

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0127990  
(43) 공개일자 2010년12월07일

(51) Int. Cl.  
*H01M 4/04* (2006.01) *C01B 33/021* (2006.01)  
*C23C 18/54* (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0046373  
(22) 출원일자 2009년05월27일  
심사청구일자 2009년05월27일

(71) 출원인  
한국과학기술연구원  
서울 성북구 하월곡동 39-1  
(72) 발명자  
이중기  
서울특별시 강남구 대치동 65 쌍용아파트 8-208  
조병원  
서울특별시 은평구 응암동 714 경남아파트 101동 1402호 15/2  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
백남훈, 김영우

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 금속이온 이용 무전해 예칭법에 의한 다발구조의 실리콘 나노로드 제조방법 및 이를 함유하는 리튬이차전지용 음극 활물질

### (57) 요약

본 발명은 내부에 공극을 가지고 있는 직경 10 ~ 1000 nm 그리고 길이 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$  범위의 다발형태의 실리콘 나노로드 구조체의 제조방법 및 이를 음극 활물질로 사용하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 분말상태의 실리콘 표면에 금속을 전착시키는 것과 동시에 불산을 이용하여 부분적으로만 식각하여 실리콘이 갖는 낮은 전도도와 부피팽창에 대한 전극열화를 개선할 수 있는 고용량, 고효율 리튬이차전지용 음극활물질을 제공하는데 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**우주만**

서울특별시 노원구 중계1동 주공5단지아파트 518동  
203호

**김형선**

서울특별시 용산구 산천동 6 삼성리버힐아파트 10  
8동 803호

**정경윤**

서울특별시 성북구 상월곡동 55-56 우남아파트102  
동 903호

**장원영**

서울특별시 서초구 서초동 1518-6 서초대림빌라트  
302호

**김상욱**

서울특별시 서초구 서초2동 1334 신동아아파트 5동  
407호

**박상은**

서울특별시 강동구 길1동 367-3

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

불산 수용액에 금속을 용해시켜 치환도금용액을 만드는 1단계; 및

상기 치환도금용액을 포함하는 도금조에 실리콘을 첨가하고 교반하여 실리콘의 예칭 및 금속의 전착이 이루어져 실리콘입자를 생성하는 2단계

를 포함하여 이루어진 표면에 금속이 전착된 기공구조 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1단계에서의 금속은 은, 금, 구리, 납, 주석, 니켈, 코발트, 카드뮴, 철, 크롬, 아연 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 금속은 은을 포함하는 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불산 수용액의 농도는 0.01 ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 치환도금용액의 금속의 농도는 0.001  $\mu$ M ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 6

불산 수용액에 금속을 용해시켜 치환도금용액을 만드는 1단계;

상기 치환도금용액을 포함하는 도금조에 실리콘을 첨가하고 교반하여 실리콘의 예칭 및 금속의 전착이 이루어져 실리콘입자를 생성하는 2단계; 및

상기 실리콘입자에 전착된 금속을 예칭하는 3단계

를 포함하여 이루어진 표면에 전착된 금속이 제거된 기공구조 실리콘입자의 제조방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 1단계에서의 금속은 은, 금, 구리, 납, 주석, 니켈, 코발트, 카드뮴, 철, 크롬, 아연 중에서 선택된 1종

또는 2종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속은 은을 포함하는 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

#### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 불산 수용액의 농도는 0.01 ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

#### 청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 치환도금용액의 금속의 농도는 0.001  $\mu$ M ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리콘입자의 제조방법.

#### 청구항 11

상기 제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자.

#### 청구항 12

상기 제 6 항 내지 제 10 항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리콘입자.

### 명 세 서

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극활물질, 이에 대한 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지로서 금속이온을 이용한 무전해 에칭법에 의한 다발구조의 실리콘와이어로의 형상학적 구조제어 및 금속 및 카본복합화를 통한 이차전지의 방전용량 및 수명특성을 향상시킨 고용량 음극 활물질과 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

#### 배 경 기 술

[0002] 현대 정보화 사회에 이르러 휴대전화와 노트북 PC, PDA 등 휴대용 전자기기의 전원은 점점 소형화, 고에너지 밀도화가 요구되었다. 또한 요즘 고유가 시대가 다시 도래됨에 따라 에너지에 대한 관심이 높아지고, 하이브리드 자동차(HEV)등 2차 전지의 사용범위도 확대되고 있다. 실리콘은 리튬 이차전지용 음극 재료로서 탄소 재료를 대체할 수 있는 물질이다.

- [0003] 현재 상용화된 흑연질 재료의 경우 이론 용량이 372 mAh/g 이나 실리콘은 4200 mAh/g 정도의 이론용량을 지니고 있다. 하지만 실제 실리콘음극을 제작하여 전지를 만들면, 충전용량은 3260 mAh/g, 방전용량은 1170 mAh/g 정도로, 전기량적 효율(coloumbic efficiency)은 35 %에 불과하다(Electrochem. Solid State Lett., P.A306, Vol7, 2004).
- [0004] 또한 사이클이 진행되면서 급격하게 용량이 감소하여 5사이클 정도가 지나면 초기 용량의 10 % 수준인 300 mAh/g 정도에 불과하게 된다. 그 이유는 리튬 삽입(Li insertion)시, 리튬-규소 합금(Li-Si alloy,  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ )가 형성되어 4배 정도의 부피팽창이 일어나게 된다. 이러한 부피팽창에 따른 실리콘 내부의 응력이 균열을 일으켜 구조가 붕괴되는 현상이 일어나게 되고, 이러한 균열 및 붕괴는 전극의 전자 전달경로(electron pathway)의 단절이 일어나 전극내의 불용 공간(dead volume)이 발생하고 실리콘의 음극의 용량감소를 야기한다. 따라서 전지가 충방전이 계속 될수록 이런 현상은 가속화되어 용량감소가 급격히 일어나게 된다. 이러한 수명열화현상은 벌크 실리콘필름이나 마이크로이상 크기의 입자에서 두드러지게 나타난다.
- [0005] 이를 해결하기 위해 여러 가지 방법들이 보고되고 있는데, 집전체 표면에 실리콘을 와이어 형태로 성장시켜 전극으로 이용하였다. 이러한 구조는 기존에 박막에 비해 전자의 이동을 원활히 하는 동시에 충방전시 일어나는 실리콘 내부의 응력을 완화하여 우수한 사이클 성능이 나타났으나 박막공정을 기반으로 한다는 점에서 실용화의 약점을 보이고 있다(NATURE Nanotechnology, P.31, vol3, 2008).
- [0006] 실리콘 나노입자의 형상학적 제어를 통한 접근법 또한 보고되고 있는데, Jun Chen 그룹은 내부가 비어 있는 나노 실리콘(hollow silicon nanosphere)을 제조하여 입자가 가지는 사이클적 취약성을 극복하였으나 제조 시간이 길며 공정의 복잡성을 보인다 (Adv. Mater., p.4067, vol19, 2007).
- [0007] 대한민국 특허공개 제1999-0042566호에서는 발광소자에 이용되는 다공성 실리콘을 형성하는 방법으로 전기화학적으로 실리콘 웨이퍼를 식각하는 방법을 제시하였는데 실리콘 웨이퍼를 식각용액에 담지 후 전류를 흘려주어 실리콘 웨이퍼 표면층을 침식시킴으로써 다공성 실리콘을 제조하는 방법이다.
- [0008] 한편 실리콘과 실리카의 복합체를 형성하여 실리카만을 선택적으로 제거해 벌크 실리콘 입자 내부에 많은 공극을 형성시켰으며 벌크 입자가 가지는 사이클적 취약성을 개선하였다. 실리콘 입자 내부에 부피팽창을 완화할 기공을 실리카만을 화학적으로 에칭하여 형성시킨다는 점에서 종래와 다르나 복잡한 공정에 따른 긴 제조시간과 고온의 열처리 공정을 수반해야 한다는 점에서 단점이 있다 (Angew. Chem. Int. Ed. p.1, vol47, 2008).
- [0009] 본 발명은 상기 기재된 실리카 에칭법과 달리 실리콘 입자를 간단한 화학적인 방법으로 단시간내에 부분적으로만 식각하여 다발형태의 나노와이어 구조체 형상의 실리콘을 제조하였다는 점에서 큰 차이가 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0010] 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용되는 실리콘의 수명열화를 방지하여 안정적인 전지용량의 유지를 위한, 실리콘 구조체 및 이의 제조에 관한 것이다.

### 과제 해결수단

- [0011] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 실리콘 음극의 내부에 인위적인 공간을 만들어 충방전시 일어나는 음극의 부피팽창을 완화하여 전극의 열화를 완화하고 넓은 표면적을 제공해 리튬이온의 반응면적을 향상시켜 리튬 이차전지의 초기효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 효 과

- [0012] 본 발명의 다발형태의 실리콘 나노로드 구조체는 많은 기공부피를 함유하고 있는 동시에 표면적을 극대화시켜 충방전시 실리콘의 부피팽창으로 인한 음극의 열화를 억제함과 동시에 리튬과의 반응면적을 증가시켜, 리튬이차전지의 초기효율 및 사이클성능을 개선시킨다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 표면에 금속이 전착된 내부에 기공이 형성된 실리콘 입자(제 1 구조체) 또는 전착된 금속이 제거된 다발형 나노로드 구조체(제 2 구조체)를 제공한다.
- [0014] 본 발명은 불산 수용액에 금속을 용해시켜 치환도금용액을 만드는 1단계; 및
- [0015] 상기 치환도금용액을 포함하는 도금조에 실리콘을 첨가하고 교반하여 실리콘의 에칭 및 금속의 전착이 이루어져 실리콘입자를 생성하는 2단계를 포함하여 이루어진 표면에 금속이 전착된 기공구조 실리콘입자(제 1 구조체)의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 바람직하게는 본 발명은 상기 1단계에서의 금속은 은, 금, 구리, 납, 주석, 니켈, 코발트, 카드뮴, 철, 크롬, 아연 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법에 대한 것이다.
- [0017] 더 바람직하게는 본 발명은 상기 금속은 은을 포함하는 금속인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법에 대한 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 불산 수용액의 농도는 0.01 ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법에 대한 것이다.
- [0019] 바람직하게는 본 발명은 상기 치환도금용액의 금속의 농도는 0.001  $\mu$ M ~ 10 M인 것을 특징으로 하는 표면에 금속이 전착된 기공형 실리콘입자의 제조방법에 대한 것이다.
- [0020] 상기 실리콘 분말을 첨가할 때 실리콘 분말 표면의 산화물층을 제거하는 식각처리 단계를 거친 분말을 사용할 수 있다.
- [0021] 불산과 금속이온을 함유하고 있는 용액 내의 불산에 의해서 실리콘은 에칭이 되고 이와 동시에 전자를 내어주게 되는데, 내어준 전자를 용액 내의 금속이온이 받아서 금속은 환원이 되어 실리콘 표면에서 전착된다. 일단 금속이 표면에 전착되면 이 금속 자체가 촉매 사이트가 되어 연속적인 전착이 일어나고 전착된 사이트 주변으로만 실리콘의 에칭이 일어나기 때문에 긴 채널을 갖는 기공이 형성된다. 따라서, 본 발명에서 실리콘 내에 기공을 이루는데 불산의 농도와 금속종의 농도가 매우 중요하다.
- [0022] 상기 치환도금용액을 만드는 단계에 있어서, 불산 용액의 농도는  $10^{-2}$ M에서 10M이 적절하며 더 나가  $10^{-1}$ M에서 5M이 적당하다. 실리콘금속 전구체는 수용액 내에 이온화될 수 있는 Au, Ag, Cu, Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe, Cr, Zn 등을 포함하며, 이러한 금속종을 포함하는 화합물중에 실리콘종의 표준환원전위를 고려했을 때 금속종의 표준환원전위가 -1.2V 보다 양의 값을 가지는 금속 화합물은 모두 가능하지만 Ag를 포함하고 있는 화합물종이 바람직하다. Ag는 텐드라이트 형태로 실리콘 표면에 전착이 이루어지기 때문에 실리콘 표면의 에칭에 더욱 효과적이다.
- [0023] (1)  $\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Si}^0 + 6\text{F}^-$   $E^0 = -1.2\text{V}$
- [0024] (2)  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$   $E^0 = +0.79\text{V}$
- [0025] 전체 반응은 하기의 반응식 (3)으로 표시될 수 있다.
- [0026] (3)  $4\text{Ag}^+ + \text{Si}^0 + 6\text{F}^- \rightarrow 4\text{Ag}^0 + \text{SiF}_6^{2-}$
- [0027] 위에서 표시된 일련의 반응을 통해서 환원된 금속종이 실리콘 표면에서 전착이 이루어지게 된다.
- [0028] 상기에 있어서, 금속 전구체의 농도는  $10^{-3}$   $\mu$ M 내지 1 M 이 적절하며, 더 나가 1  $\mu$ M 내지 100  $\mu$ M이 적당하다.
- [0029] 상기 치환도금용액의 온도는 상온에서 100  $^{\circ}\text{C}$ 이내가 적절하며, 치환도금 반응시 발생하는 가스에 의한 입자의 부유를 감소시키기 위하여 교반은 빠르게 이루어지는 것이 좋다.
- [0030] 본 발명은 불산 수용액에 금속을 용해시켜 치환도금용액을 만드는 1단계; 상기 치환도금용액을 포함하는 도금조에 실리콘을 첨가하고 교반하여 실리콘의 에칭 및 금속의 전착이 이루어져 실리콘입자를 생성하는 2단계; 및 상기 실리콘입자에 전착된 금속을 에칭하는 3단계를 포함하여 이루어진 표면에 전착된 금속이 제거된 기공구조 실리콘입자(제 2 구조체)의 제조방법에 관한 것이다.
- [0031] 상기 제 2 구조체를 제조하는데 있어서 상기의 방법대로 제조된 제 1 구조체에 전착된 금속만을 화학적으로 에

칭하여 얻을 수 있다. 전착된 금속을 에칭하는 방법은 상기방법으로 얻어진 제 1 구조체를 여과기를 통하여 반응용액을 제거하고 1000 mL 증류수로 여과지 위에서 세정하여 미반응 불순물을 제거한 후에 30 % 질산 수용액에 30분간 담지하여 표면에 전착된 Ag를 완전히 제거하여 제 2 구조체를 얻는다.

[0032] 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된 표면에 금속이 전착된 기공형 실리코입자 또는 표면에 전착된 금속이 제거된 기공형 실리코입자에 관한 것이다.

[0033] 실리코는 리튬 이차전지용 음극 재료로서 탄소 재료를 대체할 수 있는 물질로, 현재 상용화된 흑연질 재료의 경우 이론 용량이 372 mAh/g임에 반하여 실리코는 4200 mAh/g 정도의 이론용량을 지니고 있다. 하지만 실제 실리코음극을 제작하여 전지를 만들면, 충전용량은 3260 mAh/g, 방전용량은 1170 mAh/g정도로, 전기량적 효율은 35 %에 불과하다.

[0034] 또한 사이클이 진행되면서 급격하게 용량이 감소하여 5사이클 정도가 지나면 초기 용량의 10 % 수준인 300 mAh/g 정도에 불과하게 된다. 그 이유는 리튬 삽입 시, 리튬-규소 합금이 형성되어 4배 정도의 부피팽창이 일어나게 된다. 이러한 부피팽창에 따른 실리코 내부의 응력이 균열을 일으켜 구조가 붕괴되는 현상이 일어나게 되고, 이러한 균열 및 붕괴는 전극의 전자 전달경로(electron pathway)의 단절이 일어나 전극내의 불용 공간(dead volume)이 발생하고 실리코의 음극의 용량감소를 야기한다. 따라서 전지가 충방전이 계속 될수록 이런 현상은 가속화되어 용량감소가 급격히 일어나게 된다. 이러한 수명열화현상은 벌크 실리코필름이나 마이크로이상 크기의 입자에서 두드러지게 나타난다.

[0035] 본 발명의 다발형태의 실리코 나노로드 구조체는 많은 기공부피를 함유하고 있는 동시에 표면적을 극대화시켜 충방전시 실리코의 부피팽창으로 인한 음극의 열화를 억제함과 동시에 리튬과의 반응면적을 증가시켜, 리튬이차전지의 초기효율 및 사이클성능을 개선시킨다.

[0036] 본 발명의 실리코 나노로드 구조체는 리튬이온 이차전지에 사용가능하다. 우선 상기의 과정들을 거쳐서 합성된 다공성 실리코 음극 활물질에 결합제로유기체인 N-메틸-피리돈(N-methyl-pyridone, NMP)에 5 %의 이소불화비닐(poly vinylidene fluoride) (PVDF)가 포함되어 있는 고분자 용액을 이용한다. 음극 활물질의 비율을 중량비로 70 %를 취하고 결합제의 비율을 15 %로 하고 전극의 저항을 줄여주기 위해 활물질과 결합제로 이루어진 전극에 도전재의 카본블랙을 15 % 첨가하였다. 이때 적절한 점도를 갖는 슬러리를 만들기 위해 순수한 NMP 유기용매를 혼합물의 무게에 따라 적절히 첨가하여 5000 RPM에 30분간 고속으로 교반하여 얻어진 슬러리를 집전체용 금속 재료로 10  $\mu$ m 두께의 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 일정두께로 도포하여 음극을 제조하였다.

[0037] 본 발명은 실리코 음극 및 리튬 반쪽 전지를 제조하고 성능을 시험한 실시예를 기술한다. 다음의 실시예에 의하여 본 발명이 보다 구체적으로 설명될 수 있지만, 이러한 실시예는 단지 본 발명의 예시에 불과할 뿐이지 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

## 실시예

### [0038] 실시예 1. 은 전착 실리코 음극 활물질의 제조

[0039] 증류수 800 mL에 AgNO<sub>3</sub> 6.14g 과 HF(48 ~ 52 %) 87 mL를 첨가하여 약 10분간 교반하였다. 반응기에 증류수 100 mL와 실리코분말 (Si powder, ca. 2.5  $\mu$ m Kojundo사) 2 g을 첨가하여 초음파 분산 후 상기 용액을 반응기에 첨가한 후 1시간동안 교반하였다. 반응 후 얻어진 입자들을 여과기를 통하여 반응용액을 제거하고 1000 mL 증류수로 여과지 위에서 세정하여 미반응 불순물을 제거하였다.

### [0040] 실시예 2. 전착된 은을 제거한 실리코 음극 활물질의 제조

[0041] 증류수 800 mL에 AgNO<sub>3</sub> 6.14g 과 HF(48 ~ 52 %) 87 mL를 첨가하여 약 10분간 교반하였다. 반응기에 증류수 100 mL와 실리코분말 (Si powder, ca. 2.5  $\mu$ m Kojundo사) 2 g을 첨가하여 초음파 분산 후 상기 용액을 반응기에 첨가한 후 1시간동안 교반하였다. 반응 후 얻어진 입자들을 여과기를 통하여 반응용액을 제거하고 1000 mL 증류수로 여과지 위에서 세정하여 미반응 불순물을 제거하였다. 여기서 세정된 분말을 30 % 질산 수용액



에 30분간 담지하여 표면에 전착된 Ag를 완전히 제거하였다.

#### [0042] 비교예 1. 실리콘분말 음극 활물질

[0043] 음극 활물질로 실리콘분말(Si powder, ca. 2.5  $\mu\text{m}$  Kojundo사)을 준비하였다.

#### [0044] 실시예 3. 음극의 제조

[0045] 상기 실시예 1-2에서 얻어진 음극 활물질과 비교예 1의 무처리된 실리콘분말 을 이용하여 각각 음극을 제조하였다.

[0046] 실시예 1-2 와 비교예 2의 음극 활물질에 결합제로유기계인 N-메틸-피리돈(N-methyl-pyridone, NMP)에 5 %의 이소불화비닐(poly vinylidene fluoride) (PVdF)가 포함되어 있는 고분자 용액을 이용하여 음극 활물질의 비율을 중량비로 70 %를 취하고 결합제의 비율을 15 %로 하고 전극의 저항을 줄여주기 위해 활물질과 결합제로 이루어진 전극에 도전제의 카본블랙을 15 % 첨가하였다. 이때 적절한 점도를 갖는 슬러리를 만들기 위해 순수한 NMP 유기용매를 활물질과 결합제, 그리고 도전제를 모두 포함하는 혼합물의 중량의 절반수준으로 첨가하여 5000 RPM에 30분간 고속으로 교반하여 얻어진 슬러리를 집전체용 금속 재료로 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 200  $\mu\text{m}$  두께로 도포하여 음극을 제조하였다.

#### [0047] 실시예 4. 음극물질을 포함하는 반쪽전지의 제조

[0048] 실시예 1-2 및 비교예 1로 제조한 음극물질을 포함하는 반쪽전지를 제조하였다. 실시예 4에서 제조된 각각의 음극은 압연한 후에 진공오븐에서 12시간 건조후 사용하였다. 건조된 음극, PP분리막, 리튬메탈 상대전극을 적층하여 구성하고 1M LiPF<sub>6</sub>가 EC+EMC+DMC (1:1:1)에 녹아있는 용액을 전해질로하여 주입한 후 알루미늄과우치로 진공 패키징하여 상기 실시예 1-2 및 비교예1을 포함하는 반쪽전지를 각각 제조하였다.

#### [0049] 실시예 5. CMC를 사용한 음극제조

[0050] 상기 실시예 1에서 얻어진 실리콘분말을 이용하여 음극을 제조할 때 일반적으로 사용되는 유기계 고분자 용액대신에 수계에서 CMC(carboxymethyl cellulose)를 이용하였다. CMC는 수계에서 점도를 향상시켜주는 역할을 할뿐만 아니라 CMC에 존재하는 카르복실그룹이 일부 산화된 실리콘의 표면에 쉽게 화학적 흡착을 하여 수계 슬러리내의 실리콘의 분산성을 향상시킬 수 있기 때문에 더욱 적절하다.

[0051] 실리콘 음극 활물질의 비율을 중량비로 33%, 증점제인 CMC를 33%, 그리고 전극의 저항을 줄여주기 위해 도전제인 카본블랙을 33% 첨가하였다. 이때 적절한 점도를 갖는 슬러리를 만들기 위해 정제수를 혼합물의 무게에 따라 적절히 첨가하여 5000 RPM에 30분간 고속으로 교반하여 얻어진 슬러리를 집전체용 금속 재료인 10  $\mu\text{m}$  두께의 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 일정두께로 도포하여 음극을 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조한 전극을 본 발명에서는 'type 1'으로 명칭한다. 따라서, 도 5의 type 1은 본 방법으로 제조된 실리콘 음극의 반쪽전지의 사이클 데이터이다.

#### [0052] 실시예 6. 카본이 코팅된 음극물질의 제조 및 음극제조

[0053] 상기 실시예 1에서 얻어진 실리콘 나노구조체분말을 이용하여 표면에 카본층을 코팅하였다. 100 ml의 증류수에 9 g의 폴리비닐알콜(Poly vinyl alcohol, PVA)을 첨가하고 용액을 교반하면서 열을 가하여 80 ~ 90  $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하여 폴리비닐알콜을 용해시켰다. 상기 용액에 상기 실시예 1을 통해 제조된 실리콘 파우더 1g을 첨가하고 교반 상태를 유지하며 증류수를 천천히 증발시켰다. 3시간 동안 증발시킨 후 점성을 가진 용액을 얻었으며, 이 용액을 80  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 밤새 건조시켜 실리콘이 포함된 비닐 형태의 결과물을 얻었다.

[0054] 상기 결과물을 잘게 쪼개어 아르곤(Ar) 분위기 900  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 소성시켜 폴리비닐알콜을 완전히 탄화시킨 후 검은색을 띄는 실리콘 카본 복합체를 얻었으며, 이를 막자사발로 분쇄하여 탄소층으로 코팅된 실리콘 복합체 분말 1.0 g을 얻었다. 상기의 과정들을 거쳐서 합성된 다공성 실리콘 복합체에 결합제로 유기계인 N-



methyl-pyridone(NMP)에 poly(vinylidene fluoride)(PVdF) 5 %가 포함되어 있는 고분자 용액을 이용한다. 음극 활물질의 비율을 중량비로 70 %를 취하고 결합제의 비율을 15 %로 하고 전극의 저항을 줄여주기 위해 활물질과 결합제로 이루어진 전극에 도전제의 카본블랙을 15 % 첨가하였다. 이때 적절한 점도를 갖는 슬러리를 만들기 위해 순수한 NMP 유기용매를 활물질과 결합제 그리고 도전제를 모두 포함하는 혼합물의 중량의 절반수준으로 첨가하여 5000 RPM에 30분간 고속으로 교반하여 얻어진 슬러리를 집전체용 금속 재료로 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 200  $\mu\text{m}$  두께로 도포하여 음극을 제조하였다. 상기 과정으로 얻어진 전극을 본 발명에서는 'type 2'로 명칭한다.

#### [0055] 실시예 7. NMP, PVdF을 사용한 음극을 포함하는 전지의 제조

[0056] 상기 실시예 5-6에서 제조된 음극을 포함하는 전지를 제조하였다.  $\text{LiCoO}_2$  양극은  $\text{LiCoO}_2$  5.7g, 아세틸렌블랙 0.6g, PVdF 0.4g의 조성에 8g의 NMP를 혼합한 후 5000 RPM에 30분간 고속으로 교반하여 얻어진 슬러리를 집전체용 금속 재료로 알루미늄 박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 200  $\mu\text{m}$  두께로 도포하여 양극을 제조하였다. 상기 실시예 5-6에서 제조된 음극, PP분리막,  $\text{LiCoO}_2$  양극을 적층하여 구성하고 1M  $\text{LiPF}_6$ 가 EC+EMC+DMC (1:1:1)에 녹아있는 용액을 전해질로하여 주입한 후 알루미늄파우치로 진공 패키징하여 전지를 제조하였다.

#### [0057] 시험예 1. 실리콘 음극 활물질의 SEM 측정

[0058] 실시예 2의 은이 제거된 실리콘을 SEM 사진을 측정하여 도 2에 나타내었다.

[0059] 도 2는 증착된 은이 제거된 후의 실리콘 구조를 SEM 사진으로 나타낸 것인데 금속이온이용 무전해 에칭에 의해 실리콘 구조가 직경 50 ~ 100 nm이고 길이 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  범위의 기둥모양의 다발로 이루어진 것을 볼 수 있다.

#### [0060] 시험예 2. 음극 활물질의 XRD 측정

[0061] 상기 실시예 1-2 및 비교예 1의 실리콘 입자의 XRD를 측정하여 도 3에 나타내었다. 도 3에서처럼 다발형태의 실리콘나노로드구조체와 무처리 실리콘 입자와 XRD 결과가 서로 일치하고 있음을 보이는데, 이는 Ag 복합체가 완전히 제거되었음을 나타낸다.

#### [0062] 시험예 3. 음극물질을 포함하는 전지의 충방전용량 측정

[0063] 상기 실시예 4에서 제조한 실시예 1-2 및 비교예 1의 음극물질을 포함하는 전지의 충방전효율을 측정하였다. 충방전 조건은 활물질 1 g당 100 mA의 전류로 Li 전극에 대하여 0 V에 도달할 때까지 정전류로 충전하고 2V로 도달할 때까지 정전류로 방전하였다.

[0064] 도 4에서처럼 표면처리되어 기공이 있는 실리콘 분말의 초기 충전용량은 3464 mAh/g 이고 방전용량은 3140 mAh/g 으로 효율은 91%로 나타났다. 이는 대조군인 무처리된 순수 실리콘 분말(인성 실리콘)의 초기 충전용량은 3525 mAh/g 이고 방전용량은 1380 mAh/g 인 초기효율 39 %와 비교했을 때 매우 높은 충방전 효율이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 식각 공정의 유무에 따른 단위질량당 충전용량의 차이는 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

[0065] 한편, 두 시료의 사이클적 성능을 다음의 표에서 나타내었으며, 본 발명에 따른 다공성 실리콘 음극 소재로 제조된 전지의 사이클 성능이 더 우수한 것을 알 수 있다.

**표 1**

종류	비교예 1	실시예 1	실시예 2
첫 사이클 충전용량*	3465	913	3464
첫 사이클 방전용량	1299	671	3140
Coulombic efficiency(%)	37	73	91
방전용량 감소속도**	192	46	96

- [0067] \* 단위질량당 비용량 [mAh/g]
- [0068] \*\* 방전용량감소속도: Coulombic efficiency (QE)가 97%에 도달할 때 각 사이클당 평균적 방전용량의 감소분 [mAh/g · cycle]

[0069] **시험예 4. 반쪽전지의 충방전 사이클 측정**

- [0070] 상기 실시예 5-6에서 제조된 음극(각각 Type1 과 Type2)을 이용하여 상기 실시예 4와 같은 방법으로 제조된 반쪽전지를 이용하여 30사이클 동안 시험예 3과 같은 조건으로 충방전실험을 행하여 용량변화를 측정하였다. 도 5의 type 1은 CMC를 이용하여 수계에서 제조된 음극의 반쪽전지 정전류 시험법에 의한 충방전 사이클 데이터이며 실리콘음극 제조시 수계기반의 CMC를 이용하여 음극을 제조할 수 있음을 보여준다.
- [0071] 도 5의 type 2는 실시예 2에서 제조된 실리콘 활물질 표면에 카본층을 코팅하여 비록 초기용량은 type 1보다 작으나 방전용량 감소속도를 대폭 감소시킬 수 있음을 보여준다.

[0072] **시험예 5. 양극을 기준으로 한 전극용량 및 싸이클 수명 조사**

- [0073] 실시예 7에 의해 제조된 전지를 양극용량을 기준으로 C/3전류세기로 4.2 ~ 3.0V 범위에서 전극용량 및 싸이클 수명을 조사하였다.
- [0074] 상기의 방법대로 제조한 리튬 이차전지들의 전극용량(LiCoO<sub>2</sub> 활물질 기준) 및 싸이클 특성을 나타낸 것으로 본 발명의 실시예 5에 의해 제조한 type1과 실시예 6에 의해서 제조한 type2의 전극용량 및 싸이클 수명 특성을 비교하여 도 6에 나타내었다. 도 6은 반쪽전지와 거의 동일한 특성을 나타냈다.
- [0075] type 1로 제조한 전지는 초기용량은 type 2보다 다소 높게 나타났으나 싸이클이 진행되면서 방전용량은 점점 감소하여 type 1보다 60싸이클 이후부터 낮아졌으며, 그 이후도 계속 감소되는 경향을 보였으나 type 2는 초기 방전용량은 낮았으나 계속된 싸이클에도 불구하고 초기용량이 계속 유지되고 있는 것을 보여주고 있다.

**도면의 간단한 설명**

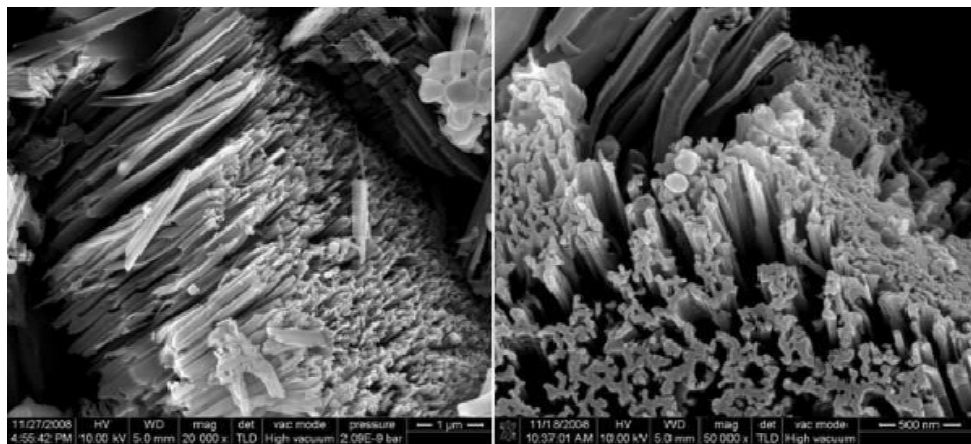
- [0076] 도 1은 본 발명의 실리콘 음극 활물질을 보여주는 모식도이다.
- [0077] 도 2는 실시예 2에서 제조된 실리콘 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [0078] 도 3은 실시예 1-2에서 제조된 실리콘 음극 활물질과 비교예 1의 무처리된 실리콘 활물질의 X-선 회절 패턴이다.
- [0079] 도 4는 실시예 1-2에서 제조된 실리콘 음극 활물질과 비교예 1의 무처리된 실리콘 활물질을 포함하는 전지의 충방곡선이다.
- [0080] 도 5는 실시예 5에서 제조된 실리콘 나노구조체와 실시예 4에 의해서 제조된 실리콘 나노구조체활물질을 포함하는 전지의 수명 특성을 보여주는 곡선이다.
- [0081] 도 6은 실시예 7에서 실시한 나노로드구조체인 type 1 과 type 2의 실리콘계음극, PP분리막, LiCoO<sub>2</sub> 양극을 적층하여 구성하고 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 EC:DMC 용액을 주입한 후 충방전을 C/3로 양극을 기준으로 한 싸이클에 따른 방전용량의 변화를 보여주는 그림이다.

도면

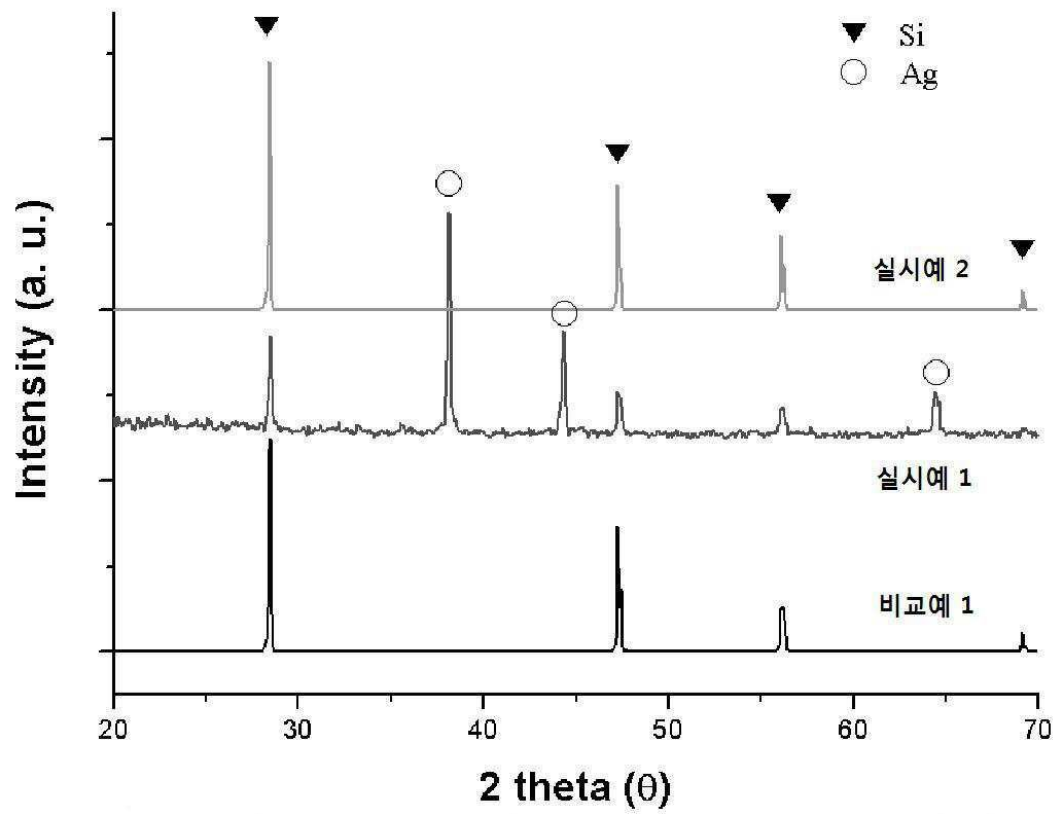
도면1



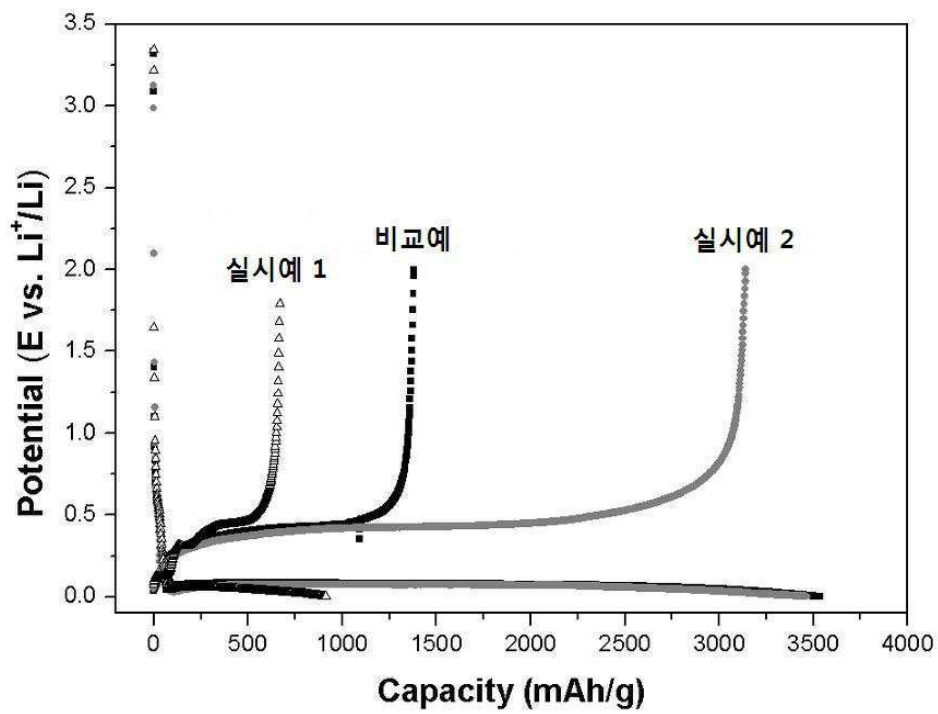
도면2



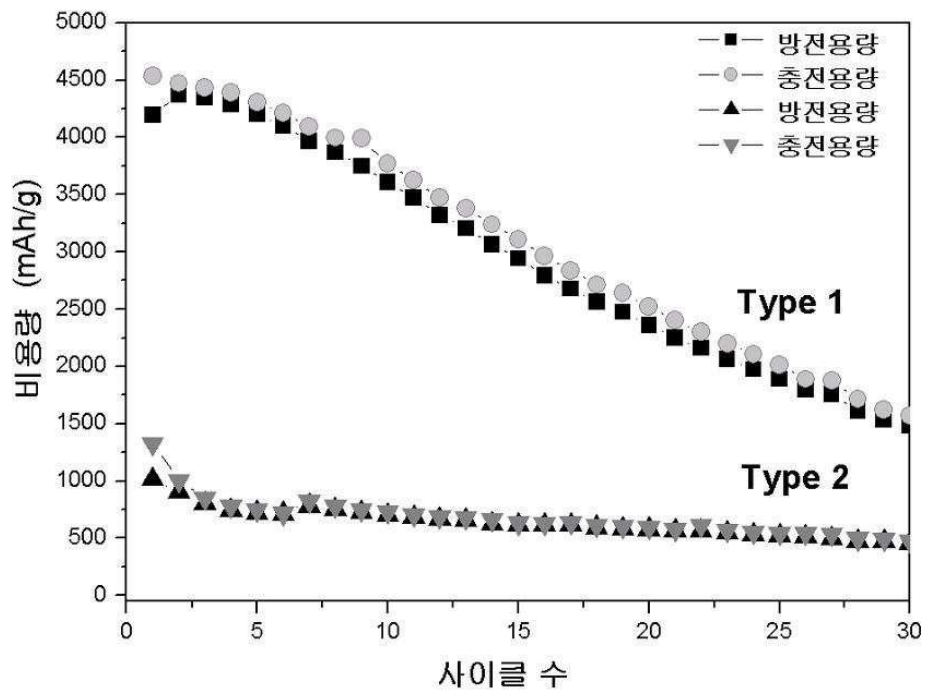
도면3



도면4



도면5



도면6

