(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0135593
(43) 공개일자 2017년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0067748
(22) 출원일자 2016년05월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
오가타 켄
경기도 화성시 메타폴리스로 47-11, 816호 (반송동)
전성호
경상북도 포항시 남구 청암로 77, 리스트 3234-1호 (지곡동, 포항공과대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

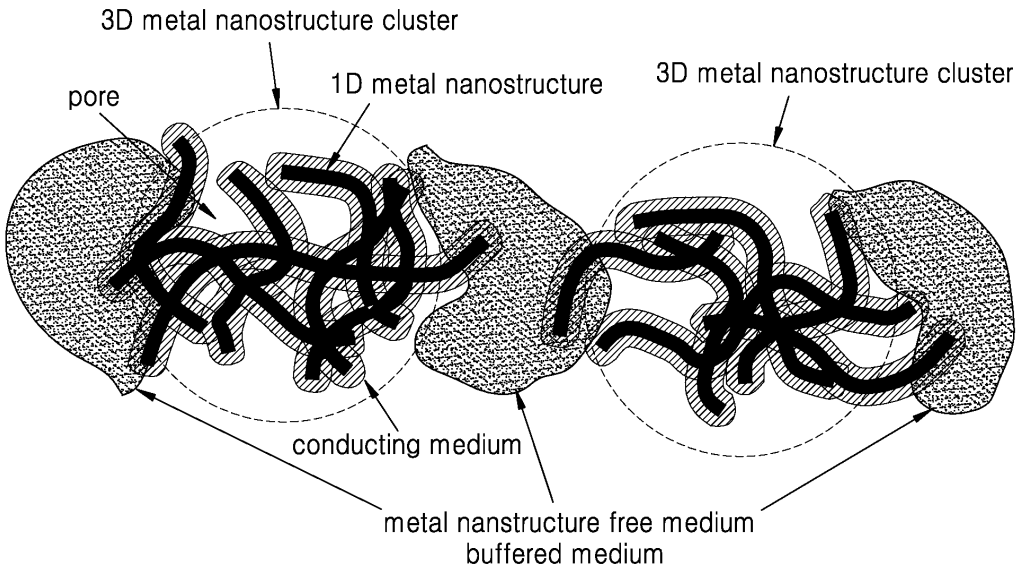
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 **복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속나노구조체; 및 상기 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질(conducting medium);을 포함하는 제1 매질 블록; 및 서로 이격되어 배치되는 복수의 상기 제1 매질 블록 사이에 개재되며, 금속나노구조체 비함유(free) 매질을 포함하는 제2 매질 블록;을 포함하는 복합매질(composite medium)를 포함하는 복합음극활물질., 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기 복합음극활물질의 제조방법이 제시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
타케이 코이치
경기도 화성시 동탄중앙로 189, 337동 902호 (반송동, 동탄시범다은마을 월드메르디앙반도유보라)
한성수
경기도 화성시 동탄숲속로 68, 877동 1301호(능동, 숲속마을자연앤데시앙아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속나노구조체; 및 상기 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질(conducting medium);을 포함하는 제1 매질 블록; 및

서로 이격되어 배치되는 복수의 상기 제1 매질 블록 사이에 개재되며, 금속나노구조체 비함유(free) 매질을 포함하는 제2 매질 블록;을 포함하는 복합매질(composite medium)를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 복합매질이 복합매질 단위(unit)를 포함하며, 상기 복합매질 단위가 제1 매질 블록 및 상기 제1 매질 블록의 일 말단에 연결된 제2 매질 블록을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 3

제2 항에 있어서, 상기 복합매질이 복합매질 사슬을 포함하며, 상기 복합매질사슬이 제1 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 4

제3 항에 있어서, 상기 복합매질 사슬 내에서 제1 매질 블록과 제2 매질 블록이 상기 제1 방향을 따라 교대로 배치되는 복합음극활물질.

청구항 5

제3 항에 있어서, 상기 복합매질이 복합매질 시트를 포함하며, 상기 복합매질시트가 제1 방향 및 상기 제1 방향과 구별되는 제2 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 6

제4 항에 있어서, 상기 복합매질이 복합매질 클러스터를 포함하며, 상기 복합매질 클러스터가 제1 방향, 상기 제1 방향과 구별되는 제2 방향 및 상기 제1 및 제2 방향과 구별되는 제3 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 7

제6 항에 있어서, 상기 복합매질 클러스터가 서로 이격되어 배치되는 복수의 복합매질 단위들에 의하여 정의되는 빈 공간을 추가적으로 포함하는 복합음극활물질.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 복합매질에서 복수의 제1 매질 블록이 소정의 간격으로 이격되어 주기적으로 배치되는 복합음극활물질.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 복수의 제1 매질 블록 사이에 개재된 제2 매질 블록이 제2 매질 블록에 연결된 복수의 제1 매질 블록의 부피 변화를 수용하는 버퍼 매질(buffer medium)인 복합음극활물질.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 10nm 내지 10㎛인 복합음극활물질.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질이 금속나노구조체를 코팅하는 코팅층인 복합음극활물질.

청구항 12

제11 항에 있어서, 상기 코팅층의 두께가 1nm 내지 100nm인 복합음극활물질.

청구항 13

제1 항에 있어서, 상기 금속나노구조체가 1차원 금속나노구조체인 복합음극활물질.

청구항 14

제13 항에 있어서, 상기 1차원 금속나노구조체가 금속나노와이어인 복합음극활물질.

청구항 15

제13 항에 있어서, 상기 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 100nm 인 복합음극활물질.

청구항 16

제13 항에 있어서, 상기 1차원 금속나노구조체가 Si, Ge, Sn, Pb 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 17

제1 항에 있어서, 상기 제1 매질 블록이 복수의 1차원 금속나노구조체를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 18

제17 항에 있어서, 상기 복수의 1차원 금속나노구체가 불규칙적으로 배열되어 이루어진 3차원 금속나노구조체를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 19

제17 항에 있어서, 상기 3차원 금속나노구조체가 불규칙적인 망상(net) 구조를 가지는 복합음극활물질.

청구항 20

제19 항에 있어서, 상기 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 10㎛인 복합음극활물질.

청구항 21

제1 항에 있어서, 상기 제1 매질 블록이 포함하는 전도성 매질이 C, O, F, Cl, Br, I, P, N, S, B, Sb, As, Si, Ge, Sn, Pb및 Al 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 22

제1 항에 있어서, 상기 제1 매질 블록이 포함하는 전도성 매질이 고체전해질인 복합음극활물질.

청구항 23

제1 항에 있어서, 상기 제2 매질 블록이 이온 전도성 또는 전자 전도성을 가지는 복합음극활물질.

청구항 24

제1 항에 있어서, 상기 제2 매질 블록의 할로겐 함량이 상기 제1 매질 블록의 할로겐 함량에 비하여 더 높은 복합음극활물질.

청구항 25

제1 항에 있어서, 상기 할로겐이 F인 복합음극활물질.

청구항 26

제1 항에 있어서, 상기 제2 매질 블록이 제1 매질 블록의 전도성 매질이 포함하는 원소와 동일한 원소를 2 이상 포함하는 복합음극활물질.

청구항 27

제1 항 내지 제26 항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극.

청구항 28

양극; 및

제27 항에 따른 음극을 포함하는 리튬전지.

청구항 29

제28 항에 있어서, 2.5V 내지 4.3V 전압 범위에서 300 사이클 후의 용량유지율이 70% 이상인 리튬전지.

청구항 30

리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속과 탄소계 도전재를 포함하는 작동 전극; 및 상대 전극;을 포함하는 전기화학 셀을 준비하는 단계;

상기 전기화학 셀이 리튬에 대하여 0V 내지 3V의 범위의 전압에서 주사(sweep)되는 단계; 및

상기 전기화학 셀에서 복합음극활물질을 포함하는 전극을 수득하는 단계;를 포함하는 복합음극활물질 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 복합음극활물질, 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기복합음극활물질의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬전지용 음극활물질의 대표적인 예는 흑연과 같은 탄소계 재료이다. 흑연은 용량유지특성 및 전위특성이 우수하다. 또한, 리튬의 흡장/방출시 부피 변화가 없어 전지의 안정성이 높다. 흑연의 이론적 전기용량은 372mAh/g 정도이고 비가역 용량이 크다.

[0003] 상기 리튬전지용 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속이 사용될 수 있다. 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 상기 리튬과 합금가능한 금속은 전기용량이 매우 크다. 예를 들어, 흑연에 비하여 전기용량이 10배 이상이다. 상기 리튬과 합금가능한 금속은 충방전시에 부피의 팽창/수축을 수반하므로, 전극 내에서 고립되는 활물질을 발생시키며 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응이 심화되어 수명특성이 부진하다.

[0004] 따라서, 리튬과 합금가능한 금속의 높은 전기용량을 가지면서도 열화가 억제될 수 있는 복합음극활물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한 측면은 향상된 용량과 수명특성을 가지는 복합음극활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 음극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 한 측면은 상기 복합음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라,

[0010] 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속나노구조체; 및 상기 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질(conducting medium);을 포함하는 제1 매질 블록; 및

[0011] 서로 이격되어 배치되는 복수의 상기 제1 매질 블록 사이에 개재되며, 금속나노구조체 비함유(free) 매질을 포함하는 제2 매질 블록;을 포함하는 복합매질(composite medium)를 포함하는 복합음극활물질이 제공된다.

[0012] 다른 한 측면에 따라,

[0013] 상기에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극이 제공된다.

[0014] 또 다른 한 측면에 따라,

[0015] 상기 음극을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

[0016] 또 다른 한 측면에 따라,

[0017] 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속과 탄소계 도전재를 포함하는 작동 전극; 및 상대 전극;을 포함하는 전기화학 셀을 준비하는 단계;

[0018] 상기 전기화학 셀이 리튬에 대하여 0V 내지 3V의 범위의 전압에서 주사(sweep)되는 단계; 및

[0019] 상기 전기화학 셀에서 복합음극활물질을 포함하는 전극을 수득하는 단계;를 포함하는 복합음극활물질 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 한 측면에 따르면 금속나노구조체를 포함하는 제1 매질 사이에 금속나노구조체 비함유 제2 매질이 배치되는 복합음극활물질을 포함함에 의하여 리튬전지의 고율특성, 및 수명특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 일구현예에 따른 복합음극활물질의 개략도이다.

도 2a은 일구현예에 따른 복합음극활물질이 포함하는 복합매질 단위(unit)의 개략도이다.

도 2b는 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질이 포함하는 복합매질 단위(unit)를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3은 일구현예에 따른 복합음극활물질이 포함하는 복합매질 사슬(chain)의 개략도이다.

도 4는 일구현예에 따른 복합음극활물질이 포함하는 복합매질 시트(sheet)의 개략도이다.

도 5는 일구현예에 따른 복합음극활물질이 포함하는 복합매질 클러스터(cluster)의 개략도이다.

도 6a는 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질을 포함하는 음극의 단면을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6b는 도 6a의 일부분을 확대한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6c는 도 6b의 일부분을 확대한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 6d는 도 6c의 1이 표시된 박스 부분을 확대한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 6e는 도 6c의 2가 표시된 박스 부분을 확대한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 6f는 도 6c를 HDDAF-STEM(high-angle annular darkfield scanning transmission에 의한 electron microscopy)를 사용하여 원소 매핑한 이미지이다.

도 6g는 도 6c에서 Si의 분포 만을 보여주는 이미지이다.

도 6g는 도 6c에서 F의 분포 만을 보여주는 이미지이다.

도 6g는 도 6c에서 P의 분포 만을 보여주는 이미지이다.

도 6g는 도 6c에서 C의 분포 만을 보여주는 이미지이다.

도 6g는 도 6c에서 O의 분포 만을 보여주는 이미지이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 리튬전지의 충방전 실험 결과를 보여주는 그래프이다.

도 8는 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 리튬전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기 복합음극활물질의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0023] 본 명세서에서 복합음극활물질이 포함하는 "매질(medium)"은 복합음극활물질의 일부로서 리튬을 흡장방출하지 않는 영역을 의미한다. 상기 매질은 리튬을 흡장 방출하는 금속나노구조체와 복합된 조성물이다. 상기 매질은 음극 제조시에 복합음극활물질과 단순히 혼합되는 도전재, 바인더, 전해질 등과 구별된다.

[0024] 본 명세서에서 "전도성 매질"은 이온 전도성 및 전자 전도성을 가지는 매질을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 "복합"은 서로 다른 성질을 가지는 복수의 구성요소가 단순히 혼합되어 물리적으로 접촉하는 상태가 아니라, 단순한 혼합으로 도달할 수 없는 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응 등을 통하여 구성요소간에 일정한 결합관계를 가지는 상태를 의미한다. 예를 들어, "복합음극활물질"은 상기 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응을 통하여 얻어진 결과물인 음극활물질을 의미한다.

[0026] 일구현예에 따른 복합음극활물질은 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속나노구조체; 및 상기 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질(conducting medium);을 포함하는 제1 매질 블록; 및 서로 이격되어 배치되는 복수의 상기 제1 매질 블록 사이에 개재되며, 금속나노구조체 비함유(free) 매질을 포함하는 제2 매질 블록;을 포함하는 복합매질(composite medium)를 포함한다.

[0027] 복합매질에서 금속나노구조체 상에 전도성 매질이 배치됨에 의하여 금속나노구조체의 충방전시의 부피 변화를 수용할 수 있으며, 금속나노구조체와 전해질의 부반응을 방지하여 리튬전지의 수명저하를 방지할 수 있다. 또한, 복합매질에서 복수의 제1 매질 블록 사이에 제2 매질 블록이 개재됨에 의하여 충방전시에 제1 매질 블록의 부피 변화를 수용하여 리튬전지의 수명저하를 방지할 수 있다.

[0028] 도 1을 참조하면 금속나노구조체와 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질이 제1 매질 블록을 형성하고, 제1 매질 블록 사이에 배치된 나노구조체 비함유 매질이 제2 매질 블록을 형성한다. 제1 매질 블록은 전도성 매질 내에 금속나노구조체가 침투(infiltrate)된 구조로도 이해될 수 있다. 제1 매질 블록 내에 기공을 포함할 수 있다. 제1 매질 블록 내에 기공을 포함함에 의하여 금속나노구조체의 충방전시의 부피변화를 효과적으로 수용할 수 있다. 복수의 1차원 금속나노구조체가 연결되어 3차원 금속나노구조체 클러스터를 형성할 수 있다.

[0029] 도 2a를 참조하면, 복합매질은 복합매질 단위(unit)를 포함할 수 있다. 복합매질 단위는 제1 매질 블록 및 상기 제1 매질 블록의 일 말단에 연결된 제2 매질 블록을 포함할 수 있다. 복합매질 단위가 복합매질을 구성하는 기본 단위이다. 제1 매질 블록과 제2 매질 블록은 단순히 혼합되어 접촉하는 구조가 아니라 하나의 복합체를 이루도록 연결된다. 따라서, 복합매질 단위를 포함하는 복합매질은 금속나노구조체 표면에 전도성 코팅층이 코팅된 복합체와 일반적인 고체 전해질이 단순히 혼합된 구조와 구별된다.

[0030] 도 2b를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질에서 제2 매질 블록의 일 말단에 제1 매질의 일 말단이 연결된다. 도 2b에서 제2 매질 블록은 1로 표시되는 박스가 차지하는 영역에 해당하고, 제1 매질 블록은 2로 표시되는 박스가 차지하는 영역에 해당한다.

[0031] 도 3을 참조하면, 복합매질이 복합매질 사슬을 포함할 수 있다. 복합매질 사슬은 제1 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함할 수 있다. 복합매질 사슬은 복합매질 단위의 일 말단에서 임의의 제1 방향으로 반복적으로 연장되어 형성될 수 있다. 예를 들어, 제1 복합매질 단위의 일 말단에 제2 복합매질 단위, 제3

복합매질 단위, 제4 복합매질 단위가 반복적으로 연결되어 임의의 일 방향으로 연장된 복합매질 사슬이 형성될 수 있다. 예를 들어, 제1 복합매질 단위의 제1 매질 블록의 일 말단에 제2 매질 블록의 일 말단이 연결되고, 제2 매질 블록의 일 말단에 대향하는 타 말단에 제2 복합매질 단위에 속하는 제1 매질 블록의 일 말단이 연결되어 복합매질 사슬이 얻어질 수 있다.

[0032] 도 3을 참조하면, 복합매질 사슬 내에서 제1 매질 블록과 제2 매질 블록이 상기 제1 방향을 따라 교대로 배치될 수 있다. 즉, 복합매질 사슬 내에서 제1 매질 블록이 일 방향을 따라 불연속적으로 배치될 수 있다. 다르게는, 도면에 도시되지 않으나 제1 매질 블록과 제2 매질 블록이 상기 제1 방향을 따라 불규칙적인 순서로 배치될 수 있다. 즉, 복합매질 사슬 내에서 제1 매질 블록과 제2 매질 블록이 상기 제1 방향을 따라 교대로 배치되지 않고 다양한 순서로 배치된 수 있다.

[0033] 도 4를 참조하면, 복합매질이 복합매질 시트를 포함할 수 있다. 복합매질 시트가 제1 방향 및 상기 제1 방향과 구별되는 제2 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 복합시트는 제1 방향으로 반복되어 배치되는 복수의 복합매질 단위를 포함하며, 제1 방향과 구별되는 제2 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함할 수 있다. 복합매질 시트는 복합매질 단위의 일 말단에서 제1 방향으로 반복적으로 연장되고, 복합매질 단위의 타 말단에서 임의의 제2 방향으로 반복적으로 연장되어 형성될 수 있다. 상기 제1 방향과 제2 방향이 이루는 각도는 특별히 한정되지 않으나 예를 들어, 0도 내지 180도, 예를 들어 30도 내지 150도, 예를 들어 45도 내지 135도, 예를 들어, 60도 내지 120도, 예를 들어 90도일 수 있다.

[0034] 도 4를 참조하면, 복합매질 시트가 서로 이격되어 배치되는 복수의 복합매질 단위들에 의하여 정의되는 기공을 추가적으로 포함할 수 있다. 기공은 복합매질 단위가 불연속적으로 연장됨에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 복수의 복합매질 단위가 2차원으로 서로 이격되어 배치됨에 의하여 기공이 될 수 있다. 즉, 복합매질 시트는 기공(pore)을 포함할 수 있다. 복합매질 시트가 기공을 포함함에 의하여 충방전시 복합매질 시트가 포함하는 제1 매질 블록의 부피 변화를 효과적으로 수용할 수 있다. 상기 복합매질 시트에서 기공이 차지하는 면적은 복합매질 시트의 전체 면적을 기준으로 예를 들어 0.1 내지 50%, 예를 들어 0.1 내지 40%, 예를 들어, 0.1 내지 30%, 예를 들어 0.1 내지 20%일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 향상된 충방전 특성을 위하여 적절히 조절될 수 있다.

[0035] 도 5를 참조하면, 복합매질이 복합매질 클러스터(cluster)를 포함할 수 있다. 복합매질 클러스터가 제1 방향, 상기 제1 방향과 구별되는 제2 방향 및 상기 제1 및 제2 방향과 구별되는 제3 방향으로 반복되어 배치된 복수의 복합매질 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 복합매질 클러스터는 복합매질 단위의 일 말단에서 제1 방향으로 반복적으로 연장되고, 복합매질 단위의 타 말단에서 제2 방향으로 반복적으로 연장되고, 복합매질 단위의 다른 타 말단에서 제3 방향으로 반복적으로 연장되어 형성될 수 있다. 상기 제1 방향과 제2 방향이 이루는 각도, 상기 제2 방향과 제3 방향이 이루는 각도, 및 제3 방향과 제1 방향이 이루는 각도는 특별히 한정되지 않으나 예를 들어, 0도 내지 180도, 예를 들어 30도 내지 150도, 예를 들어 45도 내지 135도, 예를 들어, 60도 내지 120도, 예를 들어 90도일 수 있다. 상기 복합매질 클러스터에서 기공이 차지하는 부피은 복합매질 클러스터의 전체 부피을 기준으로 예를 들어 0.1 내지 50%, 예를 들어 0.1 내지 40%, 예를 들어, 0.1 내지 30%, 예를 들어 0.1 내지 20%일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 향상된 충방전 특성을 위하여 적절히 조절될 수 있다.

[0036] 도 5를 참조하면, 복합매질 클러스터가 서로 이격되어 배치되는 복수의 복합매질 단위들에 의하여 정의되는 기공을 추가적으로 포함할 수 있다. 기공은 복합매질 단위가 불연속적으로 연장됨에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 복수의 복합매질 단위가 3차원으로 서로 이격되어 배치됨에 의하여 기공이 될 수 있다. 즉, 복합매질 클러스터는 복수의 기공(pore)을 포함할 수 있다. 기공은 복합매질 클러스터 내에서 규칙적으로 또는 불규칙적으로 배치될 수 있다. 또한, 기공은 복합매질 클러스터 내에서 주기적으로 또는 비주기적으로 배치될 수 있다. 복수의 기공이 연결되어 채널(channel)을 형성할 수 있다. 복합매질 클러스터가 기공을 포함함에 의하여 충방전시 복합매질 시트가 포함하는 제1 매질 블록의 부피 변화를 효과적으로 수용할 수 있다. 복합매질 클러스터는 다공성 3차원 구조체일 수 있다.

[0037] 도 5를 참조하면, 본원발명의 복합매질은 다공성 3차원 구조체의 구조를 가진다는 점에서 종래의 다공성 3차원 구조체와 구조가 유사하다. 그러나, 종래의 다공성 3차원 나노구조체는 전기화학적 활성을 가지는 매질만으로 이루어지거나 전기화학적 불활성을 가지는 매질만으로 이루어진다. 예를 들어, 다공성 실리콘 폼(foam) 또는 다공성 알루미나 폼(foam) 등이다. 이에 반해, 본원발명의 다공성 3차원 구조체는 골격을 형성하는 매질이 전기화학적인 활성을 가지는 금속나노구조체를 포함하는 제1 매질과 전기화학적으로 불활성인 제2 매질을 동시에

포함한다는 점에서 구별된다. 즉, 성질이 다른 2가지 영역을 동시에 포함한다. 특히, 상기 제1 매질 사이에 제2 매질이 개재되어 제1 매질이 포함하는 금속나노구조체의 충방전시의 부피변화를 수용하며 다공성 3차원 구조체 전체를 연결할 수 있다. 즉, 본원발명의 다공성 3차원 구조체는 상기 구조체 내에 전기화학적 활성을 가지는 금속나노구조체가 일부 영역에만 선택적으로 배치된다는 점에서 금속나노구조체로만 이루어지거나 금속나노구조체를 포함하지 않는 종래의 다공성 3차원 구조체와 구별된다.

[0038] 도 5에서 제1 매질 블록은 복합매질 사슬들이 가교되는 부분에 위치하는 것으로 도시되어 있으나, 반드시 이러한 위치로 한정되지 않으며 복합 매질 내에서 불규칙적적으로 배치될 수 있다.

[0039] 도 5를 참조하면, 다공성을 강조하기 위하여 3차원 구조체 내부의 대부분이 기공을 도시되어 있으나, 기공의 크기는 향상된 충방전 특성을 위하여 조절될 수 있으며 기공을 포함하지 않을 수 있다.

[0040] 도 2a 내지 도 5를 참조하면, 도 2a의 복합매질 단위가 반복되어 복합매질 사슬을 형성하고, 복합매질 사슬이 반복되어 복합매질 시트를 형성하고, 복합매질 시트가 반복되어 복합매질 클러스트를 형성한다. 따라서, 복합매질은 계층 구조(hierarchical structure)를 가질 수 있다.

[0041] 복합매질에서 복수의 제1 매질 블록이 소정의 간격으로 이격되어 주기적으로 배치될 수 있다. 도 4를 참조하면 복합매질 시트에서 제1 매질 블록이 대각선 방향으로 주기적으로 배치된다. 복합매질에서 제1 매질 블록이 주기적으로 배치됨에 의하여 복합매질에 규칙성을 부여할 수 있다. 또한, 도 4에 도시된 방향 이외에 다양한 방향으로 주기적으로 배치될 수 있다. 도면에 도시되지 않으나, 복합매질 클러스터에서도 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 소정의 간격으로 이격되어 주기적으로 배치될 수 있다.

[0042] 복합매질에서 복수의 제1 매질 블록 사이에 개재된 제2 매질 블록이 제2 매질 블록에 연결된 복수의 제1 매질 블록의 부피 변화를 수용하는 버퍼 매질(buffer medium)일 수 있다. 버퍼 매질은 전기화학반응에 관여하지 않으면서 이온전도성 및/또는 전자전도성을 가지는 매질을 의미한다. 제1 매질 블록 사이에 버퍼 매질이 존재함에 의하여 제1 매질의 충방전시의 부피 변화를 더욱 효과적으로 수용할 수 있다. 제2 매질은 금속나노구조체를 포함하지 않는다는 점을 제외하고는 제1 매질과 동일한 매질일 수 있다.

[0043] 복합매질에서 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 서로 독립적으로 10nm 내지10㎛ 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 1㎛ 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 900nm 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 600nm 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 300nm 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 200nm 일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기가 각각 50nm 내지 150nm 일 수 있다. 상기 크기 범위에서 리튬전지의 충방전 특성이 보다 향상될 수 있다. 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기는 인접한 다른 매질 블록 사이의 거리에 의하여 정의될 수 있다. 예를 들어, 2개의 제1 매질 블록 사이에 제2 매질 블록이 배치되면, 제2 매질블록의 크기는 하나의 제1 매질블록에 연결된 제2 매질 블록의 임의의 일 말단에서 다른 제1 매질 블록에 연결된 제2 매질블록의 일 말단에 대향하는 타 말단까지의 거리가 제2 매질 블록의 크기이다. 다르게는, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록의 크기는 인접한 기공 사이의 거리에 의하여 정의될 수 있다. 예를 들어, 제2 매질 블록의 일 말단과 상기 일 말단에 대향하는 타 말단이 각각 기공과 접하는 경우, 기공과 접하는 제2 매질 블록의 일 말단과 기공과 접하는 상기 일 말단에 대향하는 제2 매질 블록의 타 말단 사이의 거리가 제2 매질 블록의 크기이다.

[0044] 제1 매질에서 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질이 금속나노구조체를 코팅하는 코팅층일 수 있다. 전도성 매질이 금속나노구조체를 완전히 피복할 수 있다. 다르게는, 금속나노구조체가 전도성 매질에 침투(infiltrate)될 수 있다. 전도성 매질이 금속나노구조체를 피복함에 의하여 금속나노구조체와 전해액의 부반응이 억제되며 추가적인 SEI(solid electrolyte interface)층의 형성이 억제되어 복합음극활물질을 포함하는 리튬전지의 수명특성이 향상될 수 있다.

[0045] 금속나노구조체 상에 배치된 전도성 매질 코팅층의 두께가 0.1nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 1nm 내지 80nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 1nm 내지 50nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 1nm 내지 30nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 5nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 코팅층 두께 범위에서 리튬전지의 충방전 특성이 보다 향상될 수 있다.

[0046] 복합매질에서 금속나노구조체가 1차원 금속나노구조체일 수 있다. 1차원 금속나노구조체는 하나의 차원이 100nm 미만의 나노수준의 크기를 가지며 나머지 차원들은 100nm 내지 1㎛ 또는 1㎛ 초과의 마이크로 수준의 크

기를 가지는 나노구조체를 의미한다.

[0047] 복합매질에서 1차원 금속나노구조체는 곧은 직선이 아니라 구부러진 직선 형태일 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체가 금속나노와이어, 금속나노파이버, 금속나노필라멘트 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 1차원 금속나노구조체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0048] 복합매질에서 1차원 금속나노구조체의 직경이 100nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 복합매질에서 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 100nm 일 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 50nm 일 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 30nm 일 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 20nm 일 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체의 직경이 0.1nm 내지 10nm 일 수 있다. 1차원 금속나노구조체가 상기 직경을 가짐에 의하여 복합매질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0049] 복합매질에서 1차원 금속나노구조체가 Si, Ge, Sn, Pb 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 1차원 금속나노구조체는 실리콘 나노와이어, 게르마늄 나노와이어일 수 있다.

[0050] 도 1을 참조하면, 복합매질에서 제1 매질 블록이 복수의 1차원 금속나노구조체를 포함할 수 있다. 복합매질에서 복수의 1차원 금속나노구체가 불규칙적으로 배열되어 이루어진 3차원 금속나노구조체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체는 3차원 금속나노구조체 클러스터이다. 복수의 1차원 금속나노구조체가 불규칙적으로 배열되어 얽히면서 3차원 금속나노구조체를 형성할 수 있다. 3차원 금속나노구조체는 불규칙적이고 연속적인 망상(net) 구조를 가질 수 있다.

[0051] 도 1, 도 2b 및 도 6c를 참조하면, 3차원 금속나노구조체가 망상 구조를 가짐에 의하여 금속나노구조체 사이에 기공이 배치될 수 있다. 3차원 금속나노구조체 사이에 기공이 배치됨에 의하여 금속나노구조체의 부피 변화를 용이하게 수용할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속나노구조체가 전도성 매질에 의하여 코팅되므로, 전도성 매질로 코팅된 금속나노구조체 사이에 기공이 배치되는 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록은 3차원 금속나노구조체, 상기 3차원 금속나노구조체 표면에 형성된 전도성 매질 및 3차원 금속나노구조체 사이에 배치되는 기공을 포함할 수 있다.

[0052] 복합매질에서 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 10㎛일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 1㎛ 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 900nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 600nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 300nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 200nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 150nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 100nm 일 수 있다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기가 10nm 내지 50nm 일 수 있다. 상기 3차원 나노구조체의 크기 범위에서 리튬전지의 충방전 특성이 보다 향상될 수 있다. 3차원 금속나노구조체를 포함하는 제1 매질 블록 전체에 3차원 금속나노구조체가 퍼져있는 경우에 3차원 금속나노구조체의 크기는 제1 매질 블록의 크기와 동일하다. 예를 들어, 3차원 금속나노구조체의 크기는 제1 매질 블록에 인접한 제2 매질 블록들 사이의 거리에 의하여 정의될 수 있다. 예를 들어, 2개의 제2 매질 블록 사이에 제1 매질 블록이 배치되면, 제1 매질 블록이 포함하는 3차원 금속나노구조체의 크기는 하나의 제2 매질블록에 연결된 제1 매질 블록의 임의의 일 말단에서 다른 제2 매질 블록에 연결된 제1 매질 블록의 일 말단에 대향하는 타 말단까지의 거리가 제1 매질 블록이 포함하는 3차원 금속나노구조체의 크기이다. 한편, 3차원 금속나노구조체가 제1 매질 블록의 일부에 편재되어 있는 경우에 3차원 금속나노구조체의 크기는 제1 매질 블록에서 3차원 금속나노구조체가 차지하는 면적과 동일한 면적의 원의 지름이다.

[0053] 복합매질에서 제1 매질 블록이 포함하는 전도성 매질이 C, O, F, Cl, Br, I, P, N, S, B, Sb, As, Si, Ge, Sn, Pb 및 Al 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전도성 매질은 C, O, F, P를 포함할 수 있다.

[0054] 제1 매질 블록이 포함하는 전도성 매질 및 제2 매질 블록이 포함하는 금속나노구조체 비함유(free) 매질은 유기 리튬 이온 전도체, 무기 리튬 이온전도체, 및 유무기 복합 리튬 이온 전도체 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0055] 예를 들어, 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 포함하는 유기 리튬 이온 전도체는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리2-에틸헥실 아크릴레이트, 폴리부틸 메타크릴레이

트, 폴리2-에틸헥실메타크릴레이트, 폴리데실아크릴레이트 및 폴리에틸렌비닐아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 또는 이들과 리튬염의 혼합물일 수 있다. 또한, 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 포함하는 유기 리튬 이온 전도체는 상술한 유기 재료의 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응을 통하여 얻어진 결과물일 수 있다.

[0056] 예를 들어, 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 포함하는 무기 리튬 이온 전도체는 유리 또는 비정질 금속 이온 전도체, 세라믹 활성 금속 이온 전도체, 및 유리 세라믹 활성 금속 이온 전도체 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 무기 리튬 이온 전도체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0057] 구체적으로, 무기 리튬 이온 전도체는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)(0 x<1, 0 y<1),$PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), HfO_2, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, Na_2O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, SiC, 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$,0<x<2, 0<y<3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$(0 x 1, 0 y 1), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, 0<x<2, 0<y<3), 리튬게르마늄티오포스페이트(LixGeyPzSw, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), SiS_2($Li_xSi_yS_z$, 0<x<3,0<y<2, 0<z<4) 계열 글래스, P_2S_5($Li_xP_yS_z$, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7) 계열 글래스, Li_2O, LiF, LiOH, Li_2CO_3, $LiAlO_2$, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$(M = Te, Nb, Zr)중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물일 수 있다. 또한, 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 포함하는 무기기 리튬 이온 전도체는 상술한 무기 재료의 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응을 통하여 얻어진 결과물일 수 있다.

[0058] 예를 들어, 유무기 복합 리튬 이온 전도체는 상술한 유기 리튬 이온 전도체와 무기 리튬 이온 전도체가 복합화된 것일 수 있다.

[0059] 상기 유기 리튬 이온 전도체, 무기 리튬 이온 전도체로 예시된 재료들은 복합매질 내에서 복합매질이 포함하는 다른 성분들과 단순히 혼합된 상태가 아니라 복합화된 상태로 존재할 수 있다.

[0060] 또한 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 리튬염을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록 내에서 양이온 및 음이온으로 분리된 형태로 존재할 수 있다. 상기 제1 매질 블록 및/또는 제2 매질 블록이 포함하는 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다. 또한, 제1 매질 블록 또는 제2 매질 블록이 포함하는 리튬염은 상술한 리튬염의 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응을 통하여 얻어진 결과물일 수 있다.

[0061] 복합매질에서 제1 매질 블록이 포함하는 전도성 매질이 고체전해질일 수 있다. 제1 매질이 포함하는 고체전해질은 금속나노구조체 표면에 배치되어 금속나노구조체와 복합화될 수 있다. 예를 들어, 제1 매질이 포함하는 고체전해질은 금속나노구조체 표면에 별도의 과정으로 코팅된 코팅층일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질이 포함하는 고체전해질은 금속나노구조체 표면에 전기화학적 반응을 통하여 형성된 복합층일 수 있다. 따라서, 제1 매질이 포함하는 고체전해질은 금속나노구조체와 단순히 혼합되어 금속나노구조체와 접촉하는 고체전해질과 구별된다.

[0062] 복합매질에서 제2 매질 블록이 이온 전도성 또는 전자 전도성을 가지는 매질일 수 있다. 제2 매질 블록이 전기화학적 활성을 가지지는 않으나 리튬이온전도성 및/또는 전자전도성을 가짐에 의하여 이온 및/또는 전자 전달 경로를 제공하고 제1 매질의 부피변화를 수용할 수 있다.

[0063] 도 6h를 참조하면, 복합매질에서 제2 매질 블록의 할로겐 함량이 상기 제1 매질 블록의 할로겐 함량에 비하여 더 높을 수 있다. 상기 할로겐은 F, Cl, Br, I일 수 있다. 예를 들어, 상기 할로겐이 F일 수 있다.

[0064] 도 6i 및 도 6j를 참조하면, 복합매질에서 제2 매질 블록이 제1 매질 블록의 전도성 매질이 포함하는 원소와 동일한 원소를 2 이상 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 매질 블록 및 제2 매질 블록이 동시에 포함하는 원소는 Li, P, C, F, N 등일 수 있다. 예를 들어, 제1 매질이 포함하는 전도성 매질은 Li-F-P-C 복합체일 수 있다. 예를 들어, 제2 매질이 포함하는 금속나노구조체 비함유 매질은 Li-F-P-C 복합체일 수 있다.

[0065] 다른 구현예에 따르는 음극은 상기 복합음극활물질을 포함한다. 상기 음극은 예를 들어 상기 복합음극활물질

및 결착제를 포함하는 음극활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기의 음극활물질 조성물이 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0067] 상기 음극활물질 조성물은 상술한 복합음극활물질외에 다른 탄소계 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 음극활물질은 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 및 탄소섬유로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0068] 상기 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전재로 추가될 수 있다.

[0069] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0070] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0071] 상기 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합재 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0072] 또 다른 구현예에 따르는 리튬 전지는 상기의 음극활물질을 포함하는 음극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0073] 먼저, 상기 음극 제조방법에 따라 음극이 준비된다.

[0074] 다음으로, 양극활물질, 도전재, 결합재 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.

[0075] 상기 양극활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.

[0076] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.);

$Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤0.5, 0.001 ≤ e ≤ 0.1이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$(0 ≤ f ≤ 2); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$(0 ≤ f ≤ 2); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0077] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0078] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0079] 예를 들어, $LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$(0<x<1), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (0≤x≤0.5, 0≤y≤0.5), $LiFeO_2$, V_2O_5, TiS, MoS 등이 사용될 수 있다.

[0080] 양극활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0081] 상기 양극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0082] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0083] 고분자 수지, 충진제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0084] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0085] 다음으로 전해질이 준비된다.

[0086] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수

있다.

[0087] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0088] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0089] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0090] 도 8에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0091] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0092] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0093] 특히, 상기 리튬전지는 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 적합하다.

[0094] 상술한 복합음극활물질을 포함하는 리튬전지는 리튬금속에 대하여 2.5V 내지 4.3V 전압 범위에서 300 사이클 후의 용량유지율이 70% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상술한 복합음극활물질을 포함하는 리튬전지는 리튬금속에 대하여 3.0V 내지 4.2V 전압 범위에서 300 사이클 후의 용량유지율이 70% 이상일 수 있다. 따라서, 리튬전지는 종래의 탄소계 음극활물질에 비하여 향상된 방전용량을 제공하며 종래의 금속계 음극활물질에 비하여 향상된 수명특성을 제공할 수 있다.

[0095] 다른 구현예에 따른 복합음극활물질 제조방법은 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속과 탄소계 도전재를 포함하는 작동 전극; 및 상대 전극;을 포함하는 전기화학 셀을 준비하는 단계; 및 상기 전기화학 셀을 리튬에 대하여 0V 내지 3V의 범위의 전압으로 순환(sweep)시키는 단계; 및 상기 전기화학 셀에서 복합음극활물질을 포함하는 전극을 수득하는 단계;를 포함한다.

[0096] 복합음극활물질 제조방법에서 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속은 Si, Ge, Sn, Pb 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 리튬을 흡장 방출할 수 있는 금속으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0097] 복합음극활물질 제조방법에서 탄소계 도전재는 특별히 한정되지 않으며 리튬전지의 전극에 사용되는 통상적인 탄소계 도전재라면 모두 가능하다. 예를 들어, 탄소계 도전재는 흑연, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버 등일 수 있다.

[0098] 작동전극은 리튬전지에 양극 또는 음극으로 사용되는 전극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 작동전극의 제조방법은 상술한 리튬전지의 제조방법을 참고할 수 있다.

[0099] 전기화학 셀은 특별히 한정되지 않으며 2전극 시스템 또는 3 전극 시스템일 수 있다. 3 전극 시스템은 기준전극을 추가적으로 포함할 수 있다. 전기화학 셀은 전극이 함침되는 전해액을 포함하며, 필요에 따라 세퍼레이터가 추가될 수 있다. 전해액은 리튬전지에서 통상적으로 사용하는 상술한 전해액이 사용될 수 있다.

[0100] 복합음극활물질 제조방법에서 작동 전극이 0 내지 3V의 전압 범위에서 주사(sweep)될 수 있다. 예를 들어, 작동 전극을 0V에서 3V까지 주사된 후, 다시 3V에서 0V까지 주사되는 사이클을 수행할 수 있다. 상기 사이클이 1 내지 1000회 수행될 수 있다.

[0101] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0102] (복합음극활물질의 제조)

[0103] 실시예 1

[0104] 실리콘(Si) 분말 55중량부, 인조 흑연 35중량부, CNT(탄소나노튜브) 2중량부 및 바인더 용액 8중량부를 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 바인더 용액은 PAA(Aldrich, Polyacrylic acid)를 물에 Li 이온과 함께 용해시켜 제조한 4부피% Li-PAA 용액이다.

[0105] Cu 호일 위에 상기 음극활물질 슬러리를 코팅한 후 80℃ 오븐에서 1시간 건조시킨 후, 120℃의 진공오븐에서 2시간 건조시킨 다음 압연하여 작동 전극(working electrode)을 제조하였다.

[0106] 상대 대극(counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였다.

[0107] 전해질로 EC(에틸렌카보네이트):DEC(디에틸렌카보네이트):FEC(플루오로에틸렌카보네이트)(2:6:2 부피비) 혼합 용매에 1.3M $LiPF_6$이 용해된 것을 사용하여, 전기화학셀을 준비하였다.

[0108] 상기 전기화학셀을 0~3V 전압범위에서 음극 용량의 1배의 1시간×전류량으로 50회 주사(sweep)하였다.

[0109] 상기 전압 주사를 종료한 후, 복합음극활물질을 포함하는 작동 전극을 수득하였다.

[0110] (음극 및 리튬전지의 제조)

[0111] 실시예 2

[0112] (양극의 제조)

[0113] $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극활물질, 탄소도전제(Denka Black), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)을 94:3:3의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 마노 유발에서 혼합하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 15㎛ 두께의 알루미늄 집전체 위에 양극활물질 슬러리를 닥터 블레이트를 사용하여 약 40㎛ 두께로 도포하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 집전체 상에 양극활물질층이 배치된 양극을 제조하였다.

[0114] (음극의 제조)

[0115] 실시예 1에서 얻어지는 복합음극활물질을 포함하는 작동 전극을 음극으로 사용하였다.

[0116] (리튬전지의 제조)

[0117] 음극을 지름 16mm의 원형으로 권취하고 양극을 15mm의 원형으로 권치한 다음, 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터를 배치하여 2032 타입의 코인 풀셀을 제조하였다.

[0118] 세퍼레이터로서 두께 14㎛ 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체 세퍼레이터를 사용하였다.

[0119] 전해액으로서 전해질로 EC(에틸렌카보네이트):DEC(디에틸렌카보네이트):FEC(플루오로에틸렌카보네이트)(2:6:2 부피비) 혼합 용매에 1.3M $LiPF_6$이 용해된 것을 사용하였다.

[0120] 비교예 1

[0121] (양극의 제조)

[0122] 실시예 2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0123] (음극의 제조)

[0124] 실리콘(Si) 분말 55중량부, 인조 흑연 35중량부, CNT 2중량부 및 바인더 용액 8중량부를 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 바인더 용액은 PAA(Aldrich, Polyacrylic acid)를 물에 Li 이온과 함께 용해시켜

제조한 4부피% Li-PAA 용액이다.

[0125] Cu 호일 위에 상기 음극활물질 슬러리를 코팅한 후 80℃ 오븐에서 1시간 건조시킨 후, 120℃의 진공오븐에서 2시간 건조시킨 다음 압연하여 음극을 제조하였다.

[0126] (리튬전지의 제조)

[0127] 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

[0128] 평가예 1: SEM 및 TEM 측정

[0129] 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질을 포함하는 작동 전극의 단면 SEM 이미지를 도 6a에 나타내었다. 도 6b는 도 6a의 박스 부분의 확대도이다. 도 6c는 도 6b의 박스 부분의 확대도인 TEM 이미지이다.

[0130] 도 6c에서 흰색으로 표시되는 부분이 실리콘이며, 검정색으로 표시되는 부분이 기공(pore)이다. 복수의 실리콘 나노와이어가 불규칙적을 배열되며 이들이 서로 얽혀 망상(net)의 3차원 나노구조체를 형성함을 확인하였다. 3차원 나노구조체의 크기는 약 300nm 이었다.

[0131] 도 6c에서 1로 표시되는 제1 박스에서 실리콘 나노와이어가 보이지 않으며, 회색의 매질만이 보여진다. 따라서, 제1 박스는 금속나노구조체 비함유 매질인 제2 매질 블록이다.

[0132] 도 6c에서 2로 표시되는 제2 박스에서 실리콘 나노와이어를 포함하며 회색의 매질도 포함한다. 따라서, 제2 박스는 금속나노구조체와 전도성 매질을 포함하는 제1 매질 블록이다.

[0133] 도 6d는 도 6c에서 제1 박스의 확대도이다. 도 6e는 도 6c에서 제2 박스의 확대도이다.

[0134] 도 6d에서 콘트라스트가 반전되어, 도 6d에서 옅은 희색 부분은 기공이며, 검은색 부분이 금속나노구조체 비함유 매질이다.

[0135] 도 6e에서 콘트라스트가 반전되어, 도 6e에서 옅은 회색 부분은 기공이며, 상대적으로 검은색 부분은 실리콘 나노구조체이다.

[0136] 도 6e에서 보여지는 바와 같이 복수의 실리콘 나노와이어가 불규칙적으로 배치되어 망상(net)구조를 형성하며, 실리콘 나노와이어 표면에 전도성 매질이 코팅된 코팅층이 형성됨을 확인하였다.

[0137] 실리콘 나노와이어의 직경은 약 10nm 정도이며, 코팅층의 두께도 약 10~50nm 임을 확인하였다.

[0138] 도 6f는 도 6c에 대응하는 HDDAF-STEM(high-angle annular darkfield scanning transmission에 의한 electron microscopy)에 의한 원소 매핑 이미지이다.

[0139] 도 6f를 원소별로 분리한 것이 도 6g 내지 도 6k이다.

[0140] 도 6g에 보여지는 바와 같이 Si은 도 6c에서 제1 블록으로 표시되는 제2 매질 블록에는 실리콘 나노와이어가 존재하지 않으며, 제2 매질 블록의 양쪽에 배치되는 제1 매질 블록에는 실리콘 나노와이어가 존재함을 확인하였다.

[0141] 도 6h에 보여지는 바와 같이 F는 제2 매질 블록에 주로 배치되며, 제1 매질 블록에 비하여 제2 매질 블록에 더 많이 존재함을 확인하였다.

[0142] 도 6i 및 도 6j에 보여지는 바와 같이 P와 C는 제1 매질 블록과 제2 매질 블록에 비교적 균일하게 존재함을 확인하였다.

[0143] 도 6k에 보여지는 바와 같이 O는 제1 매질 블록에 비하여 제2 매질 블록에 더 많이 존재함을 확인하였다.

[0144] 도 6f 내지 6k에서 보여지는 바와 같이 제1 매질 블록은 Si, F, P, C, O를 포함하며, 제2 매질 블록은 F, P, C를 포함함을 확인하였다.

[0145] 평가예 2: 충방전 특성 평가

[0146] 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 리튬전지를 25℃에서 1C rate의 전류로 전압이 4.2V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.2V를 유지하면서 0.01C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 1C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 300회 반복하였다.

[0147] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

[0148] 상기 충방전 실험 결과를 하기 표 1 및 도 7에 나타내었다. 100^{th} 사이클에서의 용량유지율은 하기 수학식 1로 정의된다.

[0149] <수학식 3>

[0150] 100^{th} 사이클에서의 용량유지율[%] = [100^{th} 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 방전용량] × 100

표 1

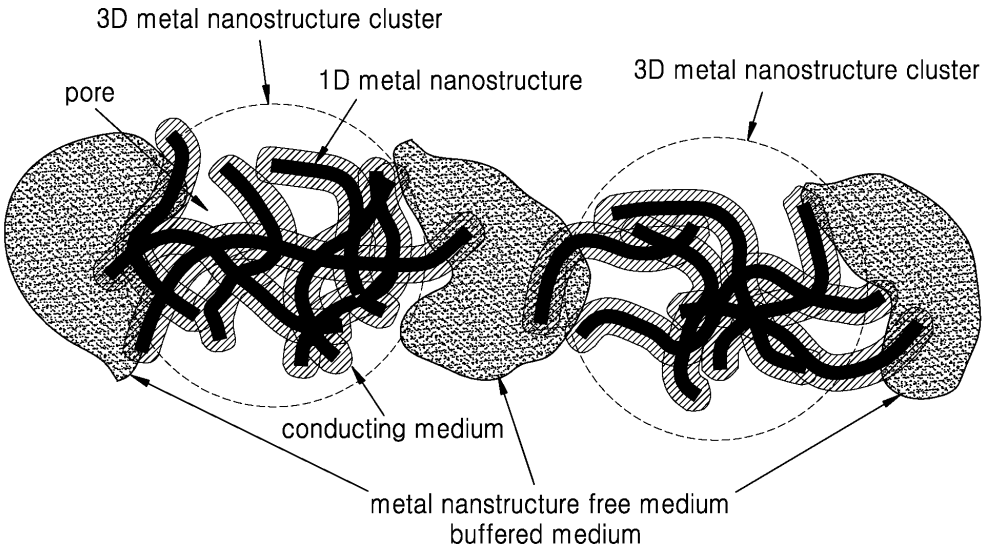
[0151]

	용량유지율 [%]
실시예 2	89.2
비교예 1	56.5

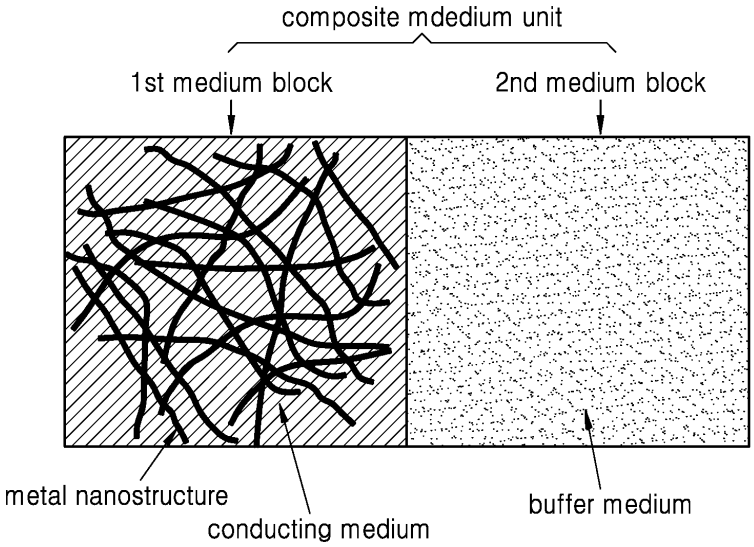
[0152] 표 1에서 보여지는 바와 같이, 실시예 2의 리튬전지는 비교예 1 리튬전지에 비하여 수명특성이 현저히 향상되었다.

도면

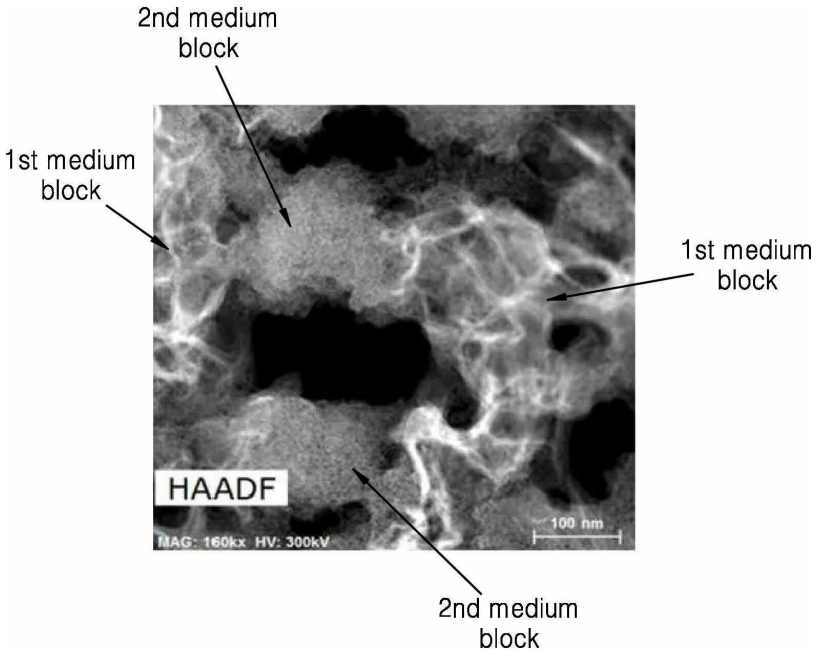
도면1



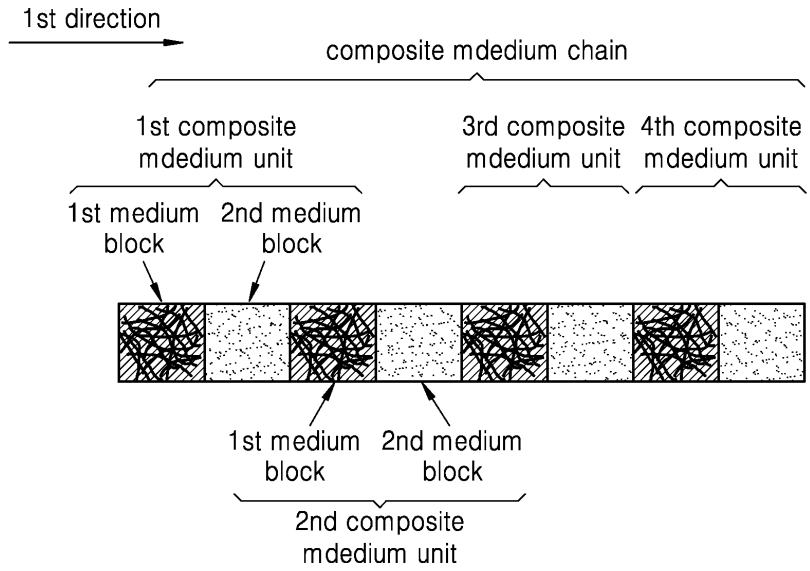
도면2a


composite mdedium unit
1st medium block
2nd medium block
metal nanostructure
conducting medium
buffer medium

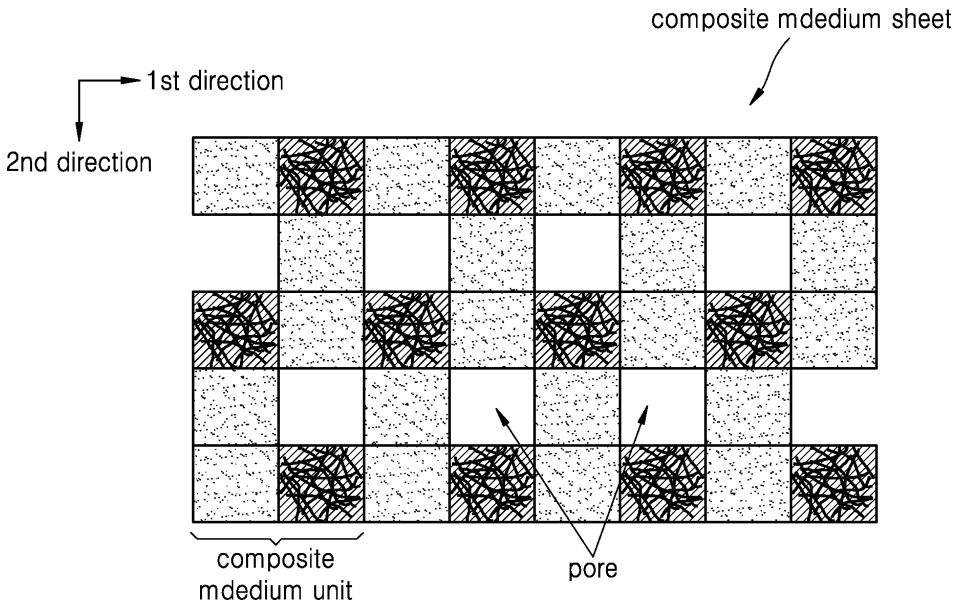
도면2b


2nd medium block
1st medium block
1st medium block
HAADF
MAG: 160kx HV: 300kV
100 nm
2nd medium block

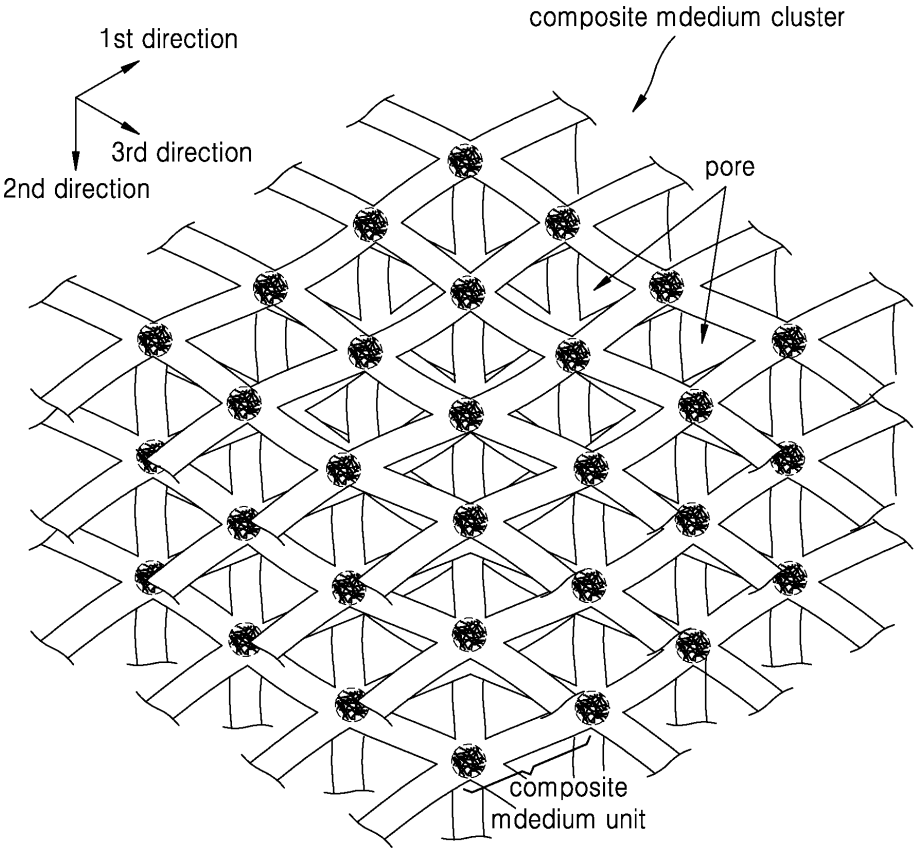
도면3


1st direction
composite mdedium chain
1st composite mdedium unit
3rd composite mdedium unit
4th composite mdedium unit
1st medium block
2nd medium block
1st medium block
2nd medium block
2nd composite mdedium unit

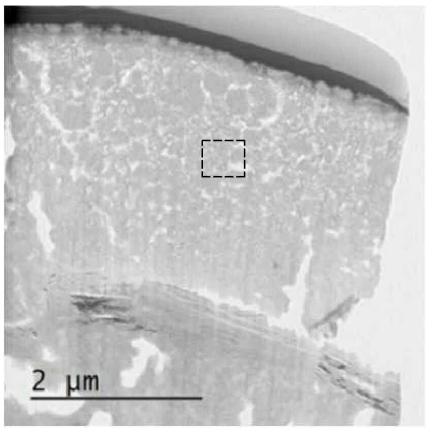
도면4


composite mdedium sheet
1st direction
2nd direction
composite mdedium unit
pore

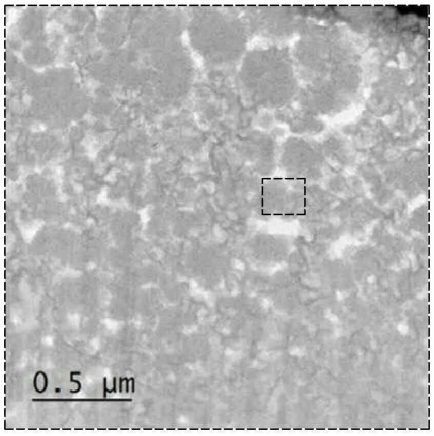
도면5


composite mdedium cluster
1st direction
3rd direction
2nd direction
pore
composite
mdedium unit

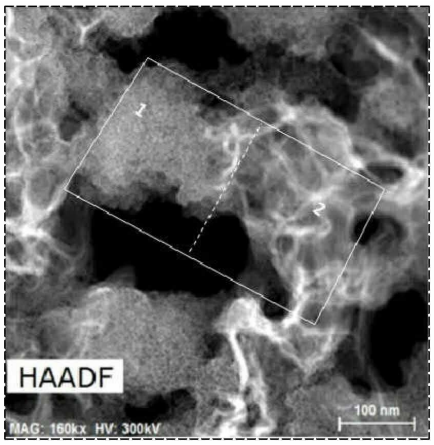
도면6a


2 μm

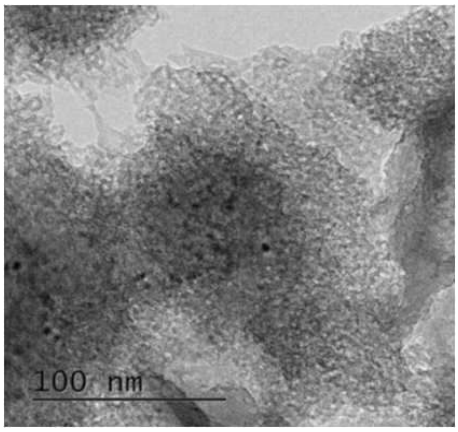
도면6b



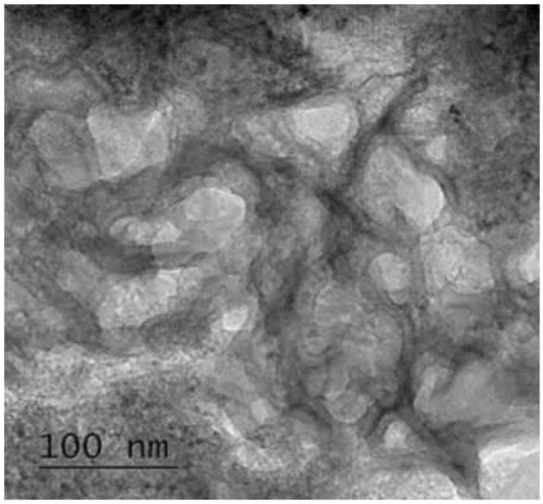
도면6c



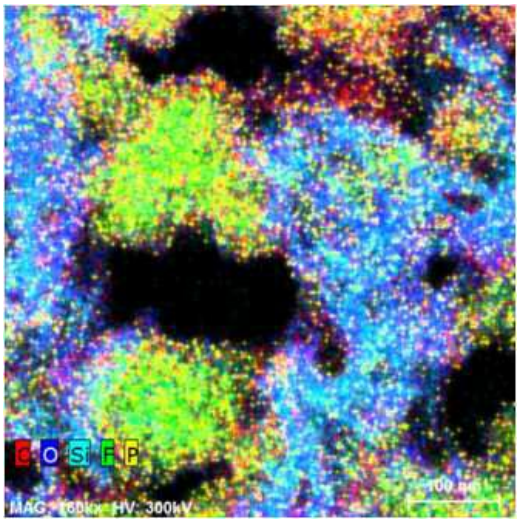
도면6d



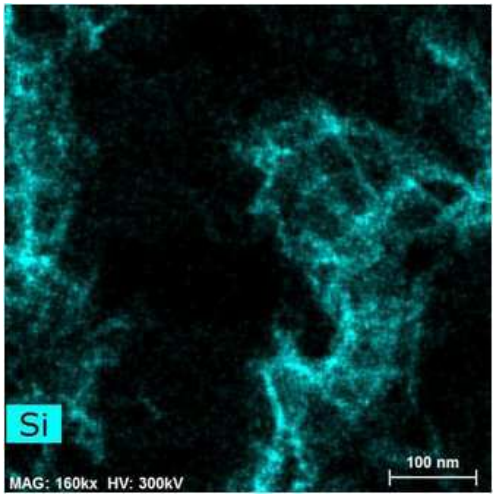
도면6e



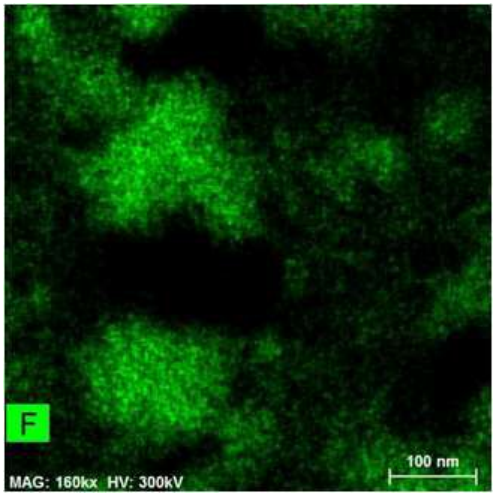
도면6f



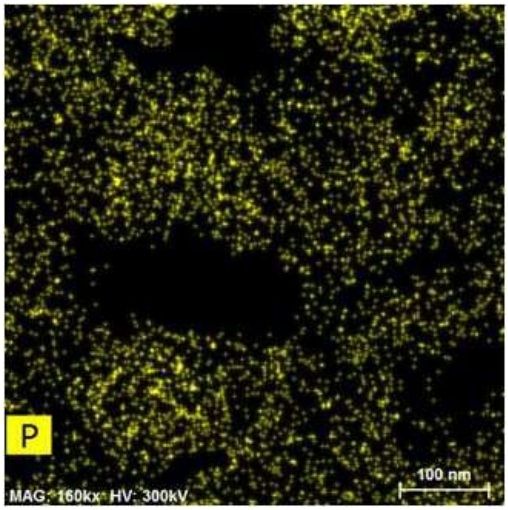
도면6g



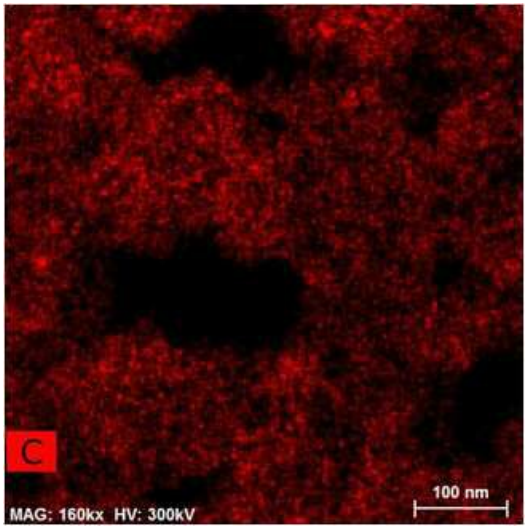
도면6h



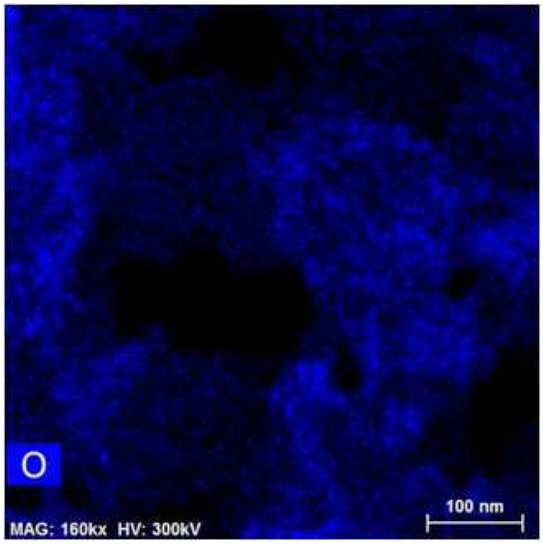
도면6i



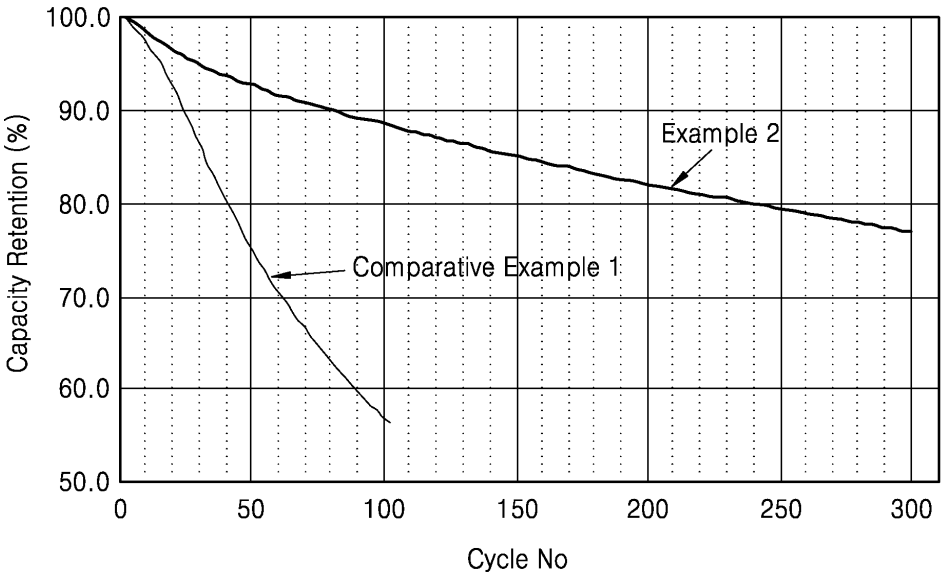
도면6j



도면6k


O
MAG: 160kx HV: 300kV
100 nm

도면7


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
Capacity Retention (%)
0
50
100
150
200
250
300
Cycle No
Example 2
Comparative Example 1

도면8

