(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0065839
(43) 공개일자 2019년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 21/068* (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 21/0687 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0165391
(22) 출원일자 2017년12월04일
심사청구일자 2017년12월04일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
채수종
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
박승규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

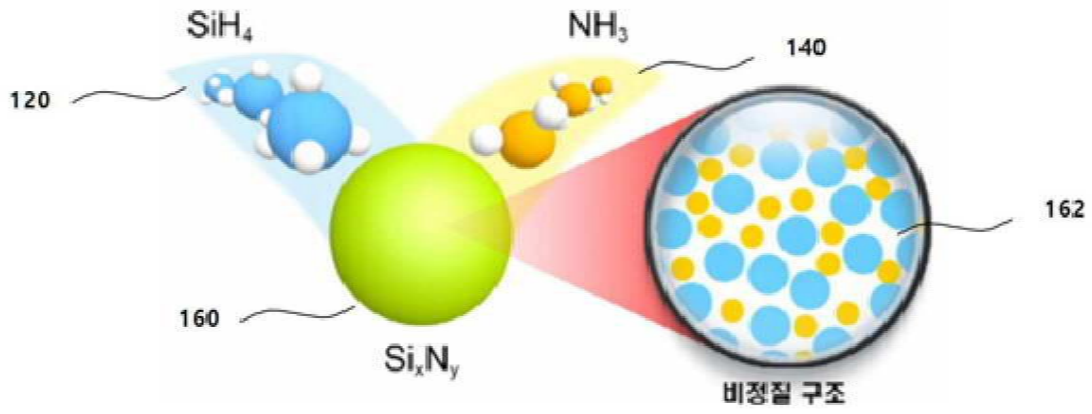
전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘나이트라이드 음극재 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기체상인 실란 가스와 암모니아 가스가 열분해되어 제조된 실리콘나이트라이드 입자 또는 실란 가스와 암모니아 가스가 탄소계 소재 상에 기상증착되어 제조된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자가 코팅된 실리콘나이트라이드 음극재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/0254 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)
C23C 16/4417 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
H01M 4/625 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘나이트라이드; 및

상기 실리콘나이트라이드의 표면에 코팅된 탄소 원자들;을 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘나이트라이드는,

비정질 구조이고, 균일하게 분산된 실리콘 원자들 및 질소 원자들로 이루어진,

실리콘나이트라이드 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리콘나이트라이드를 구성하는 질소 원자의 원자퍼센트는 5at% 내지 40at%인,

실리콘나이트라이드 음극재.

청구항 4

튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계;

상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계; 및

상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 탄소 원자들을 코팅하는 코팅단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 주입단계 이전에,

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및

상기 튜브로 내부의 온도를 500℃ 내지 700℃로 승온시키는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 튜브로 내부에 주입된 원료 가스들은 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하고,

상기 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:25 내지 100:200인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제1 승온단계 이전에,

상기 원료 가스의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 제1 승온단계 이후, 상기 튜브로 내부를 상기 제1 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제1 온도유지단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 제1 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 900℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 온도유지단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 낮추는 냉각단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 코팅단계는,

상기 냉각단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제2 승온단계;

상기 승온된 튜브로 내부에 탄소를 함유하는 기상 원료를 주입하는 제2 주입단계;

상기 기상 원료를 주입하면서 상기 튜브로 내부를 상기 제2 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제2 온도유지단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 기상 원료는,

아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)을 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 냉각단계 이후, 상기 제2 승온단계 이전에,

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 제2 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제2 온도유지단계 이후,

상기 기상 원료의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추는 단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 16

제4항에 있어서,

상기 코팅단계는,

상기 생성된 실리콘나이트라이드 입자와 석유계 피치를 혼합하여 튜브로 내부에서 열처리하는 열처리단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 열처리단계에서 상기 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 18

내부에 탄소계 소재가 마련된 튜브로 내부에 복수의 원료가스들을 주입하는 제1 주입단계;

튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계; 및

상기 탄소계 소재 상에 생성된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소원자들을 코팅하는 코팅단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 주입단계 이전에,

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및

상기 튜브로 내부의 온도를 500℃ 내지 700℃로 승온시키는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 튜브로 내부에 주입된 원료가스들은 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하고,

상기 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:5 내지 100:50인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 제1 승온단계 이전에,

상기 원료 가스의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 제1 승온단계 이후, 상기 튜브로 내부를 상기 제1 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제1 온도유지단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 제1 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 900℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 제1 온도유지단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 낮추는 냉각단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 코팅단계는,

상기 냉각단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제2 승온단계;

상기 승온된 튜브로 내부에 탄소를 함유하는 기상 원료를 주입하는 제2 주입단계;

상기 기상 원료를 주입하면서 상기 튜브로 내부를 상기 제2 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제2 온도유지단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 탄소를 함유하는 기상 원료는,

아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)을 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 냉각단계 이후, 상기 제2 승온단계 이전에,

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 28

제25항에 있어서,

상기 제2 승온단계에서 상기 튜브로 내부의 승온된 온도는 600℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 29

제25항에 있어서,

상기 제2 온도유지단계 이후,

상기 기상 원료의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및

상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추는 단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 30

제18항에 있어서,

상기 코팅단계는,

상기 생성된 실리콘나이트라이드 박막과 석유계 피치를 혼합하여 튜브로 내부에서 열처리하는 열처리단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 열처리단계에서 상기 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 32

튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계;

상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계;

상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자를 연마하여 제1 전구체를 제조하는 제1 연마단계;

상기 제1 전구체를 연마하여 제2 전구체를 제조하는 제2 연마단계; 및

상기 연마된 제2 전구체를 소성하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 제1 연마단계는,

상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자와 유기용매를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 실리콘나이트라이드 입자 및 유기용매를 습식 연마하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 34

제32항에 있어서,

상기 제2 연마단계는,

상기 제1 전구체 및 탄소계 원료를 혼합 및 교반하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 혼합물을 건식 연마하는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 건식 연마 단계 이전에,

상기 제조된 혼합물을 건조하는 단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 36

제34항에 있어서,

상기 건식 연마 단계 이후에,

상기 건식 연마된 혼합물을 체거름하는 단계;를 더 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 37

제32항에 있어서,

상기 연마된 제2 전구체를 소성하는 단계는,

상기 제2 전구체를 튜브로 내부에 주입하여, 800℃ 내지 1000℃로 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 제2 전구체를 공냉시키는 단계;를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 38

제33항에 있어서,

상기 유기용매는 이소프로필알코올인,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

청구항 39

제33항에 있어서,

상기 탄소계 원료는 석유계 피치를 포함하는,

실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리콘나이트라이드 음극재 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 실란(Silane, SiH_4) 가스 및 암모니아(NH_3) 가스가 열분해(pyrolysis) 또는 기상증착되어 제조된 실리콘나이트라이드(SiN) 입

자 또는 박막 및 실리콘나이트라이드 입자 또는 박막 표면에 코팅된 탄소 원자들을 포함하는 실리콘나이트라이드 음극재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 기계적 연마를 통해 제조된 실리콘나이트라이드 입자 및 탄소 원자들을 포함하는 실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전자기기, 웨어러블 기기 등이 소형화 및 경량화됨에 따라, 전자기기에 이용되는 이차전지의 에너지밀도를 향상시키고 이차전지가 경량화되도록 요구되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 다른 이차전지에 비해, 고에너지 밀도, 고전압 및 고용량의 특성을 가져 각종 기기의 전원으로써 널리 보급되어 있다. 리튬 이차전지는 양극 활물질로써 리튬 코발트 복합산화물 등의 스피넬 구조를 갖는 리튬 함유 금속 복합산화물을 포함하고 있으며, 음극 활물질로써 리튬 금속의 인터칼레이션이 가능한 다층 구조를 갖는 탄소재료를 포함하고 있다.

[0005] 그러나 탄소재료를 음극 활물질로 사용한 이차전지는 용량이 작아 효과적인 용량 증가가 어렵다. 이에 따라, 고기능 전자기기나 전기자동차의 에너지원으로 이용될 수 있도록 고용량 전지로 제조되기 위해서 탄소 이상의 용량을 갖는 음극 활물질 재료의 개발이 필요하다.

[0006] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 실리콘, 주석 등의 원소를 포함하는 합금계 음극 재료에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0007] 그러나 실리콘 재료는 탄소계 재료와 비교하여 사이클 특성이 저하되는 문제점이 있어 실용화에 어려움이 있다.

[0008] 한국등록특허 제10-1741004호는 나노 Si 미립자와 전기 전도성 물질이 비정질 탄소 내에 분산되어 내재되는 실리콘-탄소 복합체를 제조하기 위한 조성물, 및 이로부터 제조된 실리콘-탄소 복합체, 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 이차전지용 전극 및 실리콘-탄소 복합체 제조방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로써, 질소 원자 및 실리콘 원자가 균일하게 분산된 실리콘나이트라이드(SiN)를 포함하는 입자 또는 박막 및 실리콘나이트라이드 입자 또는 박막의 표면에 코팅된 탄소 원자들을 포함하는 실리콘나이트라이드 음극재를 제공할 수 있다.

[0010] 구체적으로, 실란(SiH_4) 가스와 암모니아(NH_3) 가스를 고온에서 열분해하거나 기상 증착하여 질소 원자 및 실리콘 원자가 균일하게 분산된 실리콘나이트라이드 입자 또는 실리콘나이트라이드 박막 및 제조된 실리콘나이트라이드 입자 또는 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자들을 코팅하는 실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0011] 또한, 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 기계적 연마하여 탄소 및 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극재 제조 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 실리콘나이트라이드 음극재는 실리콘나이트라이드; 및 상기 실리콘나이트라이드의 표면에 코팅된 탄소 원자들;을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 실리콘나이트라이드는, 비정질 구조이고, 균일하게 분산된 실리콘 원자들 및 질소 원자들로 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 실리콘나이트라이드를 구성하는 질소 원자의 원자퍼센트는 5at% 내지 40at%일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법은 튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계; 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계; 및 상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 탄소 원자들을 코팅하는 코팅단계;를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 제1 주입단계 이전에, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및 상기 튜브로 내부의 온도를

500℃ 내지 700℃로 승온시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 튜브로 내부에 주입된 원료 가스들은 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하고, 상기 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:25 내지 100:200일 수 있다.

[0018] 상기 제1 승온단계 이전에, 상기 원료 가스의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 제1 승온단계 이후, 상기 튜브로 내부를 상기 제1 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제1 온도유지단계;를 더 포함할 수 있다.

[0020] 상기 제1 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 900℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0021] 상기 제1 온도유지단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 낮추는 냉각단계;를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기 코팅단계는, 상기 냉각단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제2 승온단계; 상기 승온된 튜브로 내부에 탄소를 함유하는 기상 원료를 주입하는 제2 주입단계; 상기 기상 원료를 주입하면서 상기 튜브로 내부를 상기 제2 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제2 온도유지단계;를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 탄소를 함유하는 기상 원료는, 아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 냉각단계 이후, 상기 제2 승온단계 이전에, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 제2 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0026] 상기 제2 온도유지단계 이후, 상기 기상 원료의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0027] 상기 코팅단계는, 상기 생성된 실리콘나이트라이드 입자와 석유계 피치를 혼합하여 튜브로 내부에서 열처리하는 열처리단계;를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 열처리단계에서 상기 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법은 내부에 탄소계 소재가 마련된 튜브로 내부에 복수의 원료가스들을 주입하는 제1 주입단계; 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계; 및 상기 탄소계 소재 상에 생성된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소원자들을 코팅하는 코팅단계;를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 제1 주입단계 이전에, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및 상기 튜브로 내부의 온도를 500℃ 내지 700℃로 승온시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 튜브로 내부에 주입된 원료가스들은 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하고, 상기 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:5 내지 100:50일 수 있다.

[0032] 상기 제1 승온단계 이전에, 상기 원료 가스의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0033] 상기 제1 승온단계 이후, 상기 튜브로 내부를 상기 제1 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제1 온도유지단계;를 더 포함할 수 있다.

[0034] 상기 제1 승온단계에서 승온된 튜브로 내부의 온도는 900℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0035] 상기 제1 온도유지단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 낮추는 냉각단계;를 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 코팅단계는, 상기 냉각단계 이후, 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제2 승온단계; 상기 승온된 튜브로 내부에 탄소를 함유하는 기상 원료를 주입하는 제2 주입단계; 상기 기상 원료를 주입하면서 상기 튜브로 내부를 상기 제2 승온단계에서 승온시킨 온도로 소정시간 유지시키는 제2 온도유지단계;를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 탄소를 함유하는 기상 원료는, 아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 냉각단계 이후, 상기 제2 승온단계 이전에, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0039] 상기 제2 승온단계에서 상기 튜브로 내부의 승온된 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0040] 상기 제2 온도유지단계 이후, 상기 기상 원료의 주입을 중단하고, 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및 상기 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 코팅단계는, 상기 생성된 실리콘나이트라이드 박막과 석유계 피치를 혼합하여 튜브로 내부에서 열처리하는 열처리단계;를 포함할 수 있다.

[0042] 상기 열처리단계에서 상기 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 실리콘나이트라이드 음극재 제조 방법은 튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계; 상기 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계; 상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자를 연마하여 제1 전구체를 제조하는 제1 연마단계; 상기 제1 전구체를 연마하여 제2 전구체를 제조하는 제2 연마단계; 및 상기 연마된 제2 전구체를 소성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0044] 상기 제1 연마단계는, 상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자와 유기용매를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 실리콘나이트라이드 입자 및 유기용매를 습식 연마하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0045] 상기 제2 연마단계는, 상기 제1 전구체 및 탄소계 원료를 혼합 및 교반하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 혼합물을 건식 연마하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 건식 연마 단계 이전에, 상기 제조된 혼합물을 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0047] 상기 건식 연마 단계 이후에, 상기 건식 연마된 혼합물을 체거름하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0048] 상기 연마된 제2 전구체를 소성하는 단계는, 상기 제2 전구체를 튜브로 내부에 주입하여, 800℃ 내지 1000℃로 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 제2 전구체를 공냉시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 유기용매는 이소프로필알코올일 수 있다.

[0050] 상기 탄소계 원료는 석유계 피치를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 질소 원자 및 실리콘 원자가 균일하게 분산된 비정질의 실리콘나이트라이드를 제조할 수 있고, 실리콘나이트라이드의 표면이 탄소 원자들로 코팅된 실리콘나이트라이드는 리튬 이차전지의 음극재로 이용될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극재를 리튬 이차전지에 사용할 경우, 리튬 이차전지의 비용량(specific capacity)과 효율을 향상시킬 수 있다. 종래의 실리콘 입자로 이루어진 음극재는 실리콘 입자가 깨지는 문제점이 있었는데, 이러한 문제점을 해결하여 이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0053] 또한, 실리콘나이트라이드 입자를 기계적 연마하여 음극재로 제조한 경우, 제조된 음극재의 산화도가 감소하여 이차전지의 충방전 시 생성되는 비가역적인 상(phase)의 양이 감소하고, 이차전지의 효율이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 실리콘나이트라이드 입자를 나타내는 모식도이다.

도 2는 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 3은 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 음극재 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 4는 종래의 실리콘 입자를 포함하는 음극재 및 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극재의 충방전 반응 결과를 나타내는 모식도이다.

도 5는 원료 가스의 혼합비 및 실리콘나이트라이드의 소성 온도에 따른 실리콘나이트라이드의 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 실리콘 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 포인터 맵핑을 통한 성분분석 결과이다.

도 7은 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지이다.

도 7a는 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 대한 TEM 이미지이다.

도 7b는 실리콘나이트라이드를 구성하고 있는 질소 원자의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 7c는 실리콘나이트라이드를 구성하고 있는 산소 원자의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 7d는 실리콘나이트라이드를 구성하고 있는 실리콘 원자의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 8은 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 포인터 맵핑을 통한 성분분석 결과이다.

도 8a는 $Si_{0.8}N_{0.2}$ 입자의 표면에 대한 TEM 이미지 및 $Si_{0.8}N_{0.2}$ 입자를 구성하고 있는 원자들의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 8b는 $Si_{0.75}N_{0.25}$ 입자의 표면에 대한 TEM 이미지 및 $Si_{0.8}N_{0.2}$ 입자를 구성하고 있는 원자들의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 8c는 $Si_{0.7}N_{0.3}$ 입자의 표면에 대한 TEM 이미지 및 $Si_{0.8}N_{0.2}$ 입자를 구성하고 있는 원자들의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 9는 실리콘나이트라이드 입자의 외곽부터 중심부까지에 대한 성분분석을 나타내는 이미지이다.

도 10은 1000℃에서 생성된 실리콘나이트라이드의 구조를 나타내는 이미지이다.

도 11은 그라파이트의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

도 12는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

도 12a는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

도 12b는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

도 12c는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

도 12d는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 구성하고 있는 원자들의 분포도를 나타내는 이미지이다.

도 13은 성분비에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극재의 충방전 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 14는 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 음극재의 전기화학 평과 결과를 나타내는 그래프이다.

도 14a는 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 이차전지의 초기 용량을 나타내는 그래프이다.

도 14b는 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 이차전지의 사이클에 대한 용량을 나타내는 그래프이다.

도 15는 사이클 이후 실리콘나이트라이드의 단면을 분석한 이미지이다.

도 16은 실리콘나이트라이드 음극재를 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.

도 17은 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 TEM으로 분석한 이미지 및 실리콘나이트라이드 입자의 성분을 TEM EDS 포인터 맵핑을 통해 분석한 결과이다.

도 18은 연마된 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재에 대한 SEM 이미지이다.

도 19는 연마된 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재의 전기화학 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 19a는 연마된 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 이차전지의 초기 용량을 나타내는 그래프이다.

도 19b는 연마된 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 이차전지의 사이클에 대한 용량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재 및 이의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0056] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0057] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 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.

[0058] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0059] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0061] 도 1은 실리콘나이트라이드 입자를 나타내는 모식도이다.

[0062] 이하 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한다.

[0063] 실리콘나이트라이드(SiN) 입자(160)는 기체상을 갖는 실리콘 계열의 가스와 질소 계열의 가스를 열분해(pyrolysis)하여 제조될 수 있다.

[0064] 구체적으로 실리콘 계열의 가스는 실란(SiH_4) 가스(120)일 수 있고, 질소 계열의 가스는 암모니아(NH_3) 가스(140)일 수 있다.

[0065] 실란 가스(120)와 암모니아 가스(140)로부터 제조된 실리콘나이트라이드 입자(160)는 비정질 구조(162)로 이루어질 수 있고, 실리콘 원자 및 질소 원자를 포함할 수 있다.

[0066] 구체적으로 실리콘나이트라이드 입자(160)를 구성하는 질소 원자의 원자 퍼센트(atomic percent, at%)는 5at% 내지 40at%일 수 있다.

[0067] 기체상을 기반으로 하여 실리콘나이트라이드 입자(160)를 제조함으로써 각 원소들이 균일하게 분산된 비정질 구조(162)를 갖는 실리콘나이트라이드 입자(160)를 제조할 수 있다. 즉, 종래에는 가스의 혼합이 아니어서, 균일하게 분산된 실리콘나이트라이드 입자를 얻기 힘들었던 문제를 해결하였다.

[0069] 도 2는 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재를 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.

[0070] 이하 도 2를 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극재 제조 방법은 튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계(220), 상기 주입단계의 완료 이후, 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계(240) 및 상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 탄소원자들을 코팅하는 코팅단계(260)를 포함할 수 있다.

[0072] 여기서 복수의 원료 가스들은 실란(SiH_4) 가스와 암모니아(NH_3) 가스를 포함할 수 있고, 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:25 내지 100:200일 수 있다.

[0073] 불활성 가스는 반응성이 낮은 질소 가스 또는 아르곤 가스 중 적어도 하나를포함할 수 있다.

[0074] 튜브로 내부에 원료 가스들을 주입하기 전에, 튜브로의 내부로 불활성 가스를 주입할 수 있다. 이는, 튜브로 내부에 존재하는 불순물을 제거하기 위함이다.

[0075] 또한, 튜브로 내부에 원료 가스들을 주입하기 전에 튜브로 내부의 온도를 500℃ 내지 700℃로 승온시킬 수 있다. 튜브로 내부의 온도를 기설정된 온도까지 승온시킴으로써 튜브로 내부에 주입되는 원료 가스들이 열에 의해 분해되어 실리콘나이트라이드 입자가 생성될 수 있다.

[0076] 500℃ 미만의 온도에서 원료 가스들을 열분해할 경우, 원료 가스들이 충분히 분해되지 않을 수 있어 첨가 원소들이 균일하게 분산된 구조를 갖는 실리콘나이트라이드 입자를 제조하기 어렵다.

[0077] 반대로 700℃ 초과의 온도에서 원료 가스들을 열분해할 경우, 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 이루고 있는 실리콘 원자와 질소 원자의 균질성이 감소하여, 실리콘 결정상이 형성될 가능성이 높아진다.

[0078] 튜브로 내부의 온도가 기설정된 승온 온도에 도달되면 튜브로 내부에 원료 가스들을 주입할 수 있다. 원료 가스들을 이루고 있는 실란 가스 대 암모니아 가스의 비율은 100:25 내지 100:200일 수 있다.

[0079] 기설정된 비율로 주입된 가스들을 기반으로하여 제조된 실리콘나이트라이드 입자는 입자의 전반에 균일하게 분산된 질소 원자 5at% 내지 40at%를 포함한다.

[0080] 기설정된 시간동안 튜브로 내부에 원료 가스들을 주입한 후, 원료 가스들의 주입을 중단하고, 불활성 가스를 튜브로 내부에 주입할 수 있다. 이에 따라, 튜브로 내부에 남아있는 원료 가스들이 제거되어, 원료 가스들이 추가로 분해되는 문제를 해결할 수 있다.

[0081] 불활성 가스가 주입되고 있는 튜브로 내부의 온도를 증가시켜 실리콘나이트라이드 입자에 결정성을 확보할 수 있다. 튜브로 내부의 온도를 900℃ 내지 1000℃로 승온시키고, 소정 시간동안 튜브로 내부의 온도를 유지시킬 수 있다. 설정된 온도 및 시간만큼 튜브로 내부의 온도를 유지시킨 후, 튜브로 내부의 온도를 냉각하여 결정성을 포함하는 실리콘나이트라이드 입자를 생성시킬 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따라 생성된 실리콘나이트라이드 입자는 비정질 구조 및 준결정으로 이루어질 수 있다.

[0083] 900℃ 내지 1000℃까지 승온된 튜브로 내부의 온도를 유지시키는 시간은 주입된 원료 가스들의 양에 따라 달라질 수 있다. 튜브로 내부의 온도가 유지되는 동안 실리콘나이트라이드 입자를 이루고 있는 비정질 구조의 일부가 준결정화될 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 제조하는 방법은 종래의 실리콘을 포함하는 음극재를 제조하는 방법과 비교하여 음극재를 이루고 있는 실리콘나이트라이드 입자에 비정질 구조를 형성시키기 용이하다.

[0085] 또한, 원료 가스들을 이루고 있는 암모니아 가스의 함량을 증가시킬수록 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 구성하는 질소 원자의 함량이 증가하고, 질소 원자의 함량이 증가할수록 실리콘나이트라이드 입자에 결정구조가 형성되는 반응을 더욱 억제할 수 있다.

[0086] 즉, 주입되는 원료 가스에서 암모니아 가스의 함량이 높아질수록 실리콘나이트라이드 입자에 형성되는 비정질 구조의 면적이 증가할 수 있다.

[0087] 실리콘나이트라이드 입자로 이루어진 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 리튬 이차전지의 충방전에 대한 성능은 실리콘나이트라이드 입자에 형성된 비정질 구조의 면적이 증가할수록 향상된다.

[0088] 그러나 실란 가스 대비 암모니아 가스의 비율이 100:200을 초과하여 암모니아 가스가 지나치게 많은 조건에서 제조된 실리콘나이트라이드 입자가 음극재로 이용되었을 때, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 성능은 저하될 수 있다. 이는 질소의 함량이 높은 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 이차전지가 충방전 반응을 할 때, 실리콘나이트라이드 입자에 분산된 질소 원자가 실리콘 원자와 리튬 원자 사이의 결합을 방해하기 때문이다. 충방전 반응시 발생되는 실리콘 원자와 리튬 원자의 합금 또는 용출은 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는데, 질소 원자와 결합된 실리콘 원자의 양이 증가할수록 리튬 원자와 결합할 수 있는 실리콘 원자의 양이 적어지기 때문에

음극재의 산화환원 반응이 저하된다.

[0089] 반대로 실란 가스 대비 암모니아 가스의 비율이 100:25 미만으로 암모니아 가스가 지나치게 적은 조건에서 제조된 실리콘나이트라이드 입자는 결정질 구조가 형성될 확률이 높아 비정질 구조가 차지하는 면적이 줄어든다. 비정질 구조보다 결정질 구조의 비율이 더 높은 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재는 실리콘나이트라이드 입자가 포함하는 결정질 구조로 인하여 충방전 반응에 따른 리튬 이차전지의 성능이 저하된다.

[0090] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘나이트라이드 입자의 원자%가 5at% 내지 40at%가 되는 것이 바람직하다.

[0091] 생성된 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 탄소 원자들을 코팅하기 위해 기상 원료 또는 석유계 피치를 이용할 수 있다.

[0092] 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 코팅된 탄소 원자는 전자 전달 경로를 제공하여 전기 전도도를 향상시키고, 충전 및 방전 시 실리콘 등의 금속의 부피 변화를 제어함으로써, 극판 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 코팅된 탄소 원자는 실리콘 입자와 전해액이 바로 맞닿아서 발생할 수 있는 계면 부반응을 막아주고, 계면의 전기 전도도를 향상시키며, 전극의 부피 팽창을 제어하는 역할도 할 수 있다.

[0093] 기상 원료는 아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)일 수 있다. 기상 증착 공정을 이용하여 기상 원료를 열분해하고, 열분해된 탄소 원자들을 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 코팅시킨다.

[0094] 구체적으로, 코팅될 실리콘나이트라이드 입자를 튜브로 내부에 넣고, 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 승온시킨다. 여기서 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃가 되도록 승온한다. 튜브로 내부의 온도가 기설정된 온도까지 도달되면, 기설정된 온도를 유지하면서 튜브로 내부에 기상 원료를 소정 시간 동안 주입한다. 기상 원료의 주입이 끝난 후, 기상 원료 주입을 중단하고 불활성 가스를 튜브로 내부에 다시 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추어, 공냉시킨다.

[0095] 석유계 피치가 기상 원료로써 주입되는 경우, 실리콘나이트라이드 입자와 석유계 피치를 혼합하여 열처리함으로써 실리콘나이트라이드 입자들의 표면에 탄소 원자들을 코팅시킬 수 있다.

[0096] 구체적으로, 코팅될 실리콘나이트라이드 입자와 석유계 피치를 혼합한 후 튜브로 또는 챔버 내부로 주입하여 불활성 가스 분위기(atmosphere)에서 소성시킨다. 여기서 소성시킬 때, 튜브로 혹은 챔버 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있고, 튜브로 또는 챔버 내부의 온도가 600℃ 내지 1000℃ 사이의 기설정된 온도에 도달하면 소정 시간동안 기설정된 온도를 유지시킨다.

[0097] 실리콘나이트라이드 입자의 표면에 탄소 원자들을 코팅하는 공정 동안 600℃ 미만의 조건에서 열처리되는 경우, 탄소의 결정성이 감소하고, 이를 포함하는 음극재의 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0098] 반대로 1000℃ 초과의 조건에서 탄소 원자가 코팅될 경우, 실리콘나이트라이드 입자의 비정질 구조가 결정화되는 비율이 증가하여 음극재의 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0099] 탄소 원자가 코팅된 실리콘나이트라이드 입자는 집전체에 도포되어 리튬 이차전지의 음극재로 이용될 수 있다.

[0101] 도 3은 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 음극재 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

[0102] 이하 도 3을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한다.

[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 제조하는 방법은 내부에 탄소계 소재가 마련된 튜브로 내부에 복수의 원료가스들을 주입하는 제1 주입단계(320), 상기 주입단계의 완료 이후, 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계(340) 및 상기 기판에 생성된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소원자들을 코팅하는 코팅단계(360)를 포함할 수 있다.

[0104] 여기서 탄소계 소재는 음극재로 이용될 수 있는 탄소 소재를 포함하는 그라파이트 또는 카본 블랙일 수 있다.

[0105] 원료 가스들은 실란 가스 및 암모니아 가스로 이루어질 수 있고, 실란 가스 대 암모니아 가스의 혼합비는 100:5 내지 100:50일 수 있다.

[0106] 불활성 가스는 반응성이 낮은 질소 가스 또는 아르곤 가스중 적어도 하나를포함할 수 있다.

[0107] 내부에 탄소계 소재가 마련된 튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하기 전에, 튜브로의 내부로 불활성 가

스를 주입하여, 튜브로 내부에 존재하는 불순물을 제거한다. 불활성 가스 분위기가 조성된 튜브로 내부의 온도는 500℃ 내지 700℃로 승온시킴으로써 튜브로 내부에 주입되는 원료 가스가 분해될 수 있는 조건을 조성한다.

[0108] 500℃ 미만의 온도에서 원료 가스들을 열분해할 경우, 실란 가스 및 암모니아 가스가 충분히 분해되지 않아 첨가 원소가 균일하게 분산된 구조를 갖는 실리콘나이트라이드 박막을 제조하기 어렵다.

[0109] 반대로 700℃ 초과의 온도에서 원료 가스를 열분해할 경우, 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 이루고 있는 실리콘 원자와 질소 원자가 불균일하게 분산되어 균질성이 저하된 실리콘나이트라이드 박막이 생성될 수 있다. 또한, 실리콘나이트라이드에 실리콘 결정상이 쉽게 형성될 수 있다.

[0110] 튜브로 내부의 온도가 기설정된 온도에 도달되면 튜브로의 내부로 원료 가스들을 주입할 수 있다.

[0111] 기설정된 온도에서 열분해된 기체 입자들은 튜브로 내부에 마련된 탄소계 소재의 상부에 증착되어 실리콘나이트라이드 박막을 생성할 수 있다.

[0112] 여기서 주입된 원료 가스들은 실란 가스 대 암모니아 가스가 100:5 내지 100:50로 혼합된 가스일 수 있다.

[0113] 기설정된 비율로 주입된 원료 가스들을 기반으로 제조된 실리콘나이트라이드 박막은 실리콘나이트라이드 박막 전반에 균일하게 분산된 5at% 내지 40at%의 질소 원자를 포함할 수 있다.

[0114] 튜브로 내부에 기설정된 양만큼의 원료 가스가 주입되면, 원료 가스 주입을 중단하고, 불활성 가스를 주입한다. 이는 튜브로 내부에 남아있는 원료 가스를 제거하여 열분해 되는 가스가 없도록 하기 위함이다.

[0115] 실리콘나이트라이드 박막를 포함하는 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 900℃ 내지 1000℃로 승온시킨다. 불활성 가스가 주입되는 튜브로 내부의 온도를 증가시킴으로써 탄소계 소재의 표면에 생성된 실리콘나이트라이드 박막에 결정성을 형성시킬 수 있다. 실리콘나이트라이드 박막을 소성시키기 위하여 튜브로 내부의 온도를 900℃ 내지 1000℃로 소정 시간동안 유지시킨 후 튜브로 내부를 냉각시켜 튜브로 내부의 온도를 낮춘다.

[0116] 상기 튜브로 내부의 온도가 900℃ 내지 1000℃로 유지되는 시간은 주입된 원료 가스들의 양에 따라 달라질 수 있다.

[0117] 또한, 상기 튜브로 내부의 온도가 소정 시간동안 유지되는 동안 실리콘나이트라이드 박막의 비정질 구조 중 일부가 결정화될 수 있다. 따라서, 튜브로 내부의 온도가 1000℃를 초과하지 않도록 유지시키는 것이 바람직하다.

[0118] 반면, 튜브로 내부의 온도가 900℃ 미만이 되면, 실리콘나이트라이드 박막을 구성하는 실리콘 원자들과 질소 원자들이 불균일하게 분산된 채로 실리콘나이트라이드 박막을 형성하게 된다. 또한, 실리콘나이트라이드 박막에 실리콘 결정상이 쉽게 형성되어, 비정질 구조의 면적이 줄어들 수 있다는 문제점을 갖는다.

[0119] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 박막을 제조하는 방법은 종래의 실리콘나이트라이드 화합물을 제조하는 방법과 비교하여 실리콘나이트라이드 박막에 비정질 구조를 형성시키기가 더 쉽다는 장점을 갖는다.

[0120] 또한, 원료 가스들 중에서 암모니아 가스의 함량을 증가시킬수록 제조된 실리콘나이트라이드 박막을 구성하는 질소 원자의 함량이 증가할 수 있다. 질소 원자는 실리콘나이트라이드 박막에서 결정구조가 형성되는 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 원료가스에서 암모니아 가스가 차지하는 비율이 높아질수록, 실리콘나이트라이드 박막에 형성되는 비정질 구조의 면적이 증가될 수 있다.

[0121] 원료가스 중 실란 가스와 암모니아 가스의 비율이 100:5 내지 100:50인 조건에서 제조된 실리콘나이트라이드 박막의 경우 비정질 구조의 면적 대비 결정질 구조의 면적이 적을수록, 이를 음극재로 포함하는 리튬 이차전지의 충방전 성능이 향상된다.

[0122] 실란가스 대 암모니아 가스의 비율이 100:50을 초과하여, 암모니아의 함량이 높은 상태에서 제조된 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 음극재의 경우, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 성능이 저하되는 문제점이 있다.

[0124] 이는 생성된 실리콘나이트라이드 박막에서 질소의 함량이 높게 되면, 충방전 반응시 실리콘나이트라이드 박막에 분산된 질소 원자들이 실리콘 원자와 리튬 원자의 결합을 방해하기 때문이다. 충방전 반응시 발생되는 실리콘 원자와 리튬 원자의 결합은 이차전지의 성능을 향상시키는데 기여하지만, 질소 원자와 결합된 실리콘 원자의 양이 지나치게 증가하게 되면 리튬 원자와 결합할 수 있는 실리콘 원자의 양이 적어지기 때문에 이차전지의 성능

이 저하된다.

[0125] 반대로 실란 가스 대 암모니아 가스의 비율이 100:5 미만으로, 암모니아 가스의 함량이 낮은 조건에서 제조된 실리콘나이트라이드 박막은 비정질 구조보다 결정질 구조를 포함할 확률이 높다. 결정질 구조의 비율이 더 높은 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 음극재는 실리콘나이트라이드 박막이 포함하는 결정질 구조에 기인하여, 충방전 반응에 따른 리튬 이차전지의 성능을 저하시킬 수 있다.

[0126] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘나이트라이드 박막에서 질소원자들의 원자%는 5at% 내지 40at%인 것이 바람직하다.

[0127] 생성된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자들을 코팅하기 위해 기상 원료 또는 석유계 피치 중 하나를 이용할 수 있다.

[0128] 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 코팅된 탄소 원자들은 전자 전달 경로를 제공하여 전기 전도도를 향상시키고, 충전 및 방전 시 실리콘 등의 금속의 부피 변화를 제어함으로써, 극판 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 코팅된 탄소 원자는 실리콘 입자와 전해액이 바로 맞닿아서 발생할 수 있는 계면 부반응을 막아주고, 계면의 전기 전도도를 향상시키며, 전극의 부피 팽창을 제어하는 역할도 할 수 있다.

[0129] 기상 원료는 아세틸렌(C_2H_2) 또는 에틸렌(C_2H_4)일 수 있다. 기상 증착 공정을 이용하여 기상 원료를 열분해하고, 열분해된 탄소 원자들을 실리콘나이트라이드 입자에 코팅시킨다.

[0130] 구체적으로, 코팅될 실리콘나이트라이드 박막을 튜브로 내부에 넣고, 튜브로 내부에 불활성 가스를 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 승온시킨다. 여기서 튜브로 내부의 온도는 600℃ 내지 1000℃이다. 튜브로 내부의 온도가 기설정된 온도까지 도달되면 기설정된 온도를 유지하면서 튜브로 내부에 기상 원료를 소정 시간동안 주입한다. 기상 원료의 주입이 끝난 후, 기상 원료 주입을 중단하고, 불활성 가스를 튜브로 내부에 다시 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 낮추어 공냉시킨다.

[0131] 또한, 석유계 피치를 주입하면, 실리콘나이트라이드 박막과 석유계 피치를 혼합하여 열처리함으로써 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자들을 코팅시킬 수 있다.

[0132] 구체적으로, 코팅될 실리콘나이트라이드 박막과 석유계 피치를 혼합한 후 불활성 가스 분위기의 튜브로 또는 챔버 내에서 소성시킨다. 여기서 소성 온도는 600℃ 내지 1000℃일 수 있고, 튜브로 또는 챔버 내부의 온도가 기설정된 온도에 도달하면 소정 시간동안 온도를 유지시킬 수 있다.

[0133] 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자들을 코팅하는 공정 동안 튜브로 내부의 온도가 600℃ 미만으로 유지되는 경우, 탄소의 결정성이 감소하며, 이를 포함하는 음극재의 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0134] 반대로 튜브로 내부의 온도가 1000℃를 초과되어 실리콘나이트라이드 박막의 표면에 탄소 원자가 코팅될 경우, 실리콘나이트라이드에 비정질 구조가 결정화되는 비율이 증가하여 음극재의 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0135] 탄소 원자가 코팅된 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 탄소계 소재는 리튬 이차전지의 음극재로 이용될 수 있다.

[0137] 도 4는 종래의 실리콘 입자를 포함하는 음극재 및 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극재의 충방전 반응 결과를 나타내는 모식도이다.

[0138] 도 4와 같이, 종래의 실리콘 입자를 포함하는 음극부(410)가 리튬 이차전지에 적용되어 충방전 반응을 하면, 음극재(414)와 전해액 사이에 부반응이 일어나 음극재의 표면에 부산물(426)이 형성될 수 있다.

[0139] 구체적으로 이차전지의 충방전 반응 시, 실리콘 원자와 리튬 원자의 합금 또는 용출로 인하여 용량이 구현되는데, 이때 실리콘 소재의 부피가 팽창되거나 수축될 수 있다. 실리콘 소재의 부피 변화로 인하여 음극재(414)가 파열되고, 음극재(414)의 파열로 인하여 부반응 발생률이 증가하고, 이차전지의 성능이 저하된다.

[0140] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극부(430)의 음극재(434)는 실리콘 원자들과 질소 원자들을 포함한다. 실리콘 원자와 질소 원자들을 포함하는 음극재(434)를 이용할 경우, 리튬 이차전지의 충방전 반응 동안 발생될 수 있는 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있으며, 부산물(446)의 양을 현저히 감소시켜,리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0141] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘나이트라이드 입자 또는 실리콘나이트라이드 박막을 포함하는 음극재를 이용할 경우, 종래의 음극재가 갖는 충방전시 실리콘 입자의 부피 팽창 문제와 실리콘 입자의 부피 팽창으로 인한 음극재의 입자의 파열 문제를 해결할 수 있다.

[0142] 구체적으로 실리콘나이트라이드 입자 또는 실리콘나이트라이드 박막에 포함된 질소 원자들이 실리콘나이트라이드 음극재(434)와 전해액의 부반응을 감소시키고, 생성되는 부산물(446)의 양을 감소시켜, 충방전 사이클이 증가함에 따라 발생할 수 있는 크랙을 줄일 수 있다. 따라서, 리튬 이차전지의 수명이 줄어드는 단점을 해결할 수 있다..

[0145] **실험예 1.**

[0146] 실란 가스 대 암모니아 가스를 100:50, 100:75, 100:100 및 100:150으로 혼합하여 500℃ 내지 700℃로 승온된 튜브로 내부에 주입하면서 실란 가스 및 암모니아 가스를 열분해시킨다. 일정 시간만큼 주입된 실란 가스 및 암모니아 가스의 주입을 중단한 후 불활성 가스를 튜브로 내부에 주입하면서 튜브로 내부의 온도를 900℃ 내지 1000℃로 승온시킨다. 900℃ 내지 1000℃로 승온된 튜브로 내부의 온도를 2시간 내지 10시간 동안 유지시킨 후, 공냉시켜 실리콘나이트라이드 입자를 제조한다.

[0147] 일정한 혼합비로 혼합된 실란 가스 및 암모니아 가스로부터 제조된 실리콘나이트라이드의 조성은 아래 표와 같다.

표 1

[0148]

No.	SiH_4(100%):NH_3(100%)	실리콘나이트라이드의 조성
1	100:50	$Si_{0.9}N_{0.1}$
2	100:75	$Si_{0.8}N_{0.2}$
3	100:100	$Si_{0.75}N_{0.25}$
4	100:150	$Si_{0.7}N_{0.3}$

[0150] 도 5는 원료 가스의 혼합비 및 소성 온도에 따른 실리콘나이트라이드의 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD) 결과를 나타내는 그래프이다.

[0151] 도 5에 따르면, 실리콘나이트라이드에 분산된 질소의 함량이 증가할수록 실리콘나이트라이드의 비정질 특성이 유지될 확률이 높은 것을 알 수 있다.

[0152] 즉, 실리콘나이트라이드의 질소 함량이 증가할수록 약 28° , 48° 및 56° 에서 나타나는 실리콘 피크의 강도가 약해지는 것을 통해 실리콘나이트라이드 내부의 결정 구조가 감소되고, 더 높은 온도에서 열처리되어도 실리콘나이트라이드의 비정질 구조가 지속적으로 유지됨을 알 수 있다.

[0153] 특히, 1000℃에서 생성된 $Si_{0.75}N_{0.25}$은 실리콘 결정을 거의 포함하지 않는다. 이는, 실리콘나이트라이드에 포함된 질소 원자들과 실리콘 원자들의 결합되는 양이 증가하여 고온에서 실리콘나이트라이드가 소성되어도 실리콘 간의 결합이 어렵기 때문이다.

[0155] 도 6은 실리콘 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지 및 TEM EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 포인터 맵핑을 통한 성분분석 결과이다.

[0156] 도 6에 따르면, 실리콘 입자는 실리콘 원자 및 산소 원자를 포함하고 있다.

[0157] 구체적으로 실리콘 입자는 실리콘 원자 98.41at%와 산소 원자 1.59at%를 포함하고 있으며, 질소 원자는 검출되지 않았다.

[0159] 도 7은 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지이다.

[0160] 도 7에 따르면, $Si_{0.9}N_{0.1}$은 실리콘 원자, 산소 원자 및 질소 원자를 포함하고 있다.

[0161] 구체적으로 실리콘 원자 90.52at%, 산소 원자 0.87at% 및 질소 원자 8.61at%를 포함하고 있다.

[0163] 도 8은 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 분석한 이미지 및 TEM EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 포인터 맵핑을 통한 성분분석 결과이다.

[0164] 도 8에 따르면, $Si_{0.8}N_{0.2}$, $Si_{0.75}N_{0.25}$ 및 $Si_{0.7}N_{0.3}$의 형태와 표면, 각 입자를 구성하고 있는 원소들의 분포도와 원자 퍼센트(atomic percent)를 알 수 있다.

표 2

[0165]

원소	$Si_{0.8}N_{0.2}$	$Si_{0.75}N_{0.25}$	$Si_{0.7}N_{0.3}$
Si	81.47at%	78.86at%	68.66at%
O	1.31at%	1.25at%	1.30at%
N	17.22at%	19.89at%	30.04at%
총 at%	100at%	100at%	100at%

[0167] 제조된 실리콘나이트라이드에 분포된 실리콘 원자, 산소 원자 및 질소 원자는 실란 가스와 암모니아 가스의 혼합 비율에 상관없이 실리콘나이트라이드 입자의 전반에 균일하게 분산될 수 있다. 이는 기체상을 열분해함으로써 첨가 원소들을 균일하게 분산시켜 실리콘나이트라이드를 제조했기 때문이다.

[0169] 도 9는 실리콘나이트라이드 입자의 외곽부터 중심부까지에 대한 성분분석을 나타내는 이미지이다.

[0170] 실리콘나이트라이드 입자를 구성하고 있는 실리콘 원자, 산소 원자 및 질소 원자의 분포도를 실리콘나이트라이드의 외곽부터 중심부까지 분석한 결과, 실리콘나이트라이드 입자의 외곽부터 중심부까지 균일하게 분산된 각 원소들을 확인할 수 있다.

표 3

[0171]

원소	지점1(910)	지점2(920)	지점3(930)	지점4(940)
Si	82.97at%	85.58at%	85.91at%	86.02at%
O	5.72at%	3.35at%	2.49at%	2.56at%
N	11.31at%	11.08at%	11.60at%	11.42at%
총 at%	100at%	100at%	100at%	100at%

[0173] 도 10은 1000℃에서 생성된 실리콘나이트라이드의 구조를 나타내는 이미지이다.

[0174] 도 10에 따르면, 1000℃에서 생성된 $Si_{0.8}N_{0.2}$의 내부 구조를 확인할 수 있으며, 실리콘이 미세한 크기로 준결정화되어 있음을 확인할 수 있다.

[0176] 도 11은 그라파이트의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

[0177] 실리콘나이트라이드가 코팅된 그라파이트의 표면(1110) 및 실리콘나이트라이드가 코팅된 그라파이트의 표면의

성분분석 결과(1120)를 통하여, 그라파이트의 내부 및 외부에 실리콘나이트라이드가 균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. 구체적으로 실리콘나이트라이드를 이루고 있는 실리콘 원자 및 질소 원자가 그라파이트의 전면에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0178] 이에 따라, 실란 가스 및 암모니아 가스를 튜브로 내에서 그라파이트 상에 증착함으로써 이차전지의 음극에 이용될 수 있는 음극재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0180] 도 12는 카본블랙의 일면에 코팅된 실리콘나이트라이드를 나타내는 이미지이다.

[0181] 실리콘나이트라이드가 코팅된 카본블랙의 표면을 분석한 결과를 통하여, 카본블랙의 전면에 실리콘나이트라이드가 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다.

[0182] 구체적으로 실리콘나이트라이드를 이루고 있는 실리콘 원자 및 질소 원자가 카본블랙의 전면에 균일하게 분산될 수 있다.

[0183] 이에 따라, 실란 가스 및 암모니아 가스를 튜브로 내에서 카본블랙 상에 증착함으로써 이차전지의 음극에 이용될 수 있는 음극재를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0185] **실시예 1.**

[0186] 도 13은 성분비에 따른 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극의 충방전 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0187] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재:도전재:바인더의 중량비가 8:1:1인 슬러리를 제조할 수 있다.

[0188] 여기서, 도전재는 super-P를 포함하고, 바인더는 스티렌부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 및 소듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 1:1 중량비로 포함할 수 있다.

[0189] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 음극부와 리튬호일을 상대 전극으로 하고, 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC)와 플루오로-에틸렌 카보네이트(fluoro-ethlene carbonate, FEC)를 7:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF6가 1.3M 농도로 용해된 액체 전해액을 사용하여 하프셀을 제조한다.

[0190] 하프 셀에 대한 전기화학적 특성 평가는 방전은 1/10C(CCCV methode), 컷 오프 전압은 0.005V~1.5V로 한다.

[0192] 실리콘나이트라이드가 결정화된 정도에 따라 하프셀의 방전시, 0.45V에서 나타나는 $Li_{3.75}Si$(Fully lithiated state of Si) 상의 평탄구간을 확인할 수 있다.

[0193] 평탄구간은 실리콘나이트라이드 음극재에 포함된 질소 원자의 원자%가 증가할수록 짧아지게 되는데, 이는 질소 원자가 실리콘 원자와 리튬 원자의 반응을 억제하기 때문이다. $Li_{3.75}Si$ 상이 형성되면 실리콘나이트라이드 음극재를 이루고 있는 실리콘 입자에 발생되는 팽창과 열화가 가중되고, 이를 포함하는 이차전지의 수명이 단축될 수 있다.

[0194] 즉, $Li_{3.75}Si$ 상의 형성을 억제하기 위하여 실리콘나이트라이드 음극재을 이루고 있는 질소 원자의 함량을 적절히 증가시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0196] **실시예 2.**

[0197] 도 14는 성분비에 따른 실리콘나이트라이드 음극재의 전기화학 평과 결과를 나타내는 그래프이다.

[0199] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재:도전재:바인더의 중량비가 8:1:1인 슬러리를 제조할 수 있다.

[0200] 여기서, 도전재는 super-P를 포함하고, 바인더는 스티렌부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 및 소

듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 1:1 중량비로 포함할 수 있다.

[0201] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재를 포함하는 음극부와 리튬호일을 상대 전극으로 하고, 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC)와 플루오로-에틸렌 카보네이트(fluoro-ethlene carbonate, FEC)를 7:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF6가 1.3M 농도로 용해된 액체 전해액을 사용하여 하프셀을 제조한다.

[0202] 하프 셀에 대한 전기화학적 특성 평가는 방전은 1/10C(CCCV methode), 컷 오프 전압은 0.005V~1.5V로 한다.

[0203] 사이클은 0.5C, 컷오프 전압은 0.005~1.0V로 한다.

[0205] 실리콘나이트라이드에 포함된 질소의 비율이 증가함에 따라 이차전지의 초기 용량이 감소됨을 확인할 수 있다.

[0206] 또한, 이차전지를 충전할 때, CV(Constant-voltage) 구간이 길어지는 것으로 보아, 실리콘나이트라이드에 포함된 질소 원자의 비율이 증가하는 경우, 실리콘 원자와 리튬 원자간의 반응성이 떨어짐을 알 수 있다.

[0207] 실리콘나이트라이드에 포함된 질소 원자의 비율이 증가할수록 하프셀의 사이클 안정성 및 수명 유지율은 향상될 수 있다.

[0208] 그러나 실리콘나이트라이드에 포함된 질소 원자의 비율이 40at% 이상일 경우, 이차전지의 용량은 오히려 감소될 수 있다.

표 4

[0209]

샘플	초기 방전 용량 (mAh/g)	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 쿨롱 효율 (%)	수명 유지율 (%, 25회 사이클)
$Si_{0.9}N_{0.1}$(900℃ 소성)-C	2341.3	2693.1	86.9	92.7
$Si_{0.8}N_{0.2}$(900℃ 소성)-C	1981.4	2321.1	85.4	88.9
$Si_{0.75}N_{0.25}$(900℃ 소성)-C	1745.4	2177.4	80.2	93.6
$Si_{0.7}N_{0.3}$(900℃ 소성)-C	1402.6	1773.5	79.1	97.6

[0211] 도 15는 사이클 이후 실리콘나이트라이드의 단면을 분석한 투과전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0212] 도 15를 통하여, 하프셀에서 충방전 사이클이 진행된 전후의 실리콘 입자(1510)와 실리콘나이트라이드 입자(1520)의 단면을 비교한 결과를 알 수 있다.

[0213] 50 사이클 충방전 시험을 진행한 후의 실리콘 입자는 완전히 파열되어 기존의 원형 형태가 유지되지 않는다.

[0214] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 입자는 50 사이클 충방전 시험이 진행된 후에도 기존의 원형 형태가 거의 유지될 수 있다.

[0216] **실시예 3.**

[0217] 도 16은 실리콘나이트라이드 음극재를 제조하는 방법을 나타내는 순서도이다.

[0218] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 입자를 기계적으로 연마하여 중위 입경이 10nm 내지 200nm인 나노 실리콘나이트라이드를 얻을 수 있다.

[0219] 기계적 연마는 건식 연마 또는 습식 연마일 수 있고, 바람직하게는 습식 연마일 수 있다.

[0220] 습식 연마는 고속 교반밀, 볼밀, 튜브밀, 콘밀, 로드밀 및 샌드밀 중 하나일 수 있다.

[0221] 습식 연마에서 사용하는 용매는 유기용매일 수 있다.

[0222] 구체적으로 유기용매는 테트라하이드로퓨란, 아마이드, 알코올 및 케톤에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합이며, 더욱 바람직하게는 테트라하이드로퓨란, 디메틸아세트아마이드, C1-C6 알코올 및 C3-C8 케톤에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합일 수 있다. 상기 C1-C6 알코올은 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 프로판올,

이소프로판올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 글리세롤, n-부탄올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, n-펜탄올 및 2-헥사놀에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합이고; 상기 C3-C8 케톤은 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, N-메틸피롤리돈, 에틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 에틸n-부틸케톤, 메틸아밀케톤 및 메틸헥실케톤에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합일 수 있다.

[0223] 본 발명의 일 실시예에 따라 습식 연마를 통하여 실리콘나이트라이드 입자를 연마하는 경우, 용매로써 유기용매인 이소프로필알콜(isopropylalcohol, IPA)을 이용할 수 있다.

[0224] 습식 연마를 통하여 습득한 10nm 내지 200nm의 일정한 중위 입경을 갖는 실리콘나이트라이드 입자는 탄소계 원료 및 IPA와 혼합되어 교반될 수 있다.

[0225] 여기서 탄소계 원료는 석유계 피치이며, 흑연이 추가로 포함될 수 있다.

[0226] 실리콘나이트라이드 입자, 탄소계 원료 및 IPA를 믹서를 이용하여 300rpm 내지 2000rpm으로 교반한다. 교반을 통해 제조된 혼합물을 건조하여 혼합물에 존재하는 용매를 증발시킨다.

[0227] 건조된 혼합물을 기계 건식 연마와 체거름을 통하여 중위 입경 5㎛ 내지 20㎛를 갖는 탄소 및 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재를 획득할 수 있다.

[0228] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 중위 입경 5㎛ 내지 20㎛를 갖는 음극재는 튜브로 또는 챔버 내의 불활성 가스 분위기에서 800℃ 내지 1000℃에서 열처리된 후 공냉되어 음극재로 이용될 수 있다.

[0230] 도 17은 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자의 표면을 TEM으로 분석한 이미지 및 실리콘나이트라이드 입자에 대한 성분을 TEM EDS 포인터 맵핑으로 분석한 결과이다.

[0231] 분석된 실리콘나이트라이드 입자는 실란 가스 대 암모니아 가스를 100:50의 비율로 혼합한 원료 가스를 이용하여 제조되었다.

[0232] 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자를 입도 분석기를 이용하여 측정한 결과, 누적 분포에서 가장 큰 값에 대하여 10%, 50% 및 90%에 해당하는 크기인 D10, D50 및 D90이 60nm, 130nm 및 250nm이다.

[0233] 즉, 가장 많이 형성된 실리콘나이트라이드 입자의 크기는 130nm임을 알 수 있다.

[0234] 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자를 구성하고 있는 실리콘 원자, 질소 원자 및 산소 원자의 분포도를 확인한 결과, 실리콘 원자 75.99at%, 질소 원자 13.68at% 및 산소 원자 10.32at%가 실리콘나이트라이드 입자의 전반에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0236] 도 18은 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재에 대한 SEM 이미지이다.

[0237] 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자와 탄소계 연료를 혼합하여 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재의 크기에 대하여 습식 연마된 실리콘나이트라이드 입자를 입도 분석기를 이용하여 측정한 결과, 누적 분포에서 가장 큰 값에 대하여 10%, 50% 및 90%에 해당하는 크기인 D10, D50 및 D90이 1.57㎛, 9.96㎛ 및 25.85㎛이다.

[0238] 즉, 가장 많이 형성된 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재의 크기는 9.96㎛임을 알 수 있다.

[0240] **실시예 4.**

[0241] 도 19은 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재의 전기화학 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

[0242] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 음극재:도전재:바인더의 중량비가 8:1:1인 슬러리를 제조할 수 있다.

[0243] 여기서, 도전재는 super-P를 포함하고, 바인더는 스티렌부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 및 소듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 1:1 중량비로 포함할 수 있다.

[0244] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재를 포함하는 음극부와 리튬호일을 상대전극으로 하고, 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC)와 플루오로-에틸렌 카보네이트(fluoro-ethlene

carbonate, FEC)를 7:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF6가 1.3M 농도로 용해된 액체 전해액을 사용하여 하프셀을 제조한다.

[0245] 하프 셀에 대한 전기화학적 특성 평가는 방전은 1/10C(CCCV methode), 컷 오프 전압은 0.005V~1.5V로 한다.

[0246] 사이클은 0.5C, 컷오프 전압은 0.005~1.0V로 한다.

[0247] 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재로 이루어진 하프셀에 대하여 충방전 실험을 진행한 결과, 초기 방전 용량은 1467mAh/g, 초기 충전 용량은 1758mAh/g, 초기 쿨롱 효율은 83.5% 및 25회 사이클 이후의 수명 유지율은 80.7%인 것으로 측정되었다.

[0248] 종래의 실리콘 입자를 연마하여 제조된 음극재에 비하여, 본 발명의 일 실시예에 따라 실리콘나이트라이드 입자를 연마하여 제조된 음극재의 산화도는 줄어든다. 이에 따라, 음극재를 이루고 있는 입자 내에 존재하는 산소 원자의 비율이 감소될 수 있다.

[0249] 음극재를 이루고 있는 입자 내에 존재하는 산소 원자의 비율이 증가할수록 리튬 원자와 산소 원자의 반응량이 증가하여 비가역적인 상(phase)이 더 많이 생성된다. 생성된 비가역적인 상의 양이 증가할수록 이를 포함하는 이차전지의 효율이 저하되는 문제점이 발생한다.

[0250] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극재는 소재 내에 존재하는 산소 원자의 비율이 적어, 충방전 시 생성되는 비가역적인 상의 양이 감소하고, 이에 따라 이차전지의 효율이 향상된다.

[0252] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0253] 120: 실란(SiH_4) 가스

140: 암모니아(NH_3) 가스

160: 실리콘나이트라이드

162: 실리콘나이트라이드의 비정질 구조

410: 실리콘 입자를 포함하는 음극부

412, 432: 탄소계 소재

414: 실리콘 입자

420: 충방전 사이클 후 실리콘 입자를 포함하는 음극부

426, 446: 부산물

430: 실리콘나이트라이드를 포함하는 음극부

434: 실리콘나이트라이드 입자

440: 충방전 사이클 후 실리콘나이트라이드 입자를 포함하는 음극부

910: 실리콘나이트라이드의 표면 분석 지점1

920: 실리콘나이트라이드의 표면 분석 지점2

930: 실리콘나이트라이드의 표면 분석 지점3

940: 실리콘나이트라이드의 표면 분석 지점4

1110: 실리콘나이트라이드가 코팅된 그라파이트의 표면

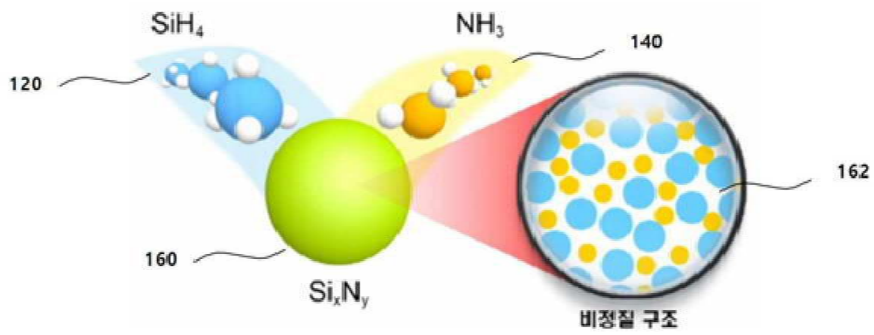
1120: 실리콘나이트라이드가 코팅된 그라파이트의 표면의 성분분석 결과

1510: 하프셀에서 충방전 사이클이 진행된 전후의 실리콘 입자의 단면

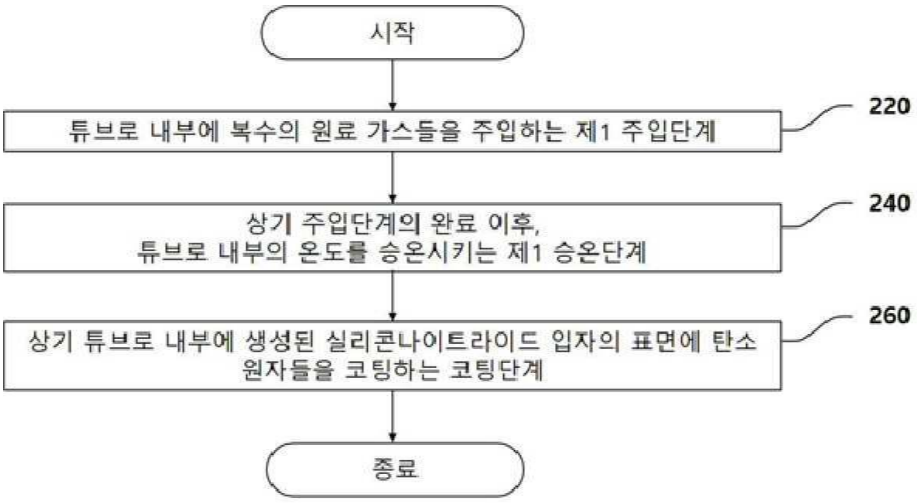
1520: 하프셀에서 충방전 사이클이 진행된 전후의 실리콘나이트라이드 입자의 단면

도면

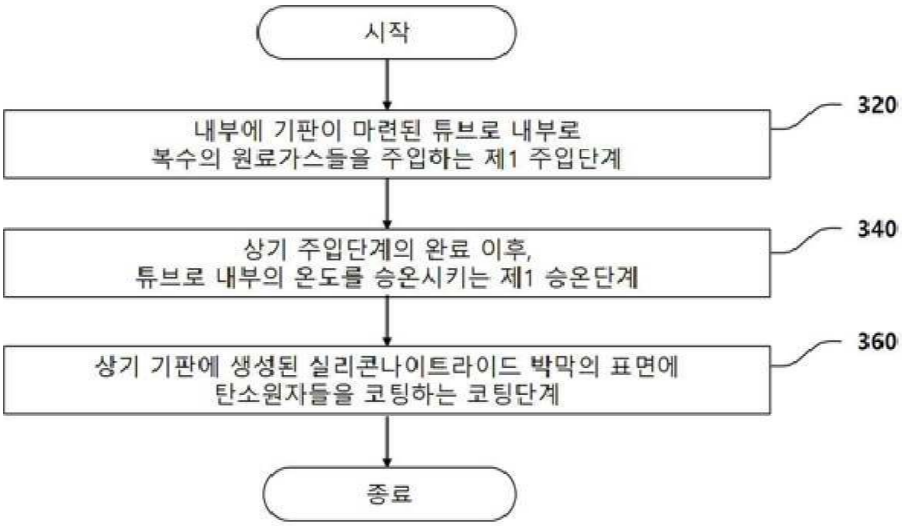
도면1



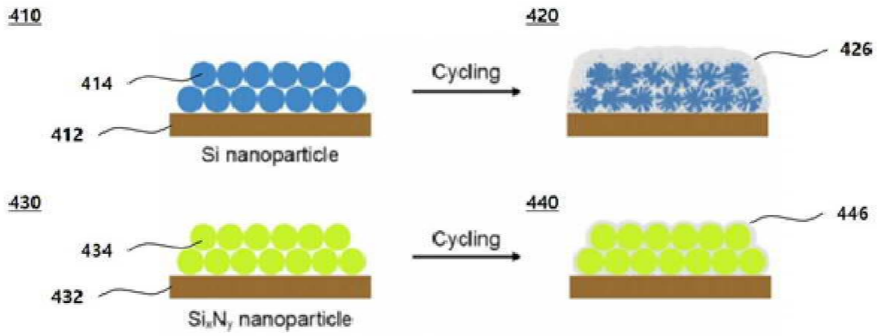
도면2



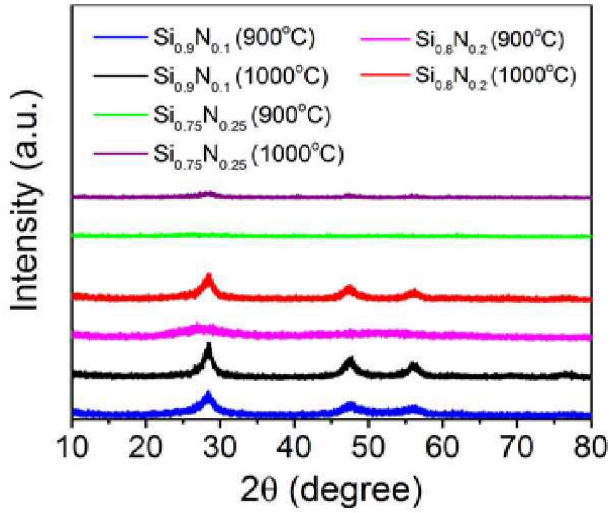
도면3


시작
내부에 기판이 마련된 튜브로 내부로
복수의 원료가스들을 주입하는 제1 주입단계
320
상기 주입단계의 완료 이후,
튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계
340
상기 기판에 생성된 실리콘나이트라이드 박막의 표면에
탄소원자들을 코팅하는 코팅단계
360
종료

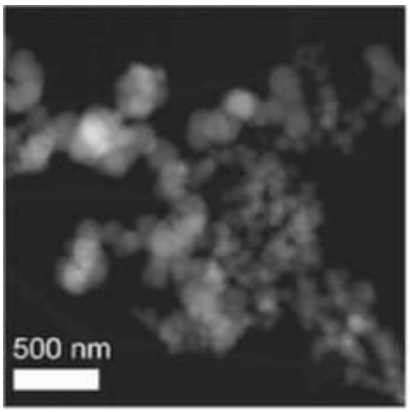
도면4

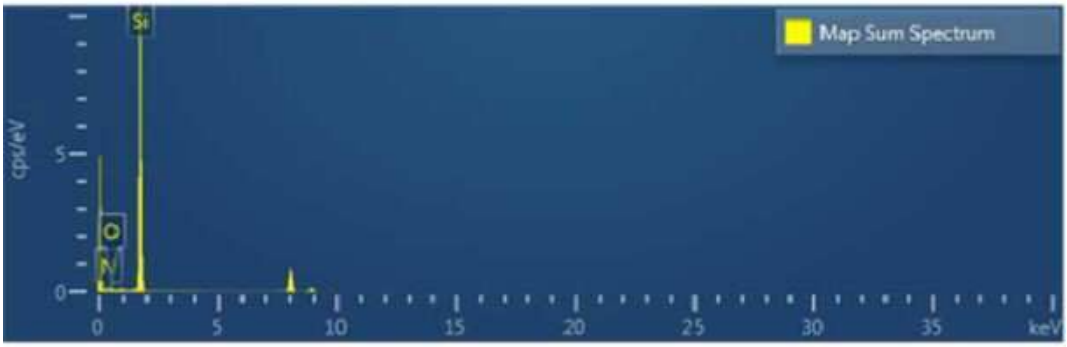

410
420
414
412
Si nanoparticle
Cycling
426
430
434
432
SixNy nanoparticle
Cycling
440
446

도면5

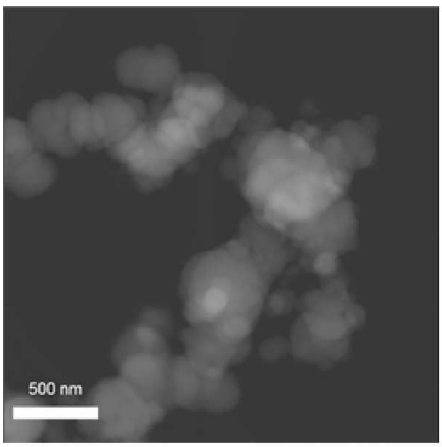

Si0.9N0.1 (900°C)
Si0.9N0.1 (1000°C)
Si0.75N0.25 (900°C)
Si0.75N0.25 (1000°C)
Si0.8N0.2 (900°C)
Si0.8N0.2 (1000°C)
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)

도면6

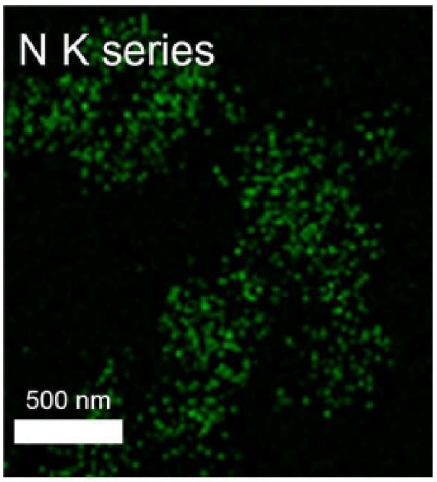

500 nm


Map Sum Spectrum
Si
O
cps/eV
5
0
0
5
10
15
20
25
30
35
keV

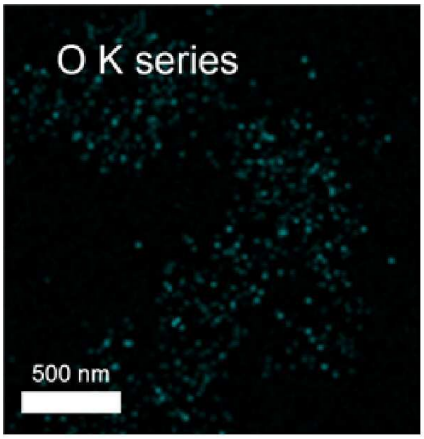
도면7a


500 nm

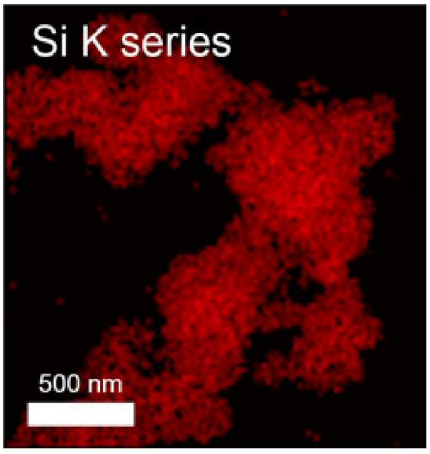
도면7b



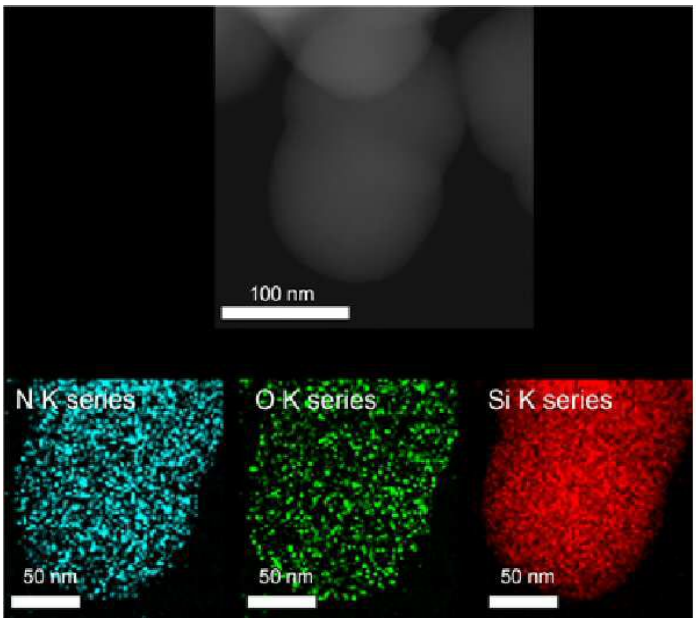
도면7c



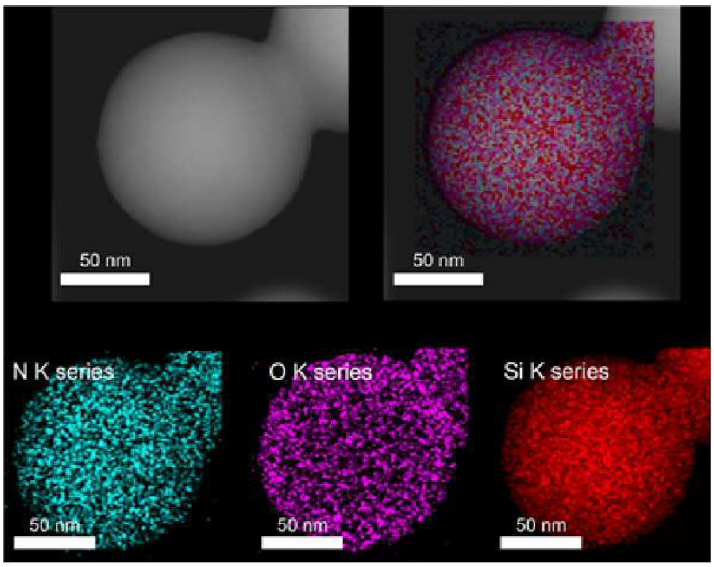
도면7d



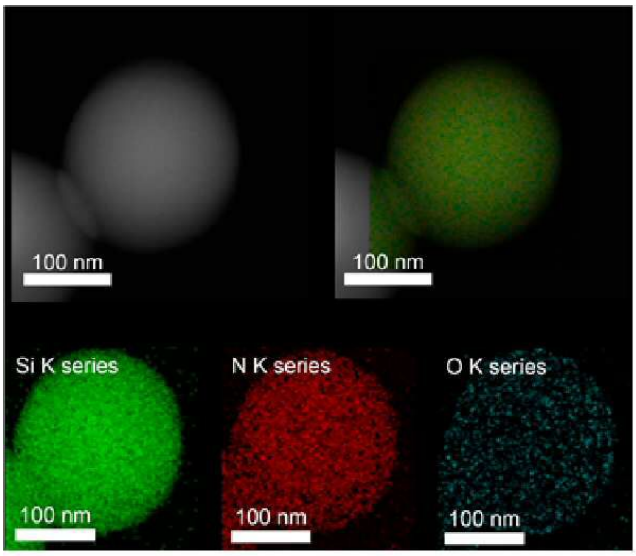
도면8a


100 nm
N K series
O K series
Si K series
50 nm
50 nm
50 nm

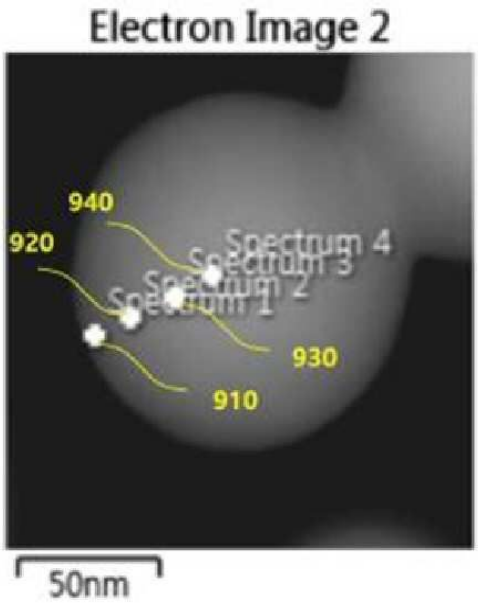
도면8b


50 nm
50 nm
N K series
O K series
Si K series
50 nm
50 nm
50 nm

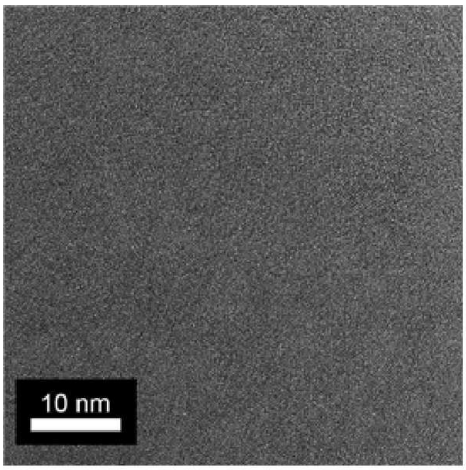
도면8c


100 nm
100 nm
Si K series
N K series
O K series
100 nm
100 nm
100 nm

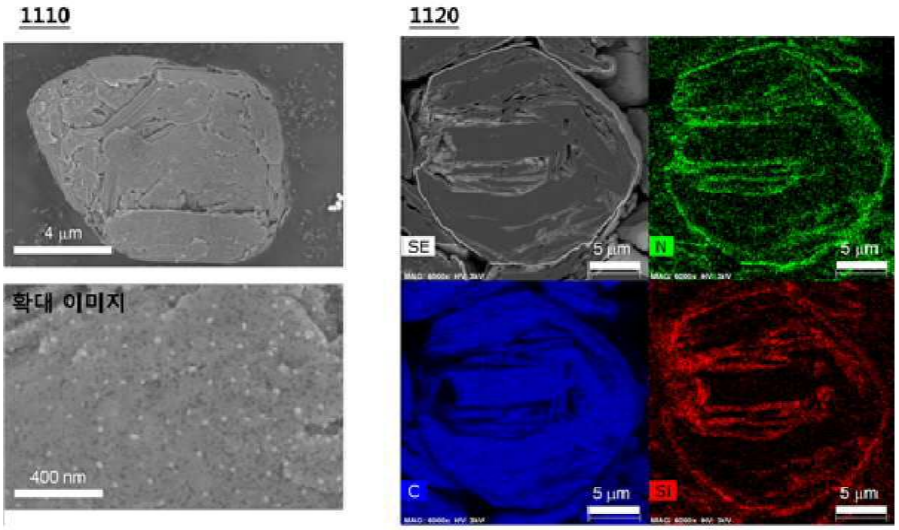
도면9


Electron Image 2
940
920
Spectrum 4
Spectrum 3
Spectrum 2
Spectrum 1
930
910
50nm

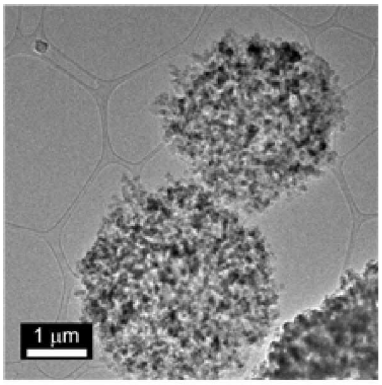
도면10



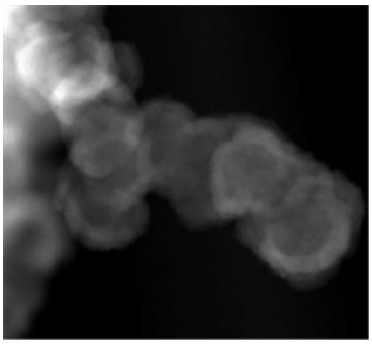
도면11



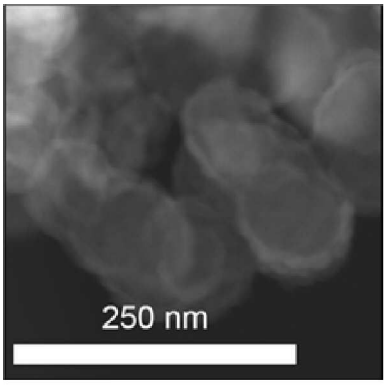
도면12a



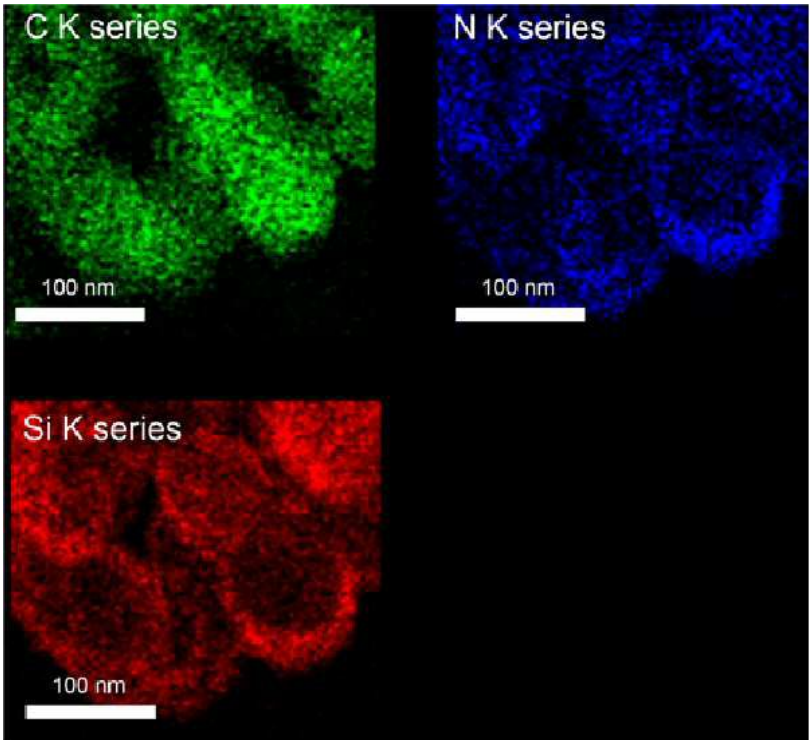
도면12b



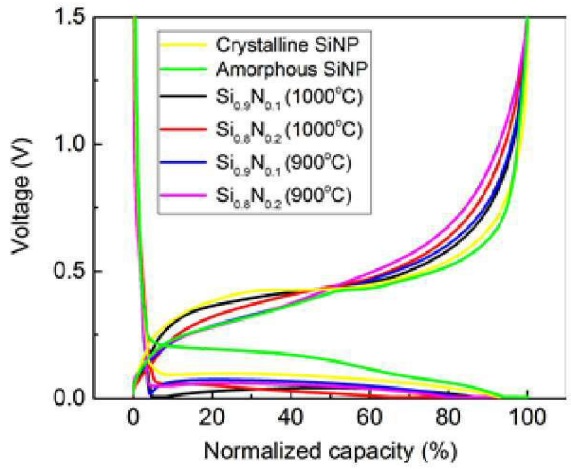
도면12c



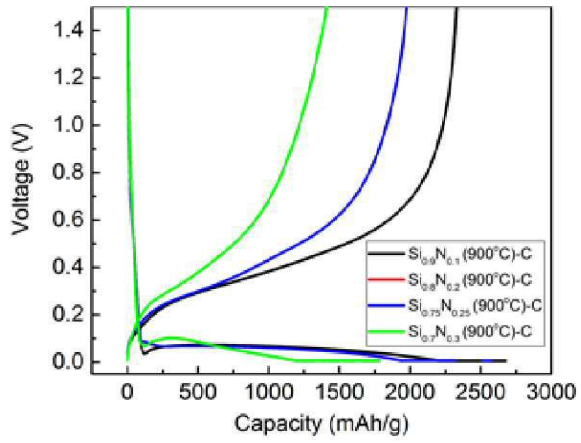
도면12d



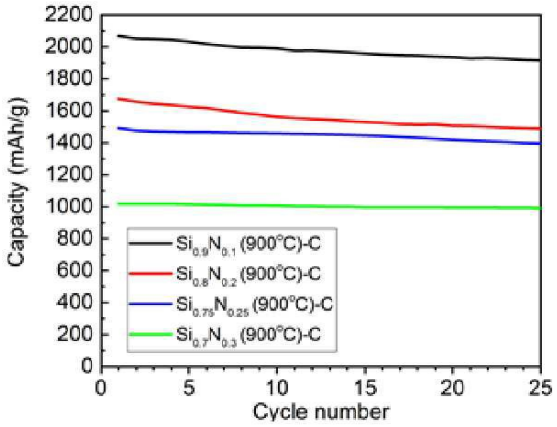
도면13



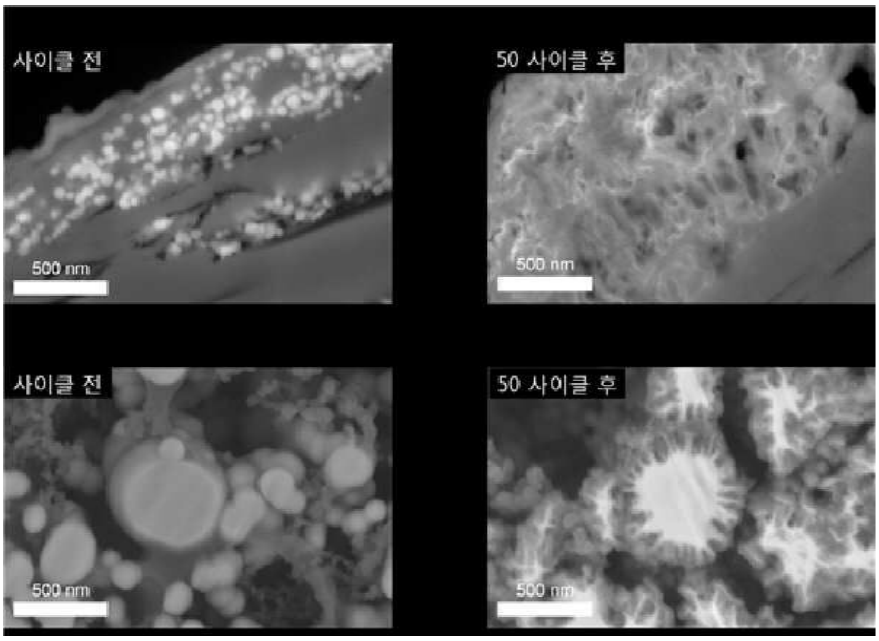
도면14a



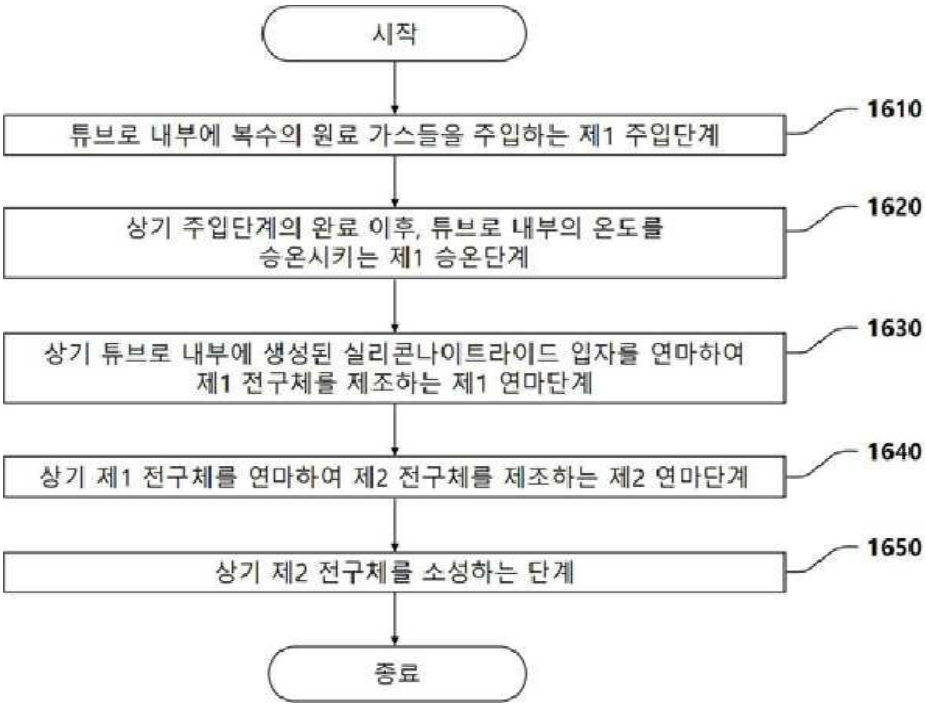
도면14b



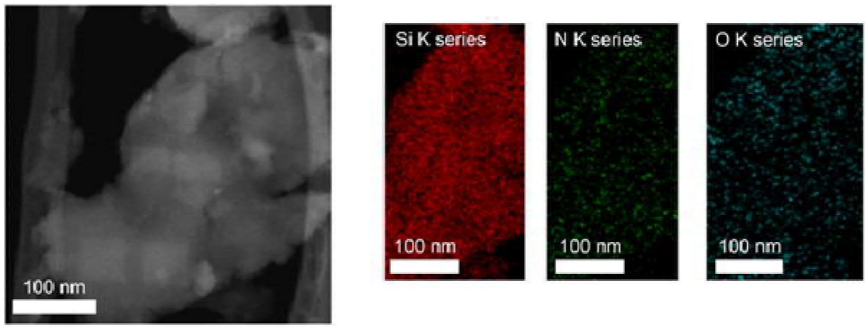
도면15


사이클 전
500 nm
50 사이클 후
500 nm
사이클 전
500 nm
50 사이클 후
500 nm

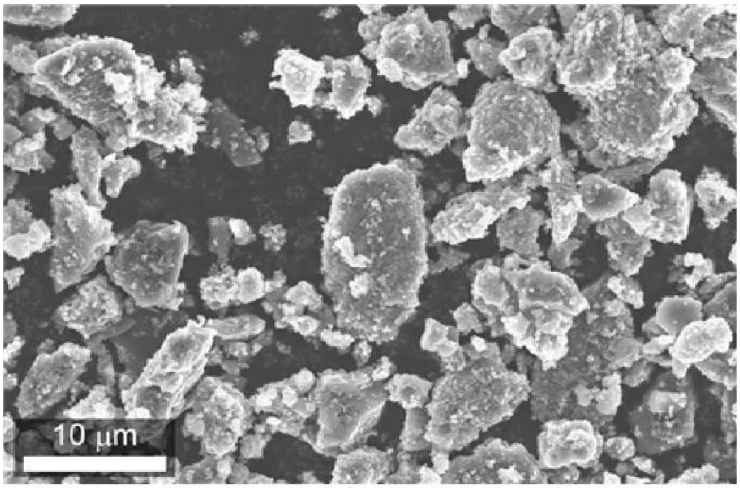
도면16


시작
튜브로 내부에 복수의 원료 가스들을 주입하는 제1 주입단계
1610
상기 주입단계의 완료 이후, 튜브로 내부의 온도를 승온시키는 제1 승온단계
1620
상기 튜브로 내부에 생성된 실리콘나이트라이드 입자를 연마하여 제1 전구체를 제조하는 제1 연마단계
1630
상기 제1 전구체를 연마하여 제2 전구체를 제조하는 제2 연마단계
1640
상기 제2 전구체를 소성하는 단계
1650
종료

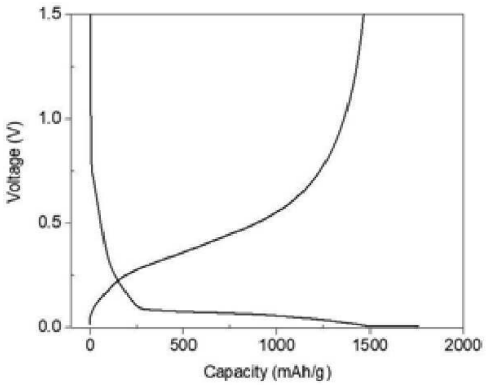
도면17



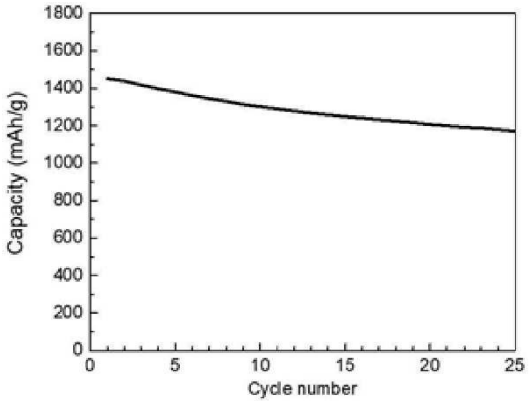
도면18



도면19a



도면19b


Capacity (mAh/g)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
5
10
15
20
25
Cycle number