)(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트 및 (3,3-디플루오로프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)설페이트 등의 설페이트(sulfate)계로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0103]

상기 혼합 유기용매는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [0104] 상기 첨가제는 CEI(Cathode-Electrolyte Interface) 형성을 보조하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 트리메틸 보록사인(trimethyl boroxine, TMB), 트리에틸 보록사인(triethyl boroxine), 트리메틸 보레이트(trimethyl borate), 트리에틸 보레이트(triethyl borate, TEB), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트(tris(trimethylsilyl) borate, TMSB), 리튬 트리플루오로(퍼플루오로-tert-부틸옥실) 보레이트(lithium trifluoro(perfluoro-tert-butyloxy) borate, LiTPBOB) 및 리튬 디플루오로(옥살라토) 보레이트(lithium difluoro(oxalato) borate, LiDFOB)등의 붕소 계열로 이루어진 군; 4,4-bi(1,3,2-dioxathiolane)2,2-dioxide(BDTD), 2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane-2-oxide(TFEOP) 등의 황 계열로 이루어진 군; 및 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate, FEMC), 메틸 디플루오로아세테이트(methyl difluoroacetate, DFMAc) 및 에틸 디플루오로아세테이트(ethyl difluoroacetate, DFEAc)등 또는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)와 병용하여 첨가하는 플루오르화 계열로 이루어진 군; LiPO_2F_2 등 리튬염 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 CEI 형성을 보조하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0105] 상기 첨가제는 SEI(Solid-Electrolyte Interface)를 직접 형성하거나 보조하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 알릴에틸 카보네이트(allylethyl carbonate), 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 디비닐 아디페이트(divinyl adipate), 아크릴산 나이트릴(acrylic acid nitrile), 2-비닐 피리딘(2-vinyl pyridine), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL), 메틸페닐 카보네이트(methylphenyl carbonate), 숙신 이미드(succinic imide), 말레산 무수물(maleic anhydride), 메틸 클로로포메이트(methyl chloroformate), 메틸 신나메이트(methyl cinnamate) 및 이중결합을 가진 푸란 유도체 등의 환형 화합물로 이루어진 군; 포스포네이트(phosphonate) 화합물로 이루어진 군; 비닐 함유 실란(vinyl-containing silane) 화합물로 이루어진 군; 및 나이트레이트(nitrate) 및 나이트라이트(nitrite) 화합물로 이루어진 군; LiPO_2F_2 등 리튬염 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 기 공지된 SEI를 형성하거나 형성을 보조하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0106] 상기 첨가제는 HF, PF_5 와 같은 활성 물질을 제거하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, p-톨루엔 술포닐 아이소시아네이트(p-toluene sulfonyl isocyanate, PTSI)등의 아이소시아네이트(isocyanate, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 작용기를 갖는 군; 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone)등의 피롤리디논 군; 디메톡시 디메틸 실란(dimethoxy dimethyl silane, DODSi), 디페닐 디메톡시 실란(diphenyl dimethoxy silane, DPDMS) 등의 Si-O 구조를 갖는 실란(silane) 유도체로 이루어진 군; 헥사메틸 포스포아마이드(hexamethyl phosphoramidate)등의 포스포아마이드로 이루어진 군; 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스파이트(tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphite), 트리스(트리메톡시 실릴)포스파이트(tris(trimethyl silyl)phosphite, TMSPi)등의 포스파이트(phosphite)로 이루어진 군; 및 디에틸 페닐 포스포나이트(diethyl phenyl phosphonite, DEPP)등의 포스포나이트(phosphonites)로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 활성물질을 제거하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0107] 상기 첨가제는 과충전을 방지하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 메탈로센(metallocenes), 테트라사이아노 에틸렌(tetracyano ethylene), 테트라메틸 페닐렌 디아민(tetramethyl phenylene diamine), 디하이드로페나진(dihydrophenazine), 바이피리딜 카보네이트(bipyridyl carbonates), 바이페닐 카보네이트(biphenyl carbonates), 2,7-디아세틸 티안트렌(2,7-diacetyl thianthrene) 및 페노싸이아진(phenothiazine)등의 유기화합물로 이루어진 군; $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ (lithium fluorododecaborates), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate, LiBOB)등의 리튬염으로 이루어진 군; 및 자일렌(xylene), 사이클로헥실 벤젠(cyclohexyl benzene), 헥사에틸 벤젠(hexaethyl benzene), 바이페닐(biphenyl), 2,2-디페닐 프로판(2,2-diphenyl propane), 2,5-디tert부틸-1,4-디메톡시 벤젠(2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxy benzene), 페닐-tert-부틸 카보네이트(phenyl-tert-butyl carbonate), 아니솔(anisole), 디플루오로아니솔(difluoroanisole) 및 싸이오펜-3-아세토나이트릴(thiophene-3-acetonitrile)등의 방향족으로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 과충전을 방지하는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0108] 상기 첨가제는 이차전지의 난연성을 높이기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트(triethyl phosphate) 등의 알킬 포스페이트로 이루어진 군; 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트(tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate) 등의 할로젠화 포스페이트로 이

루어진 군; 헥사메톡시 사이클로포스파젠(hexamethoxy cyclo phosphazene) 등의 포스파젠으로 이루어진 군; 메틸 노나플루오로부틸 에테르(methyl nonafluorobutyl ether, MFE), 플루오르화프로필렌 카보네이트(fluoropropylene carbonate) 등의 플루오르화 에테르 및 플루오르화 카보네이트로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않으며, 기 공지된 난연성을 높이는 첨가제라면 특별히 제한되지 않는다.

[0109] 상기 첨가제는 리튬의 균일한 환원 침적을 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 싸이오펜(thiophene), 2-메틸싸이오펜(2-methylthiophene), 나이트로메탄(nitromethane), 테트라알킬암모늄 클로라이드(tetraalkylammonium chloride), 세틸 트리메틸 암모늄 클로라이드(cetyl trimethyl ammonium chloride), 리튬 퍼플루오로옥탄 술포네이트(lithium perfluorooctane sulfonate), 테트라에틸암모늄 퍼플루오로옥탄 술포네이트(tetraethylammonium perfluorooctane sulfonate), 퍼플루오로폴리에테르(perfluoropolyethers), AlI_3 및 SnI_2 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0110] 상기 첨가제는 이온의 용매화 현상을 돕기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, 12-크라운-4 및 그 유도체, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인(tris(pentafluorophenyl)borane), 환형 아자-에테르(aza-ether) 화합물 및 보롤(borole) 화합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0111] 상기 첨가제는 알루미늄 집전체의 부식을 방지하기 위해 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(SO_2C_nF_{2n+1})_2$ ($n=2$ 내지 4)의 화학식을 갖는 리튬염 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0112] 상기 첨가제의 함량은 원하는 물성에 따라 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서 조절할 수 있다.

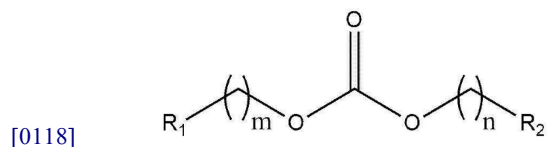
[0113] 상기 리튬염을 포함하는 혼합 유기용매로 이루어진 전해질의 농도는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 리튬염의 농도는 0.1 내지 60M, 더욱 바람직하게 1.0 내지 1.2M일 수 있다.

[0114] 상기 전해질은 전지의 기계적 물성 또는 고온 안정성을 향상시키기 위해 상기 고분자 전해질 매트릭스를 포함할 수 있으며, 구체적으로 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(polyhexafluoro propylene, PHFP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리디메틸 실록세인(polydimethyl siloxane), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile) 및 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), PEGDME 등의 고분자 중합체 및 이를 혼합한 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 기 공지된 리튬 이차전지용 고분자 물질이라면 제한되지 않는다.

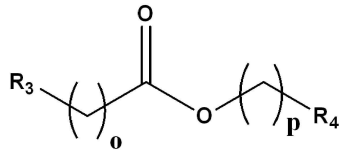
[0115] 또한, 상기 전해액은 고속 충전용 전해액일 수 있다. 상기 고속 충전용 전해액은 서로 다른 두 계열의 용매를 혼합 사용하고, 양극활물질로 과니켈 NCM(니켈-코발트-망간)을 사용할 시 급속 충전이 가능할 뿐 아니라, 화재 및 폭발 위험성이 없거나, 적어 우수한 안정성을 가지는 전해액이며, 상기 본 발명의 전해액을 포함하는 리튬이차전지는 우수한 안정성, 빠른 충전, 고성능, 장수명 및 고에너지 밀도를 도모할 수 있다.

[0116] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 고속 충전용 전해액은 리튬염; 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함할 수 있다:

[0117] [화학식 1]



[0119] [화학식 2]



[0120]

[0121] 여기서,

[0122] n, m, o 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

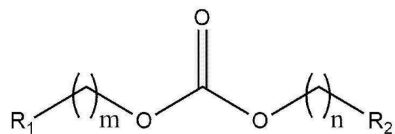
[0123] R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0124] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매의 혼합용매를 전해액에 적용함으로써 비수계 전해액으로, 이를 리튬이차전지에 포함하는 경우, 기존 전해액 사용시보다 3배 이상 빠른 고속 충전이 가능하며, 우수한 전기 성능을 나타내는 리튬이차전지로 제공할 수 있다.

[0125] 또한, 상기 제1 용매 및 제2 용매를 포함하는 전해액은 난연성 또는 불연성의 비발화성을 가질 수 있으며, 이를 통해 화재 등의 재난 시에 리튬이차전지에 불이 옮겨 붙거나 폭발하는 등의 사고 발생을 예방할 수 있어 안전성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0126] 보다 구체적으로, 상기 제1 용매는 하기 화학식 1로 표시되는 선형 카보네이트계 화합물을 포함할 수 있다:

[0127] [화학식 1]



[0128]

[0129] 여기서,

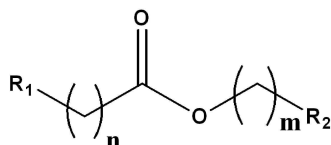
[0130] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0131] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0132] 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 에틸메틸 카보네이트(EMC), 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸카보네이트(FEMC), 다이-2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(DFDEC) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 리튬이차전지의 고속 충전을 가능하게 하는 선형 카보네이트계 화합물은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0133] 상기 제2 용매는 하기 화학식 2로 표시되는 선형 에스테르계 화합물을 포함할 수 있다:

[0134] [화학식 2]



[0135]

[0136] 여기서,

[0137] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0138] R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬

기일 수 있다.

- [0139] 구체적일 일 예시로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 화합물의 예시에 국한되지 않고, 리튬이차전지의 고속 충전을 가능하게 하는 선형 에스테르계 화합물은 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0140] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매의 혼합용매를 전해액에 적용함으로써 비수계 전해액이 난연성 또는 불연성의 비발화성을 가질 수 있으며, 이를 통해 화재 등의 재난 시에 리튬이차전지에 불이 옮겨 붙거나 폭발하는 등의 사고 발생을 예방할 수 있어 안전성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0141] 구체적으로, 전해액의 발화 성질은 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET (단위: 초/g)에 따라, SET < 6인 경우 불연성, 6 < SET < 20인 경우 난연성, SET ≥ 20인 경우 가연성으로 정의될 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에 따른 난연성 또는 불연성 전해액은 자기소화시간이 20 초/g 미만, 보다 좋게는 6 초/g 미만, 더욱 좋게는 3 초/g 미만일 수 있다. 이때 자기소화시간의 하한은 0 초/g일 수 있다. 상기과 같은 자기소화시간 특성을 통해, 본 발명의 전해액은 난연성 또는 불연성의 발화 성질을 나타낼 수 있다.
- [0142] 아울러, 안전성이 향상되면 전지 성능이 저하되었던 기존 방식들과 달리, 상기 제1용매 및 제2용매의 혼합용매를 포함하는 전해액과, 후술하는 바와 같이 화학식 3으로 표시되는 과니켈 NCM 양극활물질의 조합을 통해 비발화성을 확보함과 동시에 전지 성능이 저하되는 것은 방지할 수 있다.
- [0143] 상기 제1용매:제2용매의 부피비는 99:1 내지 1:99이며, 90:10 내지 10:90이며, 90:10 내지 20:80이며, 90:10 내지 30:70이며, 80:20 내지 40:60일 수 있다. 상기과 같은 부피비로 혼합하여 사용함에 따라, 고속 충전이 가능한 전해액으로 제공할 수 있을 뿐 아니라, 20 초/g 미만의 비발화성을 동시에 확보할 수 있다.
- [0144] 상기 고속 충전용 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiPO_2F_2 , $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 될 수 있으나, 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0145] 상기 고속 충전용 전해액은 중 리튬염의 농도는 0.1 내지 60 M, 보다 좋게는 0.5 내지 10 M, 더욱 좋게는 1.0 내지 1.2M 일 수 있으나, 상기 범위에 국한되지 않고, 난연성 또는 불연성을 나타내며, 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 리튬염의 농도 범위는 모두 사용이 가능하다.
- [0146] 상기 고속 충전용 전해액은 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.
- [0147] 상기 전해액 조성물은 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로판 설통(PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ES), 펜타에리트리톨 다이설페이트 (PDS), 리튬플루오르포스페이트(LiPO_2F_2), 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함할 수 있으나, 상기 예시에 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0148] 상기 전해액 중 첨가제의 첨가량 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 첨가제의 첨가량은 전해액 총 중량 중 0.1 내지 13 중량%이며, 0.2 내지 5 중량%이며, 0.1 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 첨가제를 포함함에 따라, 고속 충전에 의한 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0149] 상기 고분자 매트릭스는 서로 가교하기 위한 가교 단위체를 포함할 수 있다.

- [0150] 상기 전고체 전해질은 상기 고분자 매트릭스와 상기 리튬염의 복합체로 이들을 혼합한 형태이며, 이를 구성하는 성분은 전술한 고분자 매트릭스 및 리튬염의 성분과 같으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0151] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 중 어느 하나인 다공성 고분자막; 또는 세라믹 소재가 코팅된 다공성 고분자막;일 수 있다.
- [0152] 상기 리튬 이차전지는 각형, 원통형, 코인형 또는 파우치형 등 다양한 형상으로 제작할 수 있다.
- [0153] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 전고체 이차전지일 수 있으며, 웨어러블 전자기기, 파워툴, 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)에 활용될 수 있다. 특히 고속충전 기술의 가치가 높은 전기자동차(EV, electric vehicle), 스마트폰 등의 휴대용 전자기기, 전기 자전거 및 전기 스쿠터 등을 포함하는 전기이륜차, 드론, 전기 비행기, 또는 전기 골프 카트 등에 활용하기 적합하다.
- [0154] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 음극 활물질 및 이를 포함하는 고속 충방전용 고용량 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0155] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0156] **실험예**
- [0157] 1) 충방전 테스트 1:
- [0158] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 실리콘 산화물(SiO)-고속충전형 흑연 복합 전극 및 고속충전형 흑연 전극, 리튬 금속 전극, 전해액 총 중량에 대한 10 중량%의 FEC(fluoroethylene carbonate) 첨가제를 포함한 1.0M LiPF₆/EC:EMC (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 제작하였다.
- [0159] 상온(25℃)에서 저속(0.1C, 충전에 10시간 소요) 충방전 사이클을 0.01-1.5V 전압 구간에서 2회 수행하였다. 사이클은 0.1C-rate의 CC(Constant current)로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 0.005C에 도달할 때까지 CV(Constant voltage)로 충전하고, CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 이후, 상온(25℃), 0.01-1.5V 전압구간에서 고속(1C, 충전에 1시간 소요)로 충방전 사이클을 100회 수행하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성 조건에서의 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 측정하였으며, 하기 계산식 1에 따라 100회차 용량 유지율을 산출하였다.
- [0160] [계산식 1]
- [0161] 용량 유지율(%) = (100회차 방전용량/1회차 방전용량) × 100
- [0162] 상기 계산식에 따라 산출한 용량 유지율(%)을 표 1에 기재하였다.
- [0163] [특성 평가 방법]
- [0164] 1) 활물질의 층간 거리 (d₀₀₂) 측정
- [0165] 흑연 전극 활물질의 층간 거리(d₀₀₂)를 X선 회절(XRD)을 통해 측정하였다.
- [0166] 2) 활물질의 비표면적 측정
- [0167] 흑연 전극 활물질의 비표면적을 Brunauer-Emmett-Teller (BET)을 통해 측정하였다.
- [0168] **[실시예 1]**
- [0169] 실리콘 산화물(SiO) 70 중량%과 Ethanol에 담지하여 -20℃에서 48시간 동안 처리하여 얻은 고속 충전형 천연흑연(이하 고속 충전형 흑연) 30 중량%를 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0170] 상기 실시예 1에 의해 제조된 고속 충전형 천연흑연의 경우, 층간거리가 3.363 Å이며, BET 표면적(m₂/g)은 5.064이다.

- [0171] **[실시예 2]**
- [0172] 실리콘 산화물(SiO) 50 중량%과 고속 충전형 천연흑연 50 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0173] **[실시예 3]**
- [0174] 실리콘 산화물(SiO) 30 중량%과 고속 충전형 천연흑연 70 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0175] **[실시예 4]**
- [0176] 실리콘 산화물(SiO) 10 중량%과 고속 충전형 천연흑연 90 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0177] **[비교예 1]**
- [0178] 고속 충전형 천연흑연만을 전극활물질로 사용하여 (100 중량%) 음극을 준비하였다.
- [0179] 2) 자기 소화 시간(SET, 초/g)
- [0180] 실시예 5 내지 9에서 제조된 전해액 각각을 토치로 발화시키고, 토치 제거 후 전해액 무게(g) 당 자기 소화 시간(self-extinguishing time (초(second),s), SET)을 측정하였다. SET < 6인 경우 불연성, 6 < SET < 20인 경우 난연성, SET > 20인 경우 가연성으로 정의할 수 있다.
- [0181] 3) 충방전 테스트 2:
- [0182] 상기 실시예 2에서 제조된 50 중량% SiO와 50 중량% 고속충전형 흑연이 혼합된 복합 음극, 리튬 금속 음극, 하기 실시예 5 내지 9에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 제작하였다.
- [0183] 실시예 5 내지 7에서는, 다양한 가연성 또는 불연성 전해액을 사용한 실리콘 산화물(SiO) 50 중량%과 고속 충전형 천연흑연 50 중량%을 혼합한 복합 음극으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 상온(25℃)에서 0.1 C-rate의 CC로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 0.005C에 도달할 때까지 CV로 충전하고, CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 이후, 상온(25℃), 0.01-1.5V 전압구간에서 1C로 충방전 사이클을 n회 수행하여 무게당 방전용량 및 0.1 C 화성 조건에서의 초기 쿨롱 효율을 측정하였으며, 하기 계산식 2에 따라 용량 유지율을 산출하였다.
- [0184] 실시예 8 내지 9에서도, 다양한 가연성 또는 불연성 전해액을 사용한 실리콘 산화물(SiO) 50 중량%과 고속 충전형 천연흑연 50 중량%을 혼합한 복합 음극으로 구성된 2032 코인형 리튬 이차전지(하프셀)을 고온(45℃)에서 CC(Constant current)/CV(Constant voltage) 모드로 0.1 내지 0.5 C-rate의 CC로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 0.005C에 도달할 때까지 CV로 충전하고, CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 이후, 상온(25℃)과 0.01-1.5V 전압구간에서 1C (충전에 1시간 소요)로 충방전 사이클을 n회 수행하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성 조건에서의 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 측정하였으며, 하기 계산식 2에 따라 용량 유지율을 산출하였다.
- [0185] **[계산식 2]**
- [0186] 용량 유지율(%) = (n회차 방전용량/1회차 방전용량) × 100
- [0187] 상기 계산식에 따라 산출한 n회 용량 유지율(%)을 표 2에 기재하였다.
- [0188] 구체적인 실험 결과는 하기 표 2와 같다.
- [0190] **[실시예 5]**
- [0191] 1M LiPF₆ in EC:EMC (부피비 3:7) 전해질 100중량부에 10중량부의 FEC 첨가제를 포함하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.
- [0192] **[실시예 6]**
- [0193] 1M LiPF₆ in EC:EMC:DMC(dimethyl carbonate) (부피비 2:4:4) 전해질 100중량부에 12.5중량부의 FEC, 1중량부의 VC 및 1중량부의 LiPO₂F₂(lithium phosphor difluoridate) 첨가제를 포함하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.
- [0194] **[실시예 7]**

- [0195] 1M LiPF₆ in EC:EMC:DEC(diethyl carbonate) (부피비 25:45:30) 전해질 100중량부에 2중량부의 VC, 2중량부의 FEC 및 0.4중량부의 IF-CE(icosafuoro-15-crown-5-ether)를 첨가하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.
- [0196] **[실시예 8]**
- [0197] 1M LiPF₆ in PC(propylene carbonate):TFA(2,2,2-trifluoroethyl acetate) (부피비 3:7) 전해질 100중량부에 2중량부의 VC, 2중량부의 FEC를 첨가하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.
- [0198] **[실시예 9]**
- [0199] 1M LiPF₆ in PC:FEMC(1-Fluoroethyl methyl carbonate):DFDEC(di-(2,2,2 trifluoroethyl)carbonate) (부피비 3:4:3) 전해질 100중량부에 2중량부의 VC, 1중량부의 FEC를 첨가하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.
- [0200] 4) 충방전 테스트 3:
- [0201] 실시예 10에서는 실리콘합금(Si-Fe)-고속충전형 흑연 복합 음극, 실시예 11에서는 나노 실리콘(Si)-고속충전형 흑연 복합 음극, 리튬 금속 음극, 전해액 총 중량에 대한 10 중량%의 FEC 첨가제를 포함한 1.0M LiPF₆/EC:EMC (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 제작하였다. 상온(25℃)에서 저속(0.1 C) 충방전 사이클을 0.01-1.5V 전압 구간에서 2회 수행하였다. 사이클은 0.1 C-rate의 CC로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 0.005C에 도달할 때까지 CV로 충전하고, CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 이후, 상온(25℃), 0.01-1.5V 전압구간에서 1 C로 충방전 사이클을 n회 수행하여 무게당 방전용량 및 0.1 C 화성 조건에서의 초기 쿨롱 효율을 측정하였으며, 하기 계산식 3에 따라 용량 유지율을 산출하였다.
- [0202] **[계산식 3]**
- [0203] 용량 유지율(%) = (n회차 방전용량/1회차 방전용량) × 100
- [0204] 상기 계산식에 따라 산출한 n회 용량 유지율(%)을 표 3에 기재하였다.
- [0205] 구체적인 실험 결과는 하기 표 3와 같다.
- [0206] **[실시예 10]**
- [0207] 실리콘합금(Si-Fe) 30 중량%과 고속 충전형 천연흑연 70 중량%을 혼합하여 복합 음극을 준비하였다.
- [0208] **[실시예 11]**
- [0209] 나노 사이즈의 실리콘(Si) 30 중량%과 고속 충전형 천연흑연 70 중량%을 혼합하여 복합 음극을 준비하였다.
- [0210] 4) 충방전 테스트 4:
- [0211] 실시예 12 내지 15 및 비교예 1에서는 실리콘 산화물(SiO)-고속충전형 흑연 복합 음극과 실리콘(Si)-고속충전형 흑연 복합 음극, 리튬 금속 전극, 전해액 총 중량에 대한 10 중량%의 FEC 첨가제를 포함한 1.0M LiPF₆/EC:EMC (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 제작하였다. 0.01-1.5V 전압구간에서 0.1 C (충전에 10시간 소요) 내지 5 C (충전에 12분 소요)로 전류를 변화시키며 충방전 사이클을 4회 수행하였다. 사이클은 0.1 C 내지 5 C rate로 CC로 0.01V까지 충전한 다음 전류가 CC 충전 시에 입력한 C-rate의 0.05 배에 도달할 때까지 CV로 충전하고, 충전 시의 C-rate와 같은 전류로 CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 0.01-1.5V 전압구간에서 0.1 내지 5 C로 충방전 사이클을 수행하여 방전용량을 측정하였다.
- [0212] 또한, 하기 계산식 4에 따라 용량유지율을 산출하였다
- [0213] **[계산식 4]**
- [0214] 용량유지율(%) = (C-rate에 따른 방전용량/0.1C에서의 방전용량) × 100
- [0215] 상기 충방전 테스트 4의 결과에 따른 용량유지율을 계산하여 표 4에 기재하였다.
- [0216] **[실시예 12]**
- [0217] 실리콘 산화물(SiO) 50 중량%과 고속 충전형 천연흑연 50 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0218] **[실시예 13]**

- [0219] 실리콘 산화물(SiO) 10 중량%과 고속 충전형 천연흑연 90 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0220] [실시예 14]
- [0221] 실리콘 산화물(SiO) 5 중량%과 흑연 95 중량%을 혼합하여 복합 음극을 준비하였다.
- [0222] [실시예 15]
- [0223] 실리콘합금(Si-Fe) 30 중량%과 고속 충전형 천연흑연 70 중량%을 혼합하여 복합 음극을 준비하였다.
- [0224] 하기 표 1은 SiO 및 흑연을 포함하는 음극 활물질로, 이를 리튬 이차 전지에 적용한 후, 충방전 테스트를 진행한 결과이다. SiO를 70 중량%까지 적용한 복합음극도 1C 고속충전이 가능하며 100회차 용량유지율이 94% 이상으로 높다.
- [0225] 5) 충방전 테스트 5:
- [0226] 실시예 16 및 비교예 2에서는 실리콘 산화물(SiO)-고속충전형 흑연 및 일반 천연흑연 복합 음극, 리튬 금속 전극, 전해액 총 중량에 대한 10 중량%의 FEC 첨가제를 포함한 1.0M LiPF₆/EC:EMC (3:7 부피 비) 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인형 리튬 하프셀을 제작하였다. 0.01-1.5V 전압구간에서 0.1 C (충전에 10시간 소요) 내지 600 C (충전에 6초 소요)로 충전 전류를 변화시키며 충방전 사이클을 3회 수행하였다. 사이클은 0.1 C 내지 600 C-rate로 CC로 0.01까지 충전한 다음 전류가 CC 충전 시에 입력한 C-rate의 0.2배에 도달할 때까지 CV로 충전하고, 방전 C-rate는 1 C 전류로 고정하여 CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 0.01-1.5V 전압구간에서 0.1 C 내지 600 C로 충전 및 1 C로 방전 사이클을 수행하여 방전용량을 측정하였다.
- [0227] 이때, 하기 계산식 5에 따라 용량유지율을 하프셀을 기준으로 산출하였다
- [0228] [계산식 5]
- [0229] 용량유지율(%) = (C-rate에 따른 방전용량/0.1 C에서의 방전용량) × 100
- [0230] 상기 충방전 테스트 5의 결과에 따른 용량유지율을 계산하여 표 5에 기재하였다.
- [0231] 또한, 하기 계산식 6에 따라 실시예 16 및 비교예 2의 하프셀 C-rate를 풀셀로 전환하여 산출하였다. 실리콘 산화물(SiO)-흑연 복합 음극//리튬 금속 전극 하프셀 전류밀도 1 C-rate는 실리콘 산화물(SiO)-흑연 복합 음극//LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) 하이니켈 양극으로 구성된 풀셀의 3 C에 해당하고 이는 3배 빠른 충전속도에 해당한다.
- [0232] [계산식 6]
- [0233] 풀셀 기준 C-rate = (하프셀 1 C 전류밀도 × 해당 C-rate) / 풀셀 1 C 전류밀도
- [0234] 상기 하프셀 충방전 테스트 5의 결과에 따른 용량유지율 및 환산된 풀셀 기준 C-rate와 충전시간도 표 5에 기재하였다.
- [0235] [실시예 16]
- [0236] 실리콘 산화물(SiO) 30 중량%과 고속 충전형 천연흑연 70 중량%을 혼합하여복합 음극을 준비하였다.
- [0237] [비교예 2]
- [0238] 실리콘 산화물(SiO) 30 중량%과 일반 천연흑연 70 중량%을 혼합하여 복합 음극을 준비하였다.

표 1

	복합 음극 구성 비율		충방전 테스트 1		
	SiO (중량%)	고속충전형 흑 연 (중량%)	1회차 방전 용량 (1 C) (mAh/g)	100회차 용량 유지 율 (1 C) (%)	초기 쿨롱효율(1 C) (%)
실시예 1	70	30	1225	97	79
실시예 2	50	50	928	97	75
실시예 3	30	70	706	94	81
실시예 4	10	90	501	92	72

비교예 1	0	100	392	96	84
-------	---	-----	-----	----	----

[0241] 하기 표 2는 50 중량% SiO 및 50 중량% 흑연을 포함하는 음극 활물질로, 전해액을 달리하여, 리튬 이차 전지로 제조하고, 충방전 테스트를 진행한 결과이다. 다양한 가연성 및 불연성 전해액에서도 1 C 고속충전이 가능하며, SiO를 50 중량% 적용하였기 때문에 복합음극의 높은 용량 획득이 가능하다.

표 2

	전해액 특성 평가		충방전 테스트 2		
	SET (초/g)	불연성 여부	1회차 방전 용량 (1 C) (mAh/g)	n회차 용량 유지율 (1 C) (%)	초기 쿨롱효율 (1 C) (%)
실시예 5	55	가연성	928	81(153회)	74.9
실시예 6	71	가연성	882	81(184회)	73.8
실시예 7	57	가연성	869	79(100회)	77.5
실시예 8	0	불연성	921	89(30회)	74.3
실시예 9	0	불연성	966	99(30회)	72.4

[0243] 하기 표 3은 Si 및 흑연을 포함하는 음극 활물질로, 이를 리튬 이차 전지에 적용한 후, 충방전 테스트를 진행한 결과이다. 다양한 Si 음극활물질 적용을 통해 제조한 복합 음극의 1C 고속충전이 가능함을 알 수 있다.

표 3

	복합 음극 구성 비율 (%)		충방전 테스트 3		
	Si (중량%)	고속충전형 흑연 (중량%)	1회차 방전 용량 (1 C) (mAh/g)	n회차 용량 유지율 (1 C) (%)	초기 쿨롱효율 (1 C) (%)
실시예 10	30	70	684	96(30회)	77.4
실시예 11	30	70	1331	89(30회)	87.9

[0245] 하기 표 4는 상기 표 1과 같이 SiO 및 흑연을 포함하는 음극 활물질로, 이를 리튬 이차 전지에 적용한 후, 고속 충전 성능을 확인한 실험 결과이다. 다량의 SiO를 적용한 복합음극은 3C (SiO-고속충전형 흑연/NCM811 풀셀의 경우 9 C (1.6분 충전))에서도 고속충전이 가능하며 0.1C에서의 용량 대비 용량유지율이 94% 이상으로 높다.

표 4

	방전용량	용량유지율(%)					
	0.1 C (mAh/g)	0.1 C (10시간 충전)	0.2 C (5시간 충전)	0.5 C (2시간 충전)	1 C (1시간 충전)	2 C (30분 충전)	3 C (20분 충전)
실시예 12	903	100	100	100	99	97	94
실시예 13	501	100	99	98	97	-	-
실시예 14	400	100	100	100	100	-	-
실시예 15	659	100	99	96	96	95	-

[0248] 하기 표 5는 상기 표 1과 같이 SiO 및 흑연을 포함하는 음극 활물질로, 이를 리튬 이차 전지에 적용한 후, 초고속 충전 성능을 확인한 실험 결과이다. 높은 함량의 SiO를 적용한 고속 충전형 흑연 복합음극은 일반 흑연 복합 음극 대비, 하프셀 600 C (6초 충전) 및 풀셀 1800 C (2초 충전)까지 초 단위의 초고속 충전이 가능하며 0.1 C에서의 용량 대비 용량유지율이 85% 이상으로 매우 높다.

표 5

[0249]

				실시예 16	비교예 2
0.1C (10시간 충전)에서의 방전용량 (mAh/g)				705	692
하프셀 기준		풀셀 기준		용량유지율 (%)	
C-rate	충전 소요 시간	C-rate	충전 소요 시간		
0.1 C	10시간	0.3 C	3.3시간	100	100
0.2 C	5시간	0.6 C	1.6시간	99	99
0.5 C	2시간	1.5 C	40분	98	97
1 C	1시간	3 C	20분	97	97
2 C	30분	6 C	10분	95	95
3 C	20분	9 C	6.7분	94	94
4 C	15분	12 C	5분	94	93
5 C	12분	15 C	4분	93	92
10 C	6분	30 C	2분	93	91
15 C	4분	45 C	1분 30초	92	90
20 C	3분	60 C	1분	91	90
30 C	2분	90 C	40초	91	89
40 C	1분 30초	120 C	30초	90	88
50 C	1분 12초	150 C	24초	90	87
60 C	1분	180 C	20초	90	87
70 C	51초	210 C	17초	89	86
80 C	45초	240 C	15초	89	-
90 C	40초	270 C	13초	88	-
100 C	36초	300 C	12초	88	-
150 C	24초	450 C	8초	88	-
200 C	18초	600 C	6초	88	-
250 C	14초	750 C	4.8초	87	-
300 C	12초	900 C	4초	87	-
350 C	10초	1050 C	3.4초	87	-
400 C	9초	1200 C	3초	86	-
450 C	8초	1350 C	2.7초	86	-
500 C	7초	1500 C	2.4초	86	-
550 C	7초	1650 C	2.2초	85	-
600 C	6초	1800 C	2초	85	-

[0250]

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.