(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164094
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0061485
(22) 출원일자 2023년05월12일
심사청구일자 2023년05월12일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤영수
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)
박민혁
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)
(74) 대리인
김종선, 이형석

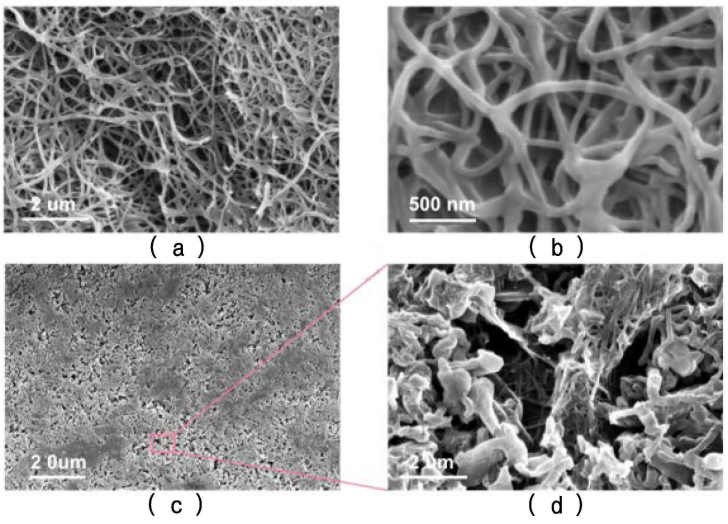
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체; 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층;을 포함하는, 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 전해액 분해를 최소화하여 전지의 쿨롱 효율을 증가시킬 수 있으며, 본 발명의 리튬이차전지용 음극을 포함하는 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 전력 밀도를 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/628 (2013.01)
H01M 4/805 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711146150
과제번호 2019R1A2C1084836
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2019.09.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711154070
과제번호 2021R1A4A2001403
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율 1/2
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

세균성 섬유소 유래 탄소 집전체; 및

상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층;을 포함하는, 리튬이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 화합물층은 질산리튬, 아질산리튬, 리튬이미드, 리튬아미드 및 리튬디이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질로 형성된 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 화합물의 로딩량은 0.01 내지 0.05 $mg/cm^2 \cdot \mu m$인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 집전체는 탄소나노튜브를 더 포함하는 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 세균성 섬유소는 글루콘아세토박터 자일리눔(Gluconacetobacter xylinum), 글루콘아세토박터 리케파시엔스(Gluconacetobacter liquefaciens), 글루콘아세토박터 프럭투스(Gluconacetobacterfructus) 및 글루콘아세토박터 한세니이(Gluconacetobacter hansenii)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 박테리아로부터 배양된 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 집전체의 기공 크기는 0.3 내지 2 nm인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 7

세균성 섬유소로부터 탄소 집전체를 제조하는 단계; 및

상기 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 탄소 집전체를 제조하는 단계는 상기 세균성 섬유소를 900 내지 3000 ℃로 가열하는 것인, 리튬이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 9

양극;

카보네이트계 전해액; 및

리튬이차전지용 음극;을 포함하고,

상기 리튬이차전지용 음극은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층을 포함하는 것인, 리튬이차전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

작동전압이 3 내지 5 V인, 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 전지 효율을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 높은 이론 용량(~3860 mAh/g) 및 낮은 산화환원 전위(-3.04 V)와 같은 특성으로 인해, 기존의 흑연 음극을 대체하여, 높은 에너지 밀도를 갖는 차세대 리튬이차전지에 사용 가능한 리튬 금속 음극이 계속해서 연구되고 있다.

[0003] 호스트 구조가 없는 리튬 금속 음극은 일반적으로 높은 용량을 제공하기 위해 보다 적은 양의 리튬을 필요로 하지만, 상당한 양의 전해액을 소비하고, 낮은 쿨롱 효율을 보여주며, 상당한 부피 변화와 바람직하지 않은 수지상 성장을 나타낸다. 이러한 현상은 충방전 사이클링 안정성이 떨어지고 작동 안정성이 저하되는 배터리로 이어져, 특히 작동 전압 범위가 넓은 상용 탄산염 기반 전해액 시스템에서 리튬 금속 음극의 적용을 제한한다.

[0004] 친리튬성 3D 전극은 수많은 친리튬성 사이트를 특징으로 하는 광범위한 활성 표면적을 가지는 것을 특징으로 하며, 이는 유효 전류 밀도 감소와 운동 제어 반응에 의한 균일한 핵 생성 및 성장으로 이어질 수 있다. 이전의 연구에서 잠재적인 리튬 성장에 비해 리튬 핵 생성을 감소시키고 균일한 리튬 성장으로 이어지는 친리튬성 3D 전극을 개발했으며, 더욱이 친리튬성 3D 전극의 다공성 3D 구조는 충방전 사이클링 동안 부피 변화를 제한할 수 있었다. 그러나, 친리튬성 3D 전극의 광범위한 활성 표면적은 반복적인 충방전 사이클링 및 비가역 용량 손실 동안에도 상당한 양의 전해액의 지속적인 분해를 초래했고, 특히 넓은 전압 범위에서 작동하는 카보네이트 기반 전해액 시스템에서 전해액 분해라는 매우 중대한 문제가 발생했다.

[0005] Al_2O_3, Li_2S, Li_3Sb-LiF와 같은 인공 SEI층의 도입은 전극과 전해액의 직접적인 접촉을 방지할 수 있었지만, 리튬 금속 음극의 부수적인 부피 변화로 인해 반복적인 충방전 사이클링(리튬 금속 석출/용해)에 따라 악화되어 전해액 분해를 발생시켰다. 따라서 전해액 소비를 최소화하기 위해서는 반복적인 충방전 사이클링 동안 안정적으로 유지되는 SEI 층을 자발적으로 형성할 수 있는 전해액 첨가제가 필요했다.

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위하여, 첨가제로서 $LiNO_3$ 함유하는 에테르계 전해액 시스템이 제시되었으며, 이러한 시스템은 충방전 사이클링 동안 Li_3N 및 LiN_xO_y와 같은 매우 안정적이고 이온 전도성이 높은 무기 화합물을 형성하여 SEI층을 생성할 수 있다. 더욱이 충방전 사이클링 동안 SEI층에 발생된 손상은 전해액 내의 $LiNO_3$로부터 새롭게 형성된 무기 화합물에 의해 즉시 복구되는 효과가 존재했으나, 상기 복구 과정에서 쿨롱 효율의 감소를 초래했고, 역시 전해액을 소비했다. 나아가, $LiNO_3$는 탄산염 용매에 약하게 용해되므로 가용화제 또는 저장제를 사용해야 하는 불편이 존재했다. 이러한 단점은 에테르 기반 전해액 시스템에 대하여 높은 리튬 금속 로딩 조건을 필요로 하며, 좁은 전압 범위(<4.0 V vs Li^+/Li)에서 작동하는 문제가 존재했으므로, 리튬 금속 음극의 적용을 제한하는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 전해액 분해를 최소화하고, 쿨롱 효율을 개선할 수 있는 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체; 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층;을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[0009] 여기서 상기 리튬 화합물층은 질산리튬, 아질산리튬, 리튬이미드, 리튬아미드 및 리튬디이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 리튬 화합물로 형성될 수 있다.

[0010] 여기서 상기 리튬 화합물의 로딩량은 0.01 내지 0.05 $mg/cm^2 \cdot \mu m$일 수 있다.

[0011] 여기서 상기 탄소 집전체는 탄소나노튜브를 더 포함할 수 있다.

[0012] 여기서 상기 세균성 섬유소는 글루콘아세토박터 자일리눔(Gluconacetobacter xylinum), 글루콘아세토박터 리케파시엔스(Gluconacetobacter liquefaciens), 글루콘아세토박터 프럭투스(Gluconacetobacterfructus) 및 글루콘아세토박터 한세니이(Gluconacetobacter hansenii)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 박테리아로부터 배양된 것일 수 있다.

[0013] 여기서 상기 탄소 집전체의 기공 크기는 0.3 내지 2 nm일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 세균성 섬유소로부터 탄소 집전체를 제조하는 단계; 및 상기 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 여기서 상기 탄소 집전체를 제조하는 단계는 상기 세균성 섬유소를 900 내지 3000 ℃로 가열하는 것일 수 있다.

[0016] 또한 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 양극; 카보네이트계 전해액; 및 리튬이차전지용 음극;을 포함하고, 상기 리튬이차전지용 음극은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층을 포함하는 것인, 리튬이차전지를 제공한다.

[0017] 여기서 상기 리튬이차전지의 작동전압은 3 내지 5 V일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 전해액 분해를 최소화하여 전지의 쿨롱 효율을 증가시킬 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극을 포함하는 이차전지는 높은 에너지 밀도와 전력 밀도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조 과정을 도시한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지 음극용 탄소 집전체의 기공 크기별 기공 면적을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지 음극용 탄소 집전체의 정전류 충방전 프로파일 및 순환 전류전압 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 FE-SEM 이미지 및 EDS 맵핑 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 N_2 흡착곡선 및 기공 크기별 기공 면적을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 충방전 사이클링(100회) 이후의 FE-SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극에 포함되는 C_{sp2} 결합 비율을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전압 히스테리시스를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 EIS 분석의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류밀도에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 충방전 사이클링 수에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류밀도 및 충방전 사이클링 수에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전해액 양에 따른 충방전 사이클링 수를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지의 라곤표(Ragone plots)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기판이 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0024] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0025] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0027] **<리튬이차전지용 음극>**

[0028] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체; 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층;을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[0029] 상기 세균성 섬유소는 아세트산세균 등의 배양에 의해 생성되는 섬유소의 일종으로서, 동식물에서 유래하는 섬유소와 비교하면 결정이 규칙적으로 배열되어 있다. 세균성 섬유소는 유연성, 인성, 강도, 뒤틀리거나 부서지는 등 물리적 왜곡이 일어난 뒤 원상태로 회복되는 능력 등 다양하고 독특한 구조적 특성을 갖는다.

[0030] 여기서 상기 세균성 섬유소는 글루콘아세토박터 자일리눔(Gluconacetobacter xylinum), 글루콘아세토박터 리케파시엔스(Gluconacetobacter liquefaciens), 글루콘아세토박터 프럭투스(Gluconacetobacterfructus) 및 글루콘아세토박터 한세니이(Gluconacetobacter hansenii)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 박테리아로부터 배양된 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 글루콘아세토박터(gluconacetobacter)를 배양시켜 얻는 박테리아 셀룰로오스는 상처치료용 필름, 골 보강재, 연골과 혈관 조직 지지체, 나노복합재료로 활용되며, 셀룰로오스를 산가수분해하여 얻는 셀룰로오스 나노크리스탈은 코팅재, 압전체 소재 및 나노복합재료 보강재로 쓸 수 있다. 박테리아 셀룰로오스는 식물 유래 셀룰로

오스와는 달리 셀룰로오스 외에 다른 성분들을 포함하지 않아 분리 및 정제가 용이하다. 즉 식물의 경우 셀룰로오스뿐만 아니라 헤미셀룰로오스(hemicellulose)나 리그닌(lignin) 등이 포함되어 있는 결정형 구조를 가지고 있으나, 박테리아 셀룰로오스의 경우에는 박테리아에 의해 생성된 셀룰로오스 외에 다른 불순물이 포함되어 있지 않기 때문에 이에 대한 분리 및 정제가 용이하다.

[0032] 또한, 상기 박테리아 셀룰로오스는 매크로 기공이 3차원 네트워크 망상구조를 가지고 있어, 넓은 비표면적과 산소기를 포함하고 있음에 따라, 리튬 금속의 기핵과 성장에 도움을 주는 전극소재로 활용하면, 전체 활면적에서 용매화된 리튬 이온의 흡착 및 환원을 촉진시키고, 전극의 유효 전류밀도를 감소시킴으로써 용매화된 리튬 이온의 농도 저항을 최소화시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0033] 상기 리튬 화합물층은 질산리튬, 아질산리튬, 리튬이미드, 리튬아미드 및 리튬디이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 리튬 화합물로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 초기 리튬화 과정에서 우선적으로 분해되어 Li_3N, LiN_xO_y 등의 무기 화합물을 형성할 수 있는 리튬 화합물이면, 그 어떠한 것이어도 무방하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 화합물층의 바람직한 예시는 질산리튬일 수 있다.

[0034] 상기 리튬 화합물층이 형성된 탄소 집전체는 초기 리튬화 과정에서 탄소 집전체 표면에서 우선적으로 분해되어 전해액이 분해되기 전에 무기물 화합물이 풍부한 고체-전해액 계면(SEI)층을 형성할 수 있다. 특히, 질산리튬 유래 SEI층은 전해액을 소비하는 부반응을 억제할 뿐만 아니라 리튬이온 전달 키네틱(kinetics)를 향상시켜 쿨롱 효율 및 율속 특성(rate capability)이 우수한 리튬 금속 음극을 유도할 수 있다. 상기 율속 특성이란, 충/방전 속도를 높임에 따른 용량 유지율의 높고 나쁨을 의미한다. 고율 특성 능력을 갖추는 셀은 상당한 양의 전력을 발생시킬 수 있으며, 고전류 부하에서도 극화(전압 손실)가 거의 발생하지 않는다.

[0035] 또한, 잔류 질산리튬은 충방전 사이클링 동안 리튬의 균일한 증착/분해를 촉진하여 다수의 충방전 사이클링, 예컨대 약 300회에 걸친 충방전 사이클링에서도 안정적인 충방전 사이클링을 촉진할 수 있다.

[0036] 여기서 상기 리튬 화합물의 로딩량은 0.01 내지 0.05 $mg/cm^2 \cdot \mu m$인 것이 바람직하다. 상기 리튬 화합물의 로딩량이 0.01 $mg/cm^2 \cdot \mu m$ 미만일 경우, 전해액을 소비하는 부반응을 억제하기 위한 SEI층을 충분히 형성하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 리튬 화합물의 로딩량이 0.05 $mg/cm^2 \cdot \mu m$를 초과하는 경우, 탄소 집전체의 활성 표면적의 감소를 유발하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서, 상기 리튬 화합물의 로딩량은 0.01 내지 0.05 $mg/cm^2 \cdot \mu m$인 것이 바람직하다. 상기 리튬 화합물의 로딩량에 관한 보다 구체적인 내용은 하단의 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0037] 여기서 상기 탄소 집전체는 탄소나노튜브를 더 포함할 수 있다.

[0038] 여기서 상기 탄소 집전체의 기공 크기는 0.3 내지 2 nm일 수 있다. 상기 탄소 집전체의 기공 크기가 0.3 nm 미만인 경우, 탄소 집전체의 비표면적이 증가해, 전해액 분해에 따른 쿨롱 효율의 저하를 유발하는 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 상기 기공 크기가 2 nm를 초과하는 경우, 탄소 집전체의 내구성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명의 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체의 기공 크기는 0.3 내지 2 nm로 형성됨에 따라, 전해액 분해 반응에 따른 전극 성능의 저하 없이 탄소 집전체의 내구성을 유지할 수 있다.

[0040] **<리튬이차전지용 음극의 제조 방법>**

[0041] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

[0042] 도 1은 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조 과정을 도시한 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극의 제조 방법은 세균성 섬유소로부터 탄소 집전체를 제조하는 단계; 및 상기 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0043] 상기 세균성 섬유소로부터 탄소 집전체를 제조하는 단계는 상기 세균성 섬유소를 열처리를 하여 탄소 집전체를 제조하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 글루콘아세토박터 등으로 개시되는 호기성 세균을 30 ℃에서 2주 동안 배양한 후 제조된 나노구조의 결정질 셀룰로오스 하이드로겔을 동결건조를 통해 크라이오겔(cryogel)화시킨 다음, 고온 처리를 통하여 탄소 집전체를 제조할 수 있다.

[0044] 상기 세균성 섬유소로부터 탄소 집전체를 제조하는 단계는 상기 세균성 섬유소를 900 내지 3000 ℃로 가열한 것

일 수 있다. 보다 바람직한 온도 범위는 1500 내지 1800 ℃일 수 있다. 상기 가열 온도가 900 ℃미만일 경우, 상대적으로 저온으로 열처리되는 것으로 인해 상기 탄소 집전체에 0.3 nm 미만의 초미세기공의 분포가 많아지는 것에 기인하는 문제들이 발생할 수 있다. 반면에, 3000 ℃를 초과하는 경우, 상대적으로 큰 기공의 발달을 유발하여, 탄소 집전체의 비표면적이 감소하여 활성 표면적의 감소를 가져오는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 있어서, 상기 세균성 섬유소를 가열하는 온도는 900 내지 3000 ℃임이 바람직하다. 상기 탄소 집전체의 열처리 온도와 관련된 구체적인 내용은 이하의 {실시예 및 평가}에서 상세히 설명하도록 한다.

[0045] 상기 탄소 집전체를 가열하는 단계는 Ar 분위기 하에서 수행할 수 있다.

[0046] 상기 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층을 형성하는 단계는 리튬 화합물이 용해된 용액, 예컨대 디메틸에테르 용매에 리튬 화합물을 용해시킨 용액에 상기 제조된 탄소 집전체를 침지시킨 후 건조시키는 것일 수 있다. 상기 침지하는 시간은 10 내지 60 분일 수 있으며, 상기 건조는 상온에서 수행될 수 있다.

[0047] 상술한 간단한 방법을 통해 리튬 화합물층이 형성된 탄소 집전체는 전해액을 소비하는 부반응을 억제할 뿐만 아니라 리튬이온 전달 키네틱(kinetics)를 향상시켜 쿨롱 효율 및 율속 특성(rate capability)이 우수한 효과를 가질 수 있다.

[0049] **<리튬이차전지>**

[0050] 또한 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 양극; 카보네이트계 전해액; 및 리튬이차전지용 음극; 을 포함하고, 상기 리튬이차전지용 음극은 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체 및 상기 탄소 집전체 상에 형성된 리튬 화합물층을 포함하는 것인, 리튬이차전지를 제공한다.

[0051] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은, 상술한대로 리튬 화합물층이 형성됨에 따라, 카보네이트계 전해액의 분해를 억제할 수 있으며, 이에 따라 음극 성능이 향상될 수 있다.

[0052] 다시 말해, 본 발명의 리튬이차전지는 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층이 형성됨에 따라, 4 V이상의 고전압에서 전해액의 분해없이 작동될 수 있다. 본 발명의 리튬이차전지의 보다 구체적인 작동전압은 3 내지 5 V일 수 있다.

[0053] 또한 본 발명의 리튬이차전지는 세균성 섬유소 유래 탄소 집전체 상에 리튬 화합물층이 형성됨에 따라, ~570 Wh/kg의 높은 에너지 밀도와 ~690 W/kg의 높은 출력 밀도를 나타낼 수 있다.

[0054] 본 발명의 리튬이차전지의 작동전압, 에너지 밀도 및 출력 밀도에 관한 구체적인 내용은 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0055] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기판사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0057] **{실시예 및 평가}**

[0058] **<실시예>**

[0059] **1. 탄소 집전체의 제조**

[0060] 실험예 1

[0061] 호기성 세균 유래 셀룰로오스 하이드로겔 전구체는 앞서 보고된 방법(Yun YS, Bak H, Jin H-J. Porous carbon nanotube electrodes supported by natural polymeric membranes for PEMFC. Synth Met. 2010;160(7-8):561-565.)을 이용하여 제조하였으며, 글루콘아세토박터 자일리눔(Gluconacetobacter xylinum)으로부터 제조된 나노구조의 결정질 셀룰로오스 하이드로겔을 30 ℃에서 2주 동안 배양한 후 알칼리 용액으로 세척한 다음 최종적으로 pH 7에 도달할 때까지 증류수로 세척을 반복했다.

[0062] 동결 건조 동안 얼음 결정 성장으로부터 미세 구조를 보호하기 위해 하이드로겔을 tert-부탄올 배스(Bath)에 30 ℃에서 12시간 동안 침지시켜 tert-부탄올과 하이드로겔 용매를 교환했다. 용매 교환된 셀룰로오스 페리클레스는 < 5 Pa 하에서 -50 ℃에서 72시간 동안 동결 건조했다.

[0063] 수득된 셀룰로오스 크라이오겔을 아르곤 가스가 충전된 튜브 전기로(Tube Furnace)에서 800 ℃로 열처리하여 탄소 집전체를 제조하였다(이하 "실험예 1"이라 함).

[0065] 실험예 2

[0066] 상기 튜브 전기로에서 1600 ℃로 열처리한 것을 제외하고, 실험예 1과 동일하게 하여, 탄소 집전체를 제조하였다(이하 "실험예 2"라 함).

[0068] 실험예 3

[0069] 상기 튜브 전기로에서 2400 ℃로 열처리한 것을 제외하고, 실험예 1과 동일하게 하여, 탄소 집전체를 제조하였다(이하 "실험예 3"이라 함).

[0071] **2. 리튬이차전지용 음극의 제조**

[0072] 실시예

[0073] 상기 실험예 2에 따라 제조된 탄소 집전체를 0.3 M $LiNO_3$ 용액(용매 : 디메틸에테르)에 30분 동안 침지하고 상온에서 12시간 동안 진공 건조시켜 리튬이차전지용 음극을 제조하였다(이하 "실시예"라 함).

[0075] 비교예 1

[0076] 상기 실험예 2에 따라 제조된 탄소 집전체를 그대로 리튬이차전지용 음극으로 하였다(이하 "비교예 1"이라 함).

[0078] 비교예 2

[0079] 상기 실험예 1에 따라 제조된 탄소 집전체를 0.3 M $LiNO_3$ 용액(디메틸에테르 용매에 용해된 $LiNO_3$)에 30분 동안 침지하고 상온에서 12시간 동안 진공 건조시켜 리튬이차전지용 음극을 제조하였다(이하 "비교예 2"라 함).

[0081] **3. 리튬이차전지의 제조**

[0082] 제조예

[0083] 기준전극과 상대전극으로 리튬 포일을 사용하였고, 분리막으로 유리 극세사 필터(GF/F, Whatman)를 사용하였다. 알루미늄 포일 상에 N-methyl-2-pyrrolidone을 용매로 하여 활물질로서 80 중량% NCM811, 도전재로서 20 중량% Super P, 바인더로서 10 중량% 폴리비닐리덴 플루오라이드로 구성된 슬러리를 균일하게 코팅하여 양극을 제조하였다. 전해액은 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합물(1:1 v/v)에 $LiPF_6$를 용해시켜 1.0 M의 농도가 되도록 하였으며, 전기화학 테스트에 40 μL를 사용하였다. 음극은 실시예를 사용하여, 리튬이차전지를 제조하였다(이하 "제조예"라 함).

[0085] 비교제조예

[0086] 음극으로 비교예 1을 사용한 것을 제외하고, 상기 제조예와 동일하게 하여 리튬이차전지를 제조하였다(이하 "비교제조예"라 함).

[0088] **<평가>**

[0089] **1. 탄소 집전체 평가**

[0090] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지 음극용 탄소 집전체의 기공 크기별 기공 면적을 나타내는 그래프이다. 도 2를 참조하면, 실험예 1의 기공 크기는 약 0.2 내지 0.3 nm, 실험예 2는 약 0.5 nm, 실험예 3은 0.5 nm 이상에서 그 분포가 많은 것을 확인할 수 있다. 이러한 기공 크기의 차이는 상술한대로 상대적으로 저온으로 열처리되는 것에 의해 초미세기공의 분포가 많아지는 것에 기인한 결과이다.

[0091] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지 음극용 탄소 집전체의 정전류 충방전 프로파일 및 순환 전류전압 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 3a는 실험예 1 내지 3의 정전류 충방전 프로파일 그래프이고, 도 3b는 실험예 1 내지 3의 순환 전류전압 그래프이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지 음극용 탄소 집전체는 가열 처리 온도가 증가함에 따라, 리튬이차전지용 음극의 충방전 용량의 감소를 나타내고, 좁은 전류 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 탄소 집전체의 기공 크기가 증가함에 따라 리튬 이온과 상호 작용할 수 있는 활성 표면적이 감소하는 것에 기인하는 것으로 유추할 수 있다.

[0093] **2. 리튬이차전지용 음극의 물성 평가**

[0094] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 FE-SEM 이미지 및 EDS 맵핑 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 4a는 비교예 1의 FE-SEM 이미지이고, 도 4b는 비교예 1의 질소 분포 관찰한 EDS 맵핑 이미지이고, 도 4c는 실시예의 FE-SEM 이미지이고, 도 4d는 실시예의 질소 분포를 관찰한 EDS 맵핑 이미지이다. 도 4를 참조하면, 비교예 1과 달리 실시예에서 $LiNO_3$가 탄소 집전체 표면에 균일하게 코팅되었음을 확인할 수 있다.

[0095] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 N_2 흡착곡선 및 기공 크기별 기공 면적을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 5a는 실시예 및 비교예 1의 N_2 흡착곡선 그래프이고, 도 5b는 실시예 및 비교예 1의 기공 크기별 기공 면적을 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, 실시예에 대해 얻은 N_2 흡탈착 등온도는 비교예 1보다 낮은 상대 압력에서 N_2를 적게 흡착하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 실시예의 기공 크기 분포와 일치하며, 이는 초미세기공의 부피가 실시예에서 비교예 1 대비 상대적으로 작은 것으로 생각할 수 있다. 즉 다시 말하면, 실시예에서의 초미세 기공이 $LiNO_3$로 채워짐을 시사하는 결과이다.

[0096] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 충방전 사이클링(100회) 이후의 FE-SEM 이미지이다. 보다 구체적으로 도 6a 및 도 6b는 실시예의 FE-SEM 이미지이고, 도 6c 및 도 6d는 비교예 1의 FE-SEM 이미지이다. 도 6을 참조하면, 실시예는 $LiNO_3$ 코팅이 전해액 분해를 억제하여 100 충방전 사이클링 후에도 전극의 고유 마크로포러스 탄소 네트워크 구조가 잘 유지되는 반면, 비교예 1은 전해액 분해에 따른 부산물과 데드 리튬으로 완전히 덮여 있는 것을 확인할 수 있다.

[0098] **3. 리튬이차전지용 음극의 전기화학적 성능 평가**

[0099] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류 밀도를 나타내는 그래프이다. 도 7을 참조하면, 비교예 1은 2.0~0.01 V(V vs Li^+/Li)의 전압 범위에서 전압이 1.0 V 이상일 때 음의 면적 전류 밀도가 0에 가까우며, ~ 0.7 V에서 뚜렷한 환원 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이는 저전압에서 전해액 분해 및 동시 SEI층 형성 반응이 일어나는 것을 알 수 있는 결과이다. 반대로 실시예는 ~1.4 V에서 상당한 감소 피크를 보이는데, 기존의 보고에 따르면, 1.2 ~ 1.7 V 사이에서 관찰된 상당한 음의 면적 전류 밀도는 $LiNO_3$의 전기화학적 분해에 기인하며, 이러한 환원 반응은 주로 Li_3N, LiN_xO_y와 같은 무기 화합물을 형성한다고 알려져 있다. 즉, 상기의 결과는, 실시예의 경우, 탄소 집전체 표면의 균일한 $LiNO_3$ 코팅이 무기 화합물로 변형되어 전해액이 분해되기 전에 전극 표면 전체를 덮는 SEI 층을 형성한다는 것을 시사한다. 이렇게 형성된 SEI 층은 저전압 영역에서의 전해액 분해를 방지할 수 있다.

[0100] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다. 도 8을 참조하면, 비교예 1의 비가역용량은 ~1.12 mAh/cm^2인 반면, 실시예의 비가역용량은 ~0.42 mAh/cm^2

로 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다. SEI층 생성시에 리튬 이온이 포함되어 비가역용량(초기 충전용량 - 초기 방전용량)이 발생하게 되는데, 비가역용량이 클수록 충방전 효율이 낮은 것을 의미한다. 즉, 실시예의 비가역용량은 비교예 1 대비 낮은 값을 나타내므로, 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 충방전 효율이 우수한 것을 시사한다.

[0101] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극에 포함되는 C_{sp2} 결합 비율을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 실시예 및 비교예 1의 XPS C_{1s} 스펙트럼에서 각 피크의 상대적 강도(즉, sp^2 탄소에 대응하는 피크의 강도에 대한 각 피크의 강도)를 그래프로 나타낸 것이다. 1) pristine 탄소 집전체의 주성분이 sp^2 carbon이고 2) 전해액 분해 반응으로부터 불량한 sp^2 carbon 생성물이 형성되는 것을 고려할 때, sp^2 carbon에 해당하는 XPS C_{1s} 스펙트럼의 피크 강도는 새롭게 형성된 SEI층의 성분 정량화를 위한 기준으로 사용될 수 있다. 도 9를 참조하면, 충방전 사이클링이 진행된 비교예 1에서 C=O, RO-C=O, $ROCO_2Li$, $-CH_2CH_2O-$ 및 Li_2CO_3 화합물에 해당하는 피크의 상대적 강도는 실시예에서의 각 화합물에 해당하는 피크의 상대적 강도를 약 50% 초과하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터, 초기 충방전 사이클링 동안 실시예보다 비교예 1에서 더 많은 유기 화합물이 형성되는 것으로 유추할 수 있다.

[0102] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전압 히스테리시스를 나타내는 그래프이다. 리튬 금속 증착과 용해 프로파일 사이의 전압 히스테리시스는 주로 전류 밀도에 비례하는 오믹 분극(전지 내부 저항)에 의해 발생한다. 도 10을 참조하면, 전압 히스테리시스는 실시예 및 비교예 1 모두에서 면적 전류 밀도가 증가함에 따라 점진적으로 증가하지만, 활성 부위가 더 많은 비교예 1의 경우 특히 높은 면적 전류 밀도에서 더욱 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예의 경우, 비교예 1과 비교했을 때, 낮은 전압 히스테리시스를 나타내고, 상기와 같은 결과는 실시예 1에서 전지 내부저항이 낮은 것을 의미하므로, 본 발명의 이차전지용 음극은 고전류밀도 구동시에 작동전압이 높은 값으로 유지될 수 있음을 시사한다.

[0103] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 EIS 분석의 결과를 나타내는 그래프이다. 상기 EIS란, Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 임피던스 분광법)을 일컬으며, 교류전압(AC)를 인가하여 저항값을 측정하는 것이다. EIS 분석의 경우 반원의 크기가 작을수록, 표면 저항값이 낮은 것으로 판단할 수 있다. 보다 구체적으로 도 11a는 비교예 1의 ~30회 충방전 사이클링 수행 후의 표면 저항값 나타내고, 도 11b는 실시예의 ~30회 충방전 사이클링 수행 후의 표면 저항값을 나타낸다. 도 11을 참조하면, 5번째와 30번째 충방전 사이클링 사이에 얻어진 EIS 분석에서 SEI 막 저항과 관련된 첫 번째 반원은 비교예 1이 실시예보다 훨씬 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 30회 충방전 사이클링 후, 비교예 1의 SEI 막 저항은 ~17Ω인 반면, 실시예는 비교예 1 대비 약 60% 낮은 값인 ~7Ω의 SEI 막 저항을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 실시예의 경우 충방전 사이클링이 진행됨에 따라 SEI 막 저항이 점진적으로 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 탄소 집전체의 표면에 여분의 $LiNO_3$가 존재하는 것에 기인하는 결과이다. 즉, 충방전 사이클링에서 여분의 $LiNO_3$는 손상 및 균열된 SEI 층을 복구하기 위한 새로운 SEI 층을 형성하기 위해 지속적으로 사용될 수 있음을 의미한다. 종합하면, SEI 층의 조성이 리튬 금속 음극의 율속 특성을 결정하는 핵심 요소이며, $LiNO_3$ 유래의 SEI 층은 우수한 리튬 이온 전달로 이어진다는 것을 시사한다.

[0104] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류밀도에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다. 도 12를 참조하면, 0.5 ~ 5 mA/cm^2 범위의 실제 전류 밀도에서 비교예 1의 평균 쿨롱 효율은 90%를 초과하지 않는 반면, 실시예 전극의 평균 쿨롱 효율은 95.3 ~ 98.0%의 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0105] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 충방전 사이클링 수에 따른 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 실시예 1에 있어서, 리튬 화합물 로딩량에 따른 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다. 도 13을 참조하면, $LiNO_3$의 로딩량이 약 0.008 $mg/cm^{2\cdot}\mu m$ 이하인 리튬이차전지용 음극은 1 mA/cm^2의 전류밀도에서 충방전 사이클링 200회 이전에 회복 불능 상태를 나타내는 반면에, $LiNO_3$가 약 0.03 $mg/cm^{2\cdot}\mu m$로 로딩된 리튬이차전지용 음극은 약 500회 동안 안정적으로 충방전 사이클링이 수행되는 것을 확인할 수 있다. 상술한 $LiNO_3$ 로딩량(0.03 $mg/cm^{2\cdot}\mu m$)은 양극 활물질(NCM811)양의 <10%에 해당하며, 과량의 리튬 금속(N/P ratio : 2)을 포함하는 실시예(리튬이차전지용 음극)의 전체 질량은 양극 활물질의 ~20%에 불과한 것이다. 다시 말해,

본 발명의 리튬이차전지용 음극은 양극 활물질의 ~20%의 해당하는 리튬 화합물의 적은 로딩량으로도 약 500회 이상의 안정적인 충방전 사이클링을 수행할 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[0106] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전류밀도 및 충방전 사이클링 수에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 14a는 비교예 2의 전류밀도에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이고, 도 14b는 충방전 사이클링 수 에 따른 쿨롱효율을 나타내는 그래프이다. 도 14를 참조하면, 비교예 2의 쿨롱 효율은 93.4 ~ 96.4 %로 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 충방전 사이클링 성능 역시 약 150회 충방전 사이클링 이후에 쿨롱효율이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 상기 도 12 및 도 13에 나타난 의 실시예의 결과(95.3 ~ 98.0 %의 쿨롱효율, 약 300회 이상의 충방전 사이클링 성능)와 비교했을 때, 다소 낮은 음극 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 반복적인 리튬 금속 석출/용해 충방전 사이클링 동안 안정적인 충방전 사이클링 성능을 달성하기 위해서도 호스트 전극의 탄소 집전체의 미세 구조가 중요한 요소임을 시사하는 결과이다.

[0107] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 전해액 양에 따른 충방전 사이클링 수를 나타내는 그래프이다. 도 15를 참조하면 실시예 및 비교예 1 모두에서 전해액의 양이 증가함에 따라 충방전 사이클링 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 실시예의 충방전 사이클링 수는 전해액의 양에 관계없이 비교예 1보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 탄소 집전체 상에 $LiNO_3$이 형성됨에 따라 리튬 금속 석출/용해시 전해액 손실이 억제된 것으로 유추할 수 있다.

[0109] **4. 리튬이차전지의 전지 성능 평가**

[0110] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 16a는 제조예의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이고, 도 16b는 비교제조예의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다. 도 16을 참조하면, 충방전 사이클링 동안 제조예 음극의 과량의 리튬은 200회의 충방전 사이클링에 걸쳐 최대 용량을 유지하는 NCM811 양극이 겪는 리튬 손실을 보상하기 위해 점진적으로 소비되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 비교제조예 음극은 열악한 쿨롱 효율로 인해 충방전 사이클링 동안 상대적으로 많은 양의 리튬이 소비되며, 그 결과 20회의 충방전 사이클링 후 상당한 용량 손실을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0111] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지의 라곤표(Ragone plots)를 나타내는 그래프이다. 전지의 성능을 나타내는 지표는 출력 밀도와 에너지 밀도이다. 출력 밀도는 얼마나 빠르게 충방전이 가능한가, 에너지 밀도는 어느 정도의 에너지를 모아둘 수 있는가를 나타낸다. 상술한 관계를 나타내는 것이 라곤표(Ragone plot)이다. 도 17을 참조하면, 제조예는 최대 에너지 밀도가 ~ 570 Wh/kg, 최대 출력밀도가 ~ 690 W/kg으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 리튬이차전지는 리튬 로딩량이 최소인 시스템을 제공하며, 우수한 충방전 사이클링 성능을 나타내며, ~ 570 Wh/kg 및 ~ 690 W/kg의 높은 에너지 및 전력 밀도를 나타낼 수 있다.

[0113] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 전해액 분해를 최소화하여 전지의 쿨롱 효율을 증가시킬 수 있다.

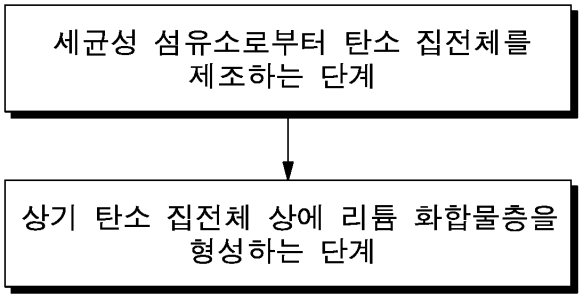
[0114] 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극을 포함하는 이차전지는 높은 에너지 밀도와 전력 밀도를 나타낼 수 있다.

[0115] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

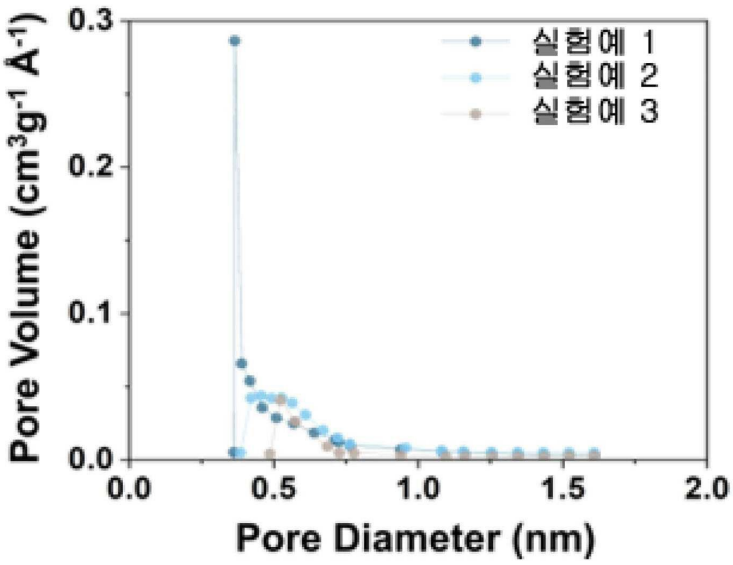
[0116] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

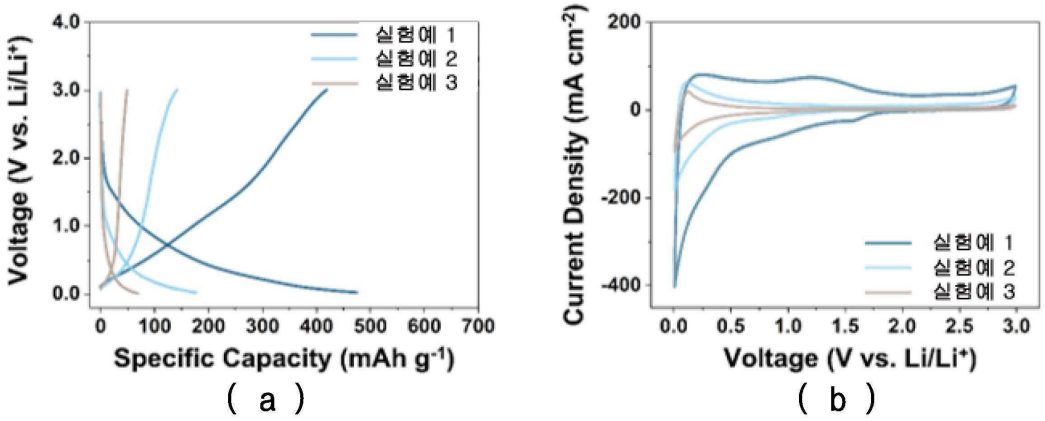
도면1



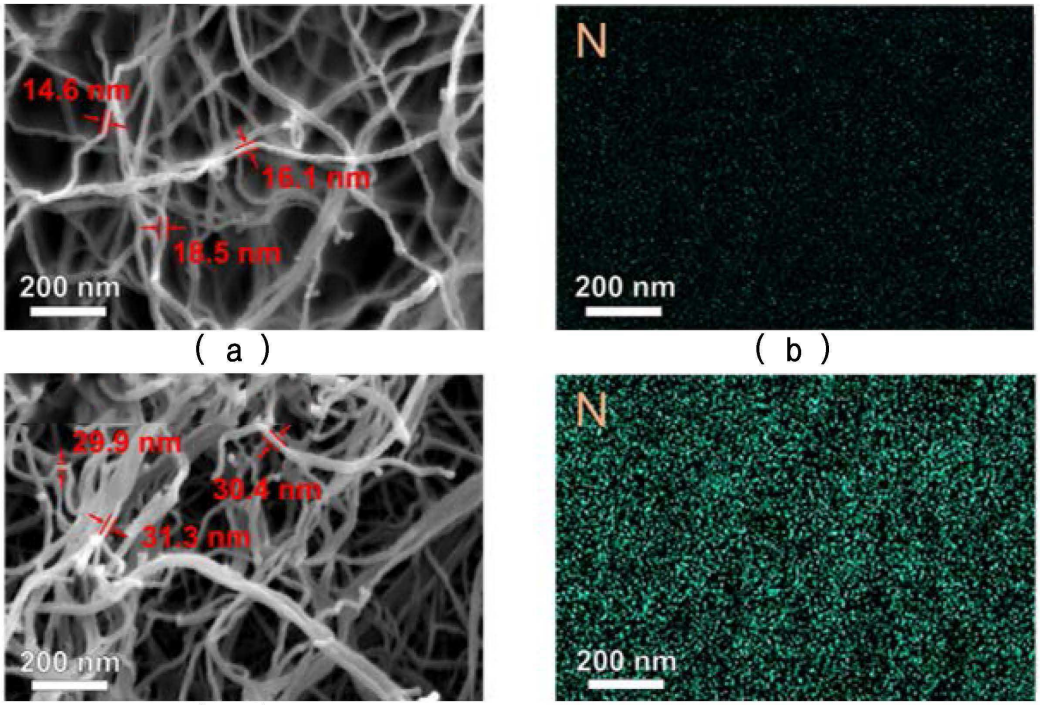
도면2



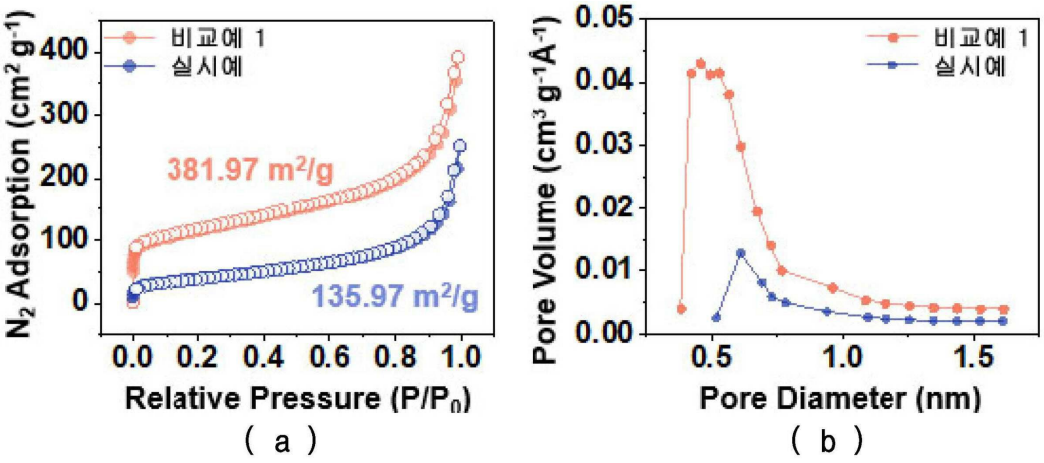
도면3



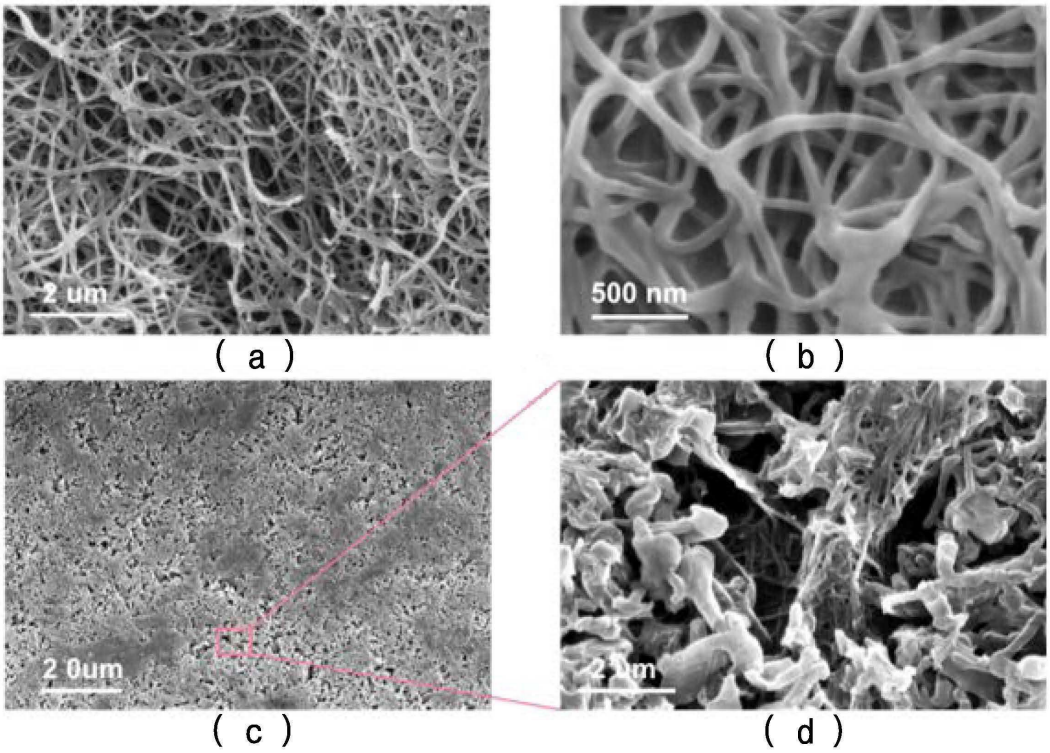
도면4


14.6 nm
16.1 nm
16.5 nm
200 nm
(a)
N
200 nm
(b)
29.9 nm
30.4 nm
31.3 nm
200 nm
(c)
N
200 nm
(d)

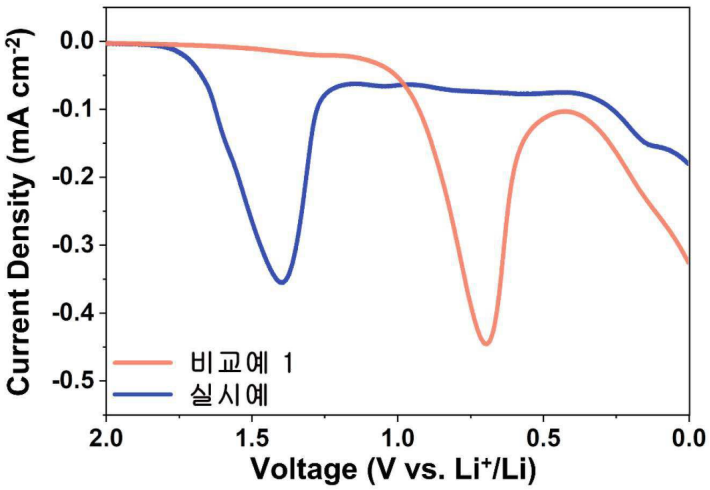
도면5


비교예 1
실시예
381.97 m²/g
135.97 m²/g
N₂ Adsorption (cm² g⁻¹)
Relative Pressure (P/P₀)
(a)
Pore Volume (cm³ g⁻¹Å⁻¹)
Pore Diameter (nm)
(b)

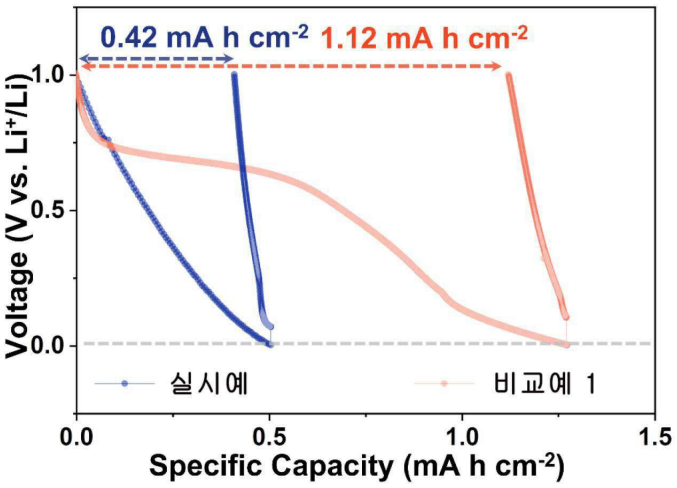
도면6


2 um
500 nm
(a)
(b)
2 0um
2 0um
(c)
(d)

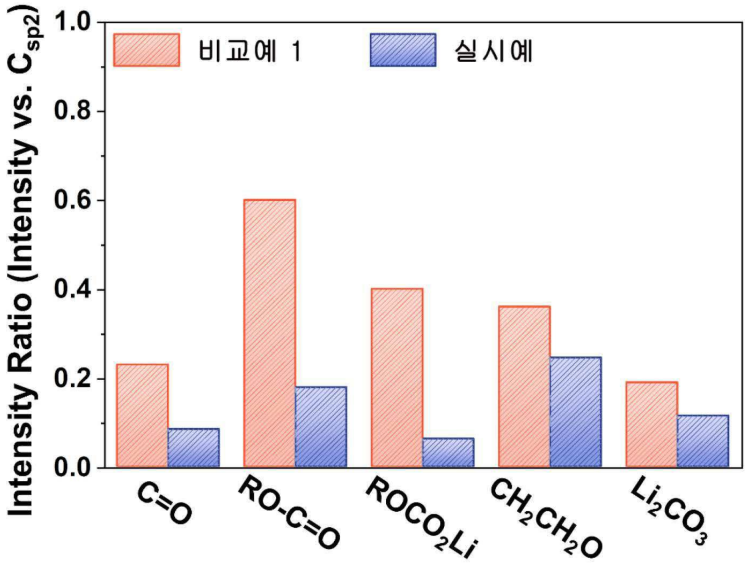
도면7


Current Density (mA cm-2)
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
비교예 1
실시예
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage (V vs. Li+/Li)

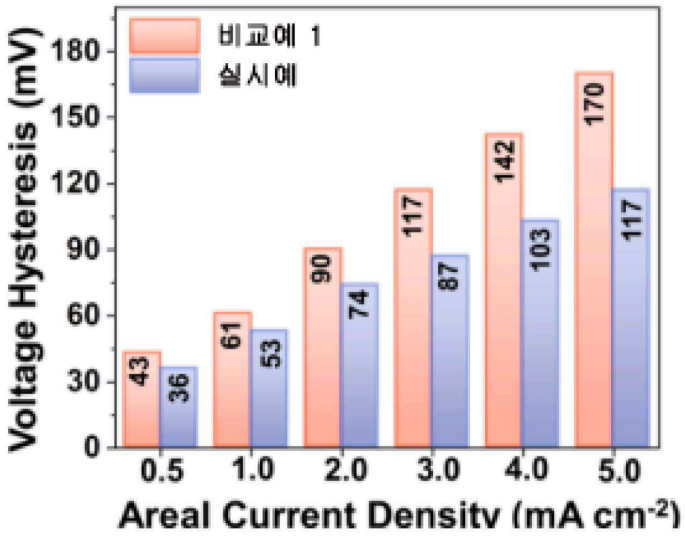
도면8


0.42 mA h cm-2
1.12 mA h cm-2
Voltage (V vs. Li+/Li)
1.0
0.5
0.0
실시예
비교예 1
0.0
0.5
1.0
1.5
Specific Capacity (mA h cm-2)

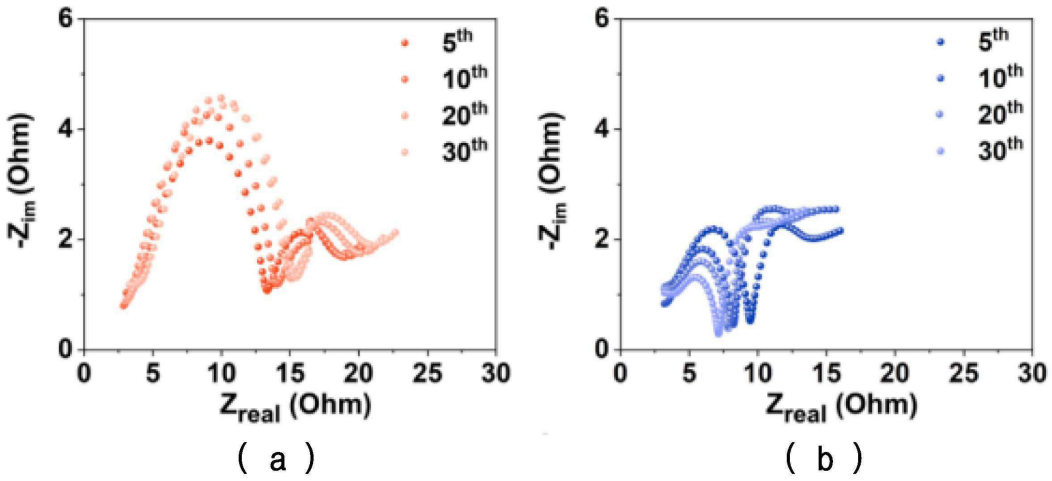
도면9


Intensity Ratio (Intensity vs. Csp2)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
비교예 1
실시예
C=O
RO-C=O
ROCO2Li
CH2CH2O
Li2CO3

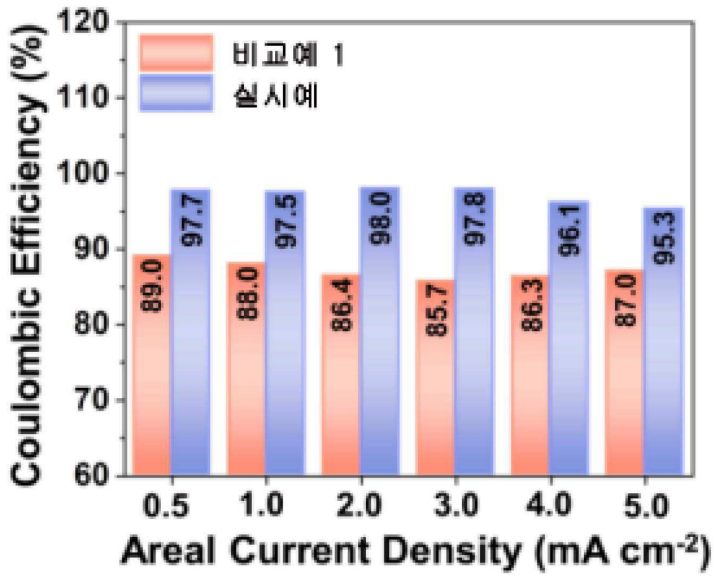
도면10


비교예 1
실시예
Voltage Hysteresis (mV)
0
30
60
90
120
150
180
43
36
61
53
90
74
117
87
142
103
170
117
0.5
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
Areal Current Density (mA cm-2)

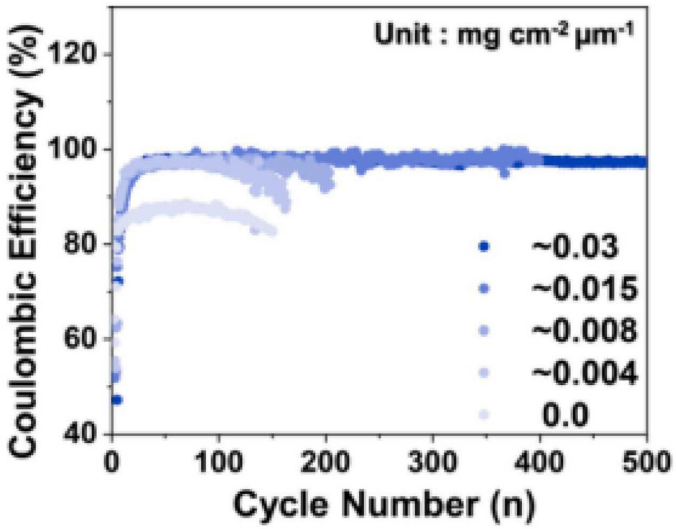
도면11


5th
10th
20th
30th
-Zim (Ohm)
Zreal (Ohm)
0
2
4
6
0
5
10
15
20
25
30
(a)
(b)

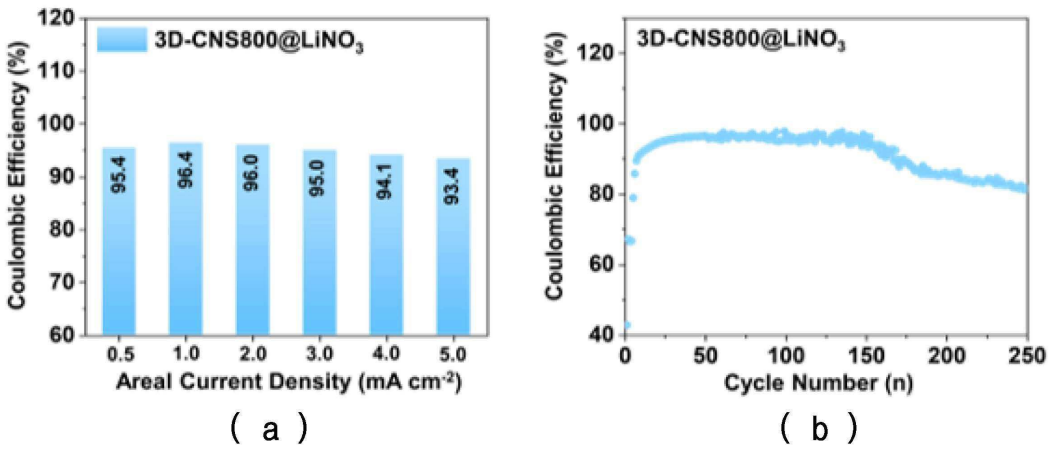
도면12



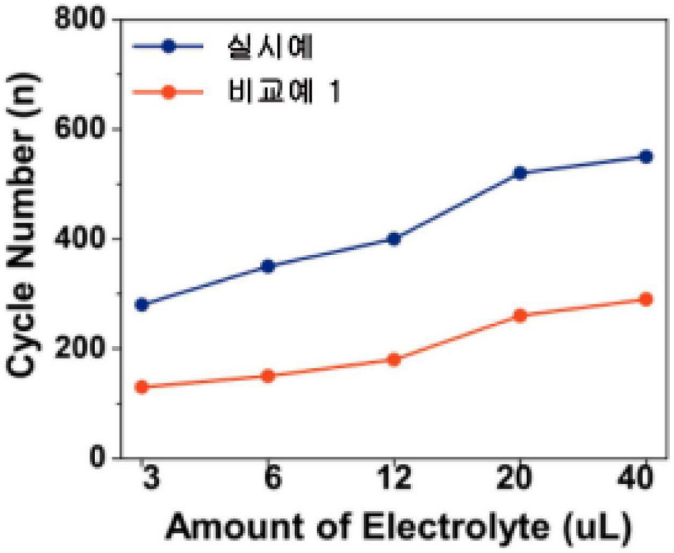
도면13



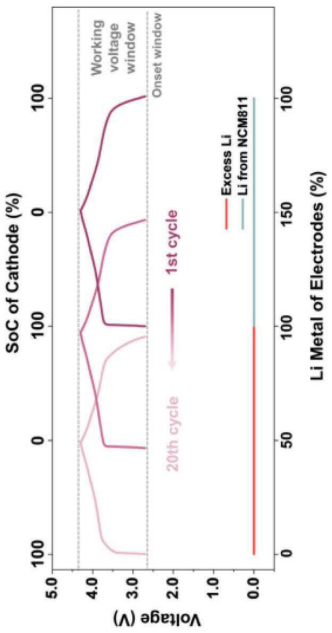
도면14



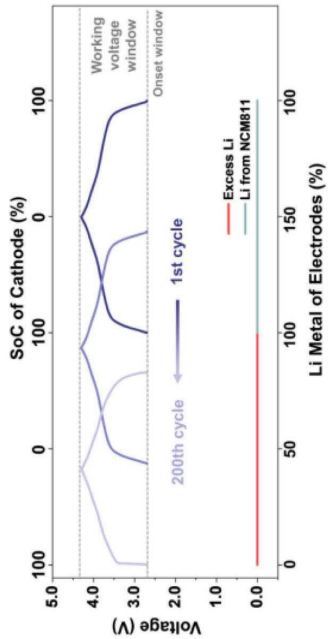
도면15


800
600
400
200
0
Cycle Number (n)
실시예
비교예 1
3
6
12
20
40
Amount of Electrolyte (uL)

도면16

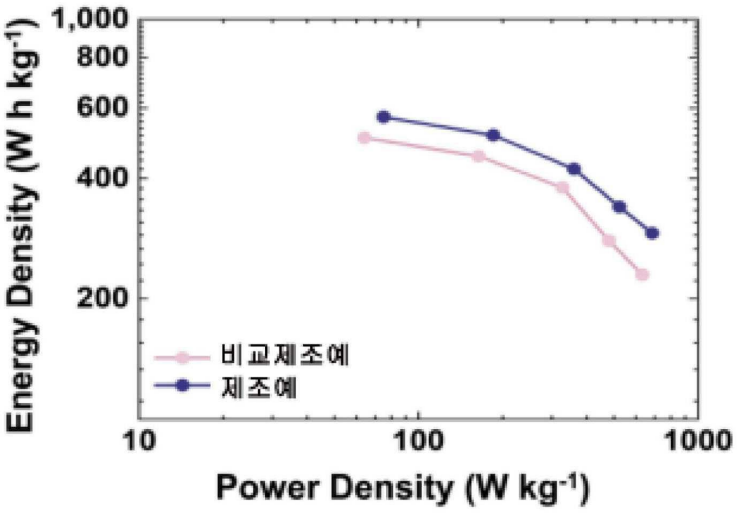

SoC of Cathode (%)
Li Metal of Electrodes (%)
Voltage (V)
Working voltage window
Onset window
1st cycle
20th cycle
Excess Li
Li from NCM811

(b)


SoC of Cathode (%)
Li Metal of Electrodes (%)
Voltage (V)
Working voltage window
Onset window
1st cycle
200th cycle
Excess Li
Li from NCM811

(a)

도면17


Energy Density (W h kg-1)
1,000
800
600
400
200
10
100
1000
Power Density (W kg-1)
비교제조예
제조예