(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월24일
(11) 등록번호 10-0977965
(24) 등록일자 2010년08월18일

(51) Int. Cl.
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0081303
(22) 출원일자 2006년08월25일
심사청구일자 2008년01월08일
(65) 공개번호 10-2008-0018725
(43) 공개일자 2008년02월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060071555 A
JP2005294245 A

(73) 특허권자
**주식회사 엘지화학**
서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자
**조재필**
경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을 현진에버빌5203-702호
**김민규**
경북 포항시 남구 지곡동 교수아파트 6동 1302호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**함현경, 홍원진**

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 김재중

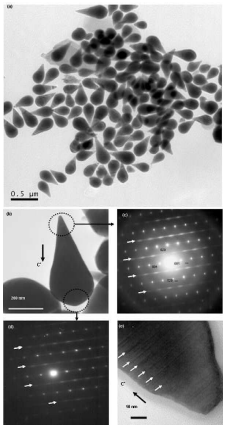
# (54) 리튬의 삽입이 가능한 고가역성 전극활물질, 그 제조방법,이를 포함하는 전극, 및 이차전지

## *(57) 요 약*

본 발명은 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$) 의 조성을 갖는 전극 활물질을 제공하며, 이를 포함하는 전극, 및 리튬 이차 전지를 제공한다. 또한 본 발명은 Sn의 전구체, 트리옥틸 포스핀(TOP), 및 트리옥틸 포스핀 옥사이드(TOPO)를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 가열하는 단계를 포함하여 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$)의 조성을 갖는 전극 활물질을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 눈물방울 모양의 단결정 $SnP_{0.94}$ 입자를 리튬 이차 전지의 음극활물질로 적용함으로써, 탄소 음극의 2배 정도의 가역용량을 가지며, 비가역용량이 매우 작고, 충방전에 의한 리튬 이온의 삽입/탈리에도 구조적으로 매우 안정하여 부피의 변화가 거의 없어, 매우 우수한 사이클 특성을 가지는 음극을 제공할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**안순호**

대전 유성구 신성동 대림두레아파트 108-502

**이서재**

대전 유성구 관평동 대덕테크노밸리 110동 401호

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

$SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$) 의 조성을 갖는 음극 활물질.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, x는 0.94이고, 활물질 입자는 단결정인 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 육방정계 결정격자의 c축 방향을 따라 선택적 이방성 성장한 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 활물질 입자는 눈물방울 형태(teardrop-shaped)이며, 길이 100nm ~ 1㎛ 범위, 장경비(aspect ratio, 장축의길이/단축의 길이) 1.0 ~ 10.0 범위의 입자크기를 갖는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 5**

제 4항에 있어서, 눈물방울 형태의 꼬리와 머리 부분을 잇는 장축(long-axis)이 육방정계 결정 격자의 c축 방향인 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 상기 음극 활물질은 육방정계 층상 결정구조를 갖는 것으로서, 주석원자가 단위격자 내에 육방 밀집(hexagonally packed)되고, 두 종류의 인 원자 쌍이 인접 연결(closely linked)되어 있으며, 상기 층상의 슬랩(slab)이 -[Sn-P-P-Sn]- 지그재그 결합의 폴리머릭 네트웍을 이루는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 7**

제 1항에 있어서, 충방전시 리튬이 가역적으로 삽입, 탈리하는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 8**

제 1항에 있어서, 리튬의 삽입/탈리에 의해서도 결정구조의 변화가 없는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 9**

제 1항에 있어서, 리튬의 가역적 삽입, 탈리에 의해서도 Sn의 산화상태에 변화가 없으며, Sn이온 주변의 국부적 구조 변이에 의해 전하 보상되는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 리튬이 결정격자의 층 간 침입형(interstitial) 위치에 삽입되는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 11**

제 1항에 있어서, 0 ~ 1.2 V 에서 600 ~ 900 mAh/g의 용량을 갖는 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 12**

제 1항에 있어서, 40 사이클 이후의 용량 유지율이 90% 이상인 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 13**

제 1항에 있어서, 최초 충방전시 가역 효율이 80% 이상인 것이 특징인 음극 활물질.

**청구항 14**

Sn의 전구체, 트리옥틸 포스핀(TOP), 및 트리옥틸 포스핀 옥사이드(TOPO)를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 가열하는 단계를 포함하여 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$)의 조성을 갖는 음극 활물질을 제조하는 방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서, Sn의 전구체는 Sn 아세테이트(Sn acetate)인 것이 특징인 제조방법.

**청구항 16**

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 기재된 음극 활물질을 포함하는 전극.

**청구항 17**

제 16항에 기재된 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.

# *명 세 서*

## *발명의 상세한 설명*

### *발명의 목적*

#### *발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술*

[0016] 본 발명은 리튬의 삽입이 가능한 고가역성 전극활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 전극, 및 이차전지에 관한 것으로서, 상세히는 $SnP_{0.94}$의 조성을 갖고, 눈물방울 모양의 입자형태를 가지며, 가역용량이 크고 리튬의 삽입시 구조의 변화가 없어 사이클특성이 매우 우수한 음극활물질에 관한 것이다.

[0017] 고용량을 갖는 리튬이차전지의 개발에 있어서, 카본의 이론 중량 용량 (372 mAh/g)의 두 배 이상의 용량을 갖는 비정질 주석계 복합산화물이 음극활물질로서 1997년에 제시된 이후, 고용량과 상대적으로 낮은 평균 작업전위 (<1.5V)로 인하여, 많은 연구들이 리튬 반응성 금속 및 금속 산화물, 예를 들어 Sn, Si, $SnO_2$, 그리고, $Sn_2P_2O_7$에 집중되었다. 그러나, 이러한 물질들은 리튬이차전지에의 실제적인 적용에 있어서, 몇 가지 심각한 문제를 가지고 있다.

[0018] 그러한 문제점 중 하나는 가역용량이 매우 작다는 것으로, 최초 충방전이후 40% 이상의 용량 손실이 발생하는데, 그 이유는 리튬에 대한 비활성 매트릭스상의 형성(예를 들어, $Li_2O$) 및 첫 번째 사이클 이후의 전해질과의 강한 부반응 때문이다.

[0019] 실제 적용에 있어서 또 하나의 장애물은 충방전시 $Li_xM$과 M상의 형성으로 인하여 매우 큰 부피 변화(300%이상)를 겪는다는 것이며, 결국 활물질입자가 미분화(particle pulverization)되어 전기집전체로부터 분리되므로, 전기적 고립(isolation)을 일으키게 된다.

[0020] 최근, 금속 포스파이드(metal phosphides , MP)가 가장 유망한 음극 재료의 하나로서 제시되고 있는데, 이 물질의 경우 평균 작업 전압은 Sn, Si, 또는 $SnO_2$보다 높지만, 평균 1V의 전압에서 Li과 가역적으로 반응할 수 있는 것이 특징이다.

[0021] 금속 포스파이드인 $MP_n$은 리튬과의 반응에 관한 금속의 특성에 따라 두 그룹으로 분류될 수 있다.

[0022] (1) 리튬 인터컬레이션 (Li-intercalation)

[0023] $MP_n \leftrightarrow Li_xMP_n$

[0024] (2) 메탈라이제이션 또는 금속과의 합금화(metallization or metal alloying)

[0025] $MP_n \leftrightarrow M\ (Li_xM) + Li_xP$

[0026] 첫 번째 케이스는 $MnP_4$ 가 해당되며, 전기화학적 산화환원 프로세스에 의해 리튬 인터컬레이션이 일어난다($MnP_4 \leftrightarrow Li_7MnP_4$). 그리고, $MnP_4$ 내의 P-P 결합은 리튬 삽입시 결정질 $Li_7MnP_4$ 를 형성하면서 결합이 깨지고, 오직

0.57 V ~ 1.7 V 사이에서 $MnP_4$ 로의 재산화 후 재결합된다. 반면에 0.5 V 이하에서는 Mn과 $Li_3P$로 분해된다.

[0027] $MnP_4$를 사용한 전극은 제한된 전압 창에서 사이클링됨에도 불구하고, 700mAh/g에서 350 mAh/g으로 초기 몇 사이클동안 빠르게 용량 감소가 일어나며, 50사이클 이후에 안정화되었다. Gillot 등에 의한 최근의 연구결과, $MnP_4$에서 용량유지율(capacity retention)이 좋지 않은 이유는 $Li_7MnP_4$로부터 $MnP_4$ 로의 재결정화가 일어나는 대신에 $Li_7MnP_4$ 가 $Li_3P$와 Mn으로 비가역적 분해되기 때문이라고 한다.

[0028] 이와 유사하게, $CoP_3$, $Cu_3P$, $VP_4$, 또는 $Sn_3P_4$ 와 같은 $MP_n$ 화합물 역시 상기와 유사한 분해 반응을 나타내었다. 이러한 물질들은 또한 1)큰 부피변화로부터 기인한 입자미분화, 및 2)0.65 V 이상에서 $Li_3P$로부터 전도성이 나쁜 LiP의 형성 때문에 빠른 용량 감소(capacity fading)를 보이는 문제점이 있다.

[0029] 한편, SnP, $SnP_3$, 또는 $Sn_4P_3$ 와 같은 주석 포스파이드 역시 종래 문헌에서 보고된 바 있으며, 이러한 물질은 고전적인 고상반응법에 의해 화학양론적 정량의 주석과 적린(赤燐, red phosphorus)을 고온에서 열처리하여 제조될 수 있다. 최근에는 나노크기의 $Sn_4P_3$ 를 기계적밀링 방법으로 주석과 적린으로부터 제조되는 기술이 제시되기도 하였다.

## *발명이 이루고자 하는 기술적 과제*

[0030] 리튬 이차전지의 음극활물질로서는 다음과 같은 기준, 즉 1)낮은 평균 작업 전위(0.7 V이하), 2)낮은 비가역 용량(용량감소가 없어야 함), 3)높은 가역용량(700 mAh/g이상), 4)우수한 라이프 사이클 특성을 만족해야 하며, 특히 충방전시의 부피 변화가 흑연(<15%)에 필적할 정도로 작아야 한다.

[0031] 본 발명은 눈물방울 모양의 단결정 $SnP_{0.94}$ 입자는 리튬 이차 전지의 음극활물질로서 탄소 음극의 2배 정도의 가역용량을 가지며, 비가역용량이 매우 작고, 충방전에 의한 리튬 이온의 삽입/탈리에도 구조적으로 매우 안정하여 부피의 변화가 거의 없어, 매우 우수한 사이클 특성을 가진다는 것을 밝혀 내었다.

[0032] 이에 본 발명은 $SnP_{0.94}$ 조성의 전극활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 전극, 및 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## *발명의 구성 및 작용*

[0033] 본 발명은 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$) 의 조성을 갖는 전극 활물질을 제공한다.

[0034] 또한, 본 발명은 Sn의 전구체, 트리옥틸 포스핀(TOP), 및 트리옥틸 포스핀 옥사이드(TOPO)를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 가열하는 단계를 포함하여 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$)의 조성을 갖는 전극 활물질을 제조하는 방법을 제공한다.

[0035] 그리고, 본 발명은 상기에 기재된 전극 활물질을 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0036] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0037] 본 발명의 전극활물질은 $SnP_{0.94}$ 의 조성을 가지며, 단결정의 눈물방울 모양 입자라는 것이 특징이다. 다만, 단결정인 경우에도 결정 내 결함(defect)이 존재할 수 있으므로, 본 발명의 전극활물질의 조성은 $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$) 일 수 있다.

[0038] 본 발명의 $SnP_{0.94}$ 음극활물질은 매우 높은 가역용량을 가지며, 초기 방전효율이 높고, 충방전에 따른 부피변화가 작아 매우 우수한 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0039] 본 발명의 전극활물질은 기본적으로 육방정계의 결정구조를 가지며, 상기 육방정계 결정격자의 c축 방향을 따라 선택적 이방성 성장한 것일 수 있고, 특히 상기 활물질 입자의 눈물방울 형태의 꼬리와 머리 부분을 잇는 장축(long-axis)이 육방정계 결정 격자의 c축 방향일 수 있으며, 하기의 표 1과 같은 결정구조를 가질 수 있다.

표 1

| UNIT CELL | | | a = 4.3917Å, c = 6.0408Å<br>(a = 4.39Å, c = 6.04 Å)*<br>90.0° 90.0° 120.0° | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SPACE GROUP | | | *P -3 m 1* | | |
| | | | | | |
| **Atom** | **#** | **SITE** | **X** | **Y** | **Z** |
| Sn | | 2d | 0.3333<br>(0.3333) | 0.6667<br>(0.6667) | 0.30019<br>(0.3025(2)) |
| P | (1) | 2c | 0<br>(0) | 0<br>(0) | 0.1811<br>(0.185(2)) |
| P | (2) | 6i | 0.8583<br>(0.863(1)) | 0.1417<br>(0.137(1)) | 0.0497<br>(0.054(1)) |

*The crystallographic structural values obtained from reference written below.
Y.Kim, B.W.Cho, H.Sohn, *J.Electrochem.Soc.* 2005, 152, A1475

[0040]

[0041] 상기 전극 활물질의 결정구조는 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 육방정계 층상 결정구조를 갖는 것으로서, 주석원자가 단위격자 내에 육방 밀집(hexagonally packed)되고, 두 종류의 인 원자 쌍이 인접 연결(closely linked)되어 있으며, 상기 층상의 슬랩(slab)이 -[Sn-P-P-Sn]- 지그재그 결합의 폴리머릭 네트웍을 이루는 것일 수 있다.(도 6 내지 8 참조)

[0042] 본 발명의 전극활물질 입자는 눈물방울 모양(teardrop-shaped)을 가지며(도 1 참조), 그 크기는 길이 100nm ~ 1 ㎛ 범위, 장경비(aspect ratio, 장축의길이/단축의 길이) 1.0 ~ 10.0 범위일 수 있다.

[0043] 본 발명의 전극활물질은 충방전시 리튬이 가역적으로 삽입, 탈리할 수있으며, 특히, 리튬의 삽입/탈리에 의해서도 결정구조의 변화가 없는 것이 특징이다. 이는 리튬의 가역적 삽입, 탈리에 의해서도 상기 전극활물질 중 Sn의 산화상태에 변화가 없으며, Sn이온 주변의 국부적 구조 변이에 의해 전하 보상이 일어나기 때문이다. 따라서, 본 발명의 전극활물질은 다른 금속 포스파이드 계열의 음극활물질과는 달리 충전시 리튬이 결정격자의 층 간 interstitial 위치에 삽입되므로, 결정구조의 변화 및 부피의 변화를 거의 일으키지 않을 수 있다.

[0044] 본 발명의 전극활물질은 0 ~ 1.2V 에서 600 ~ 900 mAh/g의 용량, 바람직하게는 740mAh/g의 용량을 갖는 것일 수 있으며, 특히, 상기와 같은 결정구조 및 리튬 인터컬레이션의 특성으로 인하여, 40 사이클 이후의 용량 유지율이 90% 이상일 수 있고, 최초 충방전시 가역 효율이 80% 이상일 수 있다.

[0045] $SnP_x$ ($0.9 \leq x \leq 0.98$)의 조성을 갖는 본 발명의 전극 활물질은 다음과 같이,

[0046] a) Sn의 전구체, 트리옥틸 포스핀(TOP), 및 트리옥틸 포스핀 옥사이드(TOPO)를 혼합한 용액을 제조하는 단계; 및

[0047] b) 상기 용액을 가열하는 단계;

[0048] 를 포함하는 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0049] 상기, Sn의 전구체로 바람직하게는 주석 아세테이트(Sn acetate, $Sn(C_2H_3O_2)_2$)를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니며, Sn을 포함하는 다른 염 형태의 물질도 사용할 수 있다.

[0050] TOP와 TOPO 는 결정학적 표면 에너지를 변화시킴으로써, 선택적 이방성 나노결정의 성장을 촉진하는 캡핑제(capping reagent)로 알려져 있으며, TOP/TOPO의 양과 비율을 조절함으로써, 나노스피어(nanosphere), 나노로드 (nanorod), 나노와이어(nanowires) 등의 몇 몇 다른 형태의 금속 포스파이드 나노입자가 형성가능한 것으로 알려져 있다.

[0051] 본 발명의 경우에는 주석아세테이트의 TOP에 대한 용해도가 낮아서 TOP - Sn 착체를 형성할 수는 없었으며, 대신에 주석아세테이트, TOP, 및 TOPO를 동시에 혼합하고, 300 ~ 450℃, 10min ~ 5h 가열하여 주석 포스파이드 입

자를 얻을 수 있으며, 바람직하게는 390℃로 1 h 가열하여, 용액상 열분해 방법에 의해 균일한 눈물방울 형태의 주석 포스파이드 입자를 형성할 수 있었다. (도 1a 참조)

[0052] <전극 및 이차전지의 제조>

[0053] 본 발명에 기재된 $SnP_{0.94}$ 분말을 전극활물질로 포함하는 전극은 당업자에게 알려진 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 전극은 본 발명에 따라 상기의 물질을 활물질로 사용하는 이외에도 전기 전도성을 주기 위한 도전제와 재료와 집전체 사이에서 접착을 가능하게 해주는 결합제를 추가 사용할 수 있다.

[0054] 상기와 같은 방법으로 제조된 전극 활물질에 대하여 도전제를 1 내지 30 wt% 로, 결합제를 1 내지 10 wt% 로 혼합하여 분산용매에 첨가 및 교반하여 페이스트를 제조한 후, 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 라미네이트 형상의 전극을 제조할 수 있다.

[0055] 도전제는 일반적으로 카본블랙 (carbon black)을 사용한다. 현재 도전제로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (쉐브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙 (Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니 (Armak Company) 제품), 불칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P (엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다.

[0056] 상기 결합제의 대표적인 예로는 폴리테트라플루오르에틸렌 (PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF) 또는 그 공중합체, 셀룰로오즈(cellulose)등이 있으며, 분산제의 대표적인 예로는 아이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈 (NMP), 아세톤 등이 있다.

[0057] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 재료의 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄 또는 스테인레스 스틸 등의 메쉬 (mesh), 호일 (foil)등이 있다.

[0058] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 전극을 포함하는 2차 전지를 제공한다. 본 발명의 2차 전지는 당 기술 분야에 알려져 있는 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 양극과 음극 사이에 분리막을 넣고 비수 전해액을 투입하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 전극, 분리막 및 비수 전해액과 필요한 경우 기타의 첨가제는 당 기술 분야에 알려져 있는 것을 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 전지 제조시에는 분리막으로서 다공성 분리막을 사용할 수 있으며, 예컨대 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막을 사용할 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명에서 사용할 수 있는 2차 전지의 비수전해액은 환형 카보네이트 및/또는 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 감마부티로락톤 (GBL) 등이 있다. 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트 (DEC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 메틸 프로필 카보네이트 (MPC) 등이 있다. 또한, 본 발명의 2차 전지의 비수전해액은 상기 카보네이트 화합물과 함께 리튬염을 포함한다. 리튬염의 구체적인 예로는 $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 등이 있다.

[0061] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

[0062] [실시예 1]

[0063] $SnP_{0.94}$ 의 합성방법은 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine, 이하TOP, $[CH_3(CH_2)_7]_3P$)과 트리옥틸 포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, 이하 TOPO, $[CH_3(CH_2)_7]_3PO$의 고온 용액 내에서, 주석 아세테이트(Sn acetate, $Sn(C_2H_3O_2)_2$)를 반응시키는 방법을 사용하였다. TOPO 용액으로 TOP-Sn 착체를 인젝팅(injecting)하는 대신에, 0.36 g의 주석 아세테이트, 10 ml의 TOP, 그리고, 5 g의 TOPO를 동시에 혼합하여 390℃로 1 h 가열하였다. 가열하는 동안, 연기가 발생하며, 용액의 색이 검은 색으로 변화하는 것을 볼 수 있었다.

[0064] 얻어진 흑색 혼합물은 상온으로 냉각된 후, 50mL의 에탄올을 첨가하여 흑색 침전물을 얻을 수 있었으며, 이를 원심분리(5000rpm, 15min)에 의해 분리하고, 50mL의 에탄올로 2회 세척하여 잉여의 TOP와 TOPO를 제거하였다.

[0065] 최종 침전물은 진공 건조하여 분말을 얻을 수 있었으며, 상기의 모든 반응은 건조 아르곤 분위기(< 10 ppm $O_2$

및 $H_2O$) 에서 행해졌다.

[0066] 상기의 분말을 음극활물질로 하는 코인 타입의 반전지를 제작하였다. 전극은 80wt%의 상기 활물질, 10wt%의 Super P 카본블랙, 그리고 10wt%의 PVDF (polyvinylidene fluoride)로 구성되었으며, 1M $LiPF_6$ 염을 함유한 에틸렌카보네이트와 디에틸렌카보네이트의 혼합물 (EC/DEC)을 전해질로 사용하였다.

[0067] 상기 제작된 반전지는 0 ~ 1.2V에서 0.2 C 레이트(=120 mA/g)로 사이클되며, 전지특성을 측정하였다.

[0068] XASF 측정을 위한 시료 준비는 산화 또는 오염을 방지하기 위해, 불활성가스로 채워진 글로브박스에서 행해졌다. 방전, 충전된 $SnP_{0.94}$ 입자는 전극으로부터 분리되어 폴리이미드 테이프(KAPTON-500H, 125㎛ thickness)로 밀봉하였다.

[0069] Sn $L_{III}$-edges X-ray absorption spectra는 포항가속기연구소(Pohang light source, PLS)의 BL7C1 beam line에서 ring current 120-170 mA , 2.5 GeV로 측정되었다.

[0070] X-ray photon energy를 단색화(monochromatize)하기 위하여, Si(111) 이중결정 단색화장치(double crystal monochromator)가 사용되었다. 데이터는 He(50%) + $N_2$(50%) 가스가 채워진 이온화 챔버(ionization chambers)를 디텍터로 하여, 투과모드로 수집되었다. XAS실험시 발생하는 Higher order harmonic contamination은 투사되는 X-ray 의 강도(intensity)를 40%만큼 줄이도록 재조정(detuning)됨으로써, 제거되었다. 에너지 보정(calibration)은 Sn 표준 금속 분말을 사용하여 행하였다. 측정된 스펙트럼의 데이터 리덕션(reduction)은 종래에 보고된 표준 절차에 의하여 행해졌다.

[0071] <고찰>

[0072] 도 1a 와 1b에, 실시예 1에 따라 TOP와 TOPO의 혼합용액 내에서 열분해 방법으로 제조된 주석 포스파이드의 TEM 이미지를 나타내었다.

[0073] 도 1c와 1d에, 눈물방울 형태 입자의 머리와 꼬리 부분으로부터 각각 얻어진, SAED(selected area electron diffraction) 패턴을 나타내었다. 밝은 회절 스팟을 선명하게 볼 수 있으며, 이는 결정성이 잘 발달된 것을 나타내고 있다. 그러한 패턴은 눈물방울 형태의 입자 전체를 걸쳐 본질적으로 모두 동일하며, 이는 각 입자가 $SnP_{0.94}$ 의 단결정이라는 것을 나타내고 있다. SAED 패턴은 육방정계 격자의 [001] 존으로 인덱싱되며, 이는 XRD 결과와도 일치한다. SAED 패턴은 또한 육방정계 격자의 c축이 입자의 세로방향으로 정렬되어 있다는 것도 나타내고 있으며, 이는 선택 성장 방향이 c축을 따라 존재한다는 것을 의미한다.

[0074] 조사된 모든 입자에서 유사한 관찰결과가 나타났다. 게다가, 회절패턴은 금지된 줄무늬 피크(forbidden streaked peaks, 그림 상에 화살표로 표시됨)를 포함하고 있으며, 이는 c축방향에서의 얇은 미세판상의 축적 결함 (thin platelets of stacking faults)의 존재 때문인 것으로 생각된다.

[0075] 입자 꼬리 부분의 고해상도TEM(HRTEM)(도 1(e))에서는, 얇은 미세판상(그림 상에 흰색화살표로 표시됨)의 축적 결함 (thin platelets of stacking faults)이 실제로 관찰되었다.

[0076] 도 2에서는 0.2C레이트(=120mA/g), 1.2V ~ 0V에서 $SnP_{0.94}$ 의 1, 10, 20, 30, 40 회째 사이클의 전압 프로파일을 나타내고 있다.

[0077] 최초 방전 및 충전용량은 각각 850, 740mAh/g이었으며, 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)이 87% 임을 나타내고 있다. 그러나, 도 2의 삽입도(inset)에서 볼 수 있듯이, 2사이클 이후의 쿨롱 효율은 98% 였으며, 20사이클 이후에는 100%로 완전히 회복되었다. 40사이클 이후의 용량 유지율(Capacity retention)은 최초 충전용량의 92% 였다.

[0078] 이러한 수치는 종래에 $MnP_4$ 음극에서 보고된 것, 즉 수 사이클 만에 350 mAh/으로 급격히 용량 감소하는 것에 비해 월등히 우수한 것이다.

[0079] 도 3은 충방전 전, 최초 방전(0V), 최초 충전(1.2V), 10회, 및 20회 사이클 이후의 $SnP_{0.94}$ 입자의 X-ray 회절 패턴을 나타내고 있다. 충방전 전 XRD패턴으로부터, $SnP_{0.94}$ 결정임을 확인하였으며, 주석 포스파이드의 결정구조는 이차원 층상-유사 구조(two-dimensional layered-like structure )를 가진 것을 알 수 있다.(상기 표 1 참조) 주석원자는 단위격자 내에 육방 밀집(hexagonally packed )되고, 두 종류의 이인산 (diphosphorus) 원자

쌍, 즉 P(1)-P(1), P(2)-P(2) 와 최인접 연결(closely linked)되어 있다. 층상의 $SnP_{0.94}$ 슬랩은 -[Sn-P-P-Sn]- 지그재그 결합의 폴리머릭 네트웍 (polymeric network)으로 구성되어 있다.(도 6 내지 도 8 참조)

[0080] 첫 번째 방전-충전 과정 중의 XRD 패턴은 충방전 전의 것과 거의 동일하며, 이로부터 $SnP_{0.94}$는 전기화학적 반응하에서 일정한 격자상수를 유지한다는 것을 알 수 있고, 층상구조로부터 다른 결정구조 또는 다른 상으로의 심각한 상전이가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한, 10, 20 사이클 이후에도 전체적인 XRD패턴의 변화는 없었다.

[0081] 한 편, 상기의 결과에서 중요한 것은 원래의 구조가 계속적인 사이클링 이후에도 유지된다는 것이다. 그러한 결과는, 본 발명의 음극활물질의 경우, 0.5V이하에서 Li이온 삽입에 의해 금속의 환원이 일어나는 $Sn_3P_4$ 와 $MP_n$ 음극(M = Mn, Co, Fe, Cu, and V)에서와 비교할 때, Li이온 거동에 대한 전하 보상이 일어나는 전기화학적 작용원리가 다른 것으로 생각된다.

[0082] XRD결과는 $Li^+$ 이온의 삽입에 의한 전하 보상이 Sn근처의 short-range ordered structure에서 일어나며, 층상의 $SnP_{0.94}$의 전체적인 격자구조의 변형을 야기하지는 않는다는 것을 나타내고 있다.

[0083] 더욱 상세한 국부적 구조 분석을 위해서, 분자레벨의 구조변화에 민감한 comparative X-ray absorption spectroscopy 분석을 행하였다.

[0084] 도 4는 노말라이즈된(normalized) Sn $L_{III}$-edge XANES spectra 와 그에 상응하는 k2-weighted Sn $L_{III}$-edge EXAFS spectra의 푸리에변환 값(Fourier transform (FT) magnitudes)을 나타내고 있다.

[0085] 도 4a에서 알 수 있듯이, $SnP_{0.94}$ 의 XANES 피크 특성은 Sn금속 상태의 것과 매우 유사하며, 이는 Sn이온의 전체적인 원자가 상태가 2가 또는 4가 상태보다 낮은 상태인 것을 의미하고 있다.

[0086] 비정상적으로 낮은 Sn의 원자가는 주석과 인 원자의 매우 작은 전기음성도 차이 때문이며, 이는 주석과 인 원자의 파울링 상수가 각각 1.96과 2.19 파울링 유닛을 나타내기 때문이다.

[0087] 따라서, 화학결합의 결과, 층상의 결정구조를 갖는 플렉시블(flexible)한 폴리머릭 네트웍(polymeric network)을 형성한다. 방전 및 충전과정 동안(도3a의 (1) ~ (8)), 도 4a에서 나타나듯이 $SnP_{0.94}$입자에서 눈에 띄는 XANES스펙트럼의 변화는 나타나지 않았다.

[0088] 기존에 보고된 $Sn_4P_3$ 물질과 비교해보면, $Sn_4P_3$의 XANES 스펙트럼은 방전-충전 과정 동안 피크특성의 변화를 겪으며, 1사이클 이후에 가역적이지 않게 되는데, 이는 Sn의 초기 전자 상태와 $Sn_4P_3$의 국부적 구조가 효과적으로 변화했음을 의미한다.

[0089] 따라서, $SnP_{0.94}$에서, Li이온 거동에도 불구하고 일정한 XANES특성을 보이는 것은 4.5몰 $Li^+$ 이온 삽입/탈리의 전기화학반응($SnP_{0.94}$ + 4.5 Li ↔ $Li_{4.5}SnP_{0.94}$)에서 Sn산화상태의 눈에 띌 만한 변화가 없음을 나타내고 있다.

[0090] 반면에, k2-weighted Sn $L_{III}$-edge EXAFS spectra의 FT 피크특성은 Li이온 거동의 변화를 보여주고 있다.(도4b). 이는 주석 원자 부근에서의 국부적인 구조의 변화가 전하 보상 과정의 일부라는 것을 의미한다. 충방전 전의 $SnP_{0.94}$는 세 개의 뚜렷한 종류의 FT 피크, 즉, 2.1Å 에서의 Sn-P 결합(피크A), 약 3.2Å에서의 직접 Sn-Sn(1) 금속 결합(피크B), 그리고, 4.0Å에서의 Sn-P-P-Sn(2) 결합(피크C)을 나타낸다.

[0091] 피크 B는 $SnP_{0.94}$ 슬랩의 층간의 Sn-Sn 결합에 해당하며, 최인접 충진된 Sn 원자에 대한 것은 아니다. 반면에, 순수한 Sn 금속은 2.9Å 근처에서의 Sn-Sn 금속 결합에 의한 FT 피크를 보인다.(도 9 참조)

[0092] 피크C는 하나의 층 내에서 -[Sn-P-P-Sn]- 결합이 확장됨에 따른 폴리머릭 네트웍의 형성과 관련되어 있다. 방전시, 피크A는 점차적으로 낮은 r space 쪽으로 시프트하기 시작하며, 이는 Sn-P 결합길이가 줄어드는 것을 의미한다.

[0093] 0.0V로 방전시, 평균 Sn-P 결합 거리(피크A)는 방전 전에 비해, 약 0.15Å 줄어든다.

[0094] 피크 B가 충방전 이후 갑자기 사라지는 것은, Li이온 삽입 경로가 생성된다는 스펙트럼상의 증거가 될 수 있다. Li이온 삽입시 피크B가 사라지는 것은 $SnP_{0.94}$ 폴리머릭 슬랩 사이의 Sn-Sn 산란(scattering)이 Li이온의 간섭에

의해 차폐되고 있다는 사실 때문일 수 있다. 층간에 Li 이온이 위치함으로써, 중앙의 Sn 원자 주위에 국부적 구조 변화를 일으킬 수 있고, 중앙의 Sn 원자와 이웃하는 Sn1원자 간의 산란에 의한 상호작용(scattering interaction )을 방지할 수 있다. 따라서, 이러한 스펙트럼 상의 특징은 Li이온이 폴리머릭 슬랩 사이의 interstitial 위치에 존재한다는 것에 대한 유력한 증거이다. 이러한 사실은 초기의 Li이온 삽입이 P-P결합의 중심에서 바인딩(binding)되기 시작한다는 기존의 보고에 의해서도 뒷받침될 수 있다.

[0095] 반면에, Sn-P-Sn 결합의 피크C는 변화가 없으며, 이는 Li이온 삽입에도 불구하고, 폴리머릭 -[Sn-P-P-Sn]- 슬랩이 깨지지 않는다는 것을 의미한다.

[0096] 피크특성의 변화는 주석 원자 부근에서의 국부적 구조 변화와 밀접하게 연관되어 있다. 처음에 $Li^+$이온이 $SnP_{0.94}$ 슬랩 사이의 분자간 채널로 삽입되는 것은 분명한 것으로 생각된다. 더 많은 Li이온이 삽입될수록 $Li^+$이온이 diphosphorus (P-P) 중심에 바인딩된다.

[0097] Interstitial위치에 존재하는 Li이온에 의해 Li-P 결합이 형성되며, 이는 부분적인 P-P 결합의 깨짐과 연관이 있다. Li이온의 거동과 함께, 국부적인 구조 변화에 의해 모서리를 공유하는 Sn-P 결합이 z축 방향을 따라 축퇴(shrink)가 일어나며, 또한 Sn-Sn(1) 층간 상호작용(interlayer interaction)의 정적 무질서(static disorder)가 발생한다. 따라서, 피크 A의 FT 강도(intensity) 변화는 Li 이온 함량에 따른 Sn-P 결합의 단거리 질서(short-range order)와 연관이 있는 것으로 보인다.

[0098] 유사한 음극 시스템에 대한, 많은 종래의 보고들에 의하면, Li이온 삽입 동안 전하보상을 위해 화합물 내에서 금속 부분의 metallization이 일어난다고 한다. 예를 들면, Li 삽입에 따라, 층상구조의 $Sn_4P_3$ 음극활물질의 구조가 붕괴되고, LiP와 $Li_xSn$의 합금으로 상(phase) 변화하며, 0.9V이상의 고전압영역에서 용량의 급격한 감소가 일어난다. (40사이클 이후에 0 mAh/g)

[0099] 본 발명의 음극활물질의 경우에는 완전히 방전된 상태에서조차도, Sn 금속 상태로의 환원이 일어나지 않으며, -[Sn-P-P-Sn]- 폴리머릭 네트웍이 관찰되었다. 비록 Li이온 삽입에 의해 Li-P결합이 생성되지만, 언제나 Sn과 직접 결합한 인(phosphorous) 원자는 존재한다. 그러므로 분명히, 이인산 (diphosphorus) 쌍의 존재는 삽입(intercalating) 메카니즘에서 주석포스파이드의 metallization을 방지하는 것으로 보인다.

[0100] 1.2V로 충전될 때, 방전과정의 모식적 변화(schematic variation)을 통해 FT 피크 특성은 가역적으로 초기상태로 돌아온다. 그러므로, 4.5몰 $Li^+$ 이온 삽입에 의한 잉여의 양전하는, Sn의 산화상태 변화에 의해서보다는, Sn-P-P-Sn 슬랩 내에 있는 Sn이온 주변의 국부적 구조 변화에 의해 보상될 수 있는 것으로 보인다.

[0101] 결론적으로, $SnP_{0.94}$ 에서는 $Li_xSn$금속합금으로의 상전이 없이 분자채널을 통한 Li 삽입/탈리가 이루어지는 메커니즘에 의해, 구조의 가역성을 가짐으로 인하여 우수한 전기화학적 사이클링 특성을 얻을 수 있었다.

[0102] 가역용량은 흑연음극의 2배 가량 되었으며, 작은 비가역용량과 낮은 작업전압으로 인해 차세대 고용량 리튬 이차 전지용 음극 물질로 사용될 수 있다.

[0103] [비교예 1]

[0104] $SnP_{0.94}$ 의 합성시, TOPO를 넣지 않고, 0.36g 의 주석 아세테이트와 10 ml의 TOP를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분말 제조 및 분석하였다.

[0105] TOPO를 넣지 않은 경우는 입자의 형상이 눈물 형태가 아닌 아주 불규칙하게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] [비교예 2]

[0107] Sn금속과 P를 4 : 3 mole비로 볼밀링하여(24시간, 1000rpm) $Sn_4P_3$를 합성하였다. 초기 충전 용량은 900 mAh/g정도의 값을 보였으나(0V - 1.2V), 30회 뒤 초기 대비 용량 유지율이 5%를 나타내었다.

## 발명의 효과

[0108] 본 발명은 눈물방울 모양의 단결정 $SnP_{0.94}$ 입자를 리튬 이차 전지의 음극활물질로 적용함으로써, 탄소 음극의 2배 정도의 가역용량을 가지며, 비가역용량이 매우 작고, 충방전에 의한 리튬 이온의 삽입/탈리에도 구조적으로 매우 안정하여 부피의 변화가 거의 없어, 매우 우수한 사이클 특성을 가지는 음극을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 실시예 1에 의해 제조된 눈물방울 모양의 $SnP_{0.94}$ 입자에 대한 TEM 분석결과로서,

[0002] (a)와 (b)는 상기 입자의 TEM(Transmission Electron Microscopy) 사진,

[0003] (c)는 상기 입자의 꼬리 부분에 대한 SAED(Selected Area Electron diffraction) 패턴,

[0004] (d)는 상기 입자의 머리 부분에 대한 SAED 패턴,

[0005] (e)는 상기 입자의 꼬리 부분의 단면에 대한 HRTEM(High Resolution TEM) 사진을 나타내고 있다.

[0006] 축적결함(Stacking fault)는 화살표로 지적하는 바와 같이, SAED 패턴에서는 streaky extra spot으로 나타나며, HRTEM에서는 얇은 platelet으로 나타난다.

[0007] 도 2는 실시예 1에 의해 제조된 코인타입 반전지의 0 ~ 1.2V, 0.2C레이트(=120mA/g)에서 1, 10, 20, 30, 40사이클 후의 전압 프로파일이며, 도 2 내의 삽입도(inset)는 상기 반전지의 40사이클까지의 충전용량 vs. 쿨롱효율(Coulombic Efficiency)를 나타낸 것이다.

[0008] 도 3의 (a)는 실시예 1에 의해 제조된 코인타입 반전지의 0 ~ 1.2V사이의 전위 프로파일로서, 괄호 안의 숫자는 도3(b)의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 도4의 XAS(X-ray Absorption spectra) 분석을 실시한 포인트를 의미한다.

[0009] (b)는 $SnP_{0.94}$ 입자의 분말 XRD 패턴로서, 각각 as-prepared(분말합성 후), 포인트(1)에서 방전 직전, 0V 와 1.2V로 완전 방전후(포인트 (4)와 (8)에 해당), 그리고, 10사이클과 20사이클 후(0V로 완전 방전)를 나타낸다.

[0010] 도 4는 (a)노멀라이즈된 Sn $L_{III}$-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼, 및 (b)상기에 대응하여 첫 번째 사이클의 $k^2$-weighted Sn $L_{III}$-edge EXAFS 스펙트럼에 대한 푸리에 변환 값(Fourier Transform magnitude)을 나타낸다.

[0011] 도 5는 $SnP_{0.94}$ 결정구조로부터 가능한 인터칼레이팅(intercalating)경로를 나타낸 것으로서, 상기 결정구조는 P-3m1의 공간군 하에서 (a) Sn-P1(2c site)와 (b)Sn-P2(6i site) 원자쌍(atomic pairs)으로 구성되어 있다.

[0012] 도 6은 $SnP_{0.94}$ 의 결정구조를 나타낸 그림이다.

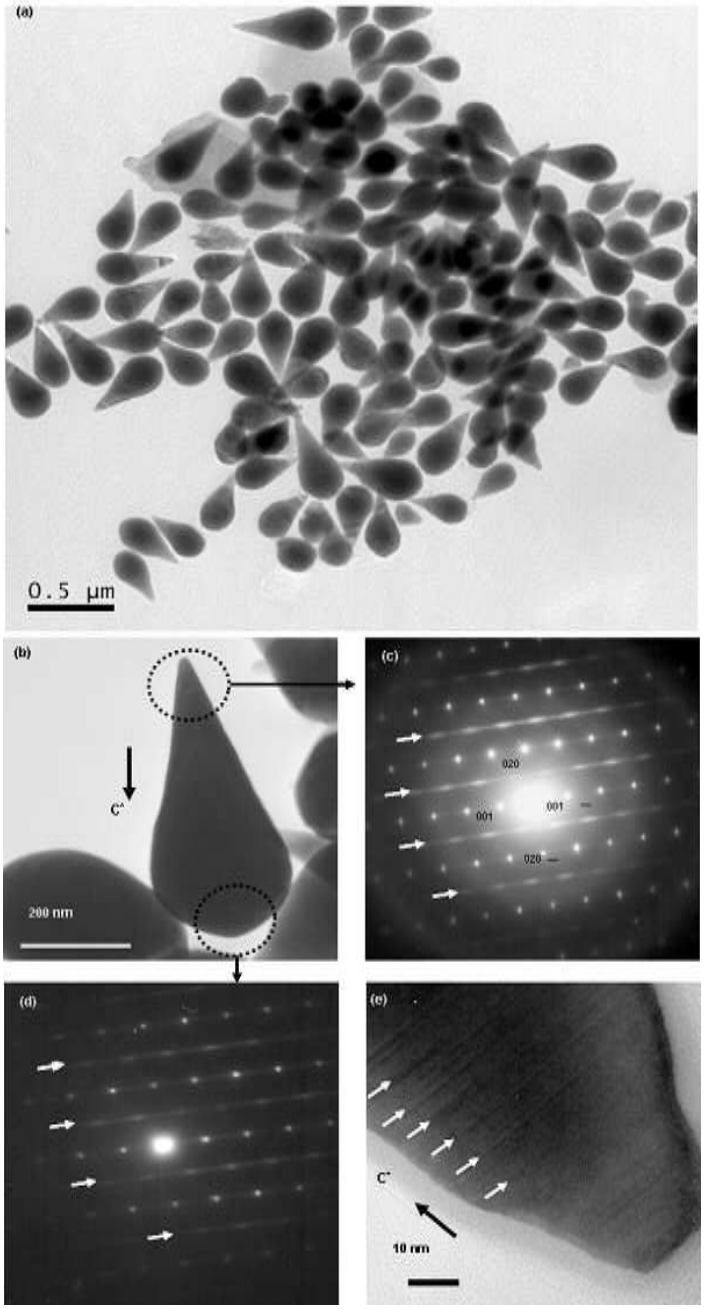
[0013] 도 7은 Sn과 P1 원자의 폴리머릭 크로스링크를 갖는 $SnP_{0.94}$ 의 결정구조를 나타낸 그림이다.

[0014] 도 8은 Sn과 P2 원자의 폴리머릭 크로스링크를 갖는 $SnP_{0.94}$ 의 결정구조를 나타낸 그림이다.

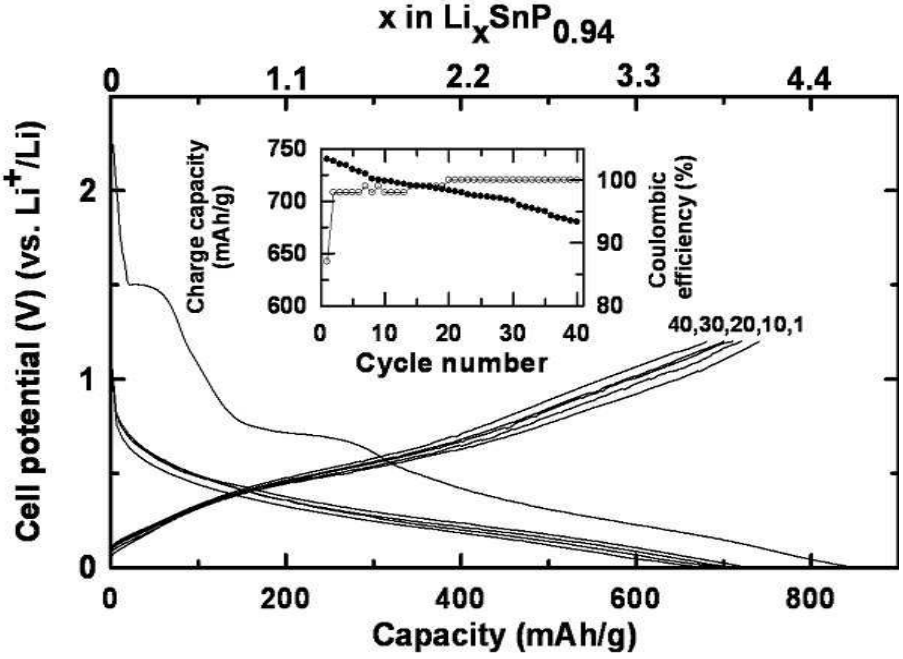
[0015] 도 9는 $k^2$-weighted Sn $L_{III}$-edge EXAFS 스펙트럼에 대한 푸리에 변환 값(Fourier Transform magnitude)을 페이즈 시프트(phase shift)에 대한 보정을 하지 않고, 스펙트럼 비교한 그림이다. 명확한 비교를 위해, SnO와 $SnO_2$ 의 푸리에 변환 값은 각각 1/2 과 1/4의 적절한 비율로 축소하였다.

## 도면

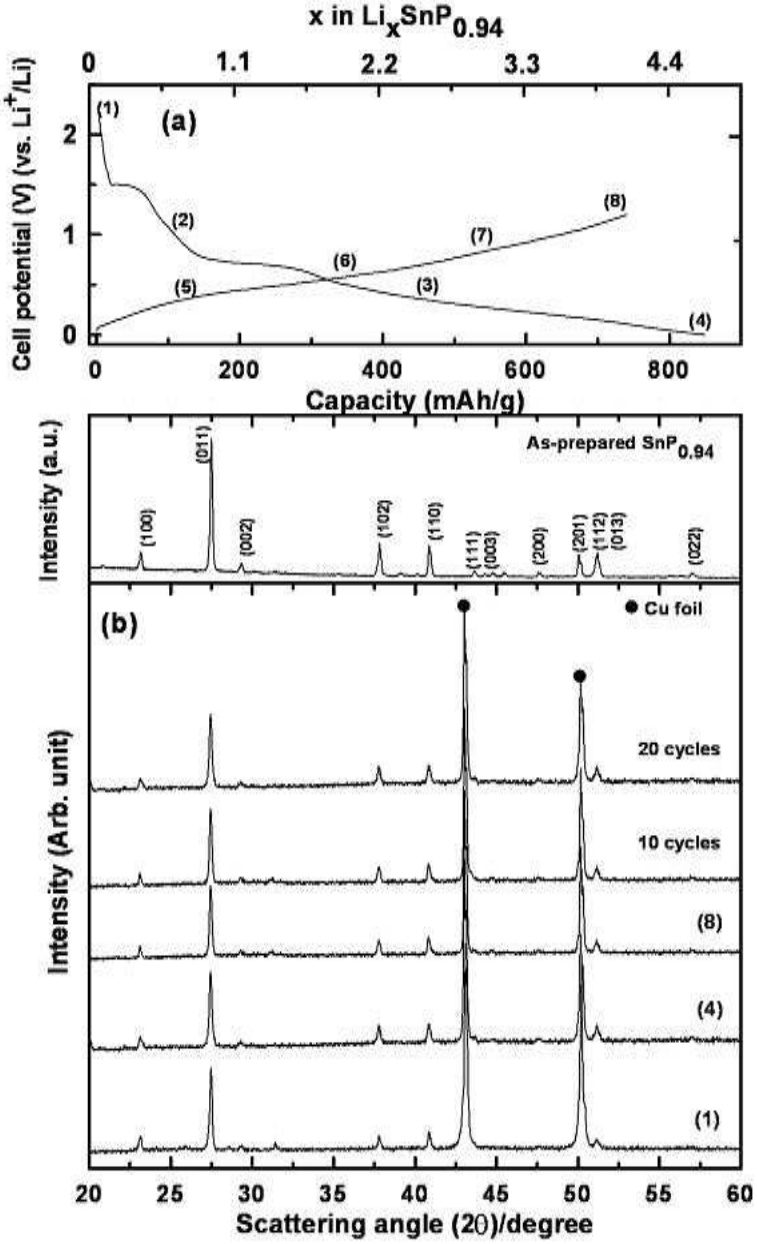
### 도면1



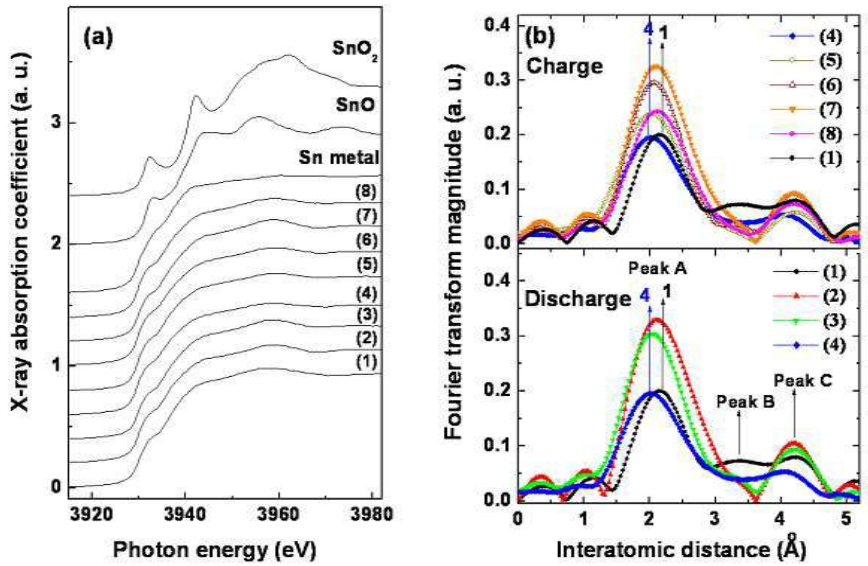
도면2


x in $Li_xSnP_{0.94}$
0
1.1
2.2
3.3
4.4
Cell potential (V) (vs. $Li^+/Li$)
2
1
0
0
200
400
600
800
Capacity (mAh/g)
Charge capacity (mAh/g)
750
700
650
600
0
10
20
30
40
Cycle number
100
90
80
Coulombic efficiency (%)
40,30,20,10,1

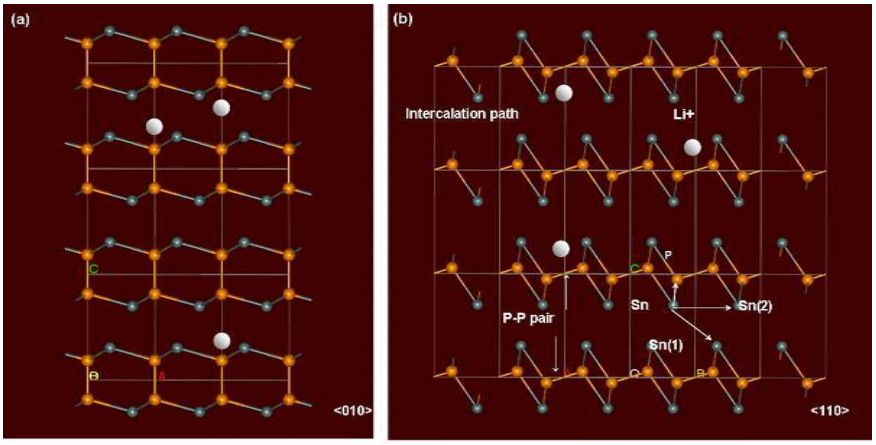
도면3


x in $Li_xSnP_{0.94}$
0
1.1
2.2
3.3
4.4
Cell potential (V) (vs. $Li^+/Li$)
(a)
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
Capacity (mAh/g)
Intensity (a.u.)
As-prepared $SnP_{0.94}$
(100)
(011)
(002)
(102)
(110)
(111)
(003)
(200)
(201)
(112)
(013)
(022)
(b)
Cu foil
20 cycles
10 cycles
(8)
(4)
(1)
Intensity (Arb. unit)
Scattering angle (2θ)/degree

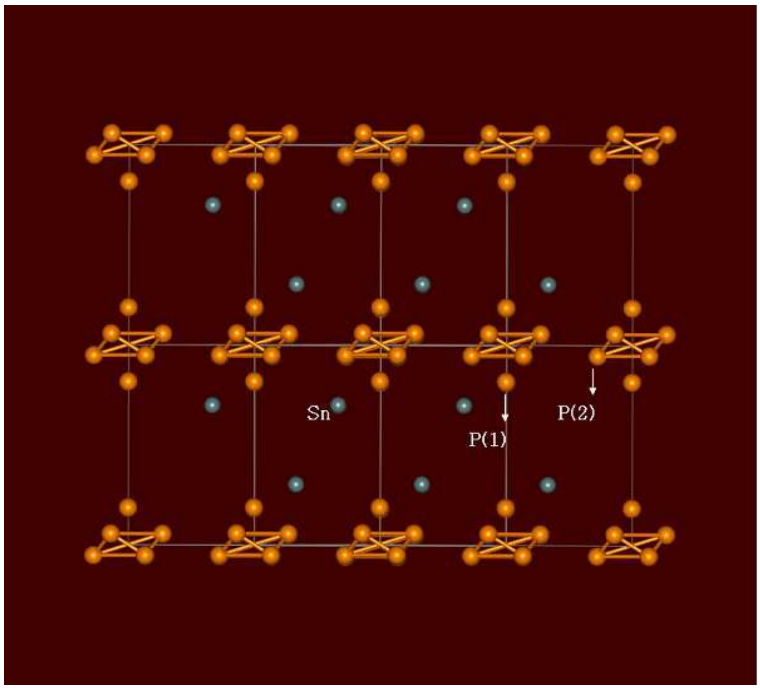
도면4


(a)
SnO2
SnO
Sn metal
(8)
(7)
(6)
(5)
(4)
(3)
(2)
(1)
X-ray absorption coefficient (a. u.)
Photon energy (eV)
3920
3940
3960
3980
(b)
Charge
Discharge
Peak A
Peak B
Peak C
Fourier transform magnitude (a. u.)
Interatomic distance (Å)

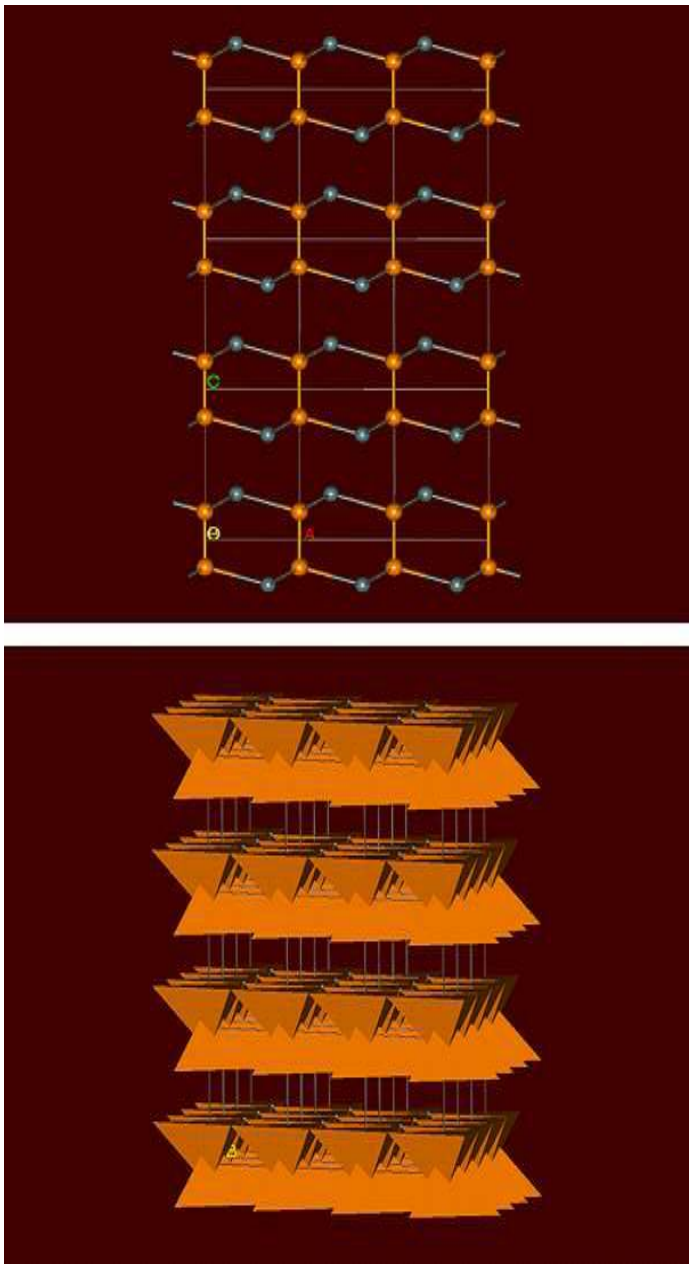
도면5


(a)
<010>
(b)
Intercalation path
Li+
P
Sn
Sn(2)
P-P pair
Sn(1)
<110>

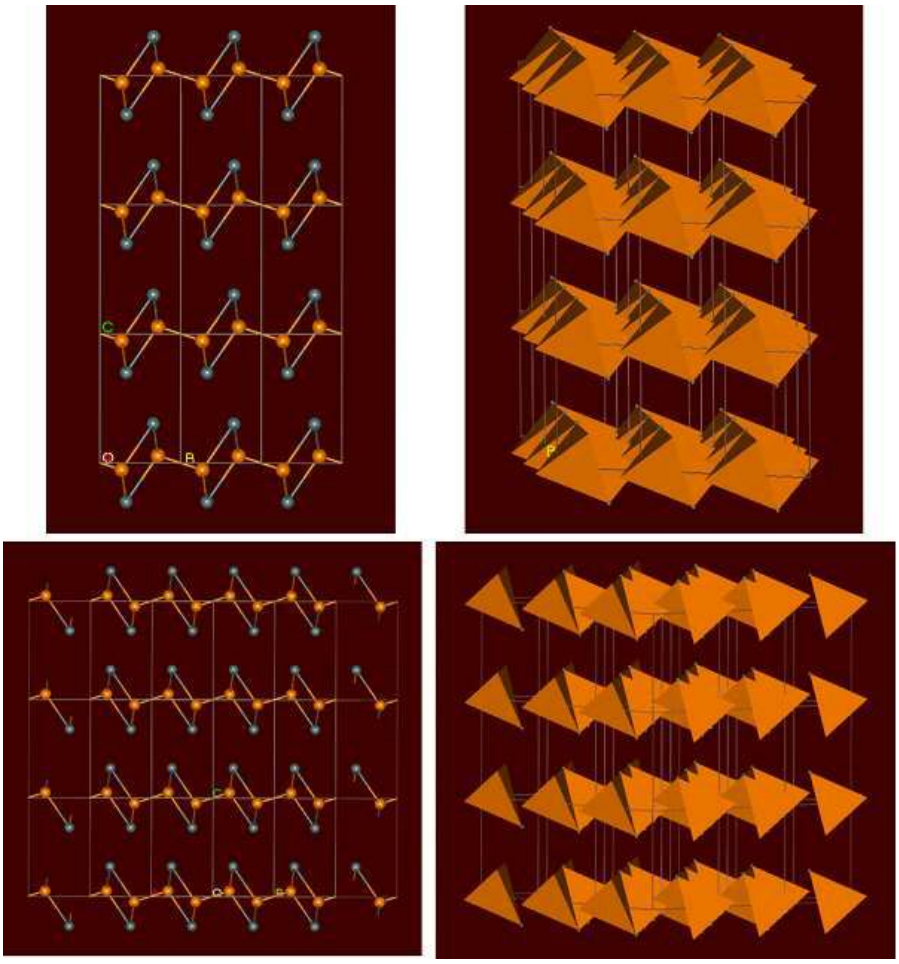
도면6



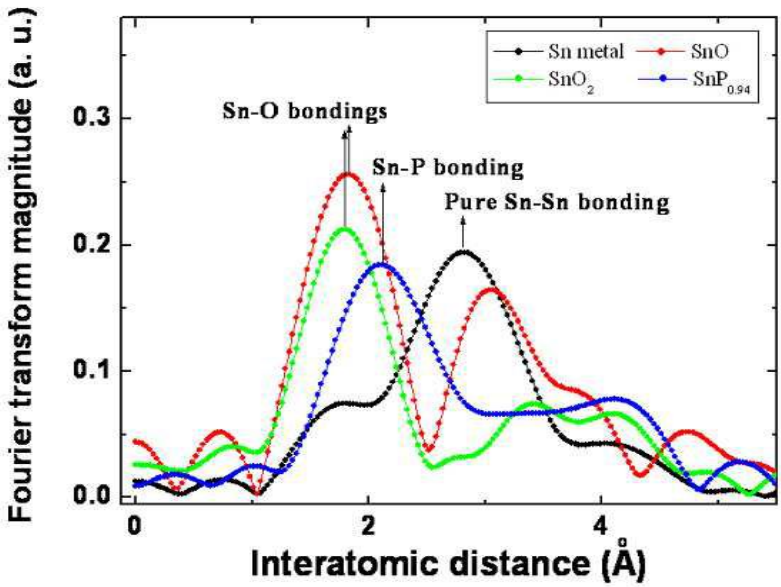
도면7



도면8



도면9


Sn metal
SnO
SnO2
SnP0.94
Sn-O bondings
Sn-P bonding
Pure Sn-Sn bonding
Fourier transform magnitude (a. u.)
0.0
0.1
0.2
0.3
0
2
4
Interatomic distance (Å)