



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0082560
(43) 공개일자 2022년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0172569
(22) 출원일자 2020년12월10일
심사청구일자 2020년12월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
김천중
대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 411동
404호(지족동, 열매마을아파트4단지)
이성만
경기도 하남시 미사강변대로 165, 102동 2302호(망월동, 미사강변 푸르지오)
(74) 대리인
리엔목특허법인

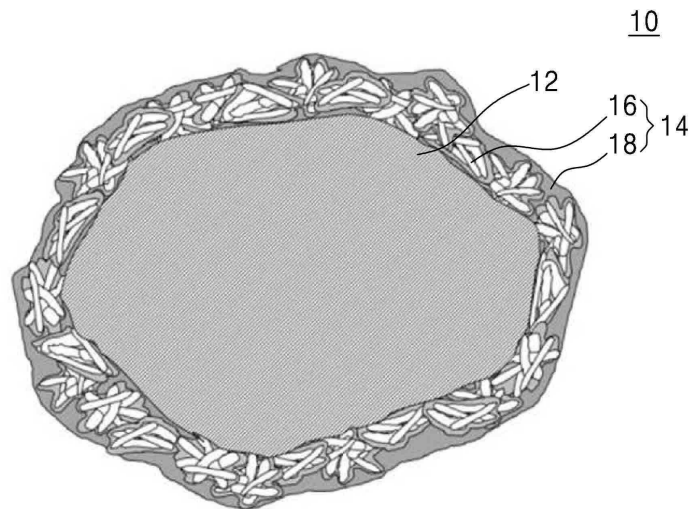
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

음극 활물질은 탄소 복합체를 포함하고, 상기 탄소 복합체는, 하드 카본을 포함하는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면 상에 배치되는 표피층을 포함하고, 상기 표피층은, 상기 코어 입자의 상기 표면 상에 상기 표면에 대하여 소정의 각도로 부착되며, 흑연계 탄소 물질을 포함하는 흑연 입자들; 및 상기 흑연 입자들 사이의 공간을 채우며 상기 흑연 입자들을 상기 코어 입자의 표면 상에 부착하는 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 탄소 복합체는, 라만 분석에서 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위이다($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$).

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415153798
과제번호	1415153798
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	ESS기술개발사업
연구과제명	미래 신재생에너지의 효율적 운용을 위한 단주기 ESS용 4C급 리튬 이차전지 탄소 복
합체	음극소재 제조 및 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2017.12.01 ~ 2020.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질로서,

상기 탄소 복합체는,

하드 카본을 포함하는 코어 입자; 및

상기 코어 입자의 표면 상에 배치되는 표피층을 포함하고,

상기 표피층은,

상기 코어 입자의 상기 표면 상에 상기 표면에 대하여 소정의 각도로 부착되며, 흑연계 탄소 물질을 포함하는 흑연 입자들; 및

상기 흑연 입자들 사이의 공간을 채우며 상기 흑연 입자들을 상기 코어 입자의 표면 상에 부착하는 비정질 탄소층을 포함하며,

상기 탄소 복합체는, 라만 분석에서 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위인($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$) 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연 입자들의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 상기 흑연 입자들은, 상기 코어 입자의 상기 표면에 대하여 20 내지 90도의 각도로 부착되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소 복합체는 상기 흑연 입자들에 의해 매끄럽지 않은 표면 모폴로지를 나타내는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 복합체의 중량에 대하여, 상기 코어 입자는 30 내지 50 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 흑연 입자들은 40 내지 60 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 비정질 탄소층은 10 내지 30 중량 퍼센트로 포함되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 복합체는 약 10 내지 30 마이크로미터의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 6

탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질로서,

상기 탄소 복합체는,

하드 카본을 포함하는 코어 입자; 및

상기 코어 입자의 표면 상에 배치되는 표피층을 포함하고,

상기 표피층은,

상기 코어 입자의 상기 표면 상에 부착되며, 흑연계 탄소 물질을 포함하는 흑연 입자들; 및

상기 흑연 입자들 사이의 공간을 채우며 상기 흑연 입자들을 상기 코어 입자의 표면 상에 부착하는 비정질 탄소 층을 포함하며,

상기 탄소 복합체는, 라만 분석에서 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위이고($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$),

상기 흑연 입자들의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 상기 흑연 입자들은, 상기 코어 입자의 상기 표면에 대하여 약 20 내지 90도의 각도로 부착되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소 복합체는 상기 흑연 입자들에 의해 매끄럽지 않은 표면 모폴로지를 나타내는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄소 복합체의 중량에 대하여, 상기 코어 입자는 30 내지 50 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 흑연 입자들은 40 내지 60 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 표피층은 10 내지 30 중량 퍼센트로 포함되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 탄소 복합체는 약 10 내지 30 마이크로미터의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 탄소 복합체는 약 2 내지 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 소형 모바일 기기, 전기 자동차 등 다양한 응용 분야에 리튬 이온 전지를 사용하기 위한 요구가 증가함에 따라, 다양한 응용 분야를 위한 다양한 요구 조건에 따라 리튬 이온 전지의 성능을 최적화할 필요성이 대두되고 있다. 특히 전기 자동차나 에너지 저장 시스템(ESS)으로의 활용을 위하여 고속 충전이 가능하고 고용량을 갖는 활물질의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 현재 널리 사용되고 있는 흑연계 음극 활물질은 높은 용량과 우수한 사이클 특성을 가지고 있으나, 흑연의 층상 결정 구조에 기인하여 상대적으로 낮은 고율 특성(high-rate characteristics)을 가질 수 있다. 고속 충전이 가

능한 음극 활물질의 후보 물질로서 비정질 하드 카본이 연구되고 있다. 비정질 하드 카본은 상대적으로 우수한 고율 특성을 나타내나, 비정질 결정 구조에 기인하여 상대적으로 낮은 용량을 나타내므로 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서의 상용화에 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 고용량과 우수한 고율 특성을 갖는 탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 고용량과 우수한 고율 특성을 갖는 탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질이다. 상기 탄소 복합체는, 하드 카본을 포함하는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면 상에 배치되는 표피층을 포함하고, 상기 표피층은, 상기 코어 입자의 상기 표면 상에 상기 표면에 대하여 소정의 각도로 부착되며, 흑연계 탄소 물질을 포함하는 흑연 입자들; 및 상기 흑연 입자들 사이의 공간을 채우며 상기 흑연 입자들을 상기 코어 입자의 표면 상에 부착하는 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 탄소 복합체는, 라만 분석에서 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위이다($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$).
- [0007] 예시적인 실시예들에서, 상기 흑연 입자들의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 상기 흑연 입자들은, 상기 코어 입자의 상기 표면에 대하여 20 내지 90도의 각도로 부착될 수 있다.
- [0008] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체는 상기 흑연 입자들에 의해 매끄럽지 않은 표면 모폴로지를 나타낼 수 있다.
- [0009] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체의 중량에 대하여, 상기 코어 입자는 30 내지 50 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 흑연 입자들은 40 내지 60 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 비정질 탄소층은 10 내지 30 중량 퍼센트로 포함될 수 있다.
- [0010] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체는 약 10 내지 30 마이크로미터의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 직경을 가질 수 있다.
- [0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질이다. 상기 탄소 복합체는, 하드 카본을 포함하는 코어 입자; 및 상기 코어 입자의 표면 상에 배치되는 표피층을 포함하고, 상기 표피층은, 상기 코어 입자의 상기 표면 상에 부착되며, 흑연계 탄소 물질을 포함하는 흑연 입자들; 및 상기 흑연 입자들 사이의 공간을 채우며 상기 흑연 입자들을 상기 코어 입자의 표면 상에 부착하는 비정질 탄소층을 포함하며, 상기 탄소 복합체는, 라만 분석에서 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위이고($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$), 상기 흑연 입자들의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 상기 흑연 입자들은, 상기 코어 입자의 상기 표면에 대하여 약 20 내지 90도의 각도로 부착된다.
- [0012] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체는 상기 흑연 입자들에 의해 매끄럽지 않은 표면 모폴로지를 나타낼 수 있다.
- [0013] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체의 중량에 대하여, 상기 코어 입자는 30 내지 50 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 흑연 입자들은 40 내지 60 중량 퍼센트로 포함되고, 상기 표피층은 10 내지 30 중량 퍼센트로 포함될 수 있다.
- [0014] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체는 약 10 내지 30 마이크로미터의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 직경을 가질 수 있다.

[0015] 예시적인 실시예들에서, 상기 탄소 복합체는 약 2 내지 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 비정질 하드 카본을 포함하는 코어 입자 상에 소정의 각도로 부착된 흑연 입자들을 포함한다. 따라서 흑연 입자들에 의해 높은 방전 용량이 얻어지는 한편, 흑연 입자들이 코어 입자를 완전히 둘러싸는 경우에 비하여 탄소 복합체 외부로부터 코어 입자까지의 리튬 이온의 이동 경로가 감소될 수 있고, 이에 따라 고속 충전 및 방전에도 높은 용량을 나타낼 수 있다. 따라서 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 높은 용량과 우수한 고율 특성(high-rate characteristics)을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체를 나타내는 개략도이다.
 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
 도 3은 비교예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체를 나타내는 개략도이다.
 도 4는 비교예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 입자 분포를 나타내는 그래프이다.
 도 6은 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
 도 7은 도 6의 라만 스펙트럼에서 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 D 피크의 강도인 I_D/I_G 를 맵핑한 그래프이다.
 도 8a는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 충전 및 방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.
 도 8b는 도 8a의 충전 및 방전 프로파일에서의 dQ/dV 값을 플롯한 그래프이다.
 도 9는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 10a는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 전류 밀도에 따른 방전 용량을 나타내는 그래프이다.
 도 10b는 도 10a의 각각의 전류 밀도에서의 dQ/dV 플롯을 나타내는 그래프이다.
 도 11a 내지 도 11e는 도 10b의 각각의 전류 밀도에서의 dQ/dV 플롯을 확대하여 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들에 대한 설명은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

[0019] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "상에" 있다거나 "접하여" 있다고 기재된 경우, 다른 구성 요소에 상에 직접 맞닿아 있거나 또는 연결되어 있을 수 있지만, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소의 "바로 위에" 있다거나 "직접 접하여" 있다고 기재된 경우에는, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있다. 구성 요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 예를 들면, "~사이에"와 "직접 ~사이에" 등도 마찬가지로 해석될 수 있다.

[0020] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

- [0021] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 표현하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. "포함한다" 또는 "가진다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하기 위한 것으로, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들이 부가될 수 있는 것으로 해석될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.
- [0023] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체(10)를 나타내는 개략도이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 탄소 복합체(10)로 구성된 입자들을 포함할 수 있다. 탄소 복합체(10)를 포함하는 음극 활물질에 도전제와 바인더가 혼합되어 음극 전극으로 사용될 수 있다.
- [0026] 탄소 복합체(10)는 코어 입자(12)와 코어 입자(12)를 둘러싸는 표피층(14)을 포함한다. 표피층(14)은 코어 입자(12)의 표면 상에 부착된 흑연 입자들(16)과, 흑연 입자들(16)을 커버하며 코어 입자(12)의 표면을 둘러싸는 비정질 탄소층(18)을 포함할 수 있다.
- [0027] 예시적인 실시예들에서, 코어 입자(12)는 하드 카본을 포함할 수 있다. 코어 입자(12)는 비정질 하드 카본을 포함할 수 있다. 예를 들어, 비정질 하드 카본은 흑연화 온도 이상으로 열처리하더라도 결정질 흑연으로 변화되지 않는 물질을 가리킬 수 있다. 비정질 하드 카본은 내부에 다수의 에지 사이트들을 가지므로, 리튬 이온이 이러한 에지 사이트들에서 전기화학적 반응을 일으킬 수 있고, 상대적으로 높은 전류 밀도에서도 리튬 이온의 원활한 반응이 일어날 수 있다. 비정질 하드 카본은 높은 전류 밀도에서, 또는 낮은 온도에서 안정적인 동작을 가능하게 한다. 예를 들어, 코어 입자(12)는 탄소 복합체(10) 전체의 중량에 대하여 약 30 내지 50 중량 퍼센트로 포함될 수 있다.
- [0028] 예시적인 실시예들에서, 표피층(14)은 코어 입자(12)의 표면을 커버할 수 있고, 흑연 입자들(16) 및 비정질 탄소층(18)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 표피층(14)은 코어 입자(12)의 직경에 대하여 약 10 내지 30%의 두께를 가질 수 있고, 표피층(14) 내에 배치된 흑연 입자들(16)의 상대적으로 랜덤한 배향에 따라 non-conformal 배치로 배열될 수 있다. 예를 들어, 하나의 코어 입자(12)를 둘러싸는 표피층(14)의 두께는 균일하지 않을 수 있다. 즉, 코어 입자(12)의 일부분 상에 배치되는 표피층(14)의 두께는 코어 입자(12)의 다른 부분 상에 배치되는 표피층(14)의 두께와 다를 수 있다.
- [0029] 흑연 입자들(16)은 코어 입자(12)의 표면 상에 상기 표면에 대하여 소정의 각도로 부착될 수 있다. 예를 들어 흑연 입자들(16)은 판상 또는 플레이트 형상을 가질 수 있고, 플레이트 형상은 두께 방향으로 상대적으로 얇은 두께를 가지며 길이 방향으로 연장되는 2차원 형상을 의미할 수 있다. 흑연 입자들(16)은 인조 흑연 또는 인조 흑연과 천연 흑연의 혼합물일 수 있다. 흑연 입자들(16)이 인조 흑연과 천연 흑연의 혼합물일 때, 천연 흑연의 함량은 상기 혼합물 중량의 50% 이하일 수 있다.
- [0030] 예시적인 실시예들에서, 흑연 입자들(16)은 코어 입자(12)의 표면으로부터 약 20도 내지 90도의 각도로 부착될 수 있다. 일부 실시예들에서, 흑연 입자들(16)의 총 중량에 대하여 30 중량% 이상의 흑연 입자들(16)은 코어 입자(12)의 표면에 대하여 약 10도 내지 약 90도의 각도로 부착될 수 있다. 예를 들어, 또한 흑연 입자들(16)의 총 중량에 대하여 50 중량% 이상의 흑연 입자들(16)은 코어 입자(12)의 표면에 대하여 약 20도 내지 약 90도의 각도로 부착될 수 있다. 일부 흑연 입자들(16)은 코어 입자(12)의 표면으로부터 실질적으로 수직하게 배치되어 흑연 입자들(16)의 일단부(one end)가 코어 입자(12)의 표면과 접촉하고 흑연 입자들(16)의 타단부(other end)가 코어 입자(12)로부터 이격되어 배치될 수 있다.
- [0031] 흑연 입자들(16)이 상대적으로 큰 경사각으로 코어 입자(12)의 표면 상에 부착됨에 따라, 상대적으로 많은 양의 흑연 입자들(16)이 코어 입자(12)의 표면을 둘러싸도록 배치될 수 있다. 예를 들어, 흑연 입자들(16)은 탄소 복합체(10) 전체의 중량에 대하여 약 40 내지 60 중량 퍼센트로 포함될 수 있다.
- [0032] 비정질 탄소층(18)은 흑연 입자들(16)을 둘러싸며, 흑연 입자들(16) 사이의 공간을 채우며 흑연 입자들(16)을 코어 입자(12)의 표면 상에 부착할 수 있다. 비정질 탄소층(18)은 탄소 복합체(10) 전체의 중량에 대하여 약 10 내지 30 중량 퍼센트로 포함될 수 있다. 예를 들어 비정질 탄소층(18)은 피치계 탄소 전구체를 열처리에 의해 탄화시켜 형성된 비정질 탄소 물질을 포함할 수 있으나, 비정질 탄소층(18)의 전구체 물질이 피치계 탄소 전구체에 한정되는 것은 아니다.

- [0033] 예시적인 실시예들에서, 탄소 복합체(10)는 약 50 μm 이하의 입자 사이즈를 가질 수 있다. 또한 탄소 복합체(10)는 약 10 내지 약 30 μm 의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 사이즈를 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 탄소 복합체(10)는 약 15 내지 약 25 μm 의 중간값(D0.5)을 갖는 입자 사이즈를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예시적인 실시예들에서, 탄소 복합체(10)는 약 2 내지 8 m^2/g 의 BET 비표면적을 가질 수 있다.
- [0034] 예시적인 실시예들에서, 탄소 복합체(10)는 라만 분석에서 1500 내지 1600 cm^{-1} 에서의 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 1300 내지 1400 cm^{-1} 에서의 D 피크의 강도인 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위를 나타낼 수 있다($0.8 \leq I_D/I_G \leq 1.5$). 탄소 복합체(10)가 상대적으로 큰 경사각으로 코어 입자(12)의 표면 상에 부착되는 흑연 입자들(16)을 포함함에 따라 탄소 복합체(10)의 D 피크의 강도 I_D 가 상대적으로 클 수 있고, 이에 따라 I_G 에 대한 I_D 의 비율이 0.8 내지 1.5의 범위를 나타낼 수 있다.
- [0035] 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체(10)를 포함하는 음극 활물질은, 비정질 하드 카본을 포함하는 코어 입자 상에 소정의 각도로 부착된 흑연 입자들을 포함한다. 따라서 흑연 입자들에 의해 높은 방전 용량이 얻어지는 한편, 흑연 입자들이 코어 입자를 완전히 둘러싸는 경우에 비하여 탄소 복합체 외부로부터 코어 입자까지의 리튬 이온의 이동 경로가 감소될 수 있고, 이에 따라 고속 충전 및 방전에도 높은 용량을 나타낼 수 있다. 따라서 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 높은 용량과 우수한 고율 특성을 가질 수 있다.
- [0036] 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체(10)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0037] 도 2를 참조하면, 탄소 복합체(10)는 약 10 내지 30 마이크로미터의 입자 직경을 가지며 상대적으로 균일한 입자 사이즈 분포를 가짐을 확인할 수 있다. 탄소 복합체(10)는 구상 또는 반구상의 입자 형상을 가지며, 각각의 탄소 복합체(10)는 매끄럽지 않은 표면 모폴로지를 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 도 1을 참조로 설명한 바와 같이, 흑연 입자(16)가 상대적으로 큰 경사 각도로 코어 입자(12)의 표면에 부착되기 때문에 나타나는 표면 모폴로지인 것으로 추측할 수 있다.
- [0038] 도 3은 비교예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체(10X)를 나타내는 개략도이고, 도 4는 비교예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탄소 복합체(10X)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.
- [0039] 도 3 및 도 4를 참조하면, 탄소 복합체(10X)는 코어 입자(12X)와 코어 입자(12X)를 둘러싸는 표피층(14X)을 포함한다. 표피층(14X)은 코어 입자(12X)의 표면 상에 부착된 흑연 입자들(16X)과, 흑연 입자들(16X)을 커버하며 코어 입자(12X)의 표면을 둘러싸는 비정질 탄소층(18X)을 포함할 수 있다.
- [0040] 흑연 입자들(16X)은 코어 입자(12X)의 표면에 대하여 상대적으로 작은 각도로 배치될 수 있다. 예를 들어, 표피층(14X) 내에 배치된 흑연 입자들(16X)이 코어 입자(12X)의 표면에 실질적으로 평행한 방향으로 규칙적으로 배열하며, 흑연 입자들(16X)이 코어 입자(12X)의 표면을 둘러쌀 수 있다. 이에 따라 하나의 코어 입자(12X)를 둘러싸는 표피층(14X)의 두께는 상대적으로 균일할 수 있다.
- [0041] 도 4에 도시된 것과 같이, 탄소 복합체(10X)는 약 10 내지 30 마이크로미터의 입자 직경을 가지며 상대적으로 균일한 입자 사이즈 분포를 가짐을 확인할 수 있다. 탄소 복합체(10X)는 구상 또는 반구상의 입자 형상을 가지며, 각각의 탄소 복합체(10X)는 매끄러운 표면 모폴로지를 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 도 3을 참조로 설명한 바와 같이, 흑연 입자(16X)가 코어 입자(12X)의 표면과 평행한 방향으로 배열되어 코어 입자(12X)의 표면에 부착되기 때문에 나타나는 표면 모폴로지인 것으로 추측할 수 있다.
- [0042] 아래에서는 도 1 및 도 2를 참조로 설명한 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 제조 방법에 대하여 설명하도록 한다.
- [0043] 우선 하드 카본과, 흑연 분말, 및 피치계 탄소 물질을 혼합하고, 혼합물에 기계적 전단력을 부여하여 탄소 복합체를 형성한다.
- [0044] 예시적인 실시예들에서, 탄소 복합체를 형성하기 위한 공정은 메카노퓨전 공정, 볼 밀링 공정, 고에너지 볼 밀링 공정, 기계적 합금화 공정 등일 수 있다. 예를 들어, 메카노퓨전 공정을 사용하여 탄소 복합체를 형성하는 경우에, 하드 카본의 연화점 이상의 온도에서 기계적 전단력이 부여됨에 따라 하드 카본인 코어 입자의 주위에 흑연 입자가 둘러싸는 한편, 피치계 탄소 물질이 코어 입자와 흑연 입자의 표면을 둘러싸는 구조의 탄소 복합체가 형성될 수 있다. 한편 메카노퓨전 공정에서의 기계적 전단력을 적절하게 조절함에 의해 흑연 입자와 코어 입

자 표면 사이의 경사각이 결정될 수 있다. 예를 들어, 메카노퓨전 공정에서의 공정 온도와 기계적 전단력의 크기에 따라, 도 3 및 도 4에 도시된 것과 같이 흑연 입자가 코어 입자의 표면에 실질적으로 평행한 방향으로 배열되도록 부착되거나, 또는 도 1 및 도 2에 도시된 것과 같이 흑연 입자가 코어 입자의 표면에 상대적으로 큰 경사각으로 배열되도록 부착될 수 있다.

[0045] 예시적인 실시예들에서, 총 혼합물의 중량에 대하여 하드 카본은 약 30 내지 50 중량 퍼센트로 혼합하고, 흑연 분말은 약 40 내지 60 중량 퍼센트로 혼합하고, 피치계 탄소 물질은 약 10 내지 30 중량 퍼센트로 혼합한다.

[0046] 이후 선택적으로 탄소 복합체를 열처리할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 상기 열처리는 약 500 내지 2000℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는 질소, 수소, 아르곤, 또는 이들의 조합을 사용한 분위기 하에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열처리에 의해 피치계 탄소 물질이 탄화되어 흑연 입자의 적어도 일부분을 커버하며 코어 입자의 표면을 둘러싸는 표피층이 형성될 수 있다.

[0047] 아래에서는 도 5 내지 도 11e를 참조하여 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 물리적 특성들과, 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 전기화학적 성능 평가에 대하여 상세히 논의하도록 한다.

[0048] 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 입자 분포를 나타내는 그래프이다. 도 5에서, 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)의 입자 분포가 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)와 함께 비교된다.

[0049] 도 5를 참조하면, 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)와 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)는 각각 20 마이크로미터와 10 마이크로미터에서 최대 피크를 가지며 상대적으로 균일한 입자 분포를 갖는다. 특히 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)는 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)보다 더 큰 입자 분포를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0050] 표 1은 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)와 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)의 입자 분포에서의 D0.1, D0.5, D0.9를 도시한다. 여기에서, D0.1은 탄소 복합체 입자의 입자 분포 그래프에서 누적 부피가 10%가 되는 입자 사이즈를 의미하며, D0.5는 누적 부피가 50%가 되는 입자 사이즈를 의미하며, D0.9는 누적 부피가 90%가 되는 입자 사이즈를 의미한다.

표 1

	D0.1(μm)	D0.5(μm)	D0.9(μm)
비교예(C10)	7.535	17.641	37.846
실시예(E10)	10.119	21.758	44.274

[0052] 표 1에 표시된 것과 같이, 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)는 21.758 μm 의 D0.5(예를 들어, 중간값으로도 지칭할 수 있는)을 가지며, D0.9와 D0.1의 차이가 대략 34.2 μm 의 값을 갖는다. 반면 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)는 17.641 μm 의 D0.5를 가지며, D0.9와 D0.1의 차이가 대략 30.3 μm 의 값을 갖는다. 특히 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)가 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)보다 더욱 큰 입자 사이즈 분포를 가짐을 확인할 수 있다. 이는 도 1 및 도 2에 도시된 것과 같이, 흑연 입자들이 코어 입자 표면에 소정의 경사를 갖도록 배치됨에 따라 코어 입자에 의해 형성되는 표피층의 두께가 상대적으로 크기 때문으로 생각될 수 있다.

[0053] 도 6은 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 7은 도 6의 라만 스펙트럼에서 G 피크의 강도인 I_G 에 대한 D 피크의 강도인 I_D/I_G 를 맵핑한 그래프이다.

[0054] 도 6에는 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)와 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)의 라만 스펙트럼이 도시된다. 구체적으로, 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)와 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)는 1500-1600 cm^{-1} 에서 G 피크와 1300-1400 cm^{-1} 에서 D 피크를 나타낸다.

[0055] 비교예로서, 그래핀 또는 흑연과 같은 2차원 시트 형상의 구조에 기초한 카본 물질은 1500-1600 cm^{-1} 에서 G 피크의 강도가 매우 우세한 반면 1300-1400 cm^{-1} 에서 D 피크는 거의 관찰되지 않는다. 즉 탄소 복합체 내에 포함된 흑연이 2차원적인 규칙성을 가질 때, G 피크의 강도인 I_G 에 대한 D 피크의 강도인 I_D/I_G 는 상대적으로 작을 수 있다.

[0056] 도 7에 도시된 것과 같이, 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)는 대략 0.7 내지 0.8의 상대적으로 낮은 I_D/I_G 을 나타내는 반면, 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)와 대략 0.8 내지 1.1의 상대적으로 높은 I_D/I_G 을 나타냄을 확인할

수 있다. 비교예에 따른 탄소 복합체(C10)에 따르면, 대략 15 마이크로미터 크기의 탄소 복합체 입자의 표면의 실질적으로 전체 면적에서 상대적으로 낮은 I_D/I_G 값이 관찰되었으며, 이는 흑연 입자가 코어 입자 주변을 2차원 층상 구조로 매끄럽게 둘러싸기 때문에 얻어지는 결과일 수 있다. 반면 실시예에 따른 탄소 복합체(E10)에 따르면, 대략 15 마이크로미터 크기의 탄소 복합체 입자의 표면에서 상대적으로 높은 I_D/I_G 값이 관찰될 뿐만 아니라, 탄소 복합체 입자의 표면에서 I_D/I_G 값이 국부적으로 크게 변동하는(fluctuate) 것이 관찰된다. 이는 코어 입자 표면을 둘러싸는 흑연 입자가 코어 입자의 표면에 소정의 경사각을 갖도록(또는 코어 입자의 표면에 수직하게) 배치되기 때문에 얻어지는 결과일 수 있다.

[0057] 도 8a는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 충전 및 방전 프로파일을 나타내는 그래프이다. 도 8b는 도 8a의 충전 및 방전 프로파일에서의 dQ/dV 값을 플롯한 그래프이다.

[0058] 도 8a 및 도 8b에는 실시예에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극(E20)과, 비교예에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극(C20X)(비교예 1)의 충전 및 방전 프로파일이 도시되고, 비교를 위하여 하드 카본을 포함하는 코어 입자만으로 구성된 음극 전극(C20Y)(비교예 2)의 충전 및 방전 프로파일이 함께 도시된다.

표 2

[0059]

	초기 충전용량 (mAh/g)	초기 방전용량 (mAh/g)	초기 효율(%)
실시예(E20)	352.7	305.2	86.5
비교예 1(C20X)	362.0	302.6	83.6
비교예 2(C20Y)	347.3	279.0	83.2

[0060] 도 8a, 도 8b, 및 표 2를 참조하면, 실시예(E20)는 초기 충전용량에 대한 초기 방전용량의 비율(즉, 초기 효율)이 비교예 1(C20X) 및 비교예 2(C20Y)에 비하여 더욱 우수하다. 또한 실시예(E20)와 비교예 1(C20X)은 충전 단계에서 0.1 V 및 0.14 V에서 전압 플레토(즉, dQ/dV 에서의 피크(PC1, PC2)에 대응되는 플레토)를 가지며, 방전 단계에서 0.08 V 와 0.11 V에서 전압 플레토(즉, dQ/dV 에서의 피크(PD1, PD2)에 대응되는 플레토)를 가질 수 있다. 반면 비교예 2(C20Y)는 방전 단계에서 이와 같은 전압 플레토가 거의 관찰되지 않을 수 있다.

[0061] 도 9는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

[0062] 도 9를 참조하면, 실시예(E20)는 초기 사이클에서의 방전 용량이 높을 뿐만 아니라 100 사이클에서 가장 높은 방전 용량을 가질 수 있다. 예를 들어, 1.0C의 전류 밀도로 충전과 방전을 수행할 때, 실시예(E20)는 비교예 2(C20Y)의 240 mAh/g에 비하여 대략 20% 가량 더 높은 초기 용량을 가질 수 있고, 100사이클 후에 초기 용량 대비하여 95.6%의 방전 용량을 나타낸다. 따라서 실시예(E20)는 비교예 1(C20X)의 93%와 비교할 때 더 우수한 사이클 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0063] 도 10a는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극의 전류 밀도에 따른 방전 용량을 나타내는 그래프이고 도 10b는 도 10a의 각각의 전류 밀도에서의 dQ/dV 플롯을 나타내는 그래프이다. 도 11a 내지 도 11e는 도 10b의 각각의 전류 밀도에서의 dQ/dV 플롯을 확대하여 나타내는 그래프들이다.

[0064] 도 10a 내지 도 11e를 참조하면, 실시예(E20)는 비교예 1(C20X)에 비하여 높은 전류 밀도에서 더욱 높은 방전 용량을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히 비교예 1(C20X)에 비교할 때 실시예(E20)는 0.1 C 내지 0.5 C의 전류 밀도에서 큰 차이를 나타내지 않으나, 전류 밀도가 1.0 C, 2.0 C, 및 4.0 C로 증가함에 따라 방전 용량의 차이가 더욱 커질 수 있다. 예를 들어, 4.0 C의 전류 밀도에서 실시예(E20)는 240.6 mAh/g의 방전 용량을 나타내며, 222.3 mAh/g의 비교예 1(C20X)에 비하여 현저히 높은 방전 용량을 보임을 알 수 있다.

[0065] 전술한 바와 같이, 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체를 포함하는 음극 전극은 높은 방전 용량과 우수한 사이클 특성, 우수한 고율 특성을 나타낸다. 이는 예시적인 실시예들에 따른 탄소 복합체(10)가 비정질 하드 카본을 포함하는 코어 입자 상에 소정의 각도로 부착된 흑연 입자들을 포함하며, 이에 따라 흑연 입자들에 의해 높은 방전 용량이 얻어지기 때문일 수 있다. 또한, 흑연 입자들이 코어 입자를 완전히 둘러싸는 경우에 비하여 탄소 복합체 외부로부터 코어 입자까지의 리튬 이온의 이동 경로가 감소될 수 있고, 이에 따라 고속 충전 및 고속 방전시에도 리튬 이온이 코어 입자까지 충분히 빠르게 전달될 수 있기 때문일 수 있다.

[0066] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본

발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

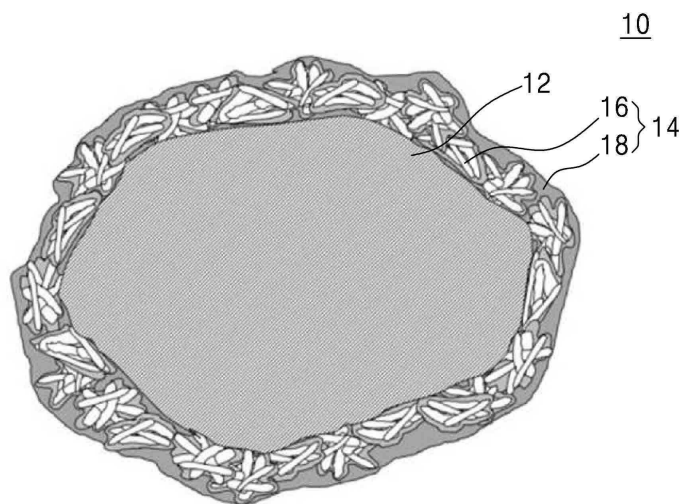
10: 탄소 복합체 12: 코어 입자

14: 표피층 16: 흑연 입자

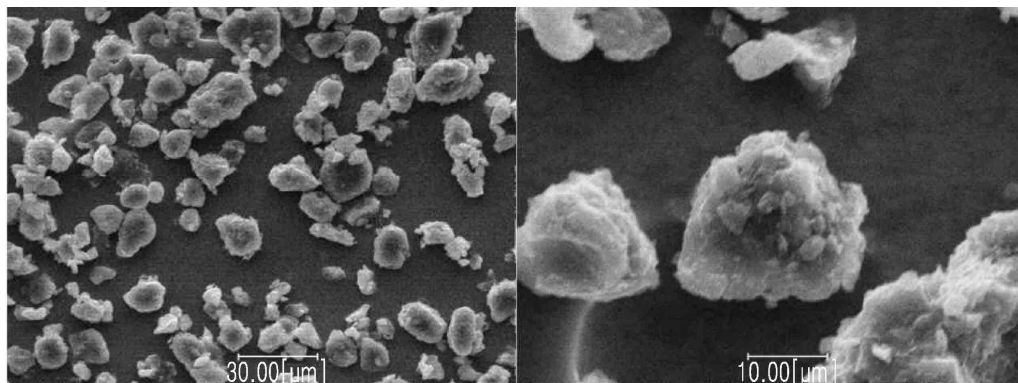
18: 비정질 탄소층

도면

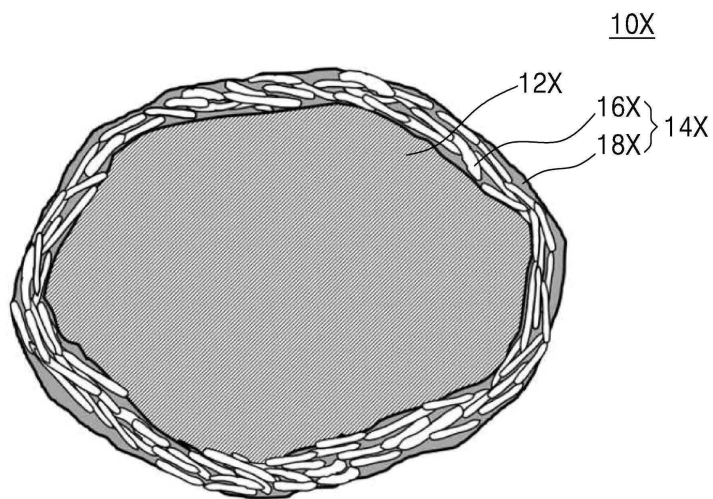
도면1



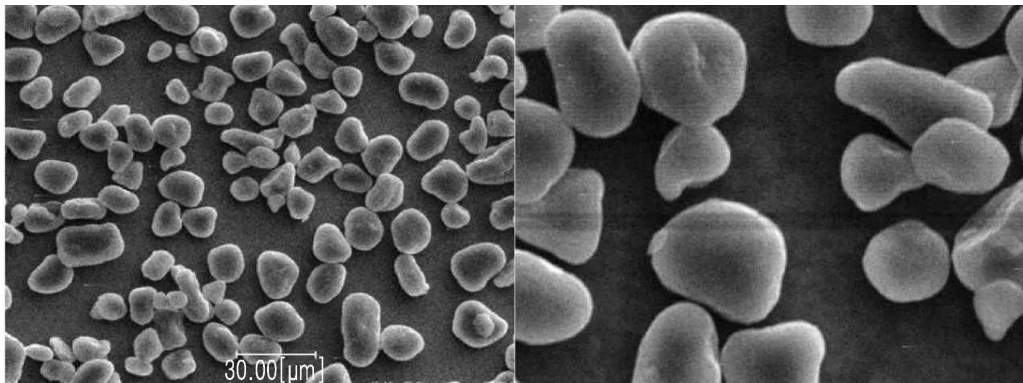
도면2



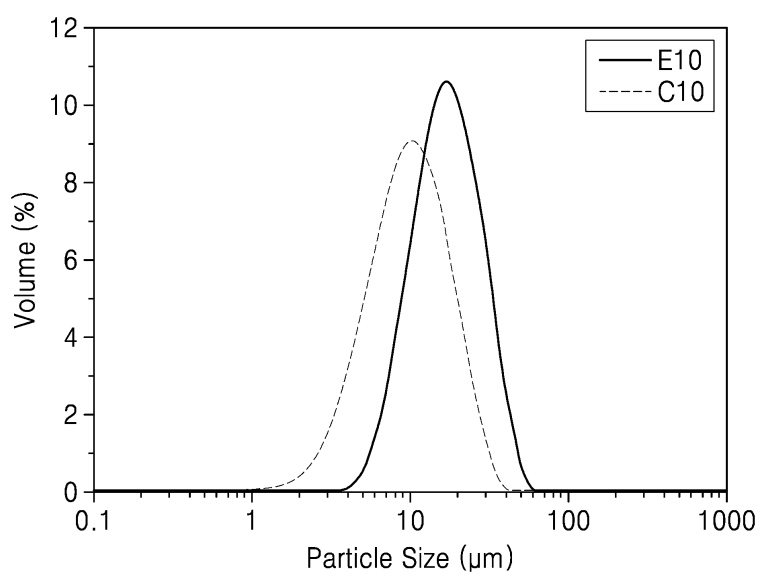
도면3



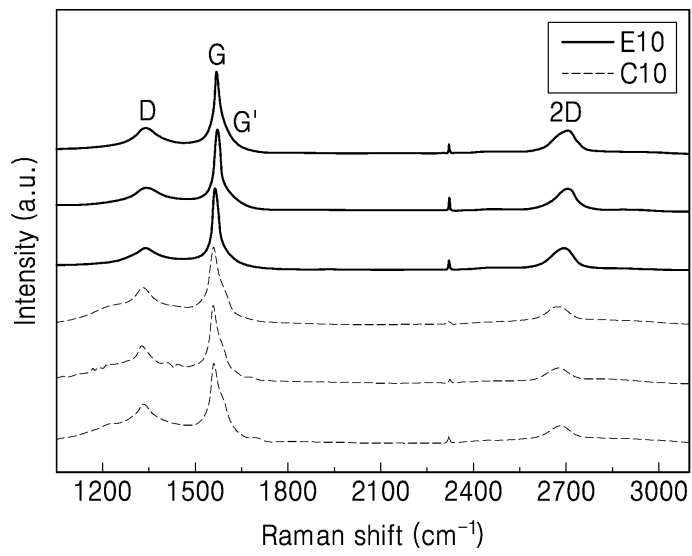
도면4



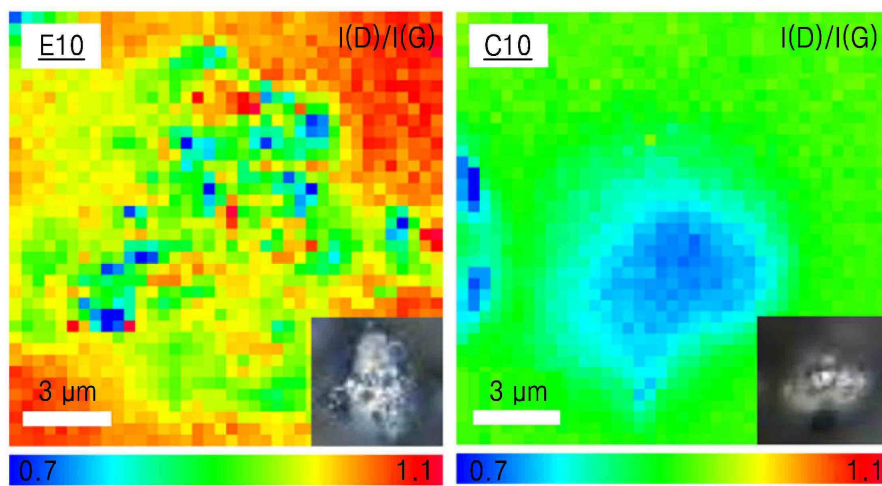
도면5



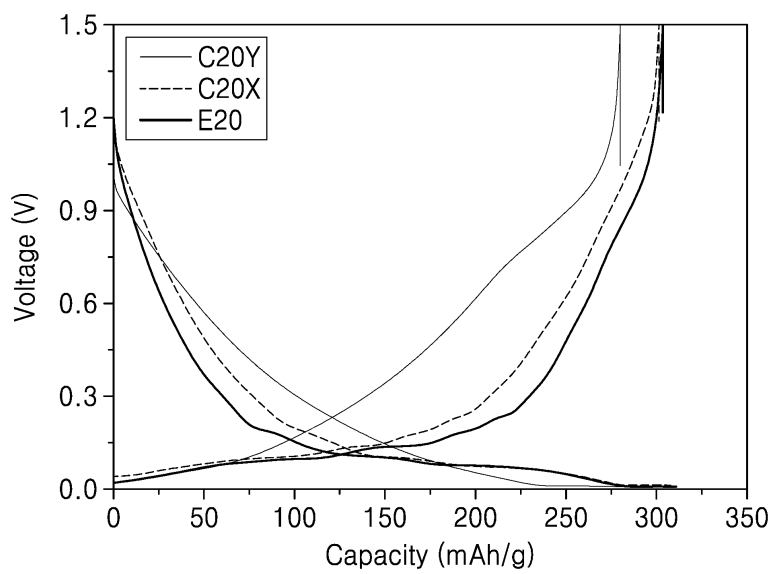
도면6



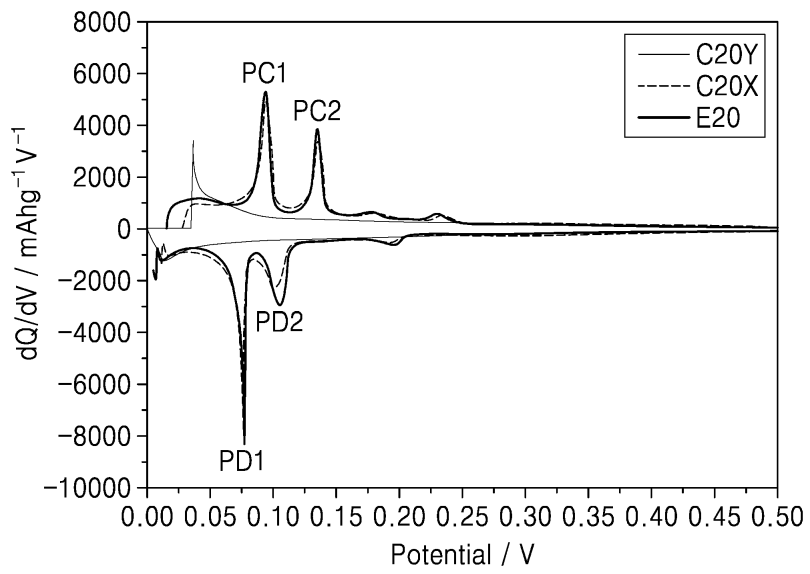
도면7



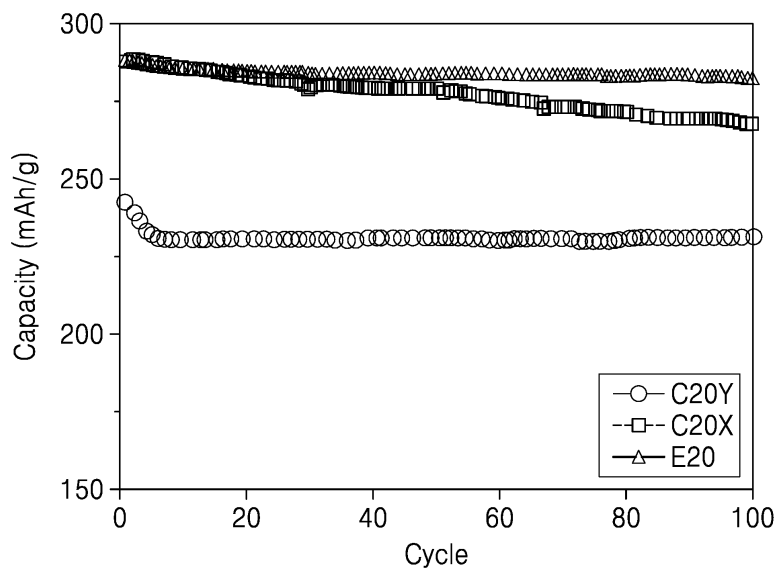
도면8a



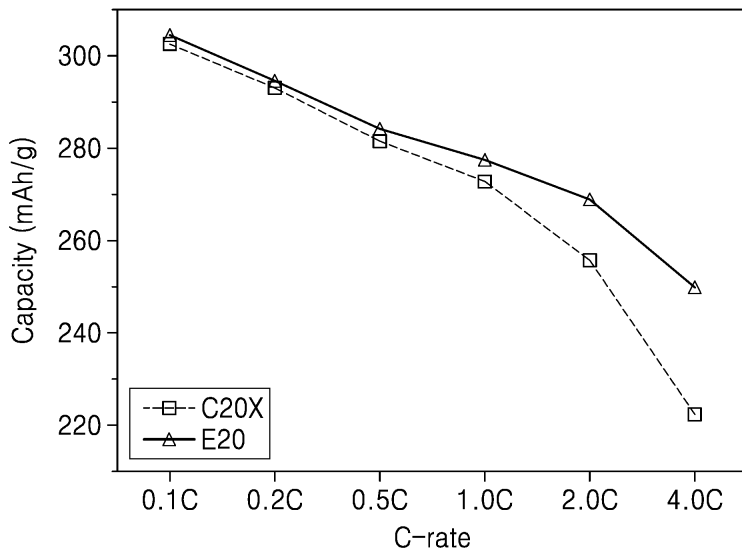
도면8b



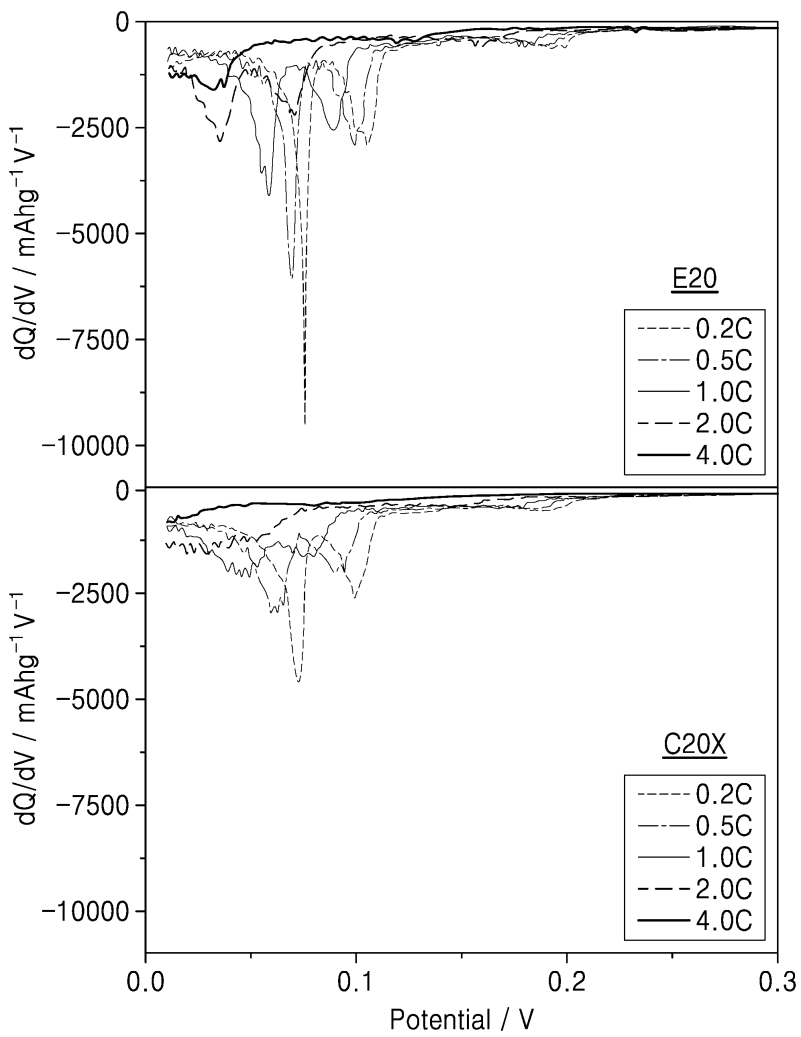
도면9



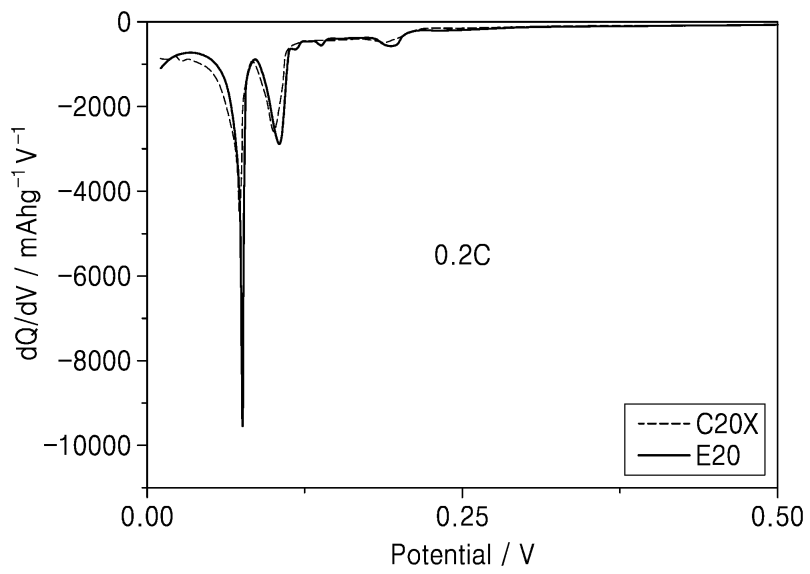
도면10a



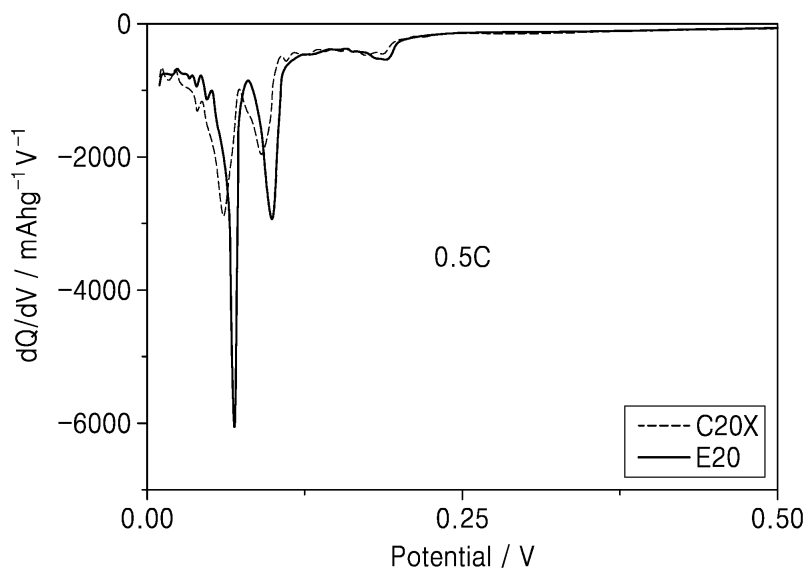
도면10b



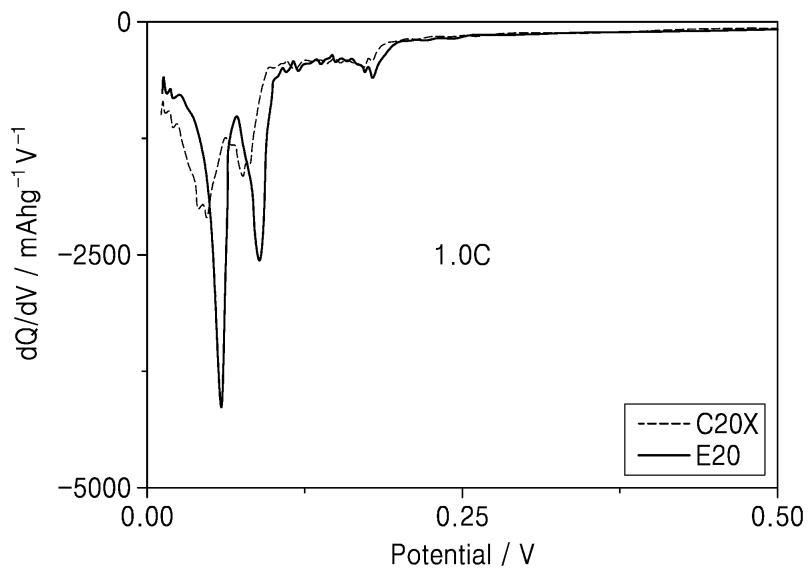
도면11a



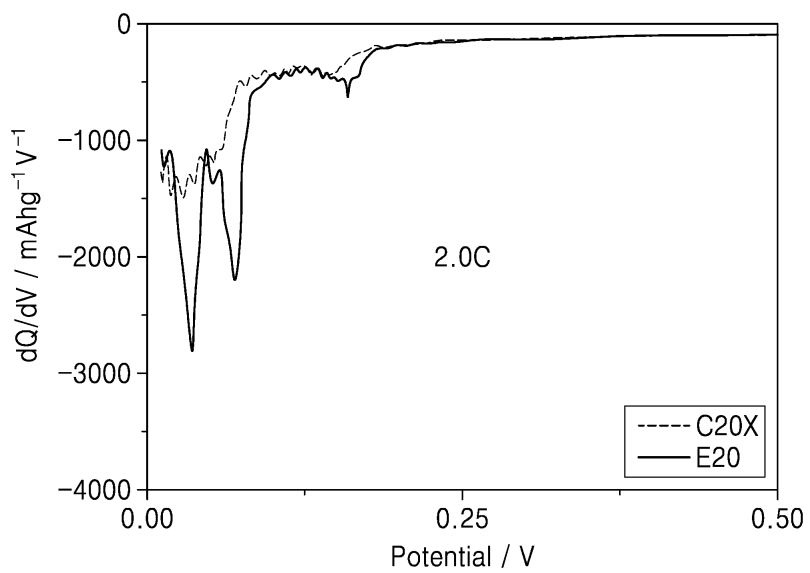
도면11b



도면11c



도면11d



도면11e

