

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 6월 22일 (22.06.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/113552 A1

(51) 국제특허분류:

C01B 32/225 (2017.01)

H01M 4/36 (2006.01)

C01G 39/06 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/020620

(22) 국제출원일:

2022년 12월 16일 (16.12.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0180254 2021년 12월 16일 (16.12.2021) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전광역시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 윤하나 (YOON, Ha Na); 34140 대전광역시 유성구 어은로 57, 132-604, Daejeon (KR). 정규남 (JUNG, Kyu Nam); 35249 대전광역시 서구 둔산남로 127, 201-702, Daejeon (KR). 양정훈 (YANG, Jung Hoon); 34032 대전광역시 유성구 배울1로 119, 1209-1004, Daejeon (KR). 유정준 (YOO, Jung Joon); 35247 대전광역시 서구 둔산북로 160, 8-703, Daejeon (KR). 류명현 (RYU, Myung Hyun); 28118 충청북도 청주시 청원구 오창읍

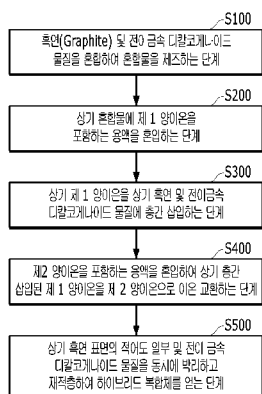
중부로 760, 106-2005, Chungcheongbuk-do (KR). 김태희 (KIM, Tae Hee); 44629 울산광역시 남구 북부순환도로 35, 101-1805, Ulsan (KR). 임강훈 (YIM, Kang Hoon); 34185 대전광역시 유성구 문화원로146번길 8-21, 3-410, Daejeon (KR). 김병현 (KIM, Byung Hyun); 34127 대전광역시 유성구 죽동로298번길 38, 401호, Daejeon (KR). 이영아 (LEE, Young A); 34008 대전광역시 유성구 송강로42번길 61, 511-403, Daejeon (KR). 장규연 (JANG, Kyu Yeon); 30127 세종특별자치시 새롬중앙로 90, 1001-1403, Sejong (KR).

(74) 대리인: 특허법인 지담 (JIDAM IP LAW FIRM); 13494 경기도 성남시 분당구 대왕판교로 670, 유스페이스2 A-201, Gyeonggi-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE HYBRID COMPOSITE BASED ON GRAPHITE AND TWO-DIMENSIONAL TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 흑연 및 2차원 전이금속 디칼코게나이드 기반 고성능 하이브리드 복합체 및 이의 제조방법



- S100 ... Step of mixing graphite and transition metal dichalcogenide material to prepare mixture
- S200 ... Step of incorporating solution containing first positive ion into mixture
- S300 ... Step of interlayer-inserting first positive ion into graphite and transition metal dichalcogenide material
- S400 ... Step of incorporating solution containing second positive ion to ion exchange interlayer-inserted first positive ion with second positive ion
- S500 ... Step of simultaneously delaminating at least portion of surface of graphite and transition metal dichalcogenide material, followed by re-lamination, to obtain hybrid composite

(57) Abstract: The present invention relates to a hybrid composite based on two-dimensional transition metal dichalcogenide, a preparation method therefor, an electrode active material comprising the hybrid composite, and an energy storage device comprising same. A hybrid composite can be provided that is capable of high-speed charging through improved rate characteristics and is usable as a negative electrode material.

(57) 요약서: 본 발명의 및 2차원 전이금속 디칼코게나이드 기반의 하이브리드 복합체, 이의 제조방법, 상기 하이브리드 복합체를 포함하는 전극 활물질 및 이를 포함하는 에너지 저장 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 율속 특성을 향상시켜 고속 충전이 가능한 음극 재료로 사용 가능한 하이브리드 복합체를 제공할 수 있다.

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 흑연 및 2차원 전이금속 디칼코게나이드 기반 고성능 하이브리드 복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 흑연 및 2차원 전이금속 디칼코게나이드 기반의 하이브리드 복합체, 이의 제조방법, 상기 하이브리드 복합체를 포함하는 전극 활물질 및 이를 포함하는 에너지 저장 소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근, 미래 반도체 소재로 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 등 다양한 2차원 소재가 주목받고 있다. 위 2차원 구조 소재들을 나노미터의 얇은 두께로 잘 휘면서 튼튼하며, 금속성, 반도체, 부도체적 특성 등 다양한 성질을 지니고 있어 전자소자, 센서, 에너지 등 다양한 분야에 활용 가능하다. 특히, 2차원 이중 다층소재의 경우에, 단일 층의 적층 조합에 따른 물성의 변조가 가능하고, 2차원 소재 물성간 상승적 커플링 구현이 가능한 장점이 있다. 예를 들어, 그래핀/ MoS_2 이중 적층 소재의 경우, $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ 동종 적층 소재에 비하여 인터칼레이션 반응으로 전하 축적이 약 10배 이상 증가됨이 보고된 바 있다 (참고문헌, P. Kim et al., Nature 558, 425 (2018)). 또한, 1.3nm 두께의 초박막 그래핀/ MoS_2 이중 적층(그래핀/ MoS_2 /그래핀) 소재가 MoS_2 단일 적층 소재보다 7배 높은 광전류를 보이는 것이 관찰된 바 있다 (참고문헌, Nat. Commun. 7, 13278 (2016)).
- [4] 2차원 전이금속 디칼코게나이드 (Transition Metal Dichalcogenide, TMD) 물질과 이중 다층 2차원 물질은 향후 전자, 광전자, 에너지, 센서, 생체의학 등 다양한 고부가가치 응용 분야에 채택될 잠재력이 매우 높을 것으로 예상되며, 2020년 5.5백만 달러규모에서 2030년 2차원 물질의 세계 총 시장규모는 약 1억 3천만 달러로 23배 이상 급증할 것으로 전망된다. 또한, 2030년 국내 총 시장 규모는 1,780만 달러로 예상되며, 2020년부터 2030년 사이 연평균성장률 (CAGR)은 36.72% 전망된다.
- [5] 이에 더하여, 2차원 칼코게나이드 물질과 이중 다층 2차원 물질은 소재 자체만의 시장뿐만 아니라 그 응용 분야에 있어서 매우 무궁무진한 가능성이 있으며, 특히나 이차전지, 열전소자 등과 같은 에너지 분야의 고효율 저전력 소자 및 소재 개발로의 응용 가능성이 매우 높다.
- [6] 다양한 응용 분야 중에서, 이차전지 그 중 리튬 이온 배터리 시장은 매년 그 규모가 커지고 있다. 일상 생활과 관련한 많은 것들이 전자기기를 통해 이루어지고 일상생활에 있어 전자기기는 반드시 필요한 존재로 자리 잡고 있다. 이와 더불어 전자기기를 구성하는 필수 요소인 배터리에 대한 수요는 높아지고 더 나은 배터리의 개발에 관한 중요성은 확대되고 있다. 앞으로 산업에서

배터리는 지금보다 더 많은 곳에서 사용될 것이며 지금보다 고용량, 고효율의 배터리를 요구하게 될 것이다. 모바일 전자기기뿐만 아니라 전기차 시장에서도 배터리는 가장 중추적인 역할을 하고 있으며, 친환경차에 대한 요구가 점차 커지면서 현재 전 세계의 자동차시장은 기존의 화석연료를 사용하는 자동차에서 전기차로의 바꿈을 시도하고 있으며 그 주행거리를 늘리는데 관심을 쏟고 있다.

- [7] 이와 더불어, 향후 리튬 이온 배터리의 전기자동차용 이차전지로의 활용이 기대되고 있는 가운데, 장거리 운행 및 소비자의 편의성을 만족시키기 위해서는 급속충전이 가능한 새로운 고용량 소재의 개발이 필수적으로 요구되고 있다. 리튬이온 배터리의 충전 및 방전은 전지가 충전이 될 때는 양극에 있던 리튬이온과 전자가 음극으로 들어가며, 반대로 방전이 될 때는 음극에 있던 리튬이온과 전자가 양극으로 이동한다. 이때, 음극이 리튬이온을 얼마나 빠른 속도로 받아들일 수 있는지가 리튬 이온 배터리의 충전 속도를 좌우하는 핵심요소로, 이는 음극 소재의 구성 및 전극 구조의 특성에 많은 영향을 받는다.
- [8] 기존 음극 재료로는 가장 많이 사용되고 있는 흑연은 값이 싸고 구조적 안정성이 뛰어난 장점이 있지만 용량이 낮아(이론용량: 372 mAh g^{-1}) 전기 차의 주행거리나 핸드폰, 전자 기기들의 사용시간을 늘리기에는 충분치 않다는 단점이 있다. 또한, 급속 충전 시 흑연 음극에서의 리튬 석출로 인한 열화 현상에 노출될 가능성이 매우 높다는 단점이 있다. 최근 실리콘 산화물계(SiO_x) 음극재가 높은 비용량으로 그 자리를 노리고 있지만 사이클 과정에서 소재의 부피 팽창이 심하여, 이로 인해 전극 구조가 빠르게 파괴되어 수명이 오래가지 못하는 단점이 있다. 전이금속 디칼코게나이드 물질로 알려진 2차원 재료들은 독특한 전기적, 기계적, 광학적 물성을 가지고 있기 때문에 많은 연구 분야에서 상당한 관심을 끌고 있으며, 에너지 저장 측면에서도 높은 용량을 보이고 있어, LIB 음극 물질로도 유망하다. 하지만 전도성이 좋지 않아 전극 용량 확보를 위해서는 전도성 확보가 필요하며, 전해질 이온의 삽입/탈리로 인한 부피팽창 문제에 대한 해결 또한 필요하다. 2차원 이중 다층 소재는 흑연과 달리 층간 거리를 조절이 가능하기 때문에, 흑연과 이중 다층 소재를 적절하게 혼합한다면 고용량 특성 및 구조적 안정성이 뛰어난 소재 구현이 가능할 뿐만 아니라 급속충전 시 리튬이온을 원활하게 받아들일 수 있을 것으로 기대된다.
- [9] 종래에는, 2차원 소재의 이중 적층 복합체를 형성하는 방법들이 대부분 bottom-up 방식으로 대용량으로 scale-up 하는데 어려움이 있고, 합성 방법 또한 진공 반응기를 사용하거나, 고압처리를 해주거나, 반응시간이 길다는 단점이 있다. 이에 본 발명자들은 고압이나 고온의 처리가 필요 없을 뿐만 아니라 대용량 scale-up에도 용이하며, 반응시간 또한 짧아 생산성을 높일 수 있는 우수성을 가진 하이브리드 복합체의 제조방법 및 이러한 제조방법에 의해 제조된 특징이 있는 하이브리드 복합체를 지속적으로 연구하였다.
- [10] 또한, 하이브리드 복합체를 제조함에 있어, 이차전지의 음극소재로서 사용될

때, 용량 특성 및 고속 충전을 감안한 율속 특성을 종래의 음극재 대비 개선할 수 있도록 추가적인 처리를 가할 필요성을 인식하여, 본 발명을 도출할 수 있었다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 전술한 문제를 해결하고자 안출된 것으로서, 본 발명의 일 실시예는 하이브리드 복합체의 제조방법을 제공한다.

[13] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예는 하이브리드 복합체를 제공한다.

[14] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은,

[17] 하이브리드 복합체를 제조하는 방법으로서, 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 제1 양이온을 포함하는 용액을 혼입하는 단계; 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계; 제2 양이온을 포함하는 용액을 혼입하여 상기 층간 삽입된 제1 양이온을 제2 양이온으로 이온 교환하는 단계; 및 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계;를 포함하는, 하이브리드 복합체의 제조방법을 제공한다.

[18] 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계; 후에, 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[19] 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[20] 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;는, 1300 내지 2400 rpm의 속도로 제1 교반을 수행하고, 3500 내지 5000 rpm의 속도로 제2 교반을 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[21] 상기 제1 교반은 1 내지 7분동안 수행하고, 상기 제2 교반은 30 내지 75분동안 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[22] 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 실리콘 입자를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[23] 저결정성 탄소재를 첨가하는 단계; 및 상기 저결정성 탄소재를 열처리하여

- 탄화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [24] 상기 저결정성 탄소재는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 중질유, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [25] 상기 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 전이금속 디칼코게나이드의 함량은 흑연 100 중량부에 대하여, 1 중량부 내지 250 중량부인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [26] 상기 전이금속 디칼코게나이드 물질은 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , TiSe_2 , ReS_2 , ZrTe_2 , NbSe_2 중 선택되는 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [27] 상기 제1 양이온은 알칼리 금속 양이온이고, 상기 제2 양이온은 암모늄, 탄화수소로 치환된 1급 내지 3급 암모늄, 마그네슘, 아연(Zn) 및 히드로늄(H_3O^+)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 양이온인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [28] 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계; 또는 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계;에서, 10분 내지 240분동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [29]
- [30] 본 발명의 다른 일 측면은,
- [31] 표면의 적어도 일부에 층상 구조를 포함하는 흑연; 및 상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 층간 삽입되어 형성된 전이금속 디칼코게나이드 나노시트;를 포함하고, 구형화 공정에 의해, 1:0.5 내지 1.5의 중량비를 가지는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체를 제공한다.
- [32] 상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 삽입되어 형성된 실리콘 입자를 더 포함하고, 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [33] 상기 흑연의 표면에 형성된, 열처리하여 탄화된 저결정성 탄소재 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [34]
- [35] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은,
- [36] 상기 하이브리드 복합체를 포함하는 전극 활물질을 제공한다.
- [37]
- [38] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은,
- [39] 상기 전극활물질을 포함하는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질을 포함하는, 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [40]

발명의 효과

- [41] 본 발명의 실시예에 따르면, 전극 활물질로 활용되었을 때, 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 효율과 전도도 및 구조적 안정성을 향상시킴으로써 리튬 이차전지 등의 에너지 저장 장치의 충방전 용량, 쿨롱 효율 및 사이클 특성을 더욱 높일 수 있는 하이브리드 복합체를 제공할 수 있다.
- [42] 또한, 율속 특성을 향상시켜 고속 충전이 가능한 음극재를 제조할 수 있으며, 이러한 음극재의 원료인 하이브리드 복합체를 비교적 간단한 공정으로 대량 생산할 수 있다.
- [43] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[44]

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른, 하이브리드 복합체의 제조방법을 도식화한 순서도이다.
- [46] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른, (a) 흑연의 표면 SEM 사진과 (b,c) ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재의 표면 SEM과 SEM BSE 사진이다.
- [47] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른, 기계적 밀링 처리 후의 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재의 (a) 표면 SEM, (b) 단면 SEM BSE 사진, (c) 단면 STEM-BF 사진이다.
- [48] 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른, ex-(Graphite/MoS₂)/Si 3종 하이브리드 복합소재의 (a) 저배율 표면 SEM 사진, (b) 저배율 표면 SEM EDS mapping 사진, (c,d) 고배율 표면 SEM 및 SEM BSE 사진, (e) 고배율 표면 SEM 사진, 그리고 (f) 실리콘 나노 입자만의 SEM 사진이다.
- [49] 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른, ex-(Graphite/MoS₂)/Si/C 3종 하이브리드 복합소재의 단면 (a) STEM-BF 사진과 (b,c) STEM-HAADF 사진, (d-h) STEM-EDS mapping 사진들이다.
- [50] 도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른, 흑연, MoS₂, 그리고 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 그리고 ex-(Graphite/MoS₂)/Si 3종 하이브리드 복합 소재의 전기화학 특성 분석 결과. (a) 초기 사이클에서의 충/방전 전압 곡선, (b) 200 mA/g (~0.54C)에서의 수명 안정성을 나타낸 것이다.
- [51] 도 7은, 본 발명의 일 구현예에 따른, 흑연, MoS₂, 그리고 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합 소재의 전기화학 특성 분석 결과. (a) 초기 사이클에서의 충/방전 전압 곡선, (b) 전류 밀도별 용량 특성을 나타낸 것이다.
- [52] 도 8은, 본 발명의 일 구현예에 따른 흑연, MoS₂, ex-(Graphite/MoS₂) 2종, 그리고 ex-(Graphite/MoS₂)/Si 3종 하이브리드 복합 소재의 전기화학 특성 분석 결과. (a) 초기 사이클에서의 충/방전 전압 곡선, (b) 전류 밀도별 용량 특성을 나타낸 것이다.

[53]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[54]

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구범위에 의해 정의될 뿐이다.

[55]

덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[56]

명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[57]

본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[58]

[59]

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.

[60]

[61]

실시예 1

[62]

(리튬 이차 전지용 음극 활물질 제조)

[63]

평균 입경(D50)이 20 μ m인 흑연과 평균 입경이 2 μ m 이내인 이황화 몰리브덴(Molybdenum[IV] disulfide, MoS₂) 분말을 1:4, 1:2, 4:1의 중량 비율로 혼합한다. 상기 분말을 조인트 삼각 플라스크에 넣고, 러버 슬리브 스냅 셉타를 이용하여 외부 공기가 유입되지 않도록 한다. 또한, 주사 바늘을 통해 외부의 가스 유입 및 유출만을 가능하게 하여 플라스크 내부를 질소 환경으로 만들어 준다. 상온과 질소 환경 분위기 하에서 n-butyl lithium 용액(2.5 M n-BuLi solution in hexane, Acros Organics 社)을 주사기를 통해 플라스크 내부에 주입한 다음, 3시간 동안 초음파 처리를 하여 상기 흑연 및 이황화 몰리브덴 분말이 n-BuLi 용액에 충분히 분산되어 흑연 또는 이황화 몰리브덴 층 사이에 리튬 이온(Li⁺)이 골고루 잘

삽입되도록 해준다. 이 때, 흑연 및 이황화 몰리브덴 분말 1g 당 8 mL의 n-BuLi를 주입하였다. 3시간 동안 초음파 처리가 끝난 뒤, 상기 삼각 플라스크를 얼음 수조로 옮겨 약 5도 이하의 온도 조건 하에 흑연 및 이황화 몰리브덴 분말 1 g당 75 mL의 과포화 NH_4Cl (염화 암모늄) 수용액을 주사기를 통해 넣어준다. 이 때, 흑연 및 이황화 몰리브덴 층간 삽입되어 있는 리튬 이온과 과포화 염화 암모늄이 녹여 있는 수용액간 반응이 격렬하게 일어남으로써 형성된 암모늄 이온(NH_4^+)과 리튬이온(Li^+)간의 이온-교환을 통해 2차원 물질의 층간 결합력을 약화시켜준다. 후에 초음파 또는 교반을 해주어 층간 결합력이 약해진 2차원 물질들을 박리화 시킨다. 결과적으로 두 소재 모두 박리가 일어나게 되어, 흑연 표면의 일부가 박리되어 수 층의 그래핀을 형성하고 이황화 몰리브덴은 박리화 된다. 박리화된 상기 복합 소재를 진공 여과를 통하여 세척하는 과정에서 흑연 표면에 그래핀과 박리화된 이황화 몰리브덴 층의 재적층이 일어나게 되며, 도 2와 같이 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재를 형성하게 된다. 세척이 모두 끝난 후 얻은 분말은 약 80도의 온도에서 12시간 이상 건조시킨다. 건조 후, 뭉쳐 있는 분말을 막자 사발을 이용하여 갈아주고 45 μm 체에서 분급하여, ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재를 제조하였다.

[64] (음극의 제조)

[65] 전극용 슬러리(slurry)를 만드는 방법은 다음과 같다. 상기 활물질 70 중량%, 도전제인 수퍼피(SuperP) 20 중량% 및 바인더인 폴리비닐리덴 플로우라이드 (Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 10 중량%를 N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 10 μm 두께의 구리 호일 위에 닥터 블레이드 방법으로 100 μm 두께로 도포하였다. 그리고 120 °C의 온도에서 12시간 동안 진공 건조 및 압연하는 공정으로 전극을 제조하였다.

[66] (코인형 리튬 이차 전지의 제작)

[67] 리튬 이차 전지는 상기 하이브리드 복합체를 음극 극판으로 사용하여 코인 형 CR2032 전지를 제조하였다. 대극(counter electrode)로는 200 μm 두께의 리튬 금속을 사용하였으며, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸 메틸 카보네이트(EMC): 디에틸 카보네이트(DEC)=3:4:3 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 혼합 용매에 1.0M LiPF₆가 용해된 리튬염을 사용하였다. 또한 첨가제로 바이닐렌 카보네이트(VC) 또는 플루오르 에틸렌 카보네이트(FEC)를 소량 넣어 전해질로 사용하였다.

[68] (리튬 이차 전지의 전기화학적 성능 특성 평가 조건)

[69] 상기 실시 예에 따른 하이브리드 복합체 음극을 사용한 리튬 이차 전지는 일정한 온도 조건에서 정전류-정전압(CC-CV) 방식으로 35 mA/g의 전류밀도 (약 0.01 C에 해당)로 0.01 - 2.5 V vs. Li/Li⁺의 전압 범위에서 충전과 방전을 진행하였다. 이때, 첫 번째 사이클에서의 충전 용량 및 방전 용량을 측정하여, 충/방전 효율을 계산하였다. (초기 효율 계산)

[70] 다음으로 수명 특성 평가는 200 mA/g의 전류밀도 (약 0.5 C에 해당)로 정전류-정전압(CC-CV) 방식으로 상기 동일한 전압 범위에서 충전 및 방전을 100회 반복한 후, 용량 유지율을 측정하였다. 또한, 충/방전 속도 특성은 200, 400, 800, 1200, 2400 mA/g의 다양한 전류 밀도에서 분석을 진행하였다.

[71]

[72] 실시예 2

[73] 상기 실시 예1에 따른 제조된 흑연 및 이황화 몰리브덴 2종

복합소재(ex-(Graphite/MoS₂)) 분말을 Nobilta mixer(Hosokawa 社)에서 2000 rpm의 속도로 약 5분 동안 혼합한 다음, 4000rpm의 속도에서 총 1시간 동안 균질하게 혼합하였다. 상기 제조된 시료는 막자사발을 이용하여 갈아주고 45 μ m체에서 분급하여, 구형화된 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재를 제조하였다.

[74] 상기 음극 활물질을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 제조 및 리튬 이차 전지를 제작하였고, 전기화학적 성능 평가하였다.

[75]

[76] 실시예 3

[77] 상기 실시 예1에 따른 제조된 박리화된 흑연 및 이황화 몰리브덴

복합소재(ex-(Graphite/MoS₂))와 평균 입경 300 nm이하의 실리콘 나노 분말 5 내지 10 중량%로 혼합한다. 상기 준비한 분말을 Nobilta mixer(Hosokawa 社)에서 2000 rpm의 속도로 약 5분 동안 혼합한 다음, 4000rpm의 속도에서 총 1시간 동안 균질하게 혼합하였다. 상기 제조된 시료는 막자사발을 이용하여 갈아주고 45 μ m체에서 분급하여, 구형화된 ex-(Graphite/MoS₂/Si) 3종 하이브리드 복합소재를 제조하였다.

[78] 상기 음극 활물질을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 제조 및 리튬 이차 전지를 제작하였고, 전기화학적 성능 평가하였다.

[79]

[80] 실시예 4

[81] 상기 실시 예1에 따른 제조된 박리화된 흑연 및 이황화 몰리브덴

복합소재(ex-(Graphite/MoS₂)), 평균 입경 300 nm이하의 실리콘 나노 분말 5 내지 10 중량%, 그리고 탄소 전구체인 피치(pitch) 10 중량%로 혼합한다. 상기 준비한 분말을 Nobilta mixer(Hosokawa 社)에서 2000 rpm의 속도로 약 5분 동안 혼합한 다음, 4000rpm의 속도에서 총 1시간 동안 균질하게 혼합하였다. 상기 혼합물을 튜브 퍼니스 (tube furnace)에 넣고 N₂ 분위기 하에서 500도에서 30분 동안 유지하고, 900도에서 30분 동안 유지하여 열처리하였다. (승온 속도: 분당 5도) 그리고 상기 방법을 통해 얻어진 시료는 막자사발을 이용하여 갈아주고 45 μ m체에서 분급하였다. 상기 복합체에는 박리화된 흑연 및 이황화 몰리브덴 복합체 표면 위에 실리콘 입자가 존재하고 이들 모두를 수 nm 두께의 탄소가 코팅되어 있는 구조가 형성되었다. 상기 제조된 소재명은 ex-(Graphite/MoS₂)/Si/C 3종 하이브리드 복합 소재로 명명하였다.

[82] 상기 음극 활물질을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 제조 및 리튬 이차 전지를 제작하였고, 전기화학적 성능 평가하였다.

[83]

[84] **실험예 1: 주사전자현미경(SEM) 및 주사투과전자현미경 (STEM) 분석**

[85] 도 2는 흑연과 본 발명의 일 실시예 1에 따른 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 도 2a는 복합소재 제조 시 사용한 흑연의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이며 직경 20 내지 50 μ m 크기를 가지며, 흑연 시트의 edge면이 많이 노출되어 있는 구 형태를 가지고 있다. 도 2b,c는 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합 소재의 SEM 사진과 SEM BSE(backscattered electron, 후방산란전자) 모드 사진을 나타낸 것이다. 이를 통해 흑연 입자 표면 위와 흑연 시트의 edge면 사이에 박리화된 MoS₂ 나노시트들이 적층되어 있는 구조를 확인할 수 있다.

[86] 도 3은 본 발명의 일 실시예 2에 따른 ex-(Graphite/MoS₂) 2종 하이브리드 복합소재의 구형화 및 밀도 향상을 목적으로 Nobilta mixer를 이용해 기계적 밀링을 실시한 후의 SEM 및 TEM 사진을 나타낸 것이다. 도 3a는 표면 SEM, 도 3b는 단면 SEM BSE, 그리고 도 3c는 단면 STEM BF(bright field, 명시야) 사진들을 나타낸 것이다. 이를 통해 흑연 입자 표면 위에 박리화된 MoS₂ 나노시트들이 적층되어 있는 구조를 확인할 수 있었으며, 흑연 시트의 edge면의 노출이 거의 없이 매끄러운 표면 형태를 관찰하였다.

[87] 도 4는 본 발명의 실시예3에 따른 ex-(Graphite/MoS₂)/Si 3종 하이브리드 복합소재의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 도 4a, b는 저 배율에서의 SEM 사진과 SEM EDS mapping 사진을 나타낸 것이며, ex-(Graphite/MoS₂) 2종 복합소재 표면에 실리콘 나노입자들이 전반적으로 분포되어 있는 것을 확인하였다. 도 4c-e는 고 배율에서 관찰하였을 때, 흑연 입자 표면 위에 박리화된 MoS₂ 나노시트와 실리콘 나노입자들이 분포되어 있는 구조를 확인하였다. 또한, 노빌타 장비를 활용한 기계적 밀링 처리로 인해 흑연 시트의 edge면의 노출이 거의 없이 매끄러운 표면 형태를 관찰할 수 있었다. 도 4f는 실리콘 나노입자만의 사진을 나타낸 것이며, 직경 25 내지 90 nm 크기를 가지고 있는 것을 확인하였다.

[88] 도 5는 본 발명의 실시예4에 따른 ex-(Graphite/MoS₂)/Si/C 3종 하이브리드 복합소재의 STEM 사진 및 STEM-EDS mapping 사진 결과를 나타낸 것이다. 도 5a는 STEM-BF (bright field, 명시야), 도 5b, c는 STEM-HAADF (High angle annular dark field-scanning, 환형 고 각도 암시야) 사진이며, 도 5d-h는 STEM-EDS mapping 사진을 나타낸 것이다. 이를 통해 흑연 입자 표면 위와 흑연 시트의 edge면 사이에 박리화된 MoS₂ 나노시트들이 적층되어 있고, 실리콘 나노입자들도 흑연과 MoS₂ 복합소재의 표면에 고르게 잘 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[89]

[90] 실험예 2: 리튬 이차 전지의 수명 특성 평가

[91] 도 6은 흑연, MoS_2 , ex-(Graphite/ MoS_2) 2종 그리고 ex-(Graphite/ MoS_2)/Si 3종 하이브리드 복합소재 기반 리튬 이차 전지의 초기 사이클 충/방전 전압 곡선과 전류밀도 200mA/g에서의 수명 특성을 나타낸 것이다. 상기 흑연, MoS_2 , 그리고 ex-(Graphite/ MoS_2) 2종 하이브리드 복합 소재에 대해서는 VC 1wt%의 첨가제가 들어간 전해질을 사용하였으며, Graphite/Si 2종과 ex-(Graphite/ MoS_2)/Si 3종 하이브리드 복합 소재에 대해서는 FEC 5%와 VC 2% 등의 첨가제가 들어간 전해질을 사용하여 리튬 이온 전지 성능을 평가하였다.

[92] 도 6에서 보는 바와 같이, 전류밀도 200 mA/g의 조건 하에서 흑연의 경우에는 50 번째 사이클에서 초기 용량 대비 용량 유지율은 높지만 이론 용량 ~372 mAh/g보다 낮은 약 330 mAh/g의 용량 값을 확인할 수 있었으며, 벌크 MoS_2 의 경우에는 초기 용량은 약 690 mAh/g으로 높은 편이지만 사이클에 따라 용량이 급격하게 떨어지며 50번째 사이클에서 약 310 mAh/g의 용량값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. ex-(Graphite/ MoS_2)의 질량비를 1:2 비율로 제조한 GM12 2종 하이브리드 복합소재 전극의 경우에는 약 615 mAh/g의 높은 초기 용량 값을 보이고, 100 번째 사이클에서 약 580 mAh/g의 용량 값을 보이며, 초기 용량 대비 약 94 %의 높은 용량 유지율을 확인하였다. 이는 흑연 또는 MoS_2 단독으로 사용했을 때보다 흑연과 MoS_2 복합 소재를 사용한 전극의 경우가 전기화학적 특성이 더 우수함을 확인할 수 있었다. 이에 더하여, GM12복합 소재를 기계적 밀링 처리 후, 구형화된 GM12-NB1hr 복합소재 전극의 경우에는 100번째 사이클에서 약 636 mAh/g의 용량 값을 보였으며, GM12 대비하여 100번째 사이클에서의 잔존용량이 약 10% 증가한 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 기계적 밀링을 통해 ex-(Graphite/ MoS_2) 2종 하이브리드 복합소재 기반 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

[93] 실리콘을 함유한 2종 복합소재 (Graphite/Si)와 3종 복합소재 (GM12/Si5wt%) 전극들의 경우에는 100번째 사이클에서 각각 494, 641 mAh/g의 용량 값을 보였으며, 초기 용량 대비 각각 약 85% 및 100%의 용량 유지율을 보임을 확인할 수 있었다.

[94] 또한, ex-(Graphite/ MoS_2) 2종 복합 소재에서 MoS_2 의 함량 비를 줄여 흑연과 MoS_2 의 질량 비가 4:1인 GM41 복합소재 전극의 경우에 리튬 이차 전지의 음극으로 사용하기에 우수한 전압 양상(profile)을 보였다. 그리고 200 mA/g의 전류밀도 조건 하에서 100 번째 사이클에서 상용 흑연 전극(약 320 mAh/g) 대비 약 170 % (약 1.7배) 증가한 약 550 mAh/g의 용량 값을 보였으며, 초기 용량 대비 약 100 %의 높은 용량 유지율을 확인하였다. 따라서, 상기 graphite와 2D MoS_2 나노시트의 복합소재 (GM composite)의 경우에, 적은 비율의 MoS_2 나노시트를 사용하여도 기존의 상용 흑연 전극보다 더 높은 용량 특성과 안정적인 사이클 특성을 보이는 등 우수한 LIB 셀 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[95]

[96] 실험예 3: 리튬 이차 전지의 속도 특성 평가

[97] 도 7은 ex-(Graphite/MoS₂)의 질량비를 1:2 비율로 제조한 GM12 2종 하이브리드 복합소재 전극과 상기 소재를 기계적 밀링 처리 후, 구형화된 GM12-NB1hr 복합소재 전극 기반 리튬 이차 전지의 초기 사이클 충/방전 전압 곡선과 다양한 전류 밀도에 따른 용량 특성을 나타낸 것이다. 기계적 밀링을 통해 구형화된 GM12-NB1hr 복합소재 전극 기반 리튬 이차 전지의 속도 특성은 200, 400, 800, 1200, 그리고 2400 mA/g의 전류 밀도에서 각각 약 580, 560, 530, 511, 그리고 450 mAh/g의 용량 값을 보였다. 이를 통해 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서도 200 mA/g의 낮은 전류밀도에서 측정한 용량 값 대비 약 78%의 용량을 유지하는 것으로 보아 우수한 율속 특성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서의 충/방전 사이클 이후에 다시 초기 200 mA/g의 낮은 전류밀도 조건에서 충/방전 측정한 결과 초기 200 mA/g의 전류밀도에서의 용량 값으로 잘 복원되는 것을 확인할 수 있었다. 실험예 2에 따른 리튬 이온 전지의 용량 및 수명 특성뿐만 아니라, 속도 특성도 개선됨을 확인할 수 있었다. 본 발명을 통하여 개발한 복합소재의 경우 급속충전 리튬 이차 전지용 음극재로 적용 가능함을 확인할 수 있었다.

[98] 도 8은 ex-(Graphite/MoS₂)의 질량비율별(1:0, 1:2, 그리고 4:1) 복합소재와 실리콘 5 내지 10 중량비%로 제조된 2종 또는 3종 복합소재 기반 리튬 이차 전지의 초기 사이클 충/방전 전압 곡선과 다양한 전류 밀도에 따른 용량 특성을 나타낸 것이다. GM41복합소재 전극 기반 리튬 이차 전지의 속도 특성은 200, 400, 800, 1200, 그리고 2400 mA/g의 전류 밀도에서 각각 약 490, 486, 475, 466, 그리고 440 mAh/g의 용량 값을 보였다. 이를 통해 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서도 200 mA/g의 낮은 전류밀도에서 측정한 용량 값 대비 약 90%의 용량을 유지하는 것으로 보아 율속 특성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서의 충/방전 사이클 이후에 다시 초기 200 mA/g의 낮은 전류밀도 조건에서 충/방전 측정한 결과 초기 200 mA/g의 전류밀도에서의 용량 값으로 잘 복원되는 것을 확인할 수 있었다.

[99] 실리콘을 함유한 3종 복합소재 (GM12/Si_{5wt%}) 전극 기반 리튬 이차 전지의 속도 특성은 200, 400, 800, 1200, 그리고 2400 mA/g의 전류 밀도에서 각각 약 625, 570, 507, 461, 그리고 370 mAh/g의 용량 값을 보였다. 이를 통해 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서도 200 mA/g의 낮은 전류밀도에서 측정한 용량 값 대비 약 59%의 용량을 유지하였다. 실리콘을 함유한 3종 복합소재 (GM41/Si_{10wt%}) 전극 기반 리튬 이차 전지의 속도 특성은 200, 400, 800, 1200, 그리고 2400 mA/g의 전류 밀도에서 각각 약 584, 520, 442, 384, 그리고 330 mAh/g의 용량 값을 보였으며, 2400 mA/g의 높은 전류밀도에서의 전극 용량 값은 200 mA/g의 낮은 전류밀도에서 측정한 용량 값 대비 약 57%의 용량을 보였다. 이를 통하여, ex-(Graphite/MoS₂) 복합소재 전극들이 Si이 들어간 복합소재와 비교하여 더 우수한 율속 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 적은 비율의 MoS₂

나노시트를 사용하여도 현재 고용량 LIB 음극 소재로 사용되고 있는 흑연/Si복합소재(AG/Si_{10wt%}) 대비하여 훨씬 더 우수한 율속 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[100]

발명의 실시를 위한 형태

[101] 본원의 제1 측면은,

[102] 하이브리드 복합체를 제조하는 방법으로서, 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 제1 양이온을 포함하는 용액을 혼입하는 단계; 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계; 제2 양이온을 포함하는 용액을 혼입하여 상기 층간 삽입된 제1 양이온을 제2 양이온으로 이온 교환하는 단계; 및 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계;를 포함하는, 하이브리드 복합체의 제조방법을 제공한다.

[103]

[104] 이하, 본원의 제1 측면에 따른 하이브리드 복합체의 제조방법을 도 1을 참조하여 설명한다.

[105]

[106] 우선, 본원의 일 구현예에 있어서, 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(S100)를 포함할 수 있다.

[107] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 전이금속 디칼코게나이드의 함량은 흑연 100 중량부에 대하여, 1 중량부 또는 그 이상, 2 중량부 또는 그 이상, 5 중량부 또는 그 이상, 10 중량부 또는 그 이상, 15 중량부 또는 그 이상, 또는 20 중량부 또는 그 이상일 수 있고, 400 중량부 또는 그 이하, 300 중량부 또는 그 이하, 275 중량부 또는 그 이하, 또는 250 중량부 또는 그 이하일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 400 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 250 중량부, 더 바람직하게는 10 내지 250 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 250 중량부인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 흑연이 상술한 범위 밖에 있는 경우, 원하는 수준의 전기전도도, 용량 등 전기화학적 특성 및 구조적 안정성을 만족할 수 없어 전극 활물질로서 활용되기 어려울 수 있거나 흑연 함량이 너무 적고 고가의 전이금속 디칼코게나이드 물질 함량이 많아지게 되는 경우 비경제적일 수 있다.

[108] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 디칼코게나이드 물질은 MX₂로 표현될 수 있고, 여기서, M은 전이금속이고, X는 칼코젠 원소이며, 상기 M은 Mo, W, Nb, 및 Ti 등 전이금속으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이고, 상기 X는 S, Se 및 Te으로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있으며, 바람직하게는 MoS₂,

MoSe₂, WS₂, WSe₂, TiS₂, TiSe₂, ReS₂, ZrTe₂, NbSe₂ 중 선택되는 적어도 1종일 수 있고, 더 바람직하게는 MoS₂, MoSe₂, 또는 WS₂일 수 있다.

- [109] 전이금속 디칼코게나이드를 이루는 전이금속 원자와 칼코젠 원자는 공유결합 형태로 존재하며 층과 층 사이에 약한 반데르발스 힘 (Van der Waals (VdW) interaction)으로 연결되어 있어 물리적 박리 및 화학적 박리가 가능하다.
- [110] 종래에는 2차원 나노시트의 박리화는 스카치 테이프를 이용하여 물리적으로 떼어내거나 불밀을 통한 박리, 또는 적절한 용매에서 박리과정을 진행시키는 방법 등이 있었다. 상술한 방법들은 박리 효율이 떨어지거나, 에너지 측면에서 비경제적이었기 때문에, 개선된 박리화 공정 및 재적층 공정이 필요하기 때문에 본 발명에 이르게 된 것이다.
- [111] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합물에 제1 양이온을 포함하는 용액을 혼입하는 단계(S200)를 포함할 수 있다.
- [112] 본원의 일 구현예에 있어서, 본 단계 이전에 질소를 주입하여 질소 분위기를 형성하는 단계;가 더 포함될 수도 있다.
- [113] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 양이온은 3차원 벌크물질의 층상 구조 내에 삽입될 수 있는 양이온이라면 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 알칼리 금속 양이온일 수 있고, 더 바람직하게는 이온 크기가 작아 삽입하기가 용이할 수 있는 리튬 양이온(Li⁺)일 수 있다.
- [114] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 양이온을 포함하는 용액은 금속원소나 유기-알칼리 화합물일 수 있고, 바람직하게는 부틸리튬, 나트륨 나프탈레나이드일 수 있고, 더 바람직하게는 n-부틸리튬일 수 있다.
- [115] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 양이온을 포함하는 용액은 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질의 중량 1g에 대해 1 내지 30mL, 바람직하게는 2 내지 20mL, 더 바람직하게는 3 내지 15mL, 보다 더 바람직하게는 3 내지 10mL로 혼입될 수 있다. 상기 범위를 만족함으로써, 리튬 이온이 흑연 표면 또는 전이금속 디칼코게나이드 물질의 층간에 잘 삽입될 수 있는 것일 수 있다.
- [116] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계(S300)를 포함할 수 있다. 상기 단계 S300에서, 제1 양이온을 포함하는 용액이 투입된 혼합물을 음파 또는 초음파 처리하여 상기 제1 양이온을 다층 구조의 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 것을 포함할 수 있다. 상기 음파 또는 초음파 처리를 통해 제1 양이온이 다층의 층상 구조내에 삽입(intercalation)되는 것을 촉진하기 위한 것일 수 있다.
- [117] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계에서, 10분 내지 600분, 10분 내지 480분, 10분 내지 300분, 10분 내지 240분, 또는 20분 내지 180분 동안 음파 또는 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 음파 또는 초음파 처리가 10분 미만으로 이루어질 경우, 제1 양이온이 충분하게 다층의 층상구조

내에 삽입되지 않을 수 있고, 600분 초과로 이루어질 경우 비경제적이거나 소재의 decomposition이 일어날 수 있다.

- [118] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 제2 양이온을 포함하는 용액을 혼입하여 상기 층간 삽입된 제1 양이온을 제2 양이온으로 이온 교환하는 단계(S400)를 포함할 수 있다.
- [119] 상기 제1 양이온이 제1 및 제2 나노시트의 3차원 벌크 물질에 인터칼레이션되고, 층간 간격이 증가하게 되면 층간 결합력이 약화된다. 인터칼레이션된 제1 양이온(예컨대, 알칼리 금속 양이온)을 제2 양이온으로 이온-교환하는 과정을 의미할 수 있다. 예를 들면 리튬 이온을 암모늄 이온(NH_4^+)와 이온-교환하고, 이후 단계에서 증류수로 세척하면 층간의 제2 양이온(예컨대, NH_4^+)이 H^+ 로 교환되면서 쉽게 벌크 3차원 층상 물질이 단일층 내지 소수의 다중층 2차원 나노시트 물질로 박리화할 수 있게 된다.
- [120] 본원의 일 구현예에 있어서, 제2 양이온은 제1 양이온보다 이온 크기가 큰 양이온이 포함될 수 있으며, 비제한적인 예시로서, 암모늄, 탄화수소로 치환된 1급 내지 3급 암모늄, 마그네슘, 아연(Zn) 및 히드로늄(H_3O^+)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 양이온일 수 있고, 바람직하게는 암모늄 이온일 수 있다.
- [121] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제2 양이온을 포함하는 용액은 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질의 중량 1g에 대해 10 내지 200mL, 바람직하게는 20 내지 150mL, 더 바람직하게는 25 내지 120mL, 보다 더 바람직하게는 30 내지 100mL로 혼입될 수 있다. 상기 범위를 만족함으로써, 제1 양이온과 제2 양이온이 녹여 있는 수용액간 반응이 격렬하게 일어남으로써 형성된 제2 양이온(예컨대, NH_4^+)과 제1 양이온(Li^+)간의 이온-교환이 활발하게 이루어질 수 있는 것일 수 있다.
- [122] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계(S500)를 포함할 수 있다. 상술한 단계는 제2 양이온이 제1 양이온과 이온-교환되어 다층의 층상 구조내에 삽입(interpolation)되어 층간 간격이 더 벌어지고 이후 박리 및 분산과정에서 이중의 나노시트간의 재적층(restacking)되는 것을 촉진하기 위한 것일 수 있다.
- [123] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 S500에서, 제2 양이온으로 이온-교환이 끝난 흑연-전이금속 디칼코게나이드 혼합물을 외력을 가하는 것, 바람직하게는 음파 또는 초음파 처리를 가하여 각각의 물질을 박리, 분산 및 재적층하는 것을 포함할 수 있다. 상기 음파 또는 초음파 처리를 통해 박리 및 재적층을 촉진하기 위한 것일 수 있다.
- [124] 본원의 일 구현예에 있어서, 단계 S500에서는, 10분 내지 600분, 10분 내지 480분, 10분 내지 300분, 10분 내지 240분, 또는 20분 내지 180분 동안 음파 또는 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 음파 또는 초음파

처리가 10분 미만으로 이루어질 경우, 벌크 물질의 박리, 분산, 재적층 모든 진행과정이 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 600분 초과로 이루어질 경우 비경제적이거나 소재의 decomposition이 일어날 수 있다.

- [125] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 S300 단계 또는 S500단계에서의 음파 또는 초음파 처리와 동시에 교반을 진행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 교반 과정을 동시에 진행함으로써, 제1 양이온의 3차원 층상 벌크 물질의 층간에의 삽입, 또는 제2 양이온으로의 이온-교환 및 3차원 층상 벌크 물질의 층간에의 삽입 및 이어지는 박리화 및 분산(구체적으로, 서로 다른 각각의 박리화된 나노시트들이 고르게 잘 분산됨에 따른 이종의 나노시트간 재적층)을 더욱 촉진할 수 있으며, 간단한 공정의 추가로 전체 공정 시간을 단축시킬 수 있다. 상기 교반은 0.1 내지 5 시간, 바람직하게는 0.2 내지 4 시간, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 시간 동안 진행되는 것일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 교반은 S300 단계 또는 S500단계에서의 음파 또는 초음파 처리 단계 중 지속적으로 동시 수행될 수도 있지만, 복수 회에 걸쳐 수행될 수 있으며, 2차원 나노시트 소재의 박리화 이후 decomposition을 방지하는 측면에서 1회 당 0.1 내지 2 시간, 바람직하게는 1회 당 0.2 내지 1 시간 동안 진행될 수 있다. 상기 교반 과정에 필요한 장비는 당 업계에서 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.
- [126] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계; 후에, 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계(S600, 미도시)를 더 포함할 수 있다.
- [127] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 S500에서 수득한 하이브리드 복합체를 포함하는 용액을 소정의 필터를 통과시키고, 용매로 하이브리드 복합체 분말을 세척하는 단계; 수득된 분말을 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상술한 단계에서 3차원 층상 벌크 물질의 층간의 제2 양이온이 H^+ 로 교환되면서 더욱 용이하게 벌크 3차원 층상 물질이 단일층 내지 소수의 다중층 2차원 나노시트 물질로 박리화를 촉진할 수 있다. 이후 필터(filtration)를 통해 고체 상을 여과하여 건조하여 분말화된 하이브리드 복합체를 수득할 수 있다. 본 단계에서 사용되는 세척액의 종류는 비제한적이나, 증류수, 초순수, 에탄올 등이 사용될 수 있다. 또한 건조 단계에서는 건조 온도 및 시간은 적절하게 조절될 수 있을 것이다. 본원의 일 구현예에 있어서, 세척 후 소재의 회수를 위한 건조 조건으로 오븐에서 열처리를 소정의 시간동안 진행할 수도 있으며, 동결 건조 방식으로 건조를 진행할 수도 있으나, 이들은 비제한적인 예시로, 다양한 조건에서의 건조 방법이 이용될 수 있다.
- [128] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계(S700, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 본 단계는 흑연 기반의 소재에 있어, 전지 용량의 향상을 목적으로 한 입자의 충전을 향상을 목표로 하는 것이다. 천연흑연입자는 표면에 크고 작은 요철을

가지고 있고, 구형화 공정에 의해 이러한 요철을 긁어 냄으로써 입자를 구체화하고 충전 밀도를 올릴 수 있게 되는 것이다.

- [129] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 구형화하는 단계는 기계적 혼합법으로 수행될 수 있다. 예컨대, 볼밀링(ball milling), 메카노퓨전 밀링(mechanofusion milling), 셰이커 밀링(shaker milling), 플래너터리 밀링(planetary milling) 및 애트리터 밀링(attritor milling) 디스크 밀링(disk milling), 셰이프 밀링(shape milling), 나우타 밀링 (nauta milling), 노빌타 밀링(nobilta milling), 고속혼합(high speed mixing) 또는 이들의 조합 중 어느 하나의 방법을 선택하여 혼합할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 기계적 혼합법은, 기계적 에너지에 의해 표면에너지가 발생하게 되고, 표면에너지가 높은 계면 간을 접착 및 융착시켜 코팅하는 원리를 이용하는 것이다. 바람직한 건식 구형화 방법은, 고속 회전을 통해 에너지를 전달하여 미분과 조분의 목적 생성물이 분급되고, 미분은 별도로 분급하여 배출되며, 일정 시간 외력을 가해 충격 작용을 한 조분의 수형화된 하이브리드 복합체를 얻는 것으로 이루어질 수도 있다.
- [130] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;는, 1300 내지 2400 rpm의 속도로 제1 교반을 수행하고, 상기 제1 교반은 1 내지 7분동안 수행할 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;는, 상기 제1 교반 이후 3500 내지 5000 rpm의 속도로 제2 교반을 수행하고, 상기 제2 교반은 30 내지 75분동안 수행할 수 있다. 혼합 시의 회전 속도가 상기 범위 내인 경우, 흑연, 전이금속 디칼코게나이드 물질 등을 물리적으로 결합시켜 주고, 이외에 첨가되는 물질들도 균일하게 코팅시킬 수 있다.
- [131] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 실리콘 입자를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [132] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 1000 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 더 바람직하게는 250 nm 이하, 더욱 바람직하게는 150 nm 이하, 보다 더 바람직하게는 100 nm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 70 nm 이하일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우, 코팅의 균일성을 확보할 수 있다.
- [133] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 입자의 함량은 하이브리드 복합체 및 저결정성 탄소재의 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부일 수 있고, 구체적으로는 0.5 내지 10 중량부 일 수 있다. 실리콘 입자의 함량이 상기 범위 내인 경우, 입자간 응집을 제어할 수 있으며, 균일하게 코팅되는 효과를 얻을 수 있다.
- [134] 본원의 일 구현예에 있어서, 저결정성 탄소재를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 저결정성 탄소재는 하이브리드 복합체 분말과 실리콘의 결합을 더욱 견고하게 하는 결합층으로서 기능할 뿐만 아니라, 실리콘이 균일하게 코팅될 수 있도록 함으로써 음극재 표면이 전체적으로 균일한 코팅 상태를 유지하도록

한다. 즉, 결합층이 존재함으로써, 하이브리드 복합체의 에지(edge)면에 세라믹이 묻치는 현상이 방지되므로, 코팅층이 균일하게 되어 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

- [135] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 저결정성 탄소재는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 중질유, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 수크로오스(sucrose), 페놀수지(phenol resin), 퓨란수지(furan resin), 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 스티렌(styrene), 폴리이미드(polyimide), 에폭시 수지(epoxy resin), 글루코오스(glucose), 또는 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는 상기 저결정성 탄소재는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 중질유, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [136] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 저결정성 탄소재의 함량은 탄소계 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부일 수 있고, 구체적으로는 1 내지 20 중량부일 수 있다.
- [137] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 저결정성 탄소재를 열처리하여 탄화하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [138] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 단계는 수소, 질소, 아르곤, 또는 이들의 혼합 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 단계는 250 내지 1500°C 구체적으로 400 내지 1100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위에서 열처리할 경우, 실리콘 입자의 물성 변화가 없으며, 고유의 특성을 유지한 상태에서 코팅할 수 있게 된다.
- [139] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 단계는 제1 및 제2 열처리 단계로 각각 상이한 온도 범위에서 별도로 진행될 수 있다. 상기 제1 열처리 단계는 250 내지 700°C 바람직하게는 350 내지 600°C의 온도에서 수행되고, 상기 제2 열처리 단계는 600 내지 1500°C 구체적으로 800 내지 1100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 제2 열처리 온도가 600°C미만인 경우, 이중 원소를 포함하는 불순물이 효과적으로 제거될 수 없고, 상기 범위를 초과하는 경우, 에너지 측면에서 비효율적일 수 있다.
- [140] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 단계는 0.1 내지 10 시간, 0.3 내지 8 시간, 또는 0.5 내지 5 시간동안 진행될 수 있다. 상술한 바와 같이 상기 열처리 단계는 제1 및 제2 열처리 단계로 각각 상이한 온도 범위에서 별도로 진행될 수 있고, 이때 제1 또는 제2 열처리 단계는 각각 독립적으로 0.1 내지 5 시간, 0.2 내지 3 시간, 0.25 내지 2시간동안 진행될 수 있다. 상술한 범위를 만족함으로써, 에너지적인 측면에서 효율적이고, 하이브리드 복합체 표면에 저결정성 탄소재 기반의 탄소 코팅이 적절한 수준으로 이루어질 수 있다.
- [141]
- [142] 본원의 제2 측면은,

- [143] 표면의 적어도 일부에 층상 구조를 포함하는 흑연; 및 상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 층상 삽입되어 형성된 전이금속 디칼코게나이드 나노시트;를 포함하고, 구형화 공정에 의해, 1:0.5 내지 1.5의 중량비를 가지는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체를 제공한다.
- [144]
- [145] 본원의 제1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제1 측면에 대해 설명한 내용은 제2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [146]
- [147] 이하, 본원의 제2 측면에 따른 하이브리드 복합체에 대하여 상세히 설명한다.
- [148]
- [149] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체는 구형화 공정에 의해, 1:0.5 내지 1.5의 중량비를 가지는 구형의 입자일 수 있다. 구형화 공정의 경우 전지 용량의 향상을 목적으로 하고 크게, 두 가지 방법이 있는데, 하나는 입자의 각진 부분을 깎아 미분과 분리하여 구형화된 입자를 얻는 방법일 수 있다. 다른 하나는 피치 등의 저결정성 탄소재를 입자 표면에 코팅하여 그 후 흑연화하는 방법일 수 있다. 구형화와 관련된 구체적인 내용에 대해서는 상술하였으므로 그 내용은 생략한다.
- [150] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체는 흑연 코어입자 표면의 적어도 일부에 층상 구조에 전이금속 디칼코게나이드로 나노시트를 포함하는 2차원 이중 적층 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [151] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 2차원 이중 적층 구조는 상기 그래핀 나노시트와 전이금속 디칼코게나이드 나노시트가 교번적으로 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 하이브리드 복합체는 layer-by-layer 형태를 띄는 것일 수 있다. 본원의 제조방법에 기초하여 제조한 하이브리드 복합체는 각각 전이금속 디칼코게나이드 및 표면 상에 층상 박리된 흑연을 사용하여 제조되기 때문에, 입자들이 단일 결정 및 시트를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있으며 결정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [152] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 삽입되어 형성된 실리콘 입자를 더 포함할 수 있고, 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 실리콘이 포함되는 방법에 대한 설명은 상술하였으므로 생략한다.
- [153] 본원에 일 구현예에 있어서, 상기 흑연의 표면에 형성된, 열처리하여 탄화된 저결정성 탄소재 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 저결정성 탄소재로 표면을 구형화하는 방법에 대해서도 상술한 바 있으므로, 상세한 내용은 생략하도록 한다.
- [154]
- [155] 본원의 제3 측면은,

- [156] 상기 하이브리드 복합체를 포함하는 전극 활물질을 제공한다.
- [157]
- [158] 본원의 제1 측면 및 제2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제2 측면에 대해 설명한 내용은 제3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [159]
- [160] 이하, 본원의 제3 측면에 따른 전극 활물질에 대하여 상세히 설명한다.
- [161]
- [162] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질은 전극 집전체 상에 형성되어 있는 것일 수 있다. 이때, 상기 전극 집전체는 소자의 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 종류에 크게 제한이 없는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 집전체는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 구리나 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등이 표면 처리된 물질을 포함하는 것일 수 있다. 한편, 상기 전극 집전체는 약 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 가지는 것일 수 있으며, 상기 집전체의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 접착력을 높이는 것일 수 있다. 즉, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용 가능한 것일 수 있다.
- [163] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질은 활물질 이외에 도전제 및 바인더를 더 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 소자의 화학적 변화를 유발하지 않고 전기 전도성을 갖는 것이라면 종류에 크게 제한이 없는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제는 천연 흑연 또는 인조 흑연 등의 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질, 구리, 니켈 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유, 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키, 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 한편, 상기 도전제는 통상적으로 상기 전극 활물질 100 중량부 대비 1 중량부 내지 30 중량부의 함량으로 사용되는 것일 수 있다.
- [164] 또한, 상기 바인더는 전극 활물질 입자들 간의 부착 및 전극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 예를 들어, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 및 이들의

조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 한편, 상기 바인더는 통상적으로 상기 전극 활물질 100 중량부 대비 1 중량부 내지 30 중량부의 함량으로 사용되는 것일 수 있다.

[165] 전극 활물질로서, 상기 하이브리드 복합체는 높은 다공도 및 전기전도도를 가지기 때문에 에너지 저장 장치들의 에너지밀도 및 출력특성 등을 향상시키는 것일 수 있다.

[166]

[167] 본원의 제 4 측면은,

[168] 상기 전극활물질을 포함하는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질을 포함하는, 리튬-이온 배터리를 제공한다.

[169]

[170] 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[171]

[172] 본원의 일 구현예에 있어서, 리튬-이온 배터리의 제조방법으로, 상기 방법은 음극 집전체에 음극활물질을 코팅하여 음극부(애노드)를 준비하는 단계; 양극 집전체에 양극 활물질을 코팅하여 양극부를 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공할 수 있다.

[173]

[174] 본원의 일 구현예에 있어서, 전해질은 유기용매에 염 및 첨가제를 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 ACN(Acetonitrile), EC(Ethylene carbonate), PC(Propylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate), DEC(Diethyl carbonate), EMC(Ethylmethyl carbonate), DME(1,2-dimethoxyethane), GBL(γ -buthrolactone), MF(Methyl formate), MP(Methyl propionate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 염은 0.8 내지 2 M가 사용되며, 리튬(Li)염과 비리튬(non-lithium)염을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 상기 리튬(Li)염은 상기 음극 활물질, 즉 금속-유기 골격체의 구조 내로 삽입/탈리 반응을 수반하며, 이의 종류로는 LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 비리튬염은 탄소재질 첨가제의 표면적에 흡/탈착 반응을 수반하며, 리튬염에 0 내지 0.5 M를 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 이때, 상기 비리튬염은 TEABF_4 (Tetraethylammonium tetrafluoroborate), TEMABF_4 (Triethylmethylammonium tetrafluoroborate), SBPBF_4 (spiro-(1,1'etrafluoroborate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[175] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 VC(vinylene carbonate),

FEC(fluoroethylene carbonate), 및 TMS-ON(3-(trimethylsilyl)-2-oxazolidinone)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 포함할 수 있다. 배터리의 반복되는 충전과 방전으로 인해 전해액에서는 리튬염이나 잔존하고 있던 수분에 의해 다양한 부반응이 발생하고 이로 인해 발생하는 부산물들은 배터리의 성능을 저하시키는 요인으로 주목받고 있다. 예를 들어 LiPF_6 리튬염의 경우 전해액에서 자가 분해되어 PF_5 라는 부산물을 생성하게 되고 이는 다시 수분과 반응해서 HF를 생성하며 HF는 전극의 안정성을 돕는 SEI를 파괴함에 따라 전극의 cycle 특성이 나빠지게 만든다. 이를 해결하기 위해 리튬염의 자가분해 산물을 안정하게 만들어 HF의 생성을 억제하고 생성된 HF를 제거하는 화학종을 첨가함으로써 배터리의 수명향상이 가능할 수 있다.

[176]

[177] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 복합체 및 이를 포함하는 조성물은 슈퍼커패시터 또는 이차전지의 전극 활물질 이외에도 물정화용 촉매, 항암제, 면역결핍 바이러스 치료제, 곰팡이 및 박테리아 감염 치료제, 말라리아 치료제, 각종 약물전달 물질, 광촉매, 센서, 항공우주 물질 등 다양한 분야에 있어서 적용이 가능한 바, 상업적으로 매우 유용한 물질로서 사용될 수 있다.

[178]

[179] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[180] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[181]

산업상 이용가능성

[182] 본 발명의 실시예에 따르면, 전극 활물질로 활용되었을 때, 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 효율과 전도도 및 구조적 안정성을 향상시킴으로써 리튬 이차전지 등의 에너지 저장 장치의 충방전 용량, 쿨롱 효율 및 사이클 특성을 더욱 높일 수 있는 하이브리드 복합체를 제공할 수 있다.

[183] 또한, 율속 특성을 향상시켜 고속 충전이 가능한 음극재를 제조할 수 있으며, 이러한 음극재의 원료인 하이브리드 복합체를 비교적 간단한 공정으로 대량 생산할 수 있다.

[184] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드 복합체 및 이의 제조방법은

산업상 이용 가능성이 있는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

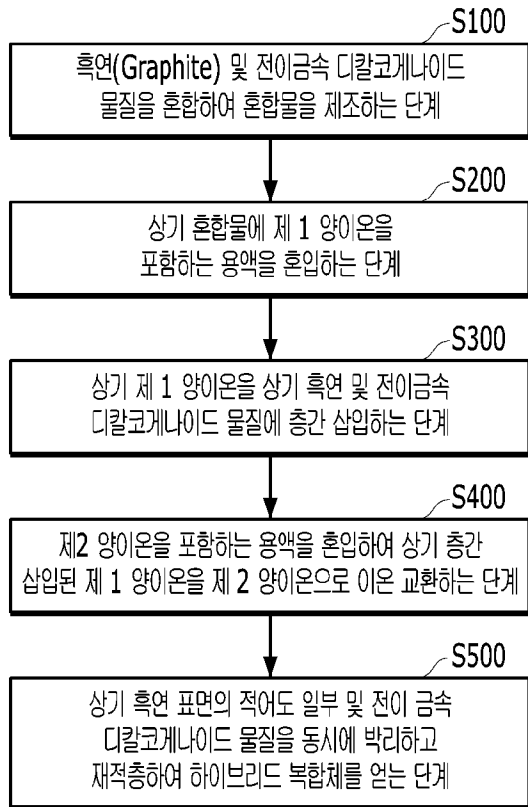
- [청구항 1] 하이브리드 복합체를 제조하는 방법으로서,
 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
 상기 혼합물에 제1 양이온을 포함하는 용액을 혼입하는 단계;
 상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계;
 제2 양이온을 포함하는 용액을 혼입하여 상기 층간 삽입된 제1 양이온을 제2 양이온으로 이온 교환하는 단계; 및
 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계;를 포함하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계; 후에, 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 하이브리드 복합체를 구형화하는 단계;는,
 1300 내지 2400 rpm의 속도로 제1 교반을 수행하고, 3500 내지 5000 rpm의 속도로 제2 교반을 수행하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 제1 교반은 1 내지 7분동안 수행하고,
 상기 제2 교반은 30 내지 75분동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
 상기 하이브리드 복합체를 분말화하는 단계; 후에 실리콘 입자를 첨가하는 단계를 더 포함하고,
 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 300nm 이하인 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 저결정성 탄소재를 첨가하는 단계; 및

상기 저결정성 탄소재를 열처리하여 탄화하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.

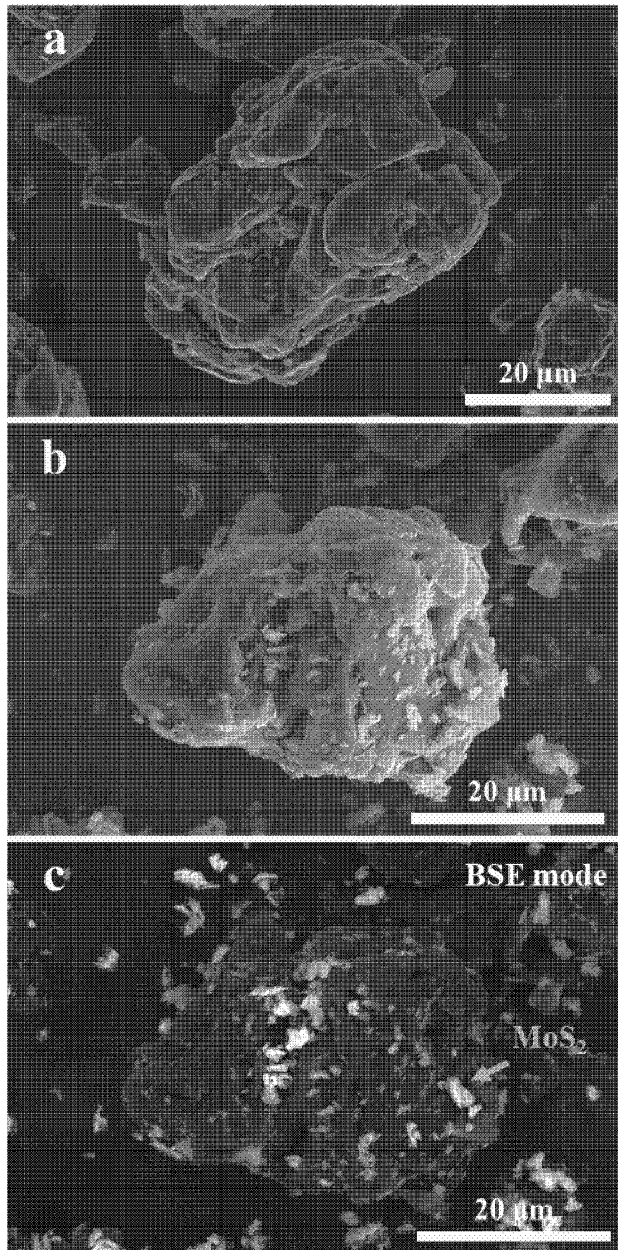
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 저결정성 탄소재는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 중질유, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 흑연(Graphite) 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서
상기 전이금속 디칼코게나이드의 함량은 흑연 100 중량부에 대하여, 1 중량부 내지 250 중량부인 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 디칼코게나이드 물질은 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , TiSe_2 , ReS_2 , ZrTe_2 , NbSe_2 중 선택되는 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1 양이온은 알칼리 금속 양이온이고,
상기 제2 양이온은 암모늄, 탄화수소로 치환된 1급 내지 3급 암모늄, 마그네슘, 아연(Zn) 및 히드로늄(H_3O^+)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 양이온인 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 제1 양이온을 상기 흑연 및 전이금속 디칼코게나이드 물질에 층간 삽입하는 단계; 또는 상기 흑연 표면의 적어도 일부 및 전이금속 디칼코게나이드 물질을 동시에 박리하고 재적층하여 하이브리드 복합체를 얻는 단계;에서,
10분 내지 240분동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체의 제조방법.
- [청구항 13] 표면의 적어도 일부에 층상 구조를 포함하는 흑연; 및
상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 층간 삽입되어 형성된 전이금속 디칼코게나이드 나노시트;를 포함하고,
구형화 공정에 의해, 1:0.5 내지 1.5의 중량비를 가지는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 흑연의 표면 또는 상기 층상 구조에 삽입되어 형성된 실리콘 입자를 더 포함하고,
상기 실리콘 입자의 평균 입경은 300nm 이하인 것을 특징으로 하는,

- 하이브리드 복합체.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 흑연의 표면에 형성된, 열처리하여 탄화된 저결정성 탄소재 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드 복합체.

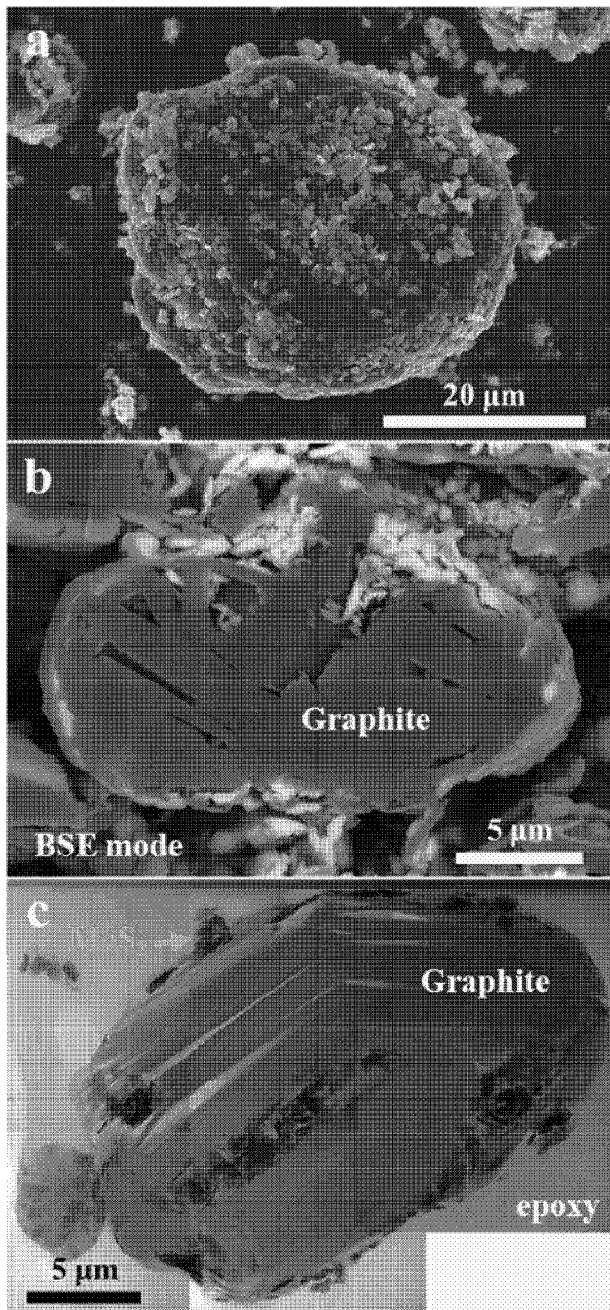
[도 1]



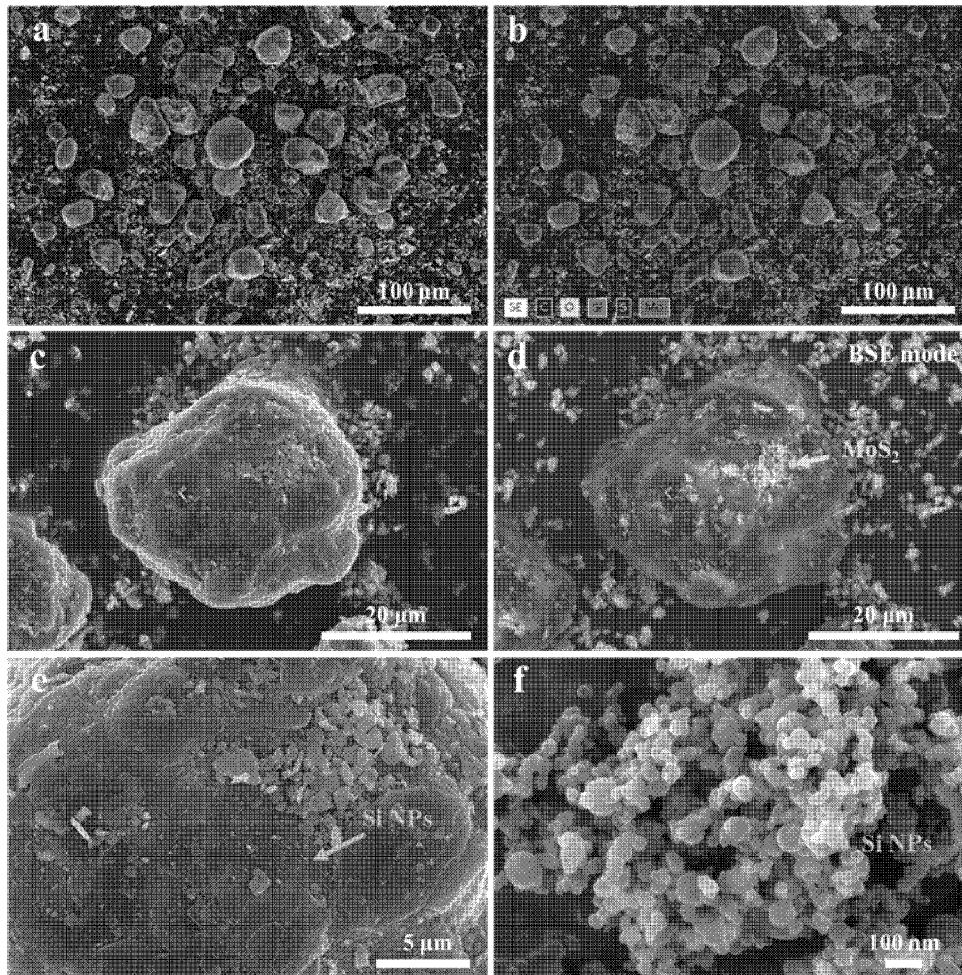
[도2]



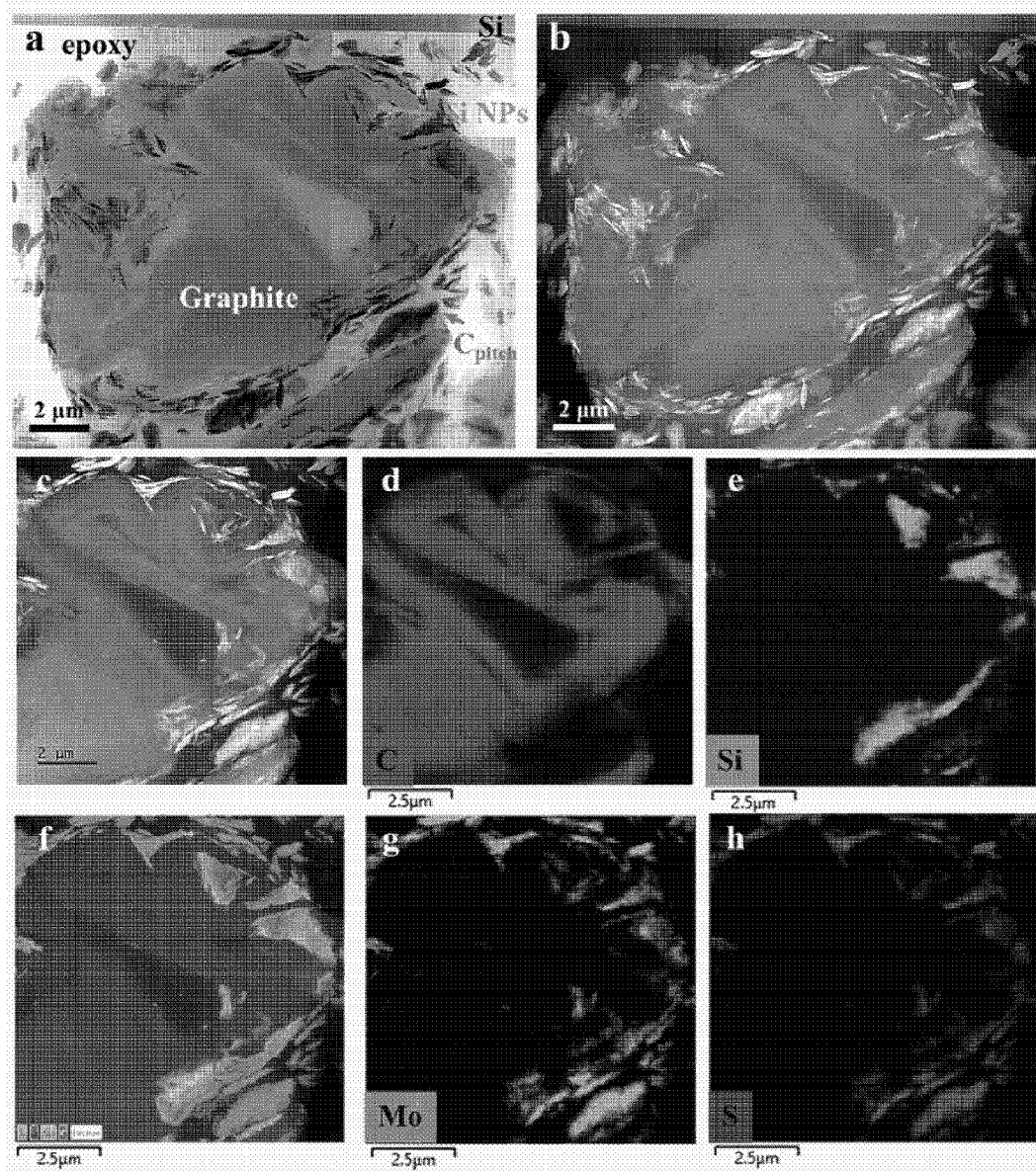
[도3]



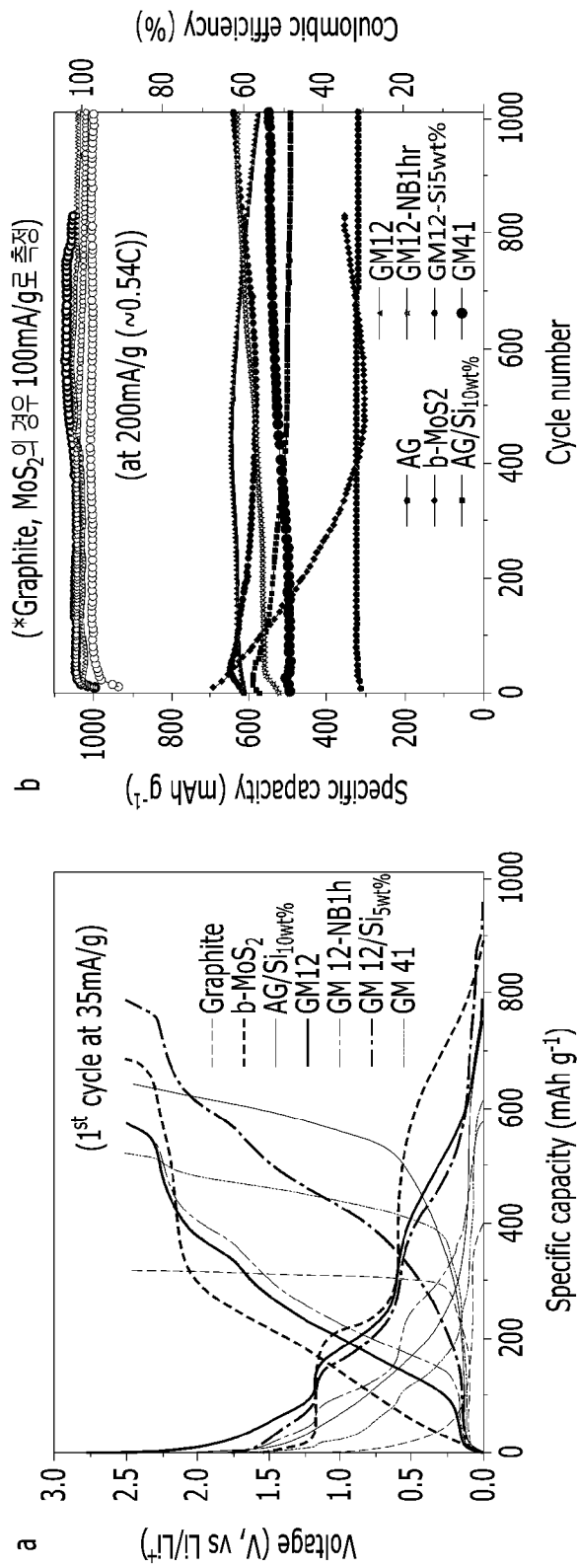
[도4]



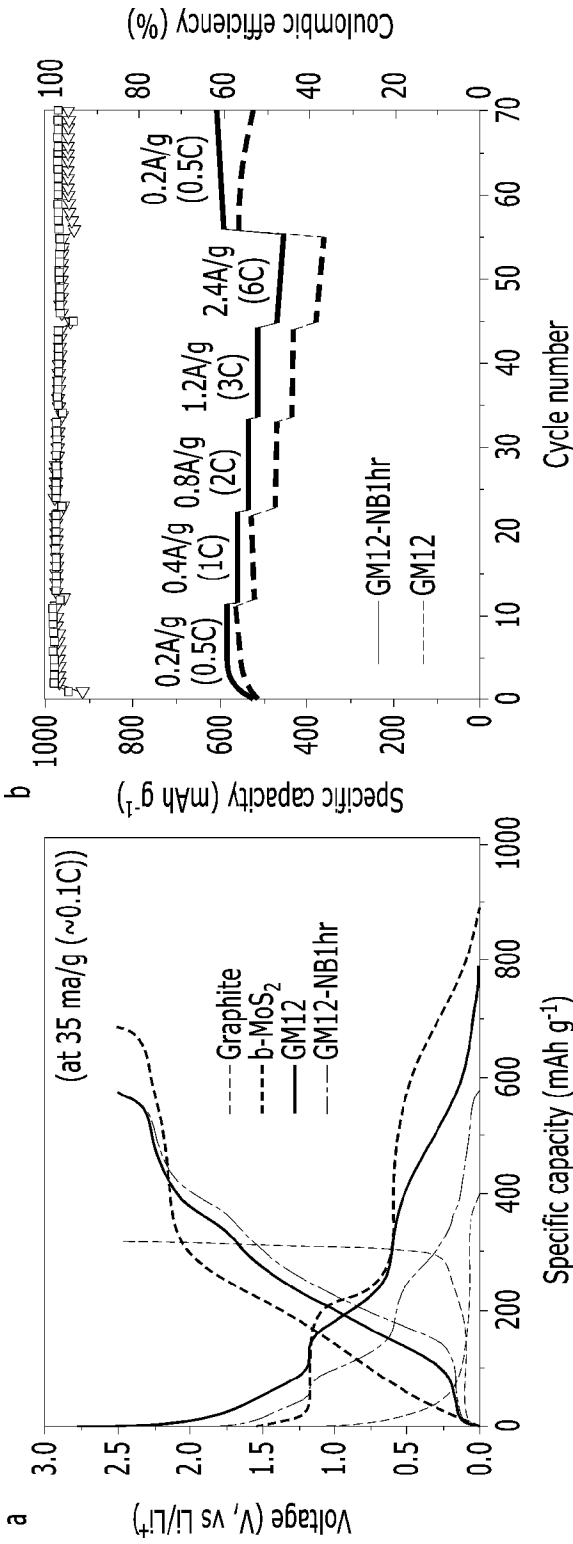
[도5]



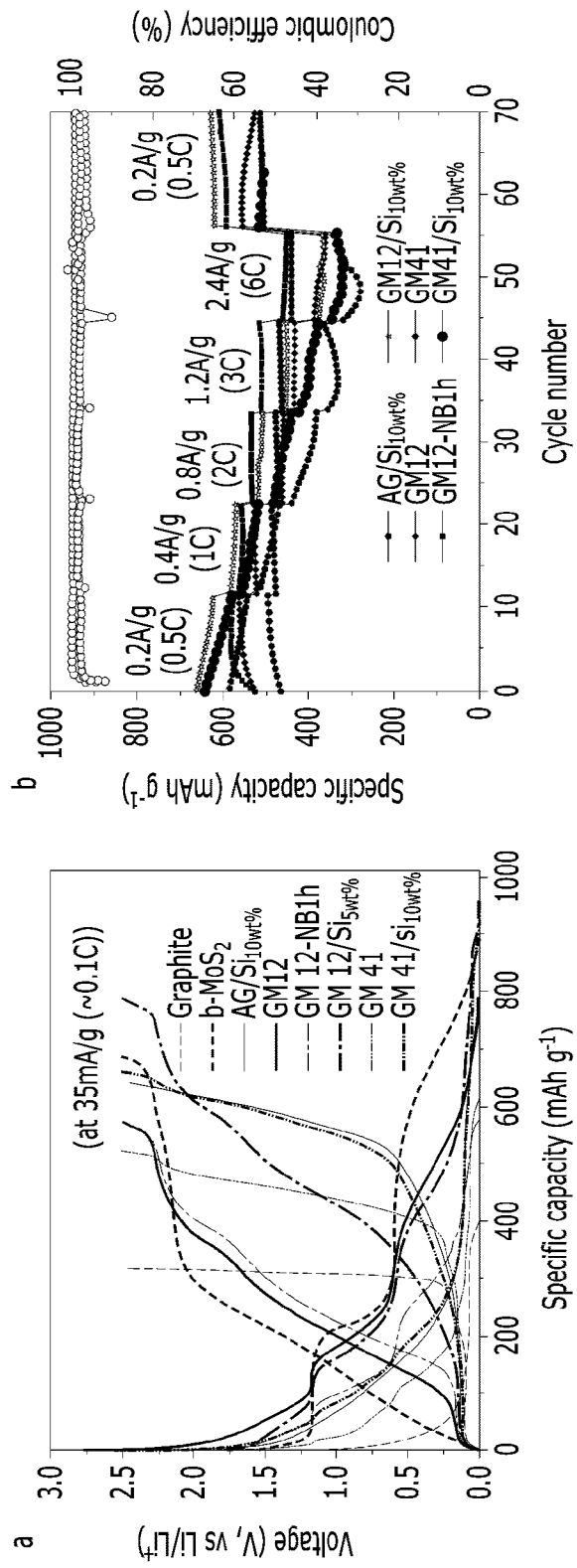
[도6]



[도7]



[85]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/020620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 32/225(2017.01)i; C01G 39/06(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 32/225(2017.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 흑연(graphite), 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide), MoS ₂ , 양이온(cation), 이온 교환(ion exchange), 박리(exfoliation), 하이브리드(hybride), 복합체(composite)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2106859 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 06 May 2020 (2020-05-06) See abstract; paragraphs [0043] and [0046]; and figure 1.	1-12
A		13-15
Y	NGUYEN, Q. H. et al. Few-layer NbSe ₂ @graphene heterostructures as anodes in lithium-ion half- and full-cell batteries. Chemical Engineering Journal. 2020, 122981, vol. 382, no. 15, pp. 1-13. See abstract; page 3, left column; and formula 1.	1-15
Y	KR 10-2002-0042586 A (DAI BECK CO., LTD.) 05 June 2002 (2002-06-05) See claim 1.	3-5,13-15
Y	KR 10-2016-0089858 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.) 28 July 2016 (2016-07-28) See claims 1 and 4.	6-8,14,15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 April 2023		Date of mailing of the international search report 04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/020620

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0114999 A (EWA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 16 October 2017 (2017-10-16) See paragraphs [0059]-[0073]; and claims 1-10.	1-15
A	JEFFERY, A. A. et al. Two-Dimensional Nanosheets and Layered Hybrids of MoS ₂ and WS ₂ through Exfoliation of Ammoniated MS ₂ (M = Mo, W). J. Phys. Chem. 2014, vol. 118, pp. 1386-1396. See abstract; page 1387; and figure 1.	1-15
A	ZHENG, X. et al. In situ growth of 1T-MoS ₂ on liquid-exfoliated graphene: A unique graphene-like heterostructure for superior lithium storage. Carbon. 2018, vol. 133, pp. 162-169. See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/020620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
KR	10-2106859	B1	06 May 2020	KR 10-2020-0024599	A	09 March 2020
				WO 2020-045793	A1	05 March 2020
KR	10-2002-0042586	A	05 June 2002	KR 10-0527603	B1	09 November 2005
				KR 10-2003-0087986	A	15 November 2003
KR	10-2016-0089858	A	28 July 2016	CN 104577084	A	29 April 2015
				JP 2016-134382	A	25 July 2016
				JP 6367781	B2	01 August 2018
				US 10170753	B2	01 January 2019
				US 2016-0211511	A1	21 July 2016
KR	10-2017-0114999	A	16 October 2017	KR 10-1965195	B1	03 April 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 32/225(2017.01)i; C01G 39/06(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 32/225(2017.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 흑연(graphite), 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide), MoS2, 양이온(cation), 이온 교환(ion exchange), 박리(exfoliation), 하이브리드(hybride), 복합체(composite)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2106859 B1 (한국에너지기술연구원) 2020.05.06 요약, 단락 [0043], [0046]; 도면 1	1-12
A		13-15
Y	NGUYEN, Q. H. 등 "Few-layer NbSe2@graphene heterostructures as anodes in lithium-ion half- and full-cell batteries", Chemical Engineering Journal, 2020, 122981, 382권, 15호, 페이지 1-13 초록; 페이지 3, 왼쪽 컬럼; 도식 1	1-15
Y	KR 10-2002-0042586 A (대백신소재주식회사) 2002.06.05 청구항 1	3-5,13-15
Y	KR 10-2016-0089858 A (썬썬 비티아르 뉴 에너지 머티어리얼스 아이엔씨) 2016.07.28 청구항 1, 4	6-8,14,15
A	KR 10-2017-0114999 A (이화여자대학교 산학협력단) 2017.10.16 단락 [0059]-[0073]; 청구항 1-10	1-15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년04월04일(04.04.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년04월04일(04.04.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JEFFERY, A. A. 등 "Two-Dimensional Nanosheets and Layered Hybrids of MoS ₂ and WS ₂ through Exfoliation of Ammoniated MS ₂ (M = Mo, W)", J. Phys. Chem., 2014, 118권, 페이지 1386-1396 초록; 페이지 1387; 도면 1	1-15
A	ZHENG, X. 등 "In situ growth of 1T-MoS ₂ on liquid-exfoliated graphene: A unique graphene-like heterostructure for superior lithium storage", Carbon, 2018, 133권, 페이지 162-169 문서 전체	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2106859 B1	2020/05/06	KR 10-2020-0024599 A	2020/03/09
		WO 2020-045793 A1	2020/03/05
KR 10-2002-0042586 A	2002/06/05	KR 10-0527603 B1	2005/11/09
		KR 10-2003-0087986 A	2003/11/15
KR 10-2016-0089858 A	2016/07/28	CN 104577084 A	2015/04/29
		JP 2016-134382 A	2016/07/25
		JP 6367781 B2	2018/08/01
		US 10170753 B2	2019/01/01
		US 2016-0211511 A1	2016/07/21
KR 10-2017-0114999 A	2017/10/16	KR 10-1965195 B1	2019/04/03