(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0010250
(43) 공개일자 2019년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/182* (2017.01)
C01B 33/02 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
C01B 32/20 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0092785
(22) 출원일자 2017년07월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이지희
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
김상진
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

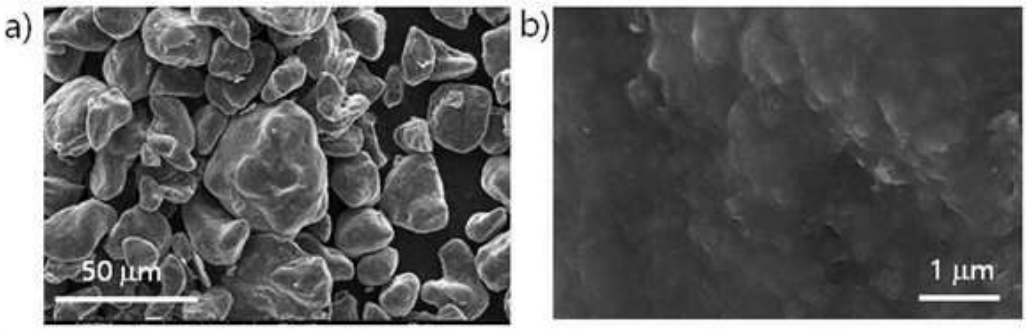
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 탄소 매트릭스 내 실리콘 입자가 분산된 복합층, 및 상기 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 33/02 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자
김준섭
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
김남형
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이윤광
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 탄소 매트릭스 내 실리콘 입자가 분산된 복합층, 및 상기 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제 1항에서,

상기 복합층 내 실리콘 입자는 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제 2항에서,

상기 복합층 내 실리콘 입자의 결정화도는 5% 이상 75% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제 1항에서,

상기 음극 활물질 전체 중량에 대하여, 탄소계 입자 10중량% 이상 90중량% 이하, 복합층 5중량% 이상 50중량% 이하, 및 탄소 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제 4항에서,

상기 음극 활물질 전체 중량에 대하여, 실리콘 입자를 0.5중량% 이상 30중량% 이하 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제 1항에서,

상기 복합층의 두께는 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 제 1 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 탄소계 입자 상에 상기 실리콘 입자가 상기 제 1 탄소 전구체 내에 분산된 형태로 위치하는 제 1 복합 전구체를 수득하는 단계,

상기 제 1 복합 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 제 1 복합 전구체 상에 상기 제 2 탄

소 전구체가 위치하는 제 2 복합 전구체를 수득하는 단계, 및

소성하는 단계를 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 7항에서,

상기 실리콘 입자는 비정질 실리콘 입자인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 7항에서,

상기 제 1 복합 전구체를 수득하는 단계 및/또는 상기 제 2 복합 전구체를 수득하는 단계의 교반 시, 용매를 분사(spray)시키는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 7항에서,

탄소계 입자, 실리콘 입자, 제 1 탄소 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 총 혼합량에 대하여, 탄소계 입자 10중량% 이상 90중량% 이하, 실리콘 입자 및 제 1 탄소 전구체의 합량으로 5중량% 이상 50중량% 이하, 및 제 2 탄소 전구체 5중량% 이상 40중량% 이하로 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제 7항에서,

탄소계 입자, 실리콘 입자, 제 1 탄소 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 총 혼합량에 대하여, 실리콘 입자를 0.5중량% 이상 30중량% 이하로 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제 7항에서,

상기 소성하는 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 700℃ 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 모바일 기기 등 전자기기의 수요가 증가함에 따라 모바일 기기에 대한 기술 개발이 확대되고 있다. 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 리튬 전지, 리튬 이온 전지, 및 리튬 이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬이차전지의 수요가 크게 증가하고 있다. 또한, 전세계적으로 자동차 연비 및 배기가스 관련 규제가 강화되는 추세임에 따라 전기차 시장의 성장이 가속화되고 있으며, 이와 함께 전기차(EV)용 이차전지, 에너지저장장치(ESS)용 이차전지 등 중대형 이차전지에 대한 수요가 급등할 것으로 예상되고 있다.

[0003] 한편, 이차전지의 음극 소재로서 우수한 싸이클(cycle) 특성과 372 mAh/g의 이론 용량을 갖는 탄소계 음극 소재가 일반적으로 사용되었다. 그러나 중대형 이차전지 등 점차 이차전지의 고용량화가 요구됨에 따라, 탄소계 음극 소재의 이론 용량을 대체할 수 있는 500 mAh/g 이상의 용량을 갖는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 주석(Sn) 또는 안티몬(Sb) 등과 같은 무기물계 음극 소재가 주목을 받고 있다. 이러한 무기물계 음극 소재 중 실리콘계 음극 소재는 매우 큰 리튬 결합량(이론적 최대치:3,580 mAh/g, $Li_{15}Si_4$)을 나타낸다. 하지만, 실리콘계 음극 소재는 리튬의 삽입/탈리, 즉, 전지의 충방전 시 큰 부피 변화를 야기하여 분쇄화(pulverization)가 나타날 수 있다. 그 결과, 분쇄화 된 입자가 응집되는 현상이 발생하여, 음극 활물질이 전류 집전체로부터 전기적으로 탈리될 수 있고, 이는 긴 싸이클 하에서 가역 용량의 손실을 가져올 수 있다. 이 때문에, 실리콘계 음극 소재 및 이를 포함하는 이차 전지는 높은 전하 용량에 따른 장점에도 불구하고 낮은 싸이클 수명 특성 및 용량 유지율을 나타내는 단점으로 그 실용화에 장벽이 있다.

[0004] 이와 같은 실리콘계 음극 소재의 문제점을 해결하기 위해 탄소/실리콘 복합체 등 실리콘 기반 복합 음극 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 이러한 복합 음극 소재 또한, 실리콘이 많아 질수록 이차전지의 충방전시 더욱 극심한 부피 팽창이 일어난다. 이로 인해 복합 음극 소재 내 실리콘의 새로운 표면이 계속해서 전해액에 노출되면서 SEI(solid electrolyte interface) 층을 끊임 없이 생성하여 두꺼운 부반응 층을 형성하며, 전해액 고갈 및 전지 저항 증가를 초래한다. 또한 이러한 두꺼운 부반응 층은 실리콘뿐만 아니라 흑연에도 영향을 주며, 음극 활물질 입자 간 또는 집전체로부터의 전기적 단락 현상(peel off)을 일으켜 싸이클 수명 특성 등 이차 전지의 성능을 급격하게 저하시키는 문제가 있다.

[0005] 이에, 고용량의 실리콘 기반 복합 음극 소재의 실용화를 위해서는, 고용량화를 위해 실리콘의 함량을 증가시킴과 동시에, 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 부피팽창을 완화하여 이차전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 양태는, 고용량을 가지면서도 이차전지의 충방전에 따른 부피팽창이 완화되어 장수명 특성을 갖는 이차 전지용 음극 활물질을 제공하고자 한다.

[0007] 본 발명의 일 양태는, 상술한 이점을 갖는 음극 활물질을 간소한 공정을 통해 경제적으로 대량 생산할 수 있는 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명의 일 양태는, 상술한 이점을 갖는 음극 활물질을 포함하는 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태는, 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 탄소 매트릭스 내 실리콘 입자가 분산된 복합층, 및 상기 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0010] 상기 복합층 내 실리콘 입자는 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태인 것일 수 있다.

[0011] 상기 복합층 내 실리콘 입자의 결정화도는 5% 이상 75% 이하인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 양태는, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 제 1 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 탄소계

입자 상에 상기 실리콘 입자가 상기 제 1 탄소 전구체 내에 분산된 형태로 위치하는 제 1 복합 전구체를 수득하는 단계, 상기 제 1 복합 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 제 1 복합 전구체 상에 상기 제 2 탄소 전구체가 위치하는 제 2 복합 전구체를 수득하는 단계, 및 소성하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 실리콘 입자는 비정질 실리콘 입자인 것일 수 있다.

[0015] 상기 제 1 복합 전구체를 수득하는 단계 및/또는 상기 제 2 복합 전구체를 수득하는 단계의 교반 시, 용매를 분사(spray)시키는 것일 수 있다.

[0016] 상기 소성하는 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 700℃ 이하인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일 양태는, 상기 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 실리콘의 함량이 많아 고용량 특성을 가지면서도, 실리콘의 부피 팽창으로 인해 발생하는 전기적 고립 및 박리 현상 등을 효과적으로 막을 수 있다. 또한, 실리콘 계면이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 전해액과의 부반응 발생 및 전해액 고갈을 억제할 수 있다. 이에, 이차전지의 우수한 수명특성이 구현될 수 있다.

[0020] 또한, 상술한 이점을 갖는 음극 활물질을 간소한 공정을 통해 경제적으로 대량 생산할 수 있는 제조 방법을 제공한다.

[0021] 또한, 상술한 이점을 갖는 음극 활물질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 실시예 1에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경사진(Scanning Electron Microscope, SEM)이다.

도 2의 a)는 실시예 1에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 단면 주사전자현미경 사진이고, 도 2의 b)는 코팅층 부분을 보다 확대한 단면 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 비교예 1에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 비교예 2에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.

도 5의 a) 및 도 5의 b)는 각각, 실시예 6 및 실시예 1에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 투과전자현미경 사진(Transmission Electron Microscope, TEM) 및 고속 퓨리에 변환(Fast Fourier Transform, FFT) 패턴이다.

도 6은 실시예 1 및 실시예 6에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 복합층에 대한 XRD 패턴 데이터이다.

도 7은 실시예 7 내지 12의 반쪽셀의 초기 충방전 프로파일이다.

도 8은 실시예 7 내지 12, 비교예 5, 및 비교예 6의 반쪽 셀에 대한 수명특성 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0024] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0025] 또한, 본 명세서에서 “~위에", “~상에”라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0026] 본 명세서에서 "A 에 대한 B의 비(율)"은, B/A를 의미한다.

[0028] 전술한 바와 같이, 전기차(EV)용 이차전지, 에너지저장장치(ESS)용 이차전지 등 중대형 이차전지에 대한 수요가 급등할 것으로 예상되고 있다. 이에 따라, 고용량 이차전지의 개발 필요성이 증대되고 있으며, 그 일환으로 고용량 특성을 보이는 실리콘 기반 복합 음극 소재의 실용화를 위해서는, 고용량화를 위해 실리콘의 함량을 증가시킴과 동시에, 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 부피팽창을 완화하여 이차전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

[0029] 본 발명은 종래 알려진 이차전지용 음극 활물질보다 실리콘의 함량을 증가시켜 고용량을 구현하면서도, 이차전지의 충방전에 따라 발생하는 실리콘의 부피 팽창으로 인한 전기적 고립 및 박리 현상 등을 효과적으로 막아줄 뿐만 아니라, 실리콘 계면이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 전해액과의 부반응 발생 및 전해액 고갈을 억제하여 이차전지의 우수한 수명특성이 구현될 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것이다.

[0031] 구체적으로 본 발명의 일 양태는, 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고 탄소 매트릭스 내 실리콘 입자가 분산된 복합층, 및 상기 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0032] 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질은 탄소계 입자 상에 실리콘 입자가 탄소 매트릭스 내에 분산되어 위치함으로써, 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 최소화하여 전해액 부반응을 줄일 수 있으며, 이차전지의 충방전시 부피팽창이 완화될 수 있어, 실리콘 입자간 또는 집전체로부터의 전기적 단락 발생 등의 문제점이 완화될 수 있다. 또한, 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다. 또한, 음극 활물질 총량에 대하여 많은 양의 실리콘 함유가 가능함에 따라 고용량의 구현이 가능하다. 또한, 실리콘 입자가 탄소계 입자의 표면에 부착된 형태가 아닌, 탄소계 입자 상의 탄소 매트릭스 내에 분산된 형태를 가짐으로써, 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0033] 또한, 복합층 상에 탄소 코팅층을 더 포함함으로써, 복합층 표면에 노출된 실리콘 입자를 추가적으로 감싸 실리콘 입자의 외부 노출을 더욱 방지할 수 있으며, 실리콘의 부피 팽창 억제 효과를 강화할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질에서, 복합층 상의 탄소 코팅층에는 음극 활물질 제조 시 불가피하게 확산되어 상기 탄소 코팅층 내에 간헐적으로 위치하는 실리콘 입자가 위치될 수 있으며, 이러한 형태도 본 발명의 범주에 포함된다. 상기 탄소 코팅층 내에 간헐적으로 위치하는 실리콘 입자는 상기 복합층 내 분산되어 위치하는 실리콘 입자와 구별되며, 이러한 형태의 복합층 및 탄소 코팅층은 주사전자현미경 사진을 통해 확인할 수 있다.

[0035] 이러한 본 발명의 일 양태의 실리콘 탄소 복합 형태의 음극 활물질은, 기존 알려진 음극 소재에 비해 고용량을 가지며, 우수한 수명특성을 보인다.

[0037] 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질에서, 상기 복합층 내의 실리콘 입자는 비정질 실리콘 부분과 결정질 실리콘 부분이 혼재된 형태일 수 있다.

[0038] 종래 알려진 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 실리콘은 대부분 결정성을 가지며, 이러한 실리콘의 결정성은 전지 내에서 실리콘이 리튬과 반응하여 합금을 이룰 때에 특정 결정 면에서의 선택적인 반응을 유도한다. 이와 같은 선택적 반응은 실리콘의 비등방적 팽창을 야기하며, 결정질 실리콘은 리튬과 합금화 반응을 할 때에 큰 응력을 받게 된다. 이는 곧 음극 활물질의 열화 및 전지 특성의 저하로 이어진다.

[0039] 반면, 비정질 실리콘은 리튬과 비선택적인 합금화 반응 및 등방성 팽창을 보이며, 이에 따라 비정질 실리콘이 리튬과 합금화 반응을 할 때에 더 적은 응력을 받게 된다.

[0040] 이에, 복합층 내 실리콘 입자가 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태인 경우, 결정질 실리콘인 경우에 비해 보다 나은 소재 특성을 가지며, 우수한 전지 특성이 구현될 수 있다.

[0041] 한편, 복합층 내 각각의 실리콘 입자가 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태를 갖는 경우 뿐 아니라, 복합층 내 실리콘 입자가 결정질 실리콘 입자와 비정질 실리콘 입자가 물리적으로 혼합된 형태인 경우 등 실리콘의

비정질과 결정질 부분이 혼재된 형태면 모두 본 발명의 범주에 포함된다.

[0042] 본 발명에서 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재되었다는 것은, 복합층 내 실리콘 입자의 전체 부분에 대하여, 결정화도가 95% 미만인 것을 의미할 수 있다. 보다 구체적으로는 결정화도가 0%초과 95% 미만인 것을 의미할 수 있다. 결정화도는 복합층 실리콘에 대한 라만 스펙트럼으로부터 계산될 수 있으며, 구체적으로 복합층 내 결정질 실리콘을 나타내는 라만 피크의 면적을 복합층 내 결정질 및 비정질상을 포함하는 실리콘 전체를 나타내는 라만 피크의 면적으로 나누어 계산할 수 있다.

[0043] 상기 복합층 내 실리콘 입자의 결정화도가 95% 미만임으로써, 리튬과의 합금화 반응시(즉, 이차전지의 충방전시)에 복합층이 더 적은 응력을 받게 되어 부피 팽창이 완화될 수 있고, 그 결과 음극의 열화 및 수명 특성 등 전지 특성의 저하를 방지할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질에서, 탄소계 소재 상의 복합층은, 후술되는 바와 같이 일 예시적으로, 탄소계 입자, 비정질 실리콘 입자, 및 피치 등 탄소 전구체를 기계적 혼합한 뒤 소성함으로써 형성될 수 있다. 이 때, 소성 과정에서 비정질 실리콘에 일부 결정화가 일어나게 되며, 이는 소성 온도에 따라 달라질 수 있고, 소성 온도가 높아질수록 결정화도가 커지는 경향이 있다.

[0045] 복합층의 결정화도가 낮을수록 부피 팽창의 관점에서 바람직할 수 있으나, 피치 등 탄소 전구체의 적절한 탄화 온도를 함께 고려하면, 복합층의 결정화도의 상한은 90% 이하, 80% 이하, 75% 이하, 74.9% 이하, 70% 이하, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 30% 이하, 또는 15% 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로는 75% 이하인 것이 좋을 수 있다. 복합층의 결정화도의 하한은 예를 들어 0% 이상(0%인 경우 비정질을 의미함), 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 또는 30% 이상일 수 있다. 보다 구체적으로는, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이, 피치 등 탄소 전구체의 탄화 온도가 너무 낮은 경우 복합층의 결정화도가 낮아지지만 탄소 전구체의 충분한 탄화가 이루어지지 않아 이차 전지의 초기 효율 및 수명 특성이 상대적으로 저하되는 점을 고려하면, 5% 이상이 좋을 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 탄소계 입자 10중량% 이상 90중량% 이하, 복합층 5중량% 이상 50중량% 이하, 및 탄소 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 탄소계 입자 30중량% 이상 90중량% 이하, 복합층 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하 포함할 수 있다.

[0047] 또한, 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 실리콘 입자를 0.5중량% 이상 30중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이상 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 8중량% 이상 20중량% 이하, 10중량% 이상 20중량% 이하, 11중량% 이상 20중량% 이하, 또는 11중량% 이상 15중량% 이하 포함할 수 있다. 실리콘을 이러한 범위로 포함하는 경우, 종래 알려진 실리콘 탄소 복합 음극 활물질에 비해 고용량 특성이 구현될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 복합층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하인 것일 수 있다. 다만, 복합층의 두께가 너무 두꺼운 경우, 복합층이 두꺼워짐에 따라 이차 전지의 충방전시 실리콘의 부피 팽창에 따라 복합층에 가해지는 응력의 크기가 커져 음극의 열화가 발생하여 이차 전지의 수명특성이 열위해질 수 있기 때문에, 바람직하게는 0.1㎛ 이상 4㎛ 이하인 것이 좋을 수 있다.

[0049] 한편, 탄소계 입자와 복합층, 및 탄소 코팅층의 경계는 단면 주사전자현미경 사진을 통해 확인이 가능하며, 이로부터 각 층의 두께를 측정할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하, 바람직하게는 0.1㎛ 이상 5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.2㎛ 이상 1㎛ 이하인 것일 수 있다. 탄소 코팅층이 이러한 두께범위로 위치함으로써, 복합층 표면에 노출된 실리콘 입자를 감싸 실리콘 입자의 표면 노출을 방지할 수 있다. 이에, 실리콘 입자의 부피 팽창에 따른 문제점을 완화할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자는, 이에 한정하는 것은 아니나, 예를 들어 결정성 탄소계 입자일 수 있고, 보다 구체적으로 흑연 입자일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자의 평균 입경은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 1㎛ 이상 100㎛ 이하, 바람직하게는 3㎛ 이상 40㎛ 이하, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상 20㎛ 이하일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 양태의 실리콘 입자의 평균 입경은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 1nm 이상 500nm 이하, 바람직하게는 5nm 이상 200nm 이하, 보다 바람직하게는 10nm 이상 100nm 이하일 수 있다.

[0054] 이러한 탄소계 입자 및 실리콘 입자의 평균 입경 범위에서 우수한 용량 특성 및 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0055] 한편, 본 명세서에서 평균 입경이란 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D50(즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경)으로서 측정한 값을 의미한다.

[0057] 본 발명의 다른 일 양태는, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 제 1 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 탄소계 입자 상에 상기 실리콘 입자가 상기 제 1 탄소 전구체 내에 분산된 형태로 위치하는 제 1 복합 전구체를 수득하는 단계, 상기 제 1 복합 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 제 1 복합 전구체 상에 상기 제 2 탄소 전구체가 위치하는 제 2 복합 전구체를 수득하는 단계, 및 소성하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0058] 이는, 전술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 제조할 수 있는 방법이다. 또한, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 탄소 전구체를 혼합 및 교반을 통해 매우 간소한 공정으로 본 발명의 음극 활물질을 대량 생산할 수 있는 이점이 있다.

[0060] 이하, 상기 제조방법에 대해 보다 자세히 설명한다. 탄소계 입자의 종류 및 평균 입경, 실리콘 입자의 평균 입경 등 물질에 대해 앞서 설명한 부분은 생략한다.

[0062] 먼저, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 제 1 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 탄소계 입자 상에 상기 실리콘 입자가 상기 제 1 탄소 전구체 내에 분산된 형태로 위치하는 제 1 복합 전구체를 수득한다.

[0063] 이 때, 상기 실리콘 입자는 비정질 실리콘 입자일 수 있다. 비정질 실리콘 입자를 사용함으로써, 최종적으로 제조되는 음극 활물질의 복합층 내에 실리콘이 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태로 형성될 수 있다. 이에, 전술한 바와 같이, 복합층에 비정질의 실리콘을 포함함에 따라 충방전에 따른 부피팽창이 완화되어, 수명특성 등 전지 특성이 향상될 수 있다. 한편, 복합층 내 각각의 실리콘 입자가 비정질 부분과 결정질 부분이 혼재된 형태를 갖는 경우 뿐 아니라, 복합층 내 실리콘 입자가 결정질 실리콘 입자와 비정질 실리콘 입자가 물리적으로 혼합된 형태인 경우 등 실리콘의 비정질과 결정질 부분이 혼재된 다양한 형태의 복합층이 형성될 수도 있다.

[0064] 또한, 교반을 통해 탄소계 입자 상에 실리콘 입자 및 제 1 탄소 전구체를 위치시킴으로써, 실리콘 입자가 제 1 탄소전구체 내에 분산되어 위치할 수 있으며, 다량의 실리콘을 탄소계 입자 상에 위치시킬 수 있다. 이에, 고용량의 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 제조가 가능하게 된다.

[0065] 한편, 교반시에 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 제 1 탄소전구체의 보다 원활한 분산을 위해, 유기 용매를 분사(spray)할 수 있다. 유기 용매를 소량 분사함으로써, 고점도 용액 상태에서 교반을 수행하여 제 1 복합 전구체를 수득할 수 있다. 이 경우, 분산성이 향상됨에 따라 제 1 탄소전구체 내에 실리콘 입자가 더욱 분산되어 위치할 수 있어, 음극 활물질 내 실리콘 함량의 증가 및 전지 특성의 향상을 기대할 수 있다. 상기 유기 용매는 예를 들어 테트라하이드로 퓨란(tetrahydrofuran, THF)일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0066] 교반 방식은 기계적 교반일 수 있으며, 입자 혼합기를 통해 수행될 수 있다. 입자 혼합기로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 자전 교반기, 공전 교반기, 블레이드 믹서, 또는 입자 융합기를 통해 수행될 수 있다.

[0067] 제 1 탄소 전구체는 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0069] 이후, 수득된 제 1 복합 전구체와 제 2 탄소 전구체의 혼합물을 교반하여, 상기 제 1 복합 전구체 상에 제 2 탄소 전구체를 위치시킨다. 이 단계를 통해, 제 1 복합 전구체의 표면에 노출된 실리콘 입자를 제 2 탄소 전구체로 덮음으로써 표면 노출을 감소시킬 수 있다. 이에, 최종적으로 제조된 음극 활물질 표면에 노출된 실리콘 입자가 최소화됨으로써, 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0070] 본 단계에서의 교반 방식은 기계적 교반일 수 있으며, 입자 혼합기를 통해 수행될 수 있다. 입자 혼합기로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 자전 교반기, 공전 교반기, 블레이드 믹서, 또는 입자 융합기를 통해 수행될 수 있다.

[0071] 제 2 탄소 전구체는 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0072] 또한, 제 1 탄소 전구체와 제 2 탄소 전구체를 상호간 동일한 물질일 수도 있고, 상이한 물질일 수도 있음은 물론이다.

[0073] 본 단계에서 교반시, 제 1 복합 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 보다 원활한 분산을 위해, 유기 용매를 분사(spray)할 수 있다. 이 경우, 보다 원활한 분산을 통해 제 2 탄소 전구체로부터 형성되는 탄소 코팅층의 치밀성이 향상되고, 전지 특성의 향상을 기대할 수 있다.

[0075] 한편, 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 제조 방법에서, 특별히 한정하는 것은 아니나, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 제 1 탄소 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 총 혼합량에 대하여, 탄소계 입자 10중량% 이상 90중량% 이하, 실리콘 입자 및 제 1 탄소 전구체의 합량으로 5중량% 이상 50중량% 이하, 및 제 2 탄소 전구체 5중량% 이상 40중량% 이하로 혼합할 수 있다. 보다 구체적으로는 탄소계 입자 30중량% 이상 90중량% 이하, 실리콘 입자 및 제 1 탄소 전구체의 합량으로 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 제 2 탄소 전구체 5중량% 이상 30중량% 이하로 혼합할 수 있다.

[0076] 또한, 특별히 한정하는 것은 아니나, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 제 1 탄소 전구체, 및 제 2 탄소 전구체의 총 혼합량에 대하여, 실리콘 입자를 0.5중량% 이상 30중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이상 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 8중량% 이상 15중량% 이하, 10중량% 이상 20중량% 이하, 11중량% 이상 20중량% 이하, 또는 11중량% 이상 15중량% 이하 혼합할 수 있다. 실리콘을 이러한 범위로 포함하는 경우, 종래 알려진 실리콘 탄소 복합 음극 활물질에 비해 고용량 특성이 구현될 수 있다.

[0078] 한편, 상기 실리콘 입자 혼합량에 대한 제 1 탄소 전구체 및 제 2 탄소 전구체의 예시적인 혼합비는 중량기준으로 0.6/1 이상인 것일 수 있다.

[0079] 또한, 실리콘 입자 혼합량에 대한 제 1 탄소 전구체 및 제 2 탄소 전구체의 혼합비가 너무 작은 경우, 복합층 및 복합층 상의 탄소 코팅층이 충분히 형성되지 못하여, 흑연 표면이 외부에 노출되거나, 실리콘 입자가 다량으로 표면에 노출되어, 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질의 구조가 형성될 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 실리콘 입자 혼합량에 대한 제 1 탄소 전구체 및 제 2 탄소 전구체의 혼합비의 상한은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 2/1 미만, 보다 좋게는 1.5/1 이하일 수 있다.

[0081] 이하, 소성하는 단계에 대해 설명한다.

[0082] 본 단계는 상술한 제조단계를 거쳐 수득된 제 1 전구체 상에 제 2 탄소 전구체가 위치된 물질을 열처리하여, 제 1 및 제 2 탄소 전구체를 탄화시킴으로써, 최종적으로 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 탄소 매트릭스 내 실리콘 입자가 분산된 복합층, 및 상기 복합층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제조하는 단계이다.

[0083] 본 단계의 소성은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2) 분위기에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0084] 본 단계의 소성 온도는 특별히 한정하는 것은 아니나, 300℃ 이상 1200℃ 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 600℃ 이상 700℃ 이하일 수 있다. 소성 온도가 너무 낮은 경우, 탄소 전구체의 탄화가 충분히 진행되지 않아 제조된 음극 활물질을 채용한 이차 전지의 초기 효율 또는 수명 특성이 상기 범위로 소성하는 경우보다 상대적으로 열화될 수 있다. 소성 온도가 너무 높은 경우, 비정질 실리콘의 결정화 과도하게 발생하여 제조된 음극 활물질을 채용한 이차 전지의 수명특성이 상기 범위로 소성하는 경우보다 상대적으로 열화될 수 있다.

[0085] 소성하는 단계의 압력 및 소성 시간은 특정 범위에 한정되지 않는다.

[0087] 본 발명의 다른 일 양태는, 상술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이

차 전지를 제공한다.

[0088] 이는, 상술한 특성을 가진 음극 활물질을 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 안정성이 보장되고, 부피 팽창을 완화할 수 있고, 리튬 이차 전지의 고용량화 및 수명 특성 등 전지 특성이 개선된 리튬 이차 전지 이다.

[0089] 이때, 상기 리튬 이차 전지는, 양극 및 전해질을 더 포함할 수 있으며, 양극 과 음극 사이에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0090] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.

[0091] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 상술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

[0092] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

[0093] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0094] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0095] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0096] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.

[0097] 또한, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0098] 이와 더불어, 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0099] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0100] $Li_aA_{1-b}X_bD_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $LiE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$(0.90 ≤ a ≤1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}$

T_2($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5;$LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$

[0101] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0102] 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 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0103] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0104] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 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 있다.

[0106] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

[0109] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0110] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0112] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0114] **평가 방법**

[0116] **(1) 초기 방전용량 측정**

[0117] 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지는 정전류를 인가하였고 전지 전압이 0.01V에 이르면 전류가 0.01C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다.

[0119] **(2) 수명특성 평가**

[0120] 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류를 인가하여 충전하였고 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이르면 전류가 0.01C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5V에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 50회 반복하였다.

[0122] **[실시예 1]**

[0123] 평균 입경이 200 nm인 비정질 실리콘(Si) 입자 11 중량%, 평균 입경이 20㎛인 흑연 입자 76 중량%와 피치(25℃ 점도: ≥ 10^5 cP) 6.5 중량%를 용매 없이 분산 시킨 후, 기계적 교반을 통해 상기 흑연 입자 상에 상기 실리콘 입자가 상기 피치 내에 분산된 형태로 위치하는 제 1 복합 전구체를 수득하였다.

[0124] 상기 제 1 복합 전구체에 피치 6.5 중량%를 첨가한 뒤 기계적 교반을 통해 상기 제 1 복합 전구체 상에 상기 피치를 위치시켜 제 2 복합 전구체를 수득하였다.

[0125] 이후, 700℃의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성하여, 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다. 상기 음극 활물질은 흑연 입자 상에 실리콘 입자가 탄소 매트릭스 내 분산된 형태의 복합층이 위치하고 복합층을 둘러싸는 탄소 코팅층을 갖는 구조이다.

[0126] 도 1은 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경사진(모델명: Verios 460, 제조사: FEI)이다. 최외각 탄소 코팅층에 의해 복합층이 코팅되어, 음극 활물질 표면에 노출된 실리콘 입자가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0127] 도 2의 a)는 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 단면 주사전자현미경 사진이고, 도 2의 b)는 코팅층 부분을 보다 확대한 단면 주사전자현미경 사진이다. 흑연 입자 상에 실리콘 입자가 탄소 매트릭스에 균일하게 분산된 복합층과, 복합층 상에 탄소 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 복합층의 두께는 약 0.2㎛ 이상 3㎛ 이하로 관찰되며, 최외각 탄소코팅층의 두께는 200nm 이상 1㎛ 이하 정도로 관찰되었다.

[0129] **[실시예 2]**

[0130] 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도를 600℃로 한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0132] **[실시예 3]**

[0133] 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도를 500℃로 한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0135] **[실시예 4]**

[0136] 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도를 850℃로 한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0138] **[실시예 5]**

[0139] 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도를 300℃로 한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0141] **[실시예 6]**

[0142] 실리콘 입자로 결정질 실리콘 입자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0144] **[비교예 1]**

[0145] 제 1 복합 전구체 수득 단계에서 비정질 실리콘 입자 11중량%, 흑연 입자 83중량%, 피치 3중량%를 사용하고, 제 2 복합 전구체 합성 단계에서 피치 3중량%를 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다.

[0146] 도 3은 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다. 실리콘 입자의 함량 대비 전체 피치의 함량이 적어, 흑연 입자 표면에 복합층 및 복합층 상의 탄소 코팅층이 형성되지 못하고, 흑연 입자가 표면에 노출되거나, 표면에 실리콘 입자들이 노출된 형태인 것을 확인할 수 있다.

[0148] **[비교예 2]**

[0149] 복합층 상에 탄소코팅층을 형성하지 않은 실리콘 탄소 복합 음극 활물질을 제조하였다. 즉, 실시예 1에서 제 1 복합 전구체를 수득한 뒤 제 1 복합 전구체 상에 제 2 탄소 전구체를 위치시키는 단계를 수행하지 않고, 제 1 복합 전구체를 실시예 1과 같은 방법으로 바로 소성하여 흑연 입자의 상에 실리콘 입자가 탄소 매트릭스 내 균일하게 분산된 형태의 복합층만이 위치하는 음극 활물질을 제조하였다.

[0150] 도 4는 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다. 제 1 복합층 상에 탄소 코팅층이 형성되지 않음으로써, 음극 활물질 표면에 실리콘 입자들이 노출된 것을 확인할 수 있다.

[0152] **[비교예 3]**

[0153] 평균 입경이 20㎛인 흑연 입자에 화학 기상 증착법을 통해 탄소 코팅을 수행하였다. 구체적으로, 상기 흑연 입자 50g을 900℃까지 불활성 분위기(N_2)에서 분당 5℃씩 상온에서부터 승온하여 900℃에 도달했을때 30분동안 에틸렌(C_2H_2) 가스를 1.5L/min 흘려주었다.

[0154] 이후, SiH_4(g)를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 코팅된 탄소층 상에 실리콘 코팅층을 형성시켰다.

[0155] 다음으로, 900℃의 온도 조건 하에서, C_2H_2(g)를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극활물질을 제조하였다.

[0156] 제조된 음극 활물질 총량에 대해, 흑연 86.5 중량%, 흑연 상의 탄소코팅층 3.0중량%, 실리콘 8.5wt%, 및 최외각 탄소 코팅층 2.0wt%으로 성분이 확인되었다.

[0158] **[비교예 4]**

[0159] 평균 입경이 20㎛인 흑연 입자에 졸겔법을 통해 탄소 코팅을 수행하였다. 구체적으로, 수크로오스(sucrose)를 카본 프리커서로 사용했으며 먼저 물과 에탄올을 9:1로 혼합해 sucrose를 5g 녹였다.

[0160] Sucrose는 차후 고온의 불활성 분위기에서 탄화되면 총 첨가량의 약 30%만 탄소로 남게되므로 50g의 흑연+탄소 총 무게에 대해 약 3.0wt%만이 탄소로 남길려면 50g의 그래파이트에 대해 5g의 sucrose를 넣었다.

[0161] 이후, 상기 sucrose 를 녹인 용액에 상기 흑연 입자 50g을 넣고 계속 교반해가면서 100℃에서 용매를 증발시켰다. 이렇게 얻어진 고체를 불활성 분위기(N_2)의 로에 장입하여 900℃에서 10분간 탄화하고 얻어진 분말을 micro sieve를 통해 걸러내었다.

[0162] 이후, SiH_4(g)를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 졸겔법을 통해 코팅된 탄소층 상에 실리콘 코팅층을 형성시켰다.

[0163] 다음으로, 900℃의 온도 조건 하에서, C_2H_2(g)를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극활물질을 제조하였다.

[0164] 제조된 음극 활물질 총량에 대해, 흑연 86.5 중량%, 흑연 상의 탄소코팅층 1.5중량%, 실리콘 8.5wt%, 및 최외각 탄소 코팅층 3.5wt%으로 성분이 확인되었다.

[0166] 도 5의 a) 및 도 5의 b)는 각각, 실시예 6 및 실시예 1에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 투과전자현미경 사진(TEM, 모델명: JEM-2100F, 제조사: FEI) 및 고속 퓨리에 변환(FFT, 모델명: Aztec, 제조사: Oxford) 패턴이다.

[0167] 도 5의 a)의 결정질 실리콘으로부터 형성된 실시예 6의 복합층 내 실리콘은 결정질 실리콘임을 확인할 수 있으며, 도 5의 b)의 비정질 실리콘으로부터 형성된 실시예 1의 복합층 내 실리콘은 결정질 부분과 비정질 부분이 혼재된 형태인 것을 알 수 있다.

[0169] 도 6은 실시예 1 및 실시예 6에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 복합층에 대한 XRD 패턴 데이터(모델명: D/Max2000, 제조사: Rigaku)이다. 실시예 8의 경우 결정질 실리콘에서 나타나는 피크가 모두 유지되고 있으나, 실시예 1의 경우 결정질 실리콘에서 나타나는 피크가 약해지거나 사라진 것을 알 수 있다. 이는, 실시예 1의 복합층 내 실리콘은 결정질 부분과 비정질 부분이 혼재된 것임을 의미한다.

[0171] 표 1은 실시예 1 내지 6에서 제조된 실리콘 탄소 복합 음극 활물질의 복합층에 대한 라만 스펙트럼(모델명: NRS-5100, 제조사: JASCO)으로부터 계산된 복합층의 결정화도를 나타낸 것이다.

[0172] 결정화도는 각 실시예의 라만 스펙트럼에서, 복합층 내 결정질 실리콘의 피크 면적을, 복합층 내 결정질 및 비정질상의 실리콘 전체의 피크 면적으로 나누어 계산하였다.

표 1

[0174]

구분	결정화도(%)
실시예 1	74.9
실시예 2	5.0
실시예 3	0.0
실시예 4	91.0
실시예 5	0.0
실시예 6	95.0

[0176] **[실시예 7]**

[0177] 상기 실시예 1에서 제조한 실리콘 탄소 복합 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 95 : 1 : 4 의 비율로 증류수에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 때 상기 도전재는 카본블랙(super-P)를 사용하였고, 상기 바인더는 sodium carboxymethyl celluose와 styrene butadiene rubber를 1:1의 비율로 사용하였다.

[0178] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 2시간 가량 건조 후, 50㎛로 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다.

[0179] 상기 제조된 음극판, 상대 전극으로 리튬 호일, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 에틸린카보네이트(ethylene carbonate)와 디에틸카보네이트(diethyl carbonate; DEC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 $LiPF_6$가 1.3M 농도로 녹아 있고 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)가 10 중량%가 함유된 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2016 코인형 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0180] **[실시예 8 내지 12]**

[0181] 음극 활물질로 상기 실시예 2 내지 6에서 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7과 같은 방법으로 반쪽셀을 제조하였다.

[0183] **[비교예 5]**

[0184] 음극 활물질로 상기 비교예 1에서 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7와 같은 방법으로 반쪽셀을 제조하였다.

[0186] **[비교예 6]**

[0187] 음극 활물질로 상기 비교예 2에서 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7와 같은 방법으로 반쪽셀을 제조하였다.

[0189] **[비교예 7]**

[0190] 음극 활물질로 상기 비교예 3에서 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7와 같은 방법으로 반쪽셀을 제조하였다.

[0192] **[비교예 8]**

[0193] 음극 활물질로 상기 비교예 4에서 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 7와 같은 방법으로 반쪽셀을 제조하였다.

[0195] 도 7은 실시예 7 내지 12의 반쪽셀의 초기 충방전 프로파일 및 측정 결과이며, 표 2는 실시예 7 내지 12, 비교예 7 및 비교예 8의 반쪽셀의 초기 충방전 용량 측정 결과이다. 도 7 및 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실리콘 탄소 음극 활물질은 600mAh/g 이상의 방전 용량과 83% 이상의 초기 효율 특성을 보이는 것을 알 수 있으며, 비교예 7 및 8보다 우수한 초기 방전 용량 특성 및 초기 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

표 2

[0197]

구분	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 효율 (%)
실시예 7	655	87.6

실시예 8	658	86.2
실시예 9	651	84.2
실시예 10	660	88.4
실시예 11	605	83.0
실시예 12	660	88.2
비교예 7	575	81.7
비교예 8	553	82.2

[0199] 도 8 및 표 3은 실시예 7 내지 12, 비교예 5, 및 비교예 6의 반쪽 셀에 대한 수명특성 평가 데이터이다.

표 3

[0201]

구분	50 싸이클 후 용량 유지율(%)
실시예 7	91.5
실시예 8	92.2
실시예 9	83.6
실시예 10	86.7
실시예 11	82.3
실시예 12	85.8
비교예 5	71.2
비교예 6	39.2

[0203] 이를 참고하면, 실시예 7 내지 12의 경우 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하가 적으며, 개선된 수명 특성이 나타남을 알 수 있다.

[0204] 흑연 입자 상에 복합층 및 탄소코팅층이 형성되지 않은 비교예 5나, 복합층 상에 탄소 코팅층이 형성되지 않은 비교예 6의 경우 수명 특성이 매우 열위한 것을 확인할 수 있다.

[0205] 한편, 결정질 실리콘을 원료로 하여 제조되거나, 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도가 700℃를 넘어 복합층의 결정화도가 높은 음극 활물질을 채용한 실시예 10 및 12의 경우, 실시예 7 및 8에 비해 상대적으로 수명 특성이 열위한 특성을 보였다.

[0206] 또한, 제 2 복합 전구체에 대한 소성 온도가 600℃보다 낮은 음극 활물질을 채용한 실시예 9 및 11의 경우, 실시예 7 및 12에 비해 상대적으로 초기 효율 및 수명 특성이 열위한 특성을 보였다. 이는, 실시예 7 내지 12에 비해 피치의 탄화가 충분히 이루어지지 않은 결과로 생각된다.

[0208] 상술한 실시예로부터, 본 발명의 음극 활물질의 경우, 탄소계 입자와 탄소계 입자 상에 위치하고, 탄소 매트릭스 내에 실리콘 입자가 분산된 복합층 및 복합층 상의 탄소 코팅층을 포함하여, 방전 용량이 종래 알려진 음극 활물질에 비해 매우 우수하고, 수명 특성 또한 우수한 것을 확인하였다.

[0209] 또한, 복합층의 실리콘 입자의 원료로 비정질 실리콘 입자를 사용하여 제조되는 경우 수명 특성이 매우 우수한 것을 확인하였다.

[0210] 더하여, 제 2 복합 전구체를 600 내지 700℃의 온도로 소성하는 경우, 소성 온도가 더 높거나 낮은 경우에 비해 우수한 수명 특성을 보임을 알 수 있었다.

부호의 설명

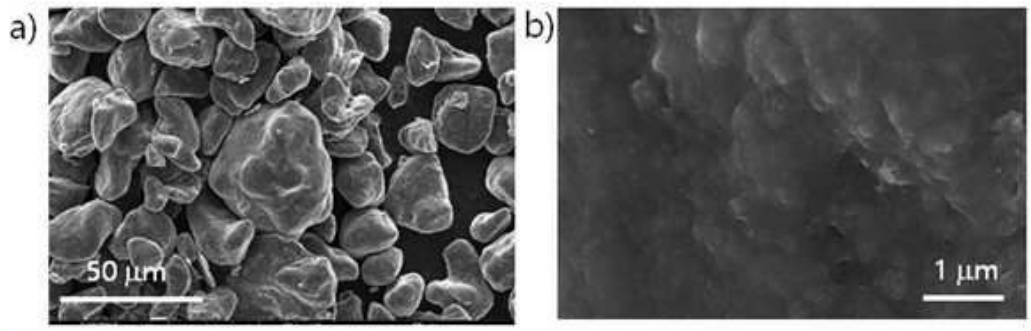
[0211] 1 : 탄소 코팅층

2 : 복합층

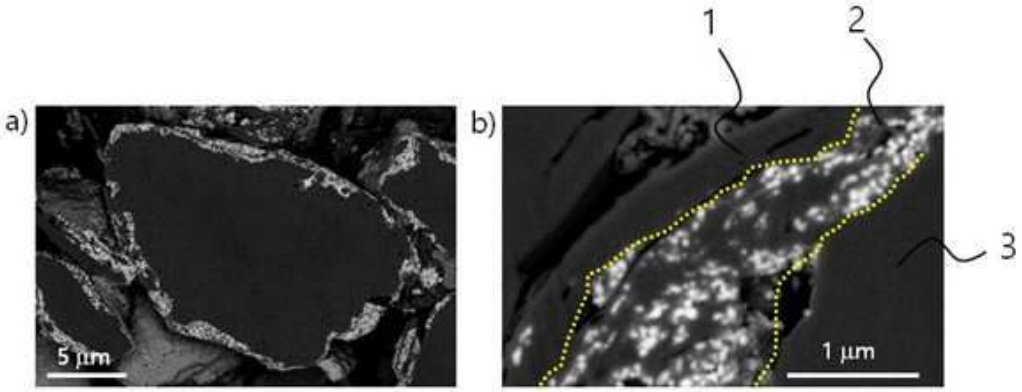
3 : 흑연

도면

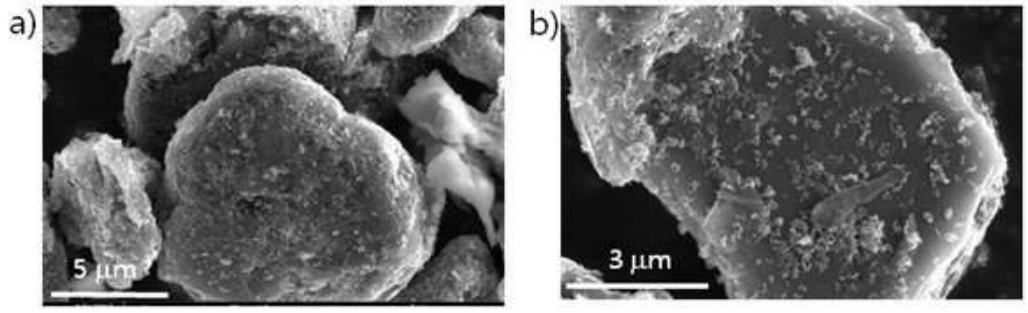
도면1



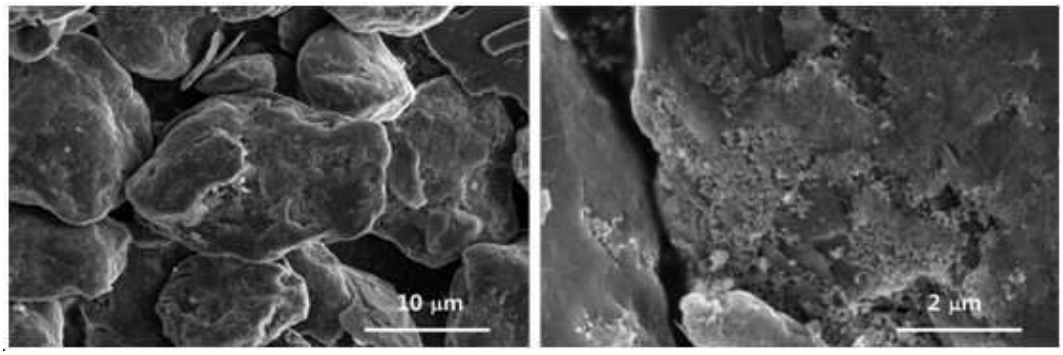
도면2



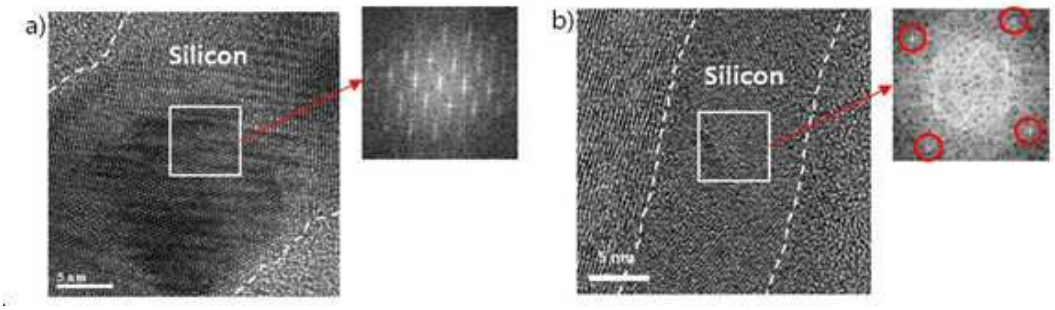
도면3



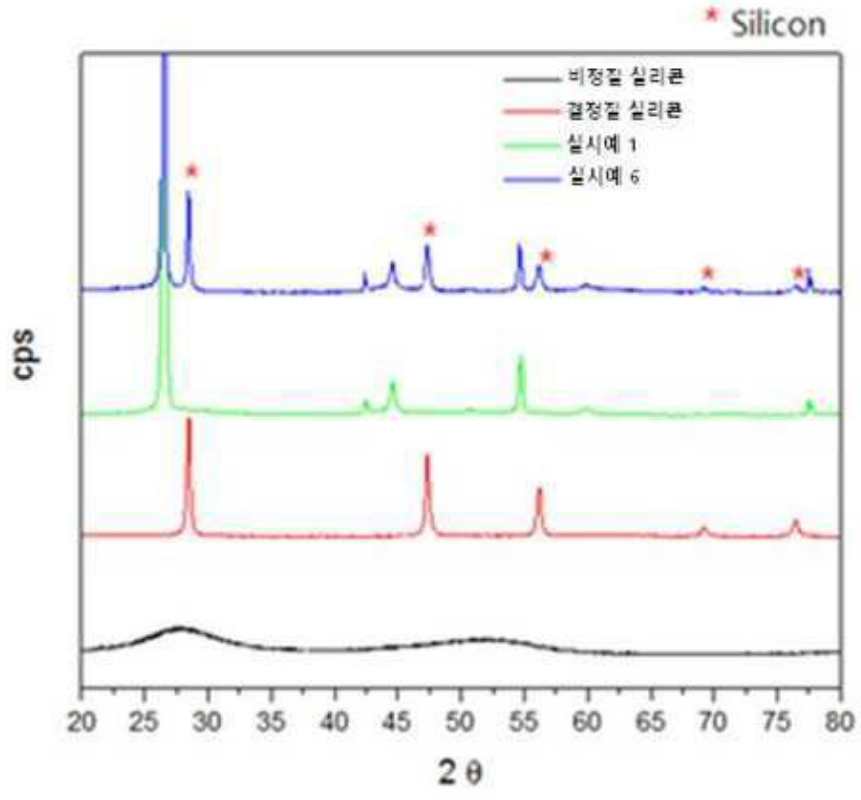
도면4


10 μm
2 μm

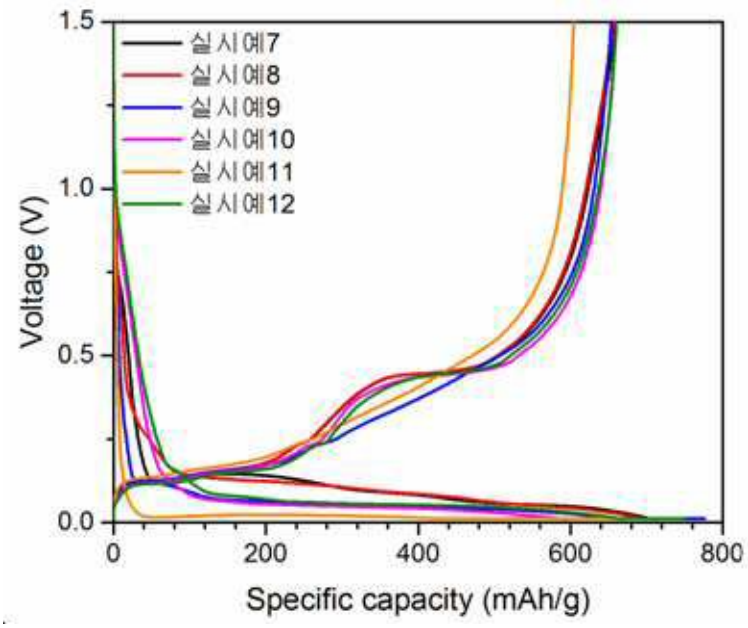
도면5


a)
Silicon
5 nm
b)
Silicon
5 nm

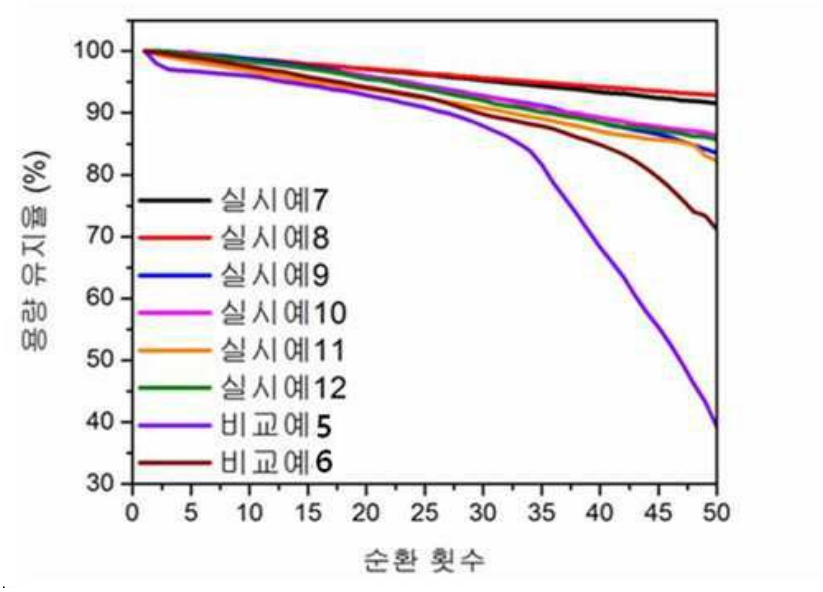
도면6


* Silicon
비정질 실리콘
결정질 실리콘
실시예 1
실시예 6
cps
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2 θ

도면7


실시예7
실시예8
실시예9
실시예10
실시예11
실시예12
Voltage (V)
Specific capacity (mAh/g)

도면8


실시예7
실시예8
실시예9
실시예10
실시예11
실시예12
비교예5
비교예6
용량 유지율 (%)
순환 횟수