(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0078203
(43) 공개일자 2017년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0188501
(22) 출원일자 2015년12월29일
심사청구일자 2015년12월29일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
장원영
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
조병원
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

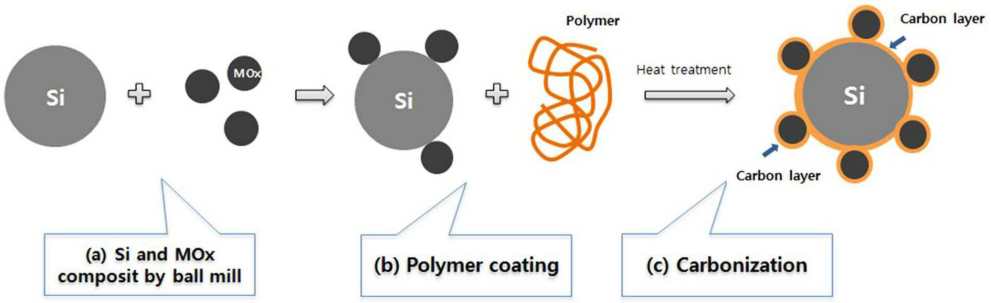
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 실리콘계 활물질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로 (A) 실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자를 결합시켜 실리콘-금속산화물 복합체를 형성하는 단계; (B) 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 고분자 물질로 코팅시켜 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 형성하는 단계; 및 (C) 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 불활성 가스 분위기 하에서 열처리하여 상기 코팅된 고분자 물질을 탄소 코팅층으로 전환시키는 단계;를 포함함으로써, 리튬이차전지의 고용량 및 고출력을 부여하고 장시간 사용이 가능할 뿐만 아니라 열적 안정성이 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
정경윤
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
오시형
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
신영선
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
황수연
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
오윤봉
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 실리콘 입자 표면의 일부 또는 전면에 금속산화물 입자를 결합시켜 실리콘-금속산화물 복합체를 형성하는 단계;

(B) 상기 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 고분자 물질로 코팅시켜 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 형성하는 단계; 및

(C) 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 불활성 가스 분위기 하에서 열처리함으로써 상기 코팅된 고분자 물질층을 탄소 코팅층으로 전환시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A)단계에서 상기 실리콘 입자와 상기 금속산화물 입자는 5:1 내지 110:1의 중량비로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (A)단계에서 금속산화물 입자는 SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (B)단계에서 상기 고분자 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl Methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아닐린(polyaniline), 스쿠로오스(sucrose), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride), 에폭시 수지(epoxy resin), 구연산(citric acid), 페놀레조노시놀 포름알데히드 수지(phenolresorcinol-formaldehyde resin), 페놀 포름알데히드 수지(phenol-formaldehyde resin) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (B)단계에서 상기 실리콘-금속산화물 복합체와 상기 고분자 물질은 1:99 내지 99:1의 중량비로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (C)단계에서 상기 열처리는 T1에서 T2까지 승온시켜 수행되고, 상기 T1은 70 내지 90 ℃ 사이의 어느 한 온도이며, 상기 T2는 600 내지 900 ℃ 사이의 어느 한 온도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (C)단계에서 상기 열처리는 3 내지 10 ℃/분의 승온속도로 수행되고 T2까지 승온 후 동일한 온도에서 1 내지 10시간 유지되며, 상기 T2는 600 내지 900 ℃ 사이의 어느 한 온도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (C)단계에서 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 열처리하기 전에 T1에서 건조되며, 상기 T1은 70 내지 90 ℃ 사이의 어느 한 온도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활

물질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (C)단계에서 상기 불활성 가스는 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 네온 가스 또는 이들 2종 이상의 혼합 가스인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자가 도포된 실리콘-금속산화물 복합체; 및

상기 실리콘-금속산화물 복합체 표면에 코팅되어 있는 탄소 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속산화물 입자는 SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질.

청구항 12

양극 활물질을 포함하는 양극;

제10항의 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극;

상기 양극과 음극의 단락을 방지하는 분리막; 및

리튬염을 포함하는 전해질;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR), 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 폴리설파이드 고무, 클로로프렌 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 에틸렌 프로필렌 디엔 메틸렌(EPDM), 아크릴계 고무 및 불소계 점탄성체(Fluoroelastomer)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 음극은 도전성 탄소, 도전성 금속 또는 도전성 고분자인 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiSbF_6$ 및 $LiAsF_6$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 16

제12항 내지 15항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 수송장치 또는 에너지 저장장치인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 포함하는 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지의 고용량 및 고출력을 부여하고 장시간 사용이 가능한 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실리콘계 음극 활물질은 흑연계 음극 활물질에 비해 높은 용량을 나타내어 차세대 음극소재로 대체할 수 있다.

[0003] 상기 실리콘계 음극 활물질이 리튬과 결합하면 이론용량은 4200 mAh/g ($Li_{4.4}Si$)으로서 탄소계 음극 활물질(372 mAh/g, LiC_6)에 비해 큰 용량을 나타내 차세대 음극 활물질 소재로 각광받고 있다. 하지만, 상기 실리콘계 음극 활물질이 리튬과 결합할 경우 300% 이상의 부피팽창이 발생하여 활물질 파쇄(pulverization)를 야기하며, 파쇄된 음극 활물질은 전극 집전체로부터 탈리되어 사이클이 지속되는 동안 비가역 용량이 증가하게 됨으로써 사이클 수명과 전지 용량이 저하된다.

[0004] 또한, 실리콘계 음극 활물질은 전기 전도도가 낮은 문제점이 있는데, 이로 인해 탄소계 활물질에 비해 실리콘계 음극 활물질의 출력 특성이 저하된다.

[0005] 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 종래의 실리콘계 음극 활물질은 실리콘과 탄소계, 실리콘과 각종 금속 등을 단순히 혼합하거나 피복, 도핑, 합금하는 방법으로 제조하였다. 구체적으로, 실리콘 입자의 표면에 비흑연성 탄소계로 구성되는 피복층을 코팅하는 방법(일본특허공개 제2004-259475호); 흑연입자와 실리콘 입자 또는 리튬 분말을 혼합하여 음극을 제조하는 방법(미국특허 제5,888,430호); 범용 실리콘 금속분말을 질소 분위기에서 미분화하여 실리콘 미립자와 흑연을 혼합하는 방법(Yoshio, M. et al., *J. of Power Sources*, 136(2004)108); 미립자 실리콘과 탄소를 혼합한 후 열분해 기상 성장법으로 탄소를 피복하는 방법(M. Yamada et al., *Hitachi Maxell Ltd.*, Japan); 졸-겔(Sol-Gel)방법으로 비정질 Si-C-O 음극소재를 제조하는 방법(T. Morita, Power Supply & Devices Lab., Toshiba Co., Japan); 실리콘(Silicone), 흑연(Graphite), 금속(Metal, Ag, Ni, Cu)으로 구성된 음극소재를 기계적 합금 방법으로 제조하는 방법(S. Kugino et al., Dept. of Applied Chem. Saga Univ., Japan); 범용 실리콘 입자 표면에 무전해 구리도금하는 방법(J.W. Kim et al., Seoul National Univ., Korea); n-형(n-type) 실리콘에 크롬(Cr)을 도핑하여 전도성 및 싸이클 안정성을 향상시키는 방법(Dept. of Applied Chem., Oita Univ., Japan); 실리콘 입자 표면에 이산화규소를 성장시킨 후 카본 코팅하는 방법(*Chem. Commun.*, 46, 2590, 2010); 실리콘 입자와, 모노실리카, 카본 코팅의 복합체를 제조하는 방법(*J. Power Sources*, 195, 4304, 2010), (*Bull. Korean. Chem. Soc.*, 31, 1257, 2010); 졸-겔 방법을 통하여 실리콘-지르코니아 나노복합체 필름을 제조하는 방법(*Electrochemistry communications*, 8, 1610, 2006) 등이 있다.

[0006] 하지만 상기 방법들은 제조공정이 복잡하며, 상용화하기 어렵고, 고비용일 뿐만 아니라, 전기 전도도가 충/방전을 만족시킬 만큼 높지 않고, 계속되는 전지의 충/방전 반응에서 전지의 용량 및 사이클 특성이 감소되는 경향이 있다.

[0007] 따라서, 실리콘 입자를 이용하여도 상기와 같은 문제점이 발생되지 않는 새로운 실리콘계 음극 활물질이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2004-259475호

(특허문헌 0002) 미국특허 제5,888,430호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) J. of Power Sources, 136, 108, 2004

(비특허문헌 0002) Chem. Commun., 46, 2590, 2010

(비특허문헌 0003) J. Power Sources, 195, 4304, 2010

(비특허문헌 0004) Bull. Korean. Chem. Soc., 31, 1257, 2010

(비특허문헌 0005) Electrochemistry communications, 8, 1610, 2006

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 리튬 이차전지의 고용량 및 고출력을 부여하고 장시간 사용이 가능한 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질을 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 음극 활물질을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극 활물질을 이용한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차전지를 포함하는 장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질의 제조방법은 (A) 실리콘 입자 표면의 일부 또는 전면에 금속산화물 입자를 결합시켜 실리콘-금속산화물 복합체를 형성하는 단계; (B) 상기 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 고분자 물질로 코팅시켜 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 형성하는 단계; 및 (C) 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 불활성 가스 분위기 하에서 열처리함으로써 상기 코팅된 고분자 물질층을 탄소 코팅층으로 전환시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 (A)단계에서 상기 실리콘 입자와 상기 금속산화물 입자는 5:1 내지 110:1의 중량비로 사용될 수 있다.

[0016] 상기 (A)단계에서 금속산화물 입자는 SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 입자일 수 있다.

[0017] 상기 (B)단계에서 상기 고분자 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl Methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아닐린(polyaniline), 스쿠로오스(sucrose), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride), 에폭시 수지(epoxy resin), 구연산(citric acid), 페놀레조노시놀 포름알데히드 수지(phenolresorcinol-formaldehyde resin), 페놀 포름알데히드 수지(phenol-formaldehyde resin) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0018] 상기 (B)단계에서 상기 실리콘-금속산화물 복합체와 상기 고분자 물질은 1:99 내지 99:1의 중량비로 사용될 수 있다.

[0019] 상기 (C)단계에서 상기 열처리는 T1에서 T2까지 승온시켜 수행되고, 상기 T1은 70 내지 90 ℃ 사이의 어느 한 온도이며, 상기 T2는 600 내지 900 ℃ 사이의 어느 한 온도일 수 있다.

[0020] 상기 (C)단계에서 상기 열처리는 3 내지 10 ℃/분의 승온속도로 수행되고 T2까지 승온 후 동일한 온도에서 1 내지 10시간 유지되며, 상기 T2는 600 내지 900 ℃ 사이의 어느 한 온도일 수 있다.

[0021] 상기 (C)단계에서 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 열처리하기 전에 T1에서 건조되며, 상기 T1은 70 내지 90 ℃ 사이의 어느 한 온도일 수 있다.

[0022] 상기 (C)단계에서 상기 불활성 가스는 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 네온 가스 또는 이들 2종 이상의 혼합 가스일 수 있다.

[0023] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질은 실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자가 도포된 실리콘-금속산화물 복합체; 및 상기 실리콘-금속산화물 복합체 표면에 코팅되어 있는 탄소 코팅층;을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 금속산화물 입자는 SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 입자일 수 있다.

[0025] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기의 실리콘계 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극; 상기 양극과 음극의 단락을 방지하는 분리막; 및 리튬염을 포함하는 전해질;을 포함할 수 있다.

[0026] 상기 바인더는 폴리아크릴산, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR), 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 폴리설파이드 고무, 클로로프렌 고무, 폴리우레탄 고무, 실리콘 고무, 에틸렌 프로필렌 디엔 메틸렌(EPDM), 아크릴계 고무 및 불소계 점탄성체(Fluoroelastomer)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상일 수 있다.

[0027] 상기 음극은 도전성 탄소, 도전성 금속 또는 도전성 고분자인 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0028] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiSbF_6$ 및 $LiAsF_6$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0029] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬 이차전지를 포함하는 장치는 상기 리튬 이차전지를 포함하는 수송장치 또는 에너지 저장장치일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 실리콘-금속산화물-탄소 복합체는 종래 실리콘계 음극 활물질에서 발생하던 충/방전시 부피 팽창, 전극 표면의 불안정한 고체 전해질 계면막(solid electrolyte interface, 부동태피막, SEI) 형성, 활물질 파쇄(pulverization) 및 낮은 전기 전도도를 해결할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실리콘-금속산화물-탄소 복합체는 탄소 코팅층에 의하여 충/방전 시 안정한 고체 전해질 계면막(SEI)을 형성하여 충/방전 효율과 사이클 효율을 증가시키며 이차전지 내의 전기 전도도를 향상시킨다. 또한, 본 발명에서는 실리콘-금속산화물 복합체 구조가 충/방전 시 부피 팽창을 억제하므로 상기 실리콘-금속산화물 복합체 표면에 탄소가 코팅되더라도 탄소 코팅층을 안정하게 유지시킬 수 있다.

[0031] 뿐만 아니라, 본 발명은 용량 유지율이 높고, 제조 공정이 단순하며 저비용으로 성능이 우수한 음극 활물질을 제공할 수 있으므로 리튬 이차전지의 성능 향상 및 대량생산이 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따라 실리콘 입자와 금속산화물 입자가 결합하는 과정을 나타낸 도면이다.

도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따라 실리콘-금속산화물 복합체의 표면에 고분자물질이 코팅되는 과정으로 나타낸 도면이다.

도 1c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘-금속산화물-탄소 복합체 음극 활물질의 이미지이다.

도 2a는 실리콘 입자를 측정한 TEM이미지이며, 도 2b는 이산화규소 입자를 측정한 TEM이미지이고, 도 2c는 지르코니아 입자를 측정한 TEM이미지이다.

도 3a 및 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리콘-이산화규소-탄소 복합체를 배율에 따라 측정한 TEM이미지이다.

도 3c 및 3d는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 실리콘-지르코니아-탄소 복합체를 배율에 따라 측정한 TEM이미지이다.

도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 반전지의 충/방전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 리튬이차전지의 고용량 및 고출력을 부여하고 장시간 사용이 가능한 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0034] 또한, 본 발명은 종래 실리콘 음극 활물질이 가지는 부피팽창 및 낮은 전도도 문제점을 극복하였다.

[0035] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0036] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제조하는 방법은 (A) 실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자(MOx)를 결합시켜 실리콘-금속산화물 복합체를 형성하는 단계(도 1a); (B) 상기 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 고분자 물질로 코팅시켜 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 형성하는 단계(도 1b); 및 (C) 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 불활성 가스 분위기 하에서 열처리함으로써 상기 코팅된 고분자 물질을 탄소 코팅층으로 전환시키는 단계(도 1c);를 포함한다.

[0037] 먼저, 상기 (A)단계에서는 실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자가 구비되도록 물리적으로 결합시킴으로써 실리콘-금속산화물 복합체를 형성한다.

[0038] 상기 물리적 결합은 볼밀링을 의미하는 것으로서, 상기 물리적으로 결합된 실리콘-금속산화물 복합체는 구조 내에 작은 기공이 다수 형성되어 리튬의 이동경로를 짧게 해줌으로써 리튬 이차전지의 율특성 및 충/방전 사이클 특성을 향상시킨다. 상기 실리콘 입자와 금속산화물 입자가 물리적 결합으로 복합체를 형성하며, 실리콘 입자와 금속산화물 입자의 결합은 충/방전 시 발생할 수 있는 구조적인 변화인 부피 팽창을 억제할 수 있으며, 이로 인하여 전지 수명 및 율특성을 향상시킴으로써 이차전지의 용량 및 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

[0039] 상기 실리콘 입자와 금속산화물 입자는 5:1 내지 110:1의 중량비, 바람직하게는 15:1 내지 20:1의 중량비로 결합된다. 상기 금속산화물 입자를 기준으로 실리콘 입자의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 리튬 이차전지의 열적특성 및 구조적 안정성은 얻을 수 있으나 발현 용량 및 사이클 성능이 저하되어 고용량 및 수명 연장을 기대할 수 없다.

[0040] 상기 금속산화물 입자(MOx)로는 실리콘 입자와 물리적으로 결합되며, 실리콘-금속산화물 복합체 내부에 기공을 용이하게 형성시킬 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않지만, SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 입자인 것이 바람직하며, 보다 우수한 효과를 위하여 SiO_2 또는 ZrO_2인 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 다음으로, 상기 (B)단계에서는 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 고분자 물질로 코팅시켜 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 형성한다.

[0042] 상기 실리콘-금속산화물 복합체와 고분자 물질은 1:99 내지 99:1의 중량비, 바람직하게는 70:30 내지 99:1의 중량비로 혼합된다. 실리콘-금속산화물 복합체를 기준으로 고분자 물질의 함량이 1:99 중량비를 초과하는 경우에는 고분자 물질의 함량이 너무 많으므로 실리콘-금속산화물 복합체에 형성된 기공을 막아 기공 크기가 줄어들거나 기공이 사라질 수 있고, 두꺼운 탄소층이 형성되어 리튬 이차전지의 성능을 저하시킨다. 또한, 실리콘-금속산화물 복합체를 기준으로 고분자 물질의 함량이 99:1 중량비 미만인 경우에는 고분자 물질의 함량이 너무 적어 탄소층이 불균일하게 형성되어 이차전지의 성능이 저하될 수 있다.

[0043] 상기 고분자 물질로는 고온에서 열처리시 탄화되어 탄소 코팅층으로 전환될 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl Methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아닐린(polyaniline), 스쿠로오스(sucrose), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride), 에폭시 수지(epoxy resin), 구연산(citric acid), 페놀레조노시놀 포름알데히드 수지(phenolresorcinol-formaldehyde resin), 페놀 포름알데히드 수지(phenol-formaldehyde resin) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0044] 또한, 상기 고분자 물질은 유기 용매에 용해되어 실리콘-금속산화물 복합체의 표면을 코팅시키는데, 상기 유기 용매로 끓는점이 낮은 물질을 사용해야 균일한 탄소 코팅층을 얻을 수 있으며 용이하게 용매를 제거할 수 있다. 상기 끓는점이 낮은 유기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-yrrolidone, NMP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 물 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0045] 다음으로, 상기 (C)단계에서는 상기 실리콘-금속산화물-고분자 물질 복합체를 불활성 가스 분위기 하에서 열처리하여 탄화시킴으로써 상기 코팅된 고분자 물질층을 탄소 코팅층으로 전환시켜 실리콘-금속산화물-탄소 복합체를 형성한다.

[0046] 본 발명의 실리콘-금속산화물-탄소 복합체는 탄소 코팅층에 의하여 충/방전 시 전극 표면에 안정한 고체 전해질 계면막(부동태피막, SEI)을 형성하고 부반응이 억제됨으로써, 충/방전 효율과 사이클 효율이 증가되고 전기 전도도도 향상되어 전기화학적 특성이 향상되므로 리튬 이차전지의 성능 역시 향상된다.

[0047] 상기 고분자 물질층은 고온에서 탄화되기 전에 T1에서 건조될 수 있다. 상기 T1은 70 내지 90 ℃ 사이의 어느 한 온도로서, 건조 온도가 상기 하한치 미만인 경우에는 건조가 되지 않아 탄소 코팅층으로 탄화되지 않는 부분이 발생할 수 있으며, 상기 상한치 초과인 경우에는 고분자 물질의 일부가 탄화되어 이후 고온에서 탄화 시 미리 탄화된 부분의 강도가 저하되어 이차전지의 성능이 저하될 수 있다. 이때, 건조과정이 수행되지 않는 경우에는 T1이 상온(25 내지 27 ℃)이다.

[0048] 상기 열처리는 T1에서 T2까지 승온시켜 수행되고, 바람직하게는 탄소가 치밀하게 코팅층을 형성하도록 3 내지 10 ℃/분의 승온속도로 T1에서 T2까지 승온시킨 후 T2 온도에 도달하면 1 내지 10시간 온도를 유지시킴으로써

고분자 물질층을 탄화시켜 탄소 코팅층으로 전환시킨다. 상기 T2는 600 내지 900 ℃, 바람직하게는 750 내지 800 ℃ 사이의 어느 한 온도로서, T2의 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 탄소 코팅층이 치밀하지 않고 불균일하게 형성될 수 있다. 또한, T2에서 온도를 유지시키지 않고 지속적으로 승온시켜 탄화시키는 경우에는 탄소 코팅층의 강도가 저하되고 탄소 코팅층이 치밀하게 형성되지 않는다.

[0049] 상기 열처리는 불활성 가스 하에서 수행되는데, 불활성 가스 대신 다른 가스를 사용하는 경우에는 고분자 물질층이 탄소 코팅층으로 탄화되지 않고 다른 물질층으로 변하여 이차전지의 성능이 저하될 수 있다.

[0050] 상기 불활성 가스로는 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 네온 가스 또는 이들 2종 이상의 혼합 가스를 들 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명의 리튬 이차전지용 실리콘계 음극 활물질은 상기 제조방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 도 1에 도시된 바와 같이, 실리콘 입자의 표면 일부 또는 전면에 금속산화물 입자가 도포된 실리콘-금속산화물 복합체; 및 상기 실리콘-금속산화물 복합체 표면에 코팅되어 있는 탄소 코팅층;을 포함한 실리콘-금속산화물-탄소 복합체이다.

[0053] 이와 같이 제조된 본 발명의 실리콘-금속산화물-탄소 복합체 음극 활물질은 실리콘에 바로 흑연 등의 탄소계 물질을 코팅하는 경우에 비하여 수명이 길고, 열적 안정성이 우수하며; 실리콘 음극 활물질에 카본 코팅만 하는 경우에 비해서도 높은 전기 전도도를 가지고, 출력 및 용량이 높다.

[0054] 종래 기술인 실리콘의 표면에 탄소 코팅층이 구비된 음극 활물질은 충/방전 시 실리콘의 과도한 부피팽창으로 인하여 탄소 코팅층이 붕괴되어 원래의 탄소 코팅층으로서의 기능을 다할 수 없었다. 하지만 본 발명에서는 실리콘-금속산화물 복합체 구조가 충/방전 시 부피 팽창을 억제하며, 이러한 실리콘-금속산화물 복합체 표면에 탄소가 코팅됨으로써 탄소 코팅층을 안정하게 유지할 수 있다.

[0055] 본 발명은 나노 크기의 실리콘 활물질을 시작으로 매크로한 실리콘-금속산화물-탄소 복합체 구조(음극 활물질)를 합성하며, 합성된 실리콘-금속산화물-탄소 복합체는 내부에 다수개의 작은 기공이 형성되어 넓은 비표면적과 짧은 전하의 이동거리를 가짐으로써 전지의 특성을 향상시킬 수 있고, 충/방전 특성 향상 및 용량 유지율이 높아져 리튬 이차전지의 성능 향상 및 대량생산이 용이하다.

[0056] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0057] **실시예 1.**

[0058] 실리콘-이산화규소-탄소 복합체

[0059] 평균입경이 100 nm인 실리콘 3 g과 이산화규소 0.15 g(실리콘 입자:이산화규소 입자=20:1 중량비)을 300 rpm에서 2시간 동안 볼밀링을 수행하여 실리콘-이산화규소 복합체를 제조한다. 이때 사용되는 비드의 무게는 혼합물의 무게 대비 20배의 비드를 준비한다.

[0060] 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF) 2 g과 아세톤 8 g을 혼합하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 후 상기 제조된 실리콘-이산화규소 복합체 1g과 상기 PVDF 용액 1.5 g을 혼합하여 12시간 동안 균일하게 혼합시킨다.

[0061] 상기 혼합된 실리콘-이산화규소-PVDF 복합체를 80 ℃ 오븐에서 6시간 건조 시킨 후 5 ℃/분의 승온 속도로 800 ℃까지 승온시킨 후 800 ℃에서 3시간 동안 열처리하여 실리콘-이산화규소-탄소 복합체를 제조하였다. 반응이 완료된 후 동일한 속도로 온도를 떨어뜨려 상온에 도달하였을 시 화합물을 회수한다.

[0062] 실리콘 전극

[0063] 상기 제조된 실리콘-이산화규소-탄소 복합체 음극 활물질 0.3 g과 도전재인 덴카블랙 0.1 g, 결착제인 35% PAA(poly acrylacid) 용액 0.28 g 및 에탄올 1 g을 혼합하여 4000 rmp으로 30분 동안 교반하였다. 점도의 제한은 없지만 일정한 두께의 전극을 위하여 점도가 너무 높거나 낮지 않는 것이 바람직하다. 준비된 슬러리를 닥터

블레이드 방법을 이용하여 10 ㎛ 두께의 구리 박막에 100 ㎛의 두께로 도포하여 실리콘 전극을 제조하였다.

[0064] 코인형 전지

[0065] 상기 제조된 실리콘-이산화규소-탄소 복합체 음극 전극과 리튬 금속전극을 적층하고, 두 전극 사이에 폴리프로필렌(PP) 격리막을 구비하며, 전해질로는 에틸 카보네이드/에틸 메틸 카보네이트가 3:7 부피비로 혼합된 유기용매(EC/EMC)에 5% 플로오로에틸 카보네이트(FEC)를 첨가하여 1M $LiPF_6$가 용해되어 있는 전해액을 주입함으로써 코인형 전지를 제작하였다.

[0066] 상기 완성된 코인형 전지를 전압영역 0.05 내지 2 V로 하여 충전과 방전 시에 나타내는 용량을 측정하였고, C-rate에 따른 용량변화를 측정하였다.

[0067] **실시예 2.**

[0068] 실리콘-지르코니아-탄소 복합체

[0069] 평균입경이 100 nm인 실리콘 3 g과 지르코니아 0.15 g(실리콘 입자:지르코니아 입자=20:1 중량비)을 300 rpm에서 2시간 동안 볼밀링을 수행하여 실리콘-지르코니아 복합체를 제조한다. 이때 사용되는 비드의 무게는 혼합물의 무게 대비 20배의 비드를 준비한다.

[0070] 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF) 2 g과 아세톤 8 g을 혼합하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 후 상기 제조된 실리콘-지르코니아 복합체 1g과 상기 PVDF 용액 1.5 g을 혼합하여 12시간 동안 균일하게 혼합시킨다.

[0071] 상기 혼합된 실리콘-지르코니아-PVDF 복합체를 80 ℃ 오븐에서 6시간 건조 시킨 후 5 ℃/분의 승온 속도로 800 ℃까지 승온 시킨 후 800 ℃에서 3시간 동안 열처리하여 실리콘-지르코니아-탄소 복합체를 제조하였다. 반응이 완료된 후 동일한 속도로 온도를 떨어뜨려 상온에 도달하였을 시 화합물을 회수하였다.

[0072] 상기 제조된 실리콘-지르코니아-탄소 복합체를 이용한 전극 및 전지 제조는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하였다.

[0073] **비교예 1.**

[0074] 무처리한 순수 실리콘 음극 활물질을 제조하였으며, 상기 실시예 1과 동일하게 이를 이용하여 전극 및 전지를 제조하였다.

[0075] **<시험예>**

[0076] **시험예 1. TEM 촬영**

[0077] 도 2a는 실리콘 입자를 측정한 TEM이미지이며, 도 2b는 이산화규소 입자를 측정한 TEM이미지이고, 도 2c는 지르코니아 입자를 측정한 TEM이미지이다.

[0078] 또한, 도 3a 및 3b는 실시예 1에 따라 제조된 실리콘-이산화규소-탄소 복합체에서 탄소 코팅층이 잘 형성되었는지 확인하기 위하여 배율에 따라 측정한 TEM이미지이며, 도 3c 및 3d는 실시예 2에 따라 제조된 실리콘-지르코니아-탄소 복합체에서 탄소 코팅층이 잘 형성되었는지 확인하기 위하여 배율에 따라 측정한 TEM이미지이다.

[0079] 도 3a 및 도 3b는 실리콘 입자(도 2a)와 이산화규소 입자(도 2b)가 물리적으로 결합된 실리콘-이산화규소 복합체에 탄소층이 코팅된 실리콘-이산화규소-탄소 복합체에 관한 것으로서, 실리콘-이산화규소 복합체에 탄소층이 균일하게 코팅된 것을 확인하였다.

[0080] 도 3c 및 도 3d는 실리콘 입자(도 2a)와 지르코니아 입자(도 2c)가 물리적으로 결합된 실리콘-지르코니아 복합체에 탄소층이 코팅된 실리콘-지르코니아-탄소 복합체에 관한 것으로서, 실리콘-지르코니아 복합체에 탄소층이 균일하게 코팅된 것을 확인하였다.

[0081] **시험예 2. 충/방전 특성**

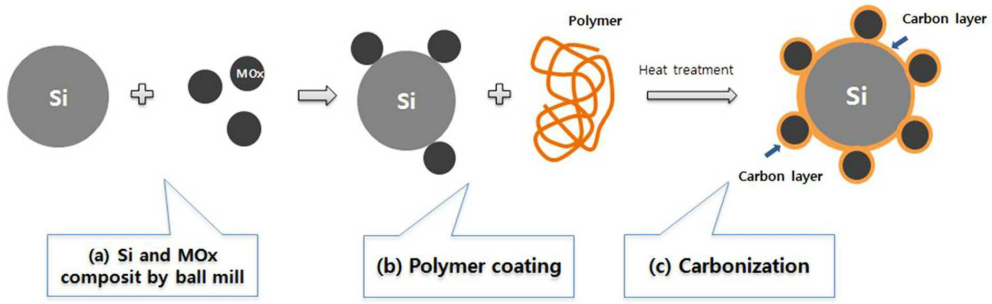
[0082] 도 4a-c는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 반전지의 충/방전 특성을 나타낸 그래프이다. 도 4a-c는 율 특성의 경향을 보기 위해 <0.2C, 0.2D>, <0.5C, 0.5D>, <1C, 1D>의 과정을 각각 80 사이클(cycles)로 수행했을 때의 방전용량을 확인하였다. 율 특성을 테스트하기 위해 초기 충방전 0.05C 2 사이클, 0.1C 충방전 2 사이클을 수행 후 0.2C, 0.5C, 1C-rate 변화에 따른 사이클 특성을(cyclability) 나타낸 것이다(각 도 4a, 4b 및 4c).

[0083] 도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 2가 비교예 1에 비하여 충/방전 특성이 우수한 것을 확인하였다. 특히, 실시예 1이 실시예 2에 비해서도 충/방전 특성이 우수한 것을 확인하였다.

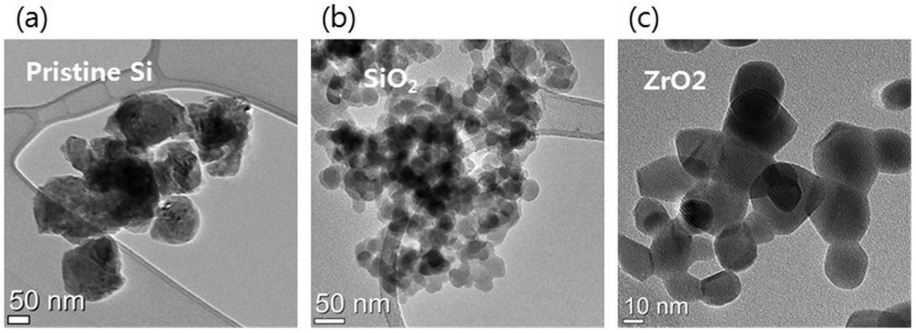
[0084] 이는 실리콘 입자의 표면에 결합된 이산화규소 및 지르코니아 입자가 충/방전 시 발생하는 실리콘 부피 팽창을 억제하는 버퍼 매트릭스 역할을 함에 따라 우수한 충/방전 특성을 보이는 것이다.

도면

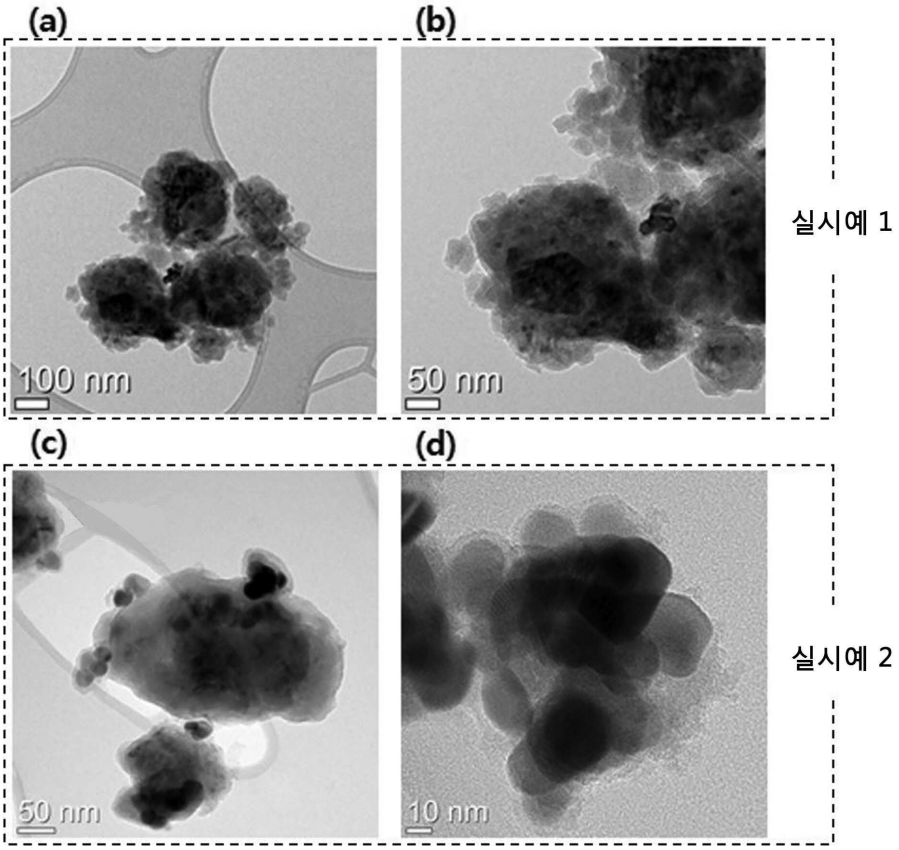
도면1



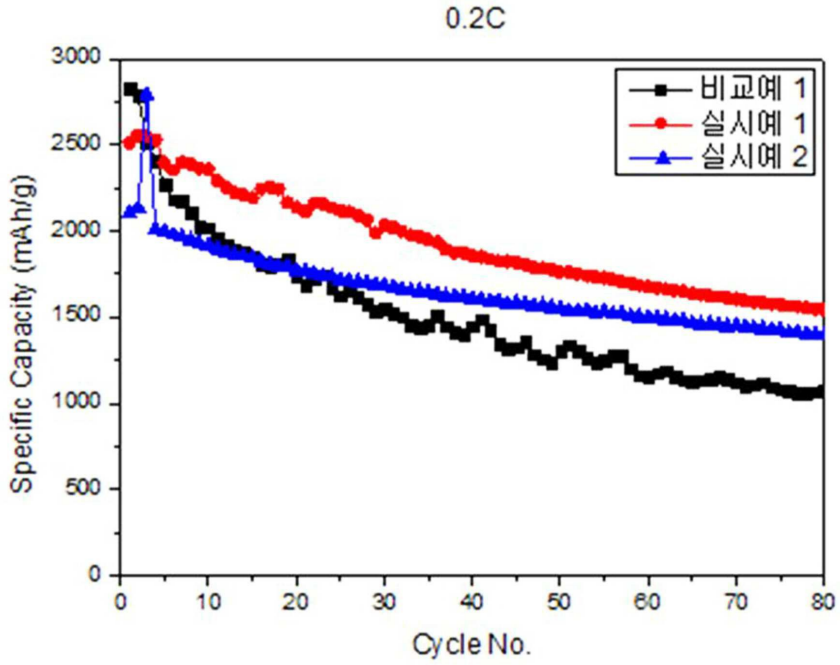
도면2



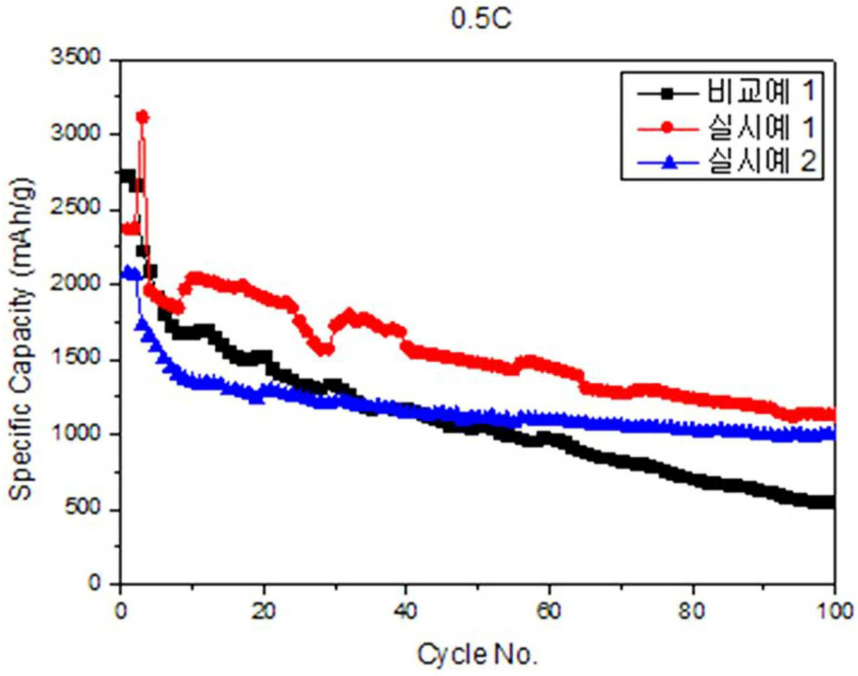
도면3


(a)
(b)
100 nm
50 nm
실시예 1
(c)
(d)
50 nm
10 nm
실시예 2

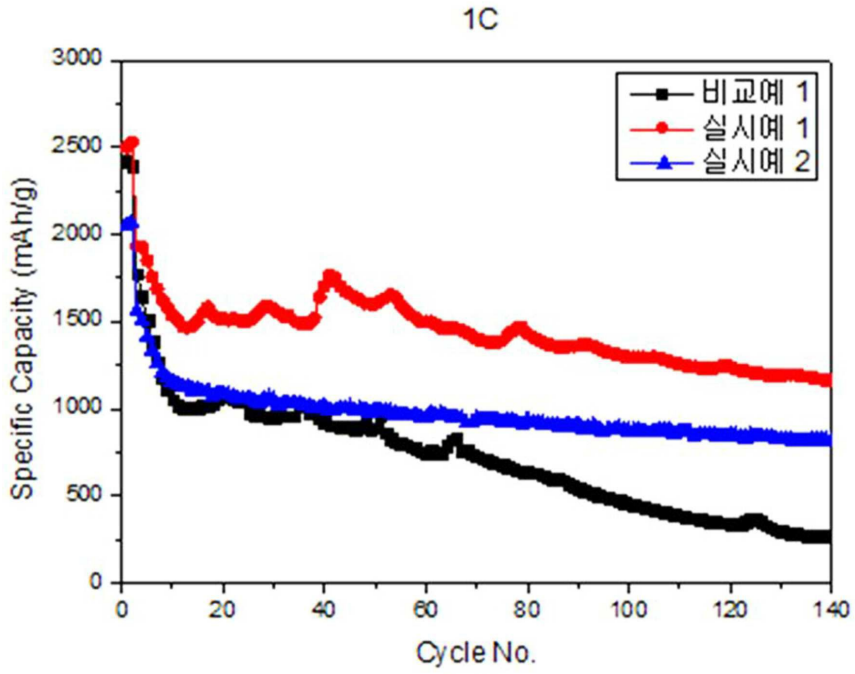
도면4a


0.2C
비교예 1
실시예 1
실시예 2
Specific Capacity (mAh/g)
Cycle No.
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
0
10
20
30
40
50
60
70
80

도면4b


0.5C
비교예 1
실시예 1
실시예 2
Specific Capacity (mAh/g)
Cycle No.
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
0
20
40
60
80
100

도면4c


1C
비교예 1
실시예 1
실시예 2
Specific Capacity (mAh/g)
Cycle No.
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
0
20
40
60
80
100
120
140