



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0092057
(43) 공개일자 2020년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2017.08)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0009126
(22) 출원일자 2019년01월24일
심사청구일자 2019년01월25일

(71) 출원인
금오공과대학교 산학협력단
경상북도 구미시 대학로 61 (양호동)
(72) 발명자
남기훈
경상북도 구미시 대학로 17-9, 206호(거의동, 프
라임탑)
박철민
대구광역시 북구 복현로 71, 107동 902호(복현동,
복현블루밍브라운스톤 명문세가아파트)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 7 항

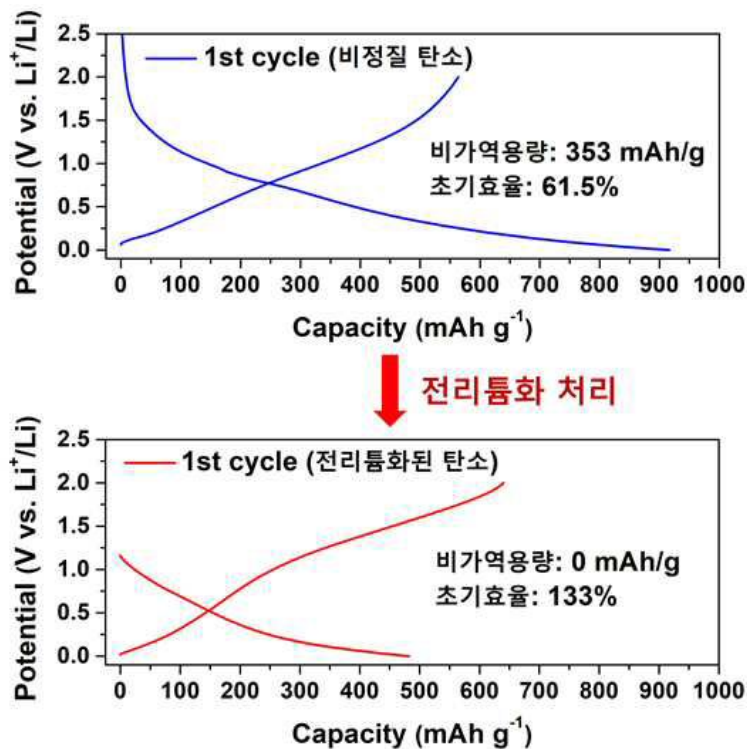
(54) 발명의 명칭 전리튬화된 탄소의 제조 방법, 이에 의해 제조된 이차전지용 전극 물질 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은, (a) 리튬(Li) 및 탄소(C)의 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합된 분말에 기계적 에너지를 인가해 비전기화학적 전리튬화(pre-lithiation) 반응을 이용, 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 단계를 포함하는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따른

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon) 제조방법에 의하면, 화학적 방법 등의 복잡하고 비효율적인 과정을 거치지 않고 간단한 고체 합성법인 불밀링을 이용하여 간단하고 효율적으로 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조할 수 있고, 또한, 상기 방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 이차전지의 전극 활물질로 사용할 경우, 기존의 리튬 이온 이차전지용 전극물질의 단점인 낮은 초기효율과 수명 저하 특성, 낮은 가역용량 등의 문제점을 해결할 수 있고 높은 용량을 유지하면서 초기 효율이 우수해 고용량 및 우수한 사이클 수명을 가지는 이차전지 시스템을 구현할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- H01M 4/587* (2013.01)
- C01P 2004/61* (2013.01)
- C01P 2004/62* (2013.01)
- C01P 2004/64* (2013.01)
- C01P 2006/40* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 NRF-2018R1A2B6007112
- 부처명 미래창조과학부
- 연구관리전문기관 한국연구재단
- 연구사업명 이공분야기초연구사업-중견연구
- 연구과제명 고성능 리튬 및 나트륨 이온 이차전지용 화합물 기반의 합금계 음극소재 개발
- 기 여 율 1/2
- 주관기관 금오공과대학교 산학협력단
- 연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 NRF-2018R1A6A1A03025761
 - 부처명 미래창조과학부
 - 연구관리전문기관 한국연구재단
 - 연구사업명 이공분야기초연구사업-대학중점연구소지원사업
 - 연구과제명 탄소 구조제어를 통한 흑연계 용합소재 기술 개발
 - 기 여 율 1/2
 - 주관기관 금오공과대학교 산학협력단
 - 연구기간 2018.06.01 ~ 2021.02.28
-

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 리튬(Li) 및 탄소(C)의 혼합 분말을 제조하는 단계; 및
 (b) 상기 혼합 분말에 기계적 에너지를 인가해 전리튬화(pre-lithiation) 반응을 일으켜 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 단계;를 포함하는 전리튬화된 탄소의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 탄소는 흑연(Graphite)계 탄소, 카본 블랙(Carbon black)계 탄소, 활성카본(Activated carbon)계 탄소, 하드카본, 소프트카본 및 탄소 나노 구조체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법.

청구항 3

제1항 있어서,
 상기 단계 (b)에서 고에너지 스펙스 밀(high-energy spex mill), 진동 밀(vibrotary-mill), Z 밀(Z-mill), 유성 밀(planetary ball-mill) 또는 어트리션 밀(attrition-mill)로 기계적 에너지를 인가하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 단계 (b)에서 $LixC$ ($X= 0.01 \sim 1$)으로 표시되는 전리튬화된 탄소를 제조하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 단계 (b)에서 평균 직경 1nm 이상 500 μm 이하인 전리튬화된 탄소 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소를 포함하는 이차전지용 전극 활물질.

청구항 7

제6항의 이차전지용 전극 활물질을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬(Li) 금속과 탄소(C)의 비전기화학적 전리튬화(pre-lithiation)반응을 이용하여 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조 방법, 이에 의해 제조된 전리튬화된 탄소를 포함하는 이차전지용 전극 물질, 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전 세계적으로 가장 널리 사용되는 대표적인 에너지 저장 장치인 리튬 이온 이차전지는 소형 휴대용 전자기기, 중대형 전기 및 하이브리드 자동차, 및 에너지 저장 시스템(ESS) 등에 적용하기 위해 고용량 및 고속충전 등 다양한 부분에서 연구가 진행 중이다. 가장 큰 에너지밀도를 갖는 리튬을 사용한 음극 소재인 실리콘(Si)는 이론 용량이 3860 mAh/g로서 다른 어떠한 재료보다도 에너지 밀도가 높지만, 그러나 이와 같은 리튬 이온 이차전지의 고용량의 우수성에도 불구하고 리튬 금속을 이차전지의 음극 재료로 사용하는 경우 이차전지의 충전 시 수지상 성장에 의한 안전성 문제가 발생한다.
- [0003] 이 문제의 대안으로 현재 이차전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소 소재 특히, 흑연 소재는 리튬 금속에 비해 이론 용량(372mAh/g)은 작지만, 부피변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서 유리한 장점이 있다. 그러나 리튬 이차전지의 적용범위가 확대되면서 현재 상용화 되고 있는 흑연계 음극을 사용하는 이차전지보다 높은 용량 및 고성능 음극 활물질에 대한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.
- [0004] 현재 고용량 음극 활물질에 대한 연구로는 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능한 리튬합금계 금속을 이용한 방법이 연구 중이며, 그 중에서도 IV족계 원소, 즉 실리콘(Si, 이론용량: 4197mAh/g), 주석(Sn, 이론용량: 993mAh/g), 게르마늄(Ge, 이론용량: 1383mAh/g)을 고용량 합금계 음극 활물질로 적용하려는 연구들이 활발히 진행 중이다. 상기 리튬 합금계 음극 물질은 탄소 음극 물질의 제한된 용량보다 더 높은 무게당/부피당 충전 및 방전 용량을 구현할 수 있으며, 높은 충전 및 방전 전류에도 사용 가능하다는 장점을 가진다.
- [0005] 그러나 리튬 합금계 음극 물질은 충전 및 방전 시에 발생하는 상변화로 인하여 부피변화가 발생하게 되고, 이에 따라 발생한 응력이 활물질의 파괴를 일으켜서 사이클에 따른 용량 감소를 발생시키는 큰 문제점을 일으키며 이는 리튬 합금계 음극 물질의 상용화에 어려움이 있다.
- [0006] 또한, 현재 상용화 된 양극 물질, 리튬을 포함하는 금속 산화물(LiM₂O₂, M=Co, Ni, Mn 등)은 충전/방전시 구조의 붕괴 없이 가역적인 리튬의 삽입/탈리를 위해서는 한정적인 용량을 사용하여야 하기 때문에 음극 재료는 초기 충전/방전시 높은 초기 효율이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-1998-0019243호 (공개일 : 1998.05.27.)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2016-0121565호 (공개일 : 2016.10.19.)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2015-0014877호 (공개일 : 2015.02.09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 기존의 화학적 방법 등의 복잡하고 비효율적인 과정을 거치지 않고 간단하고 효율적인 방법을 이용해, 기존의 상용화된 흑연보다 우수한 충전/방전 특성 및 초기효율을 나타내는 새로운 리튬 이온 이차전지용 전극 활물질을 비전기화학적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은, 상기 방법에 의하여 제조된 신규한 이차전지용 전극 활물질을 제공하고, 나아가, 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은, (a) 리튬(Li) 및 탄소(C)의 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합 분말에 기계적 에너지를 인가해 전리튬화(pre-lithiation) 반응을 일으켜 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 단계;를 포함하는 전리튬화된 탄소의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 상기 탄소는 흑연(Graphite)계 탄소, 카본 블랙(Carbon black)계 탄소, 활성카본(Activated carbon)계 탄소, 하드카본, 소프트카본 및 탄소 나노 구조체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로

하는 전리튬화된 탄소의 제조방법을 제공한다.

- [0012] 또한, 상기 단계 (b)에서 고에너지 스펙스 밀(high-energy spex mill), 진동 밀(vibrotary-mill), Z 밀(Z-mill), 유성 밀(planetary ball-mill) 또는 어트리션 밀(attrition-mill)로 기계적 에너지를 인가하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 상기 단계 (b)에서 Li_xC ($X=0.01 \sim 1$)으로 표시되는 전리튬화된 탄소를 제조하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 상기 단계 (b)에서 평균 직경 1nm 이상 500 μm 이하인 전리튬화된 탄소 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전리튬화된 탄소의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 포함하는 이차전지용 전극 활물질을 제공한다.
- [0016] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 이차전지용 전극 활물질을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조방법에 의하면, 화학적 방법 등의 복잡하고 비효율적인 과정을 거치지 않고 간단한 고체 합성법인 불밀링을 이용하여 간단하고 효율적으로 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 이차전지의 전극 활물질로 사용할 경우, 기존의 리튬 이온 이차전지용 전극물질인 흑연의 단점인 낮은 용량 및 초기효율의 문제점을 극복하여 흑연보다 우수한 용량 및 높은 초기효율을 유지하면서 우수한 사이클 수명을 가지는 이차전지 시스템을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조 방법의 각 단계를 순서대로 기재한 공정 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지의 개략도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 전극 활물질로 포함하는 이차전지 음극의 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 X-선 회절분석 특성 결과 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 분석 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 리튬 이차전지 충방전 실험 결과 그래프이다.
- 도 8은 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 리튬 이차전지 싸이클 수명 실험 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0021] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변

경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0022] 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. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조방법은, 도 1에 도시한 바와 같이, (a) 리튬(Li) 및 탄소(C)의 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합된 분말에 기계적 에너지를 인가해 전리튬화(pre-lithiation) 반응을 이용해 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0025] 상기 단계 (a)에서는 화합물 제조를 위한 출발 원료 물질인 리튬(Li)과 탄소(C) 분말을 혼합해 혼합 분말을 제조하는 단계로서, 본 단계에서 혼합 분말 제조를 위해 사용하는 공법은, 리튬(Li)과 탄소(C) 분말을 균일하게 혼합할 수 있는 방법이기만 하다면 특별히 제한되지 않는다.
- [0026] 본 단계에서 혼합 분말 제조에 사용되는 상기 리튬(Li)은 분말 형태의 금속 리튬은 물론, 포일(foil), 응집체 등의 형태를 가지는 금속 리튬을 분쇄 등을 통해 미세화한 리튬일 수 있다. 일례로, 리튬 포일을 사용할 경우에는 예컨대 1cm² 미만으로 조각을 내어 탄소 분말과 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 본 단계 (a)에 투입되는 상기 탄소 분말을 이루는 탄소계 소재는 그 종류에 특별히 제한이 없으나, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene), 슈퍼 피(Super P), 슈퍼 씨(Super C) 등의 흑연(Graphite)계 탄소; 아세틸렌 블랙(Acetylene black), 덴카 블랙(Denka black), 케첸 블랙(Ketjen black), 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 썬말 블랙(Thermal black), 콘택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black) 등의 카본 블랙(Carbon black)계 탄소; 활성카본(Active carbon)계 탄소; 탄소 섬유(Carbon fiber), 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 풀러렌(Fullerene) 등의 탄소 나노 구조체; 하드 카본; 및 소프트 카본 등으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0028] 본 단계 (a)에서 상기 탄소 분말은 혼합 분말 전체 중량 대비 99.5 wt% 내지 63.5 wt%로 투입되는 것이 바람직하다. 탄소 분말이 63.5 wt% 미만으로 포함되는 경우, 리튬 금속의 양이 전체 중량에서 과도하게 되어, 후술할 단계 (b)에서 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하기에 바람직하지 않다.
- [0029] 다음으로, 상기 단계 (b)는 전 단계에서 얻어진 기계적 에너지를 인가해 리튬(Li)과 탄소(C) 간의 전리튬화(pre-lithiation)반응을 일으켜 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 단계이다.
- [0030] 도 2는 본 단계 (b)에서 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조 방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- [0031] 도 2를 참조하면, 리튬(Li)과 탄소(C) 분말을 포함하는 혼합 분말에, 고에너지 기계적 밀링(high energy mechanical milling, HEMM)으로 기계적 에너지를 인가해, 리튬(Li)과 탄소(C) 간의 부분적인 전리튬화(pre-lithiation)반응을 일으켜 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 얻게 되며, 이러한 과정은 아래의 반응식으로 표현할 수 있다.
- [0032] <반응식>
- [0033] $xLi + C \rightarrow Li_xC$ (X=0.01 ~ 1)
- [0034] 상기 반응식을 참조하면, 볼밀링을 이용한 고체 합성법에 의하여, 리튬(Li) 금속과 탄소를 첨가하여 전리튬화 반응을 유도하여 전리튬화된 탄소를 제조할 수 있다. 특히, 전리튬화 반응을 유도하기 위해 간단한 공정의 볼밀링 방법을 사용함으로써, 기존의 화학적 합성 방법을 수행하지 않고도 간단하고 효율적으로 복합체를 제조할 수 있다.
- [0035] 상기 전리튬화된 탄소는 이차전지에 적용하기 이전에 일부의 리튬을 탄소가 포함하게 함으로 이차전지에 적용하였을 경우, 특히 리튬 이차전지에 이용되는 경우 초기 충전 및 방전과정에서 높은 초기효율을 가지며 이는 무정형의 즉, 비정질 탄소의 가장 큰 문제점인 초기효율 문제점을 해소할 수 있으며, 더 나아가 현재 상용된 흑연보다 높은 가역용량으로 리튬 이차전지 음극 용량의 한계점을 해결 할 수 있다.
- [0036] 본 단계 (b)에 있어서, 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon) 분말에 기계적 에너지를 가하는 방법은 특별히

제한되지 않으나, 전리튬화(pre-lithiation) 반응을 위해 고에너지 볼밀링을 이용하는 것이 바람직하다.

- [0037] 참고로, 고에너지 볼밀링은 고회전력을 통한 높은 에너지를 반응물질에 가함으로써, 분말을 미립화시키는 것은 물론 분말 입자 간의 극대화된 확산력을 통해 반응물질에 화학 반응을 유도할 수 있다.
- [0038] 상기 고에너지 볼밀링은 고에너지 스펙스 밀(high-energy spex mill), 진동 밀(vibrotary-mill), Z 밀(Z-mill), 유성 밀(planetary ball-mill), 어트리션 밀(attrition-mill) 등 고에너지 볼밀링을 위하여 사용되는 공지의 모든 볼밀링 장치에 의해 수행될 수 있다. 참고로, 통상적인 고에너지 볼밀링 과정에서는 볼밀링 동안에 온도가 200℃로 상승할 수 있으며, 압력도 6 GPa의 오더로 될 수 있다.
- [0039] 상기와 같이 고에너지 볼 밀링을 이용한 고상 합성법을 사용하면, 기존의 화학적 합성 방법을 수행하지 않고도 간단하고 효율적으로 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조할 수 있다. 한편, 고에너지 볼 밀링을 이용한 고상 합성법을 통해 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하는 보다 구체적인 방법은 아래와 같다.
- [0040]
- [0041] 먼저, 균일하게 혼합된 리튬 포일 조각 및 탄소 성분 분말을 원통형 바이얼에 볼과 함께 장입하여 고에너지 볼 밀링기에 장착시킨 후 분당 500-2000회의 회전속도로 기계적 합성을 수행하여 전리튬화된 탄소를 제조한다. 상기 볼 밀링은 1-24시간 동안 수행될 수 있다. 여기서, 볼과 혼합물의 무게비는 예컨대, 10:1~30:1로 유지하도록 하며, 산소 및 수분의 영향을 최대한 억제하기 위해서 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스(glove box) 내에서 기계적 합성을 준비한다.
- [0042] 상술한 제조방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon), 특히, 비정질의 탄소를 포함하는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)는 향상된 초기 효율 및 충전, 방전 특성을 가지므로 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 전극 활물질 재료로 사용하는 것에 적합하다. 특히, 상기 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 포함하는 이차전지의 사이클 수명도 매우 우수하다.
- [0043] 한편, 상기 전리튬화된 탄소는 99.5 wt% 내지 63.5 wt%의 탄소를 포함하고, 평균 직경 1nm 이상 500 μm 미만인 분말 형태를 가지는 것이 바람직하며, 비정질의 탄소 입자인 것이 바람직하다.
- [0044] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 의해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 포함하는 이차전지용 전극 활물질을 제공한다.
- [0045] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 이차전지용 전극 활물질을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0046] 도 3은 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 전극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지의 개략도이다.
- [0047] 상기 이차전지(1)는 양극(12), 음극(11) 및 상기 양극(12)과 상기 음극(11) 사이에 배치된 세퍼레이터(13)를 포함할 수 있다. 상기 이차전지(1)는 전해질(미도시), 전지 용기(14), 및 상기 전지 용기(14)를 봉입하는 봉입부재(15)를 더 포함할 수 있다. 이러한 이차전지(1)는 상기 양극(12), 상기 음극(11) 및 상기 세퍼레이터(13)를 차례로 적층한 후, 권취된 상태로 상기 전지용기(14)에 수납하여 제조될 수 있다.
- [0048] 도 4는 본 발명에 따른 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 전극 활물질로 포함하는 이차전지 음극의 개략도이다.
- [0049] 상기 음극(11)은 집전체(111) 및 상기 집전체(111) 상에 형성된 활물질층(112)을 포함할 수 있다. 상기 활물질층(112)은 본 발명에 따른 금속-텔루륨 화합물 및 탄소를 함유한 복합체를 포함한다. 상기 음극(11)은 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 등 의 비수용성 바인더 또는 폴리에틸렌이민, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아크릴릭애씨드(PAA), 카복시메틸셀룰로스(CMC), 스티렌-부타디엔 레버(SBR) 등의 수용성 바인더를 추가로 포함할 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0051] <실시예> 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon) 및 이를 포함하는 이차전지의 제조
- [0052] (1) 리튬 금속과 탄소의 전리튬화 반응(pre-lithiation)을 통한 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제

조

- [0053] 시중에서 쉽게 구입 가능한 리튬 금속 포일을 1 cm²의 사이즈로 조각내어, 탄소(Super P) 분말과 몰 비 0.3 : 1으로 섞은 후, 지름 5.5 cm, 높이 9 cm의 SKD11 재질의 원통형 바이알에 3/8인치 크기의 볼과 함께 장입하여 볼 밀기(vibrating mill, spex 8000)에 장착시킨 후 분당 900회의 회전속도로 기계적 합성을 수행하였다.
- [0054] 이때, 볼과 분말과의 무게 비는 20:1로 유지하였으며 산소 및 수분의 영향을 최대한 억제하기 위해서 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 내에서 기계적 합성을 준비하였다. 상기 기계적 합성을 3시간 수행하여 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 제조하였다.
- [0055] 도 5는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 X-선 회절분석 특성 결과 그래프이다. 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)는 리튬의 몰 비율에 의해 Li_xC (X=0.01 ~ 1)로 합성될 수 있으며, 그 형태는 상기 기계적 합성법을 이용해 제조하였을 경우 비정질의 형태로 쉽게 제조될 수 있으며, 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 리튬이차전지의 전극재료로 사용하였을 경우, 현재 상용화 되고 있는 탄소계 음극(흑연)의 단점인 낮은 용량 및 초기효율의 문제점을 극복하여 흑연보다 높은 용량 및 초기효율을 구현할 수 있다. 본 연구의 일 실시예에서 사용하는 물질은 리튬과 탄소 성분을 포함하는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 제조를 위하여, 리튬 금속 및 탄소 분말을 적절한 몰 비율로 함께 제조하여 사용한다.
- [0056] 도 6은 상기 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 고분해능 투과 전자 현미경 (HRTEM) 사진이다. 도 6을 참고하면 상기 제조방법을 통해 비정질의 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)가 제조되었음을 확인할 수 있으며, Energy Dispersive Spectrometer (EDS) mapping 사진을 통해 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)가 리튬 및 탄소 성분과 함께 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.
- [0057] (2) 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 포함하는 이차전지의 초기 효율 특성, 사이클 특성의 평가
- [0058] 도 7은 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 리튬 이차전지용 전극으로 사용하였을 경우의 충방전 실험 결과 그래프이다. 도 7의 청색 그래프는 본 발명의 일 실시예인 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)와 동일한 조건에서 볼밀링만 진행한 탄소(비정질 탄소)의 충방전 결과이다. 도 7의 적색 그래프는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 이용한 경우에 있어서의 제 1사이클에 대한 충전 및 방전 거동을 각각 보여주는 그래프이다. 제 1사이클의 충전 및 방전 용량이 482 mAh/g와 640 mAh/g을 나타내며, 초기 사이클의 효율은 약 133%정도를 나타내었다. 이는 동일한 방법으로 제조된 비정질 탄소의 충전 및 방전 용량 563 mAh/g와 916 mAh/g, 초기 사이클의 효율인 61.5%와 비교하여 향상된 결과를 보였으며, 제조된 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)의 용량은 기존의 탄소계 음극(372mAh/g)에 비해 상당히 높은 용량 및 초기효율 값을 보였다.
- [0059] 도 8은 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 리튬 이차전지에서의 음극 활물질로 사용한 경우 사이클 특성 데이터를 보여주는 그래프로서 본 발명의 제일 실시예인 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 음극 활물질 재료로 사용한 리튬 이차전지의 경우, 0V 내지 2V의 반응 전위에서 수 사이클에 대해서도 용량변화 없이 우수한 수명특성을 보인다.
- [0060] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)를 이차전지 특히 리튬 이차전지의 음극 물질로 사용하며, 이 경우 이차전지 특히 리튬 이차전지의 충전 및 방전 시 음극에서 발생하는 음극물질의 큰 초기 비가역 용량은 제조 단계의 리튬의 양을 조절하여 향상시킬 수 있다.
- [0061] 이에 따라 이차전지 특히 리튬 이차전지 전극에서 가장 중요시되는 초기효율을 확보할 수 있고, 용량과 사이클 수명도 향상할 수 있다. 나아가, 상기 전리튬화된 탄소(pre-lithiated carbon)가 사용되는 이차전지, 특히 리튬 이차전지는 상용화된 흑연보다 높은 용량, 초기 효율 및 우수한 싸이클 특성을 나타낸다.
- [0062] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

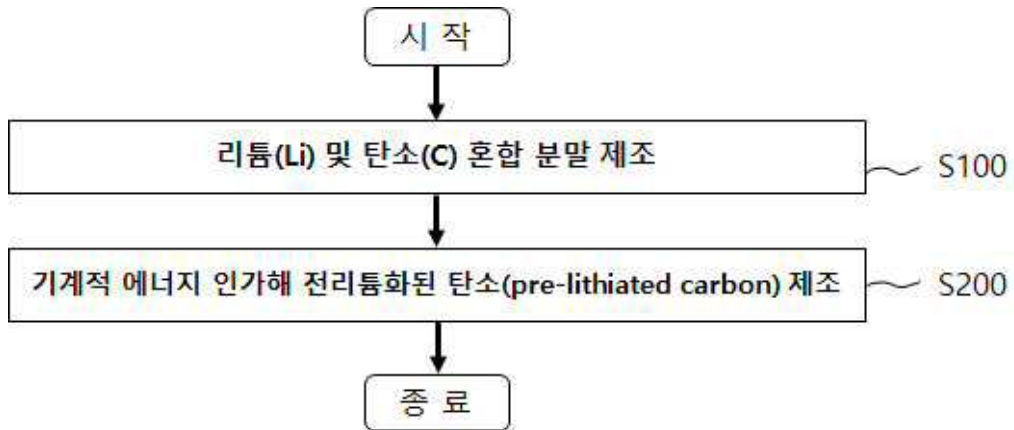
부호의 설명

- [0063] 1: 리튬 또는 나트륨 이차전지 11: 음극

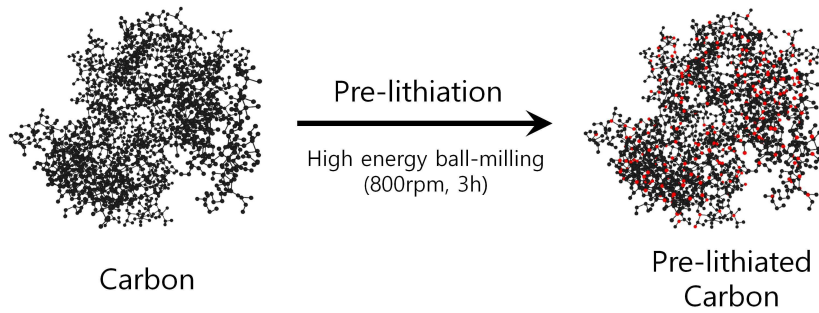
- 12: 양극 13: 세퍼레이터
- 14: 전지 용기 15: 봉입부재
- 111: 집전체 112: 활물질층

도면

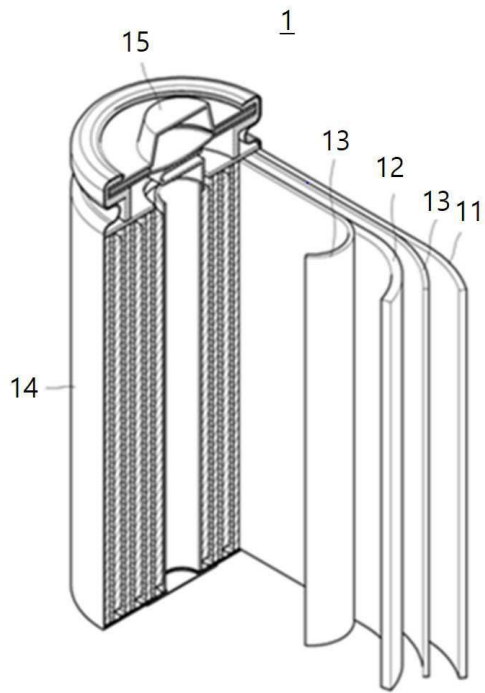
도면1



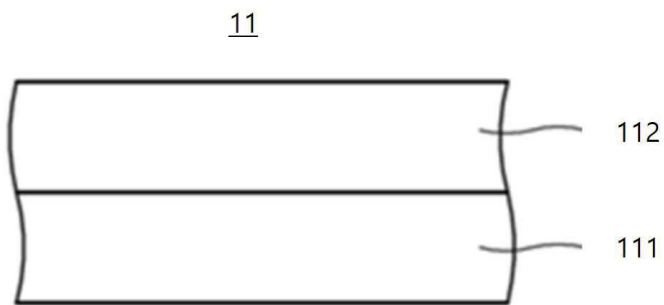
도면2



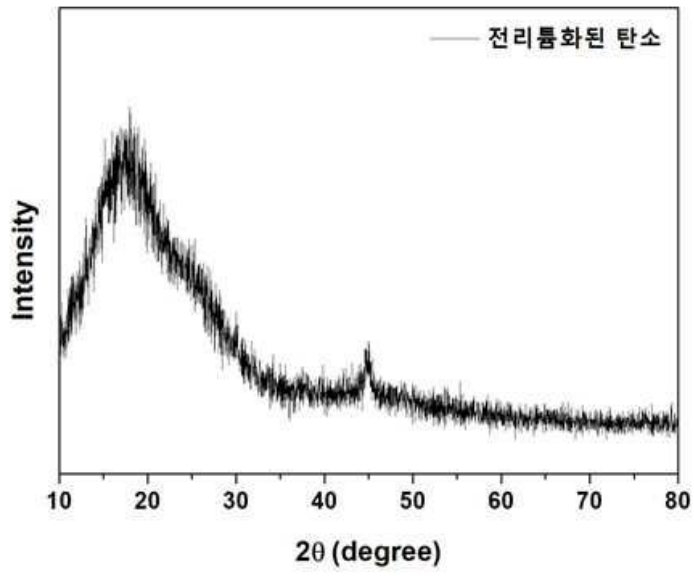
도면3



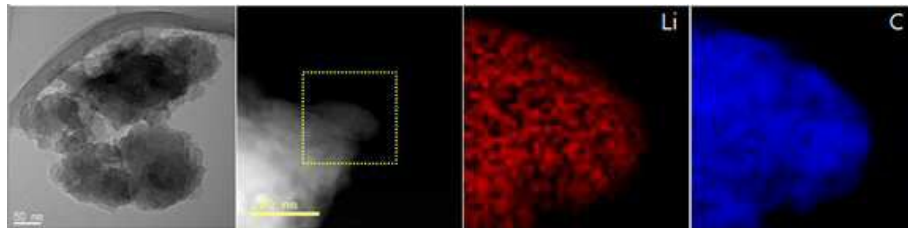
도면4



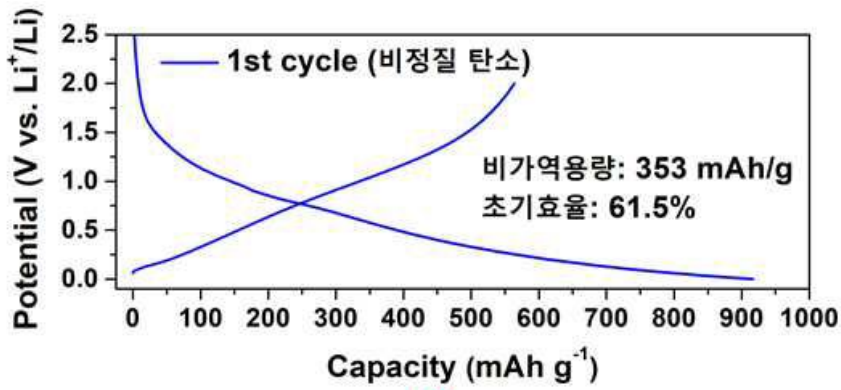
도면5



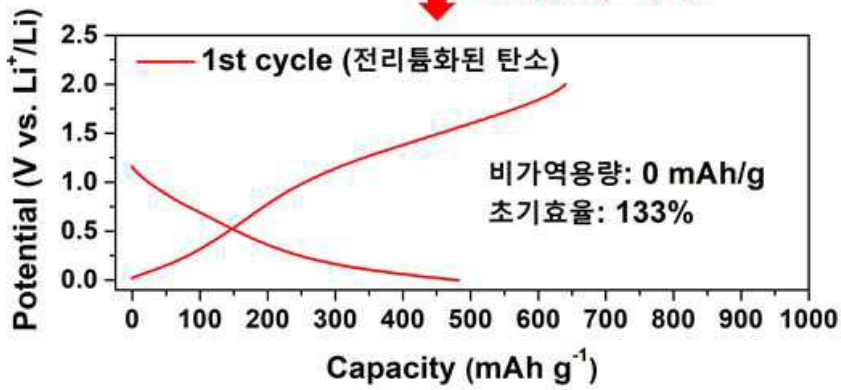
도면6



도면7



↓ 전리통화 처리



도면8

