



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0078176
(43) 공개일자 2018년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0184549
(22) 출원일자 2017년12월29일
심사청구일자 2017년12월29일
(30) 우선권주장
1020160182402 2016년12월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
마지영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
성재경
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

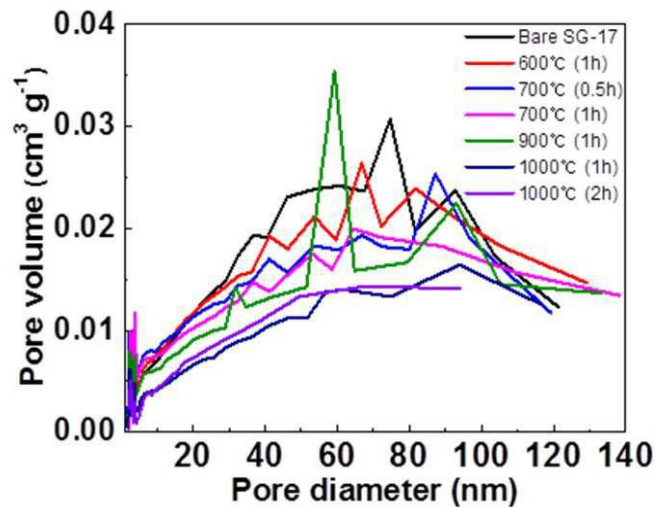
전체 청구항 수 : 총 31 항

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

(57) 요약

본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 내부 기공이 조절된 다공성 탄소계 입자 및 그 내부 기공에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 탄소계 입자; 및

상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 내부 기공에 위치하는 실리콘 코팅층;을 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 입자는,

BET 법에 의한 표면적이 0.5 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 입자는,

BET 법에 의한 기공 부피가 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 입자는,

BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 입자는,

수은 침투법에 의한 기공 부피가 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자는,
평균 입경이 21.0 내지 27.0 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자는,
D90 입경이 31.9 내지 42.0 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자는,
D50 입경이 19.0 내지 25.0 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자는,
D10 입경이 12.0 내지 14.0 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 실리콘 코팅층이 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 상기 탄소계 입자 내부 기공에 위치하는 형태는, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들이 혼재된 형태인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해, 상기 실리콘 코팅층은 2 내지 25 중량% 포함되고, 상기 다공성 탄소계 입자는 잔부로 포함되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 입자는, 그래파이트, 비정질 탄소 또는 이들의 조합으로 이루어진 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 전체 음극 활물질은,

BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전체 음극 활물질은,

수은 침투법에 의한 기공 부피가 0.005 내지 0.03 cm³/g 인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 전체 음극 활물질은,

평균 입경이 21 내지 30 μm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 전체 음극 활물질은,

D90 입경이 31.9 내지 45 μm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 18

제1항에 있어서,
상기 전체 음극 활물질은,
D50 입경이 19 내지 28 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 19

제1항에 있어서,
상기 전체 음극 활물질은,
D10 입경이 12 내지 17 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 20

제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자 표면의 실리콘 코팅층 상에 위치하는, 탄소계 코팅층;이 더 포함된 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 21

내부 기공이 포함된 탄소계 입자를 에칭(etching) 하여, 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계; 및
상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에, 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,
상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는,
질소(N_2) 분위기, 산소(O_2) 분위기, 또는 공기(air) 분위기에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,
상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;에서,
질소(N_2) 분위기, 산소(O_2) 분위기, 또는 공기(air)의 유속은, 0.1 내지 10 L/min으로 제어되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,
상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는,
400 내지 1200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,
상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는,
30 분 내지 4 시간 동안 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제21항에 있어서,
상기 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;는,
화학적 기상 증착법을 이용하여 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

제21항에 있어서,
상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에 실리콘 나노 입자가 증착되어, 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 형태의 실리콘 코팅층이 형성되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 29

제21항에 있어서,
상기 다공성 탄소계 입자 표면의 실리콘 코팅층 상에, 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서,
상기 탄소계 코팅층을 형성시키는 단계;는,
물리적인 밀링 방법, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용하여 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 31

양극;
음극; 및
전해질;을 포함하고,
상기 음극은, 제1항에 따른 음극 활물질을 포함하는 것인,
리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 산화 환원 반응을 이용하여 충전 및 방전하는 전지로서, 이온 교환막을 사이에 두고 형성된 양극, 음극, 그리고 전해액으로 이루어진다.
- [0004] 이와 같은 리튬 이차 전지를 전기 자동차를 비롯한 보다 대용량 전지를 요구하는 시스템을 위해, 음극 활물질의 용량을 늘리고 출력특성 및 수명특성을 증가시킬 필요성이 있다. 이를 위해 기존의 탄소계 음극 소재가 아닌, 대용량을 갖는 합금계 물질의 안정적인 사용을 위한 개발이 필요하다.
- [0005] 종래의 탄소계 음극 활물질의 경우, 이론용량 372 mAh/g 에 불과하며, 충전 및 방전시 리튬이온의 탄소 층간 삽입 및 탈리 메커니즘으로 인해 특히 고속충전에서 그 출력 특성은 현저히 떨어진다.
- [0006] 또한 현재 연구 개발 중인 합금계 물질의 경우 전기 전도도가 현저히 낮으며, 충방전시 상당한 부피팽창을 하기에 심각한 극판 손상을 가져올 뿐만 아니라 용량이 급속도로 감소하는 결과를 초래한다. 따라서 상용화에 매우 큰 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 내부 기공이 조절된 다공성 탄소계 입자 및 그 내부 기공에 위치하는 실리콘 코팅층을 포함하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 탄소계 입자; 및 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 내부 기공에 위치하는

실리콘 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

- [0011] BET 법으로, 상기 다공성 탄소계 입자의 표면적은 0.5 내지 10 m²/g 일 수 있고, 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g 일 수 있고, BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm일 수 있다.
- [0012] 수은 침투법으로, 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g 일 수 있다.
- [0013] 아울러, 상기 다공성 탄소계 입자는, 평균 입경이 21.0 내지 27.0 μm일 수 있고, D90 입경이 31.9 내지 42.0 μm 일 수 있고, D50 입경이 19.0 내지 25.0 μm 일 수 있고, D10 입경이 12.0 내지 14.0 μm 일 수 있다.
- [0014] 상기 다공성 탄소계 입자는, 그래파이트, 비정질 탄소 또는 이들의 조합으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0015] 한편, 상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 실리콘 코팅층이 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 상기 탄소계 입자 내부 기공에 위치하는 형태는, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들이 혼재된 형태일 수 있다.
- [0016] 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해, 상기 실리콘 코팅층은 2 내지 25 중량% 포함되고, 상기 다공성 탄소계 입자는 잔부로 포함될 수 있다.
- [0017] 상기 전체 음극 활물질의 경우, BET 법으로, 표면적은 0.5 내지 10 m²/g 일 수 있고, 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g 일 수 있고, BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm일 수 있다. 수은 침투법으로, 상기 전체 음극 활물질의 기공 부피는 0.05 내지 0.03 cm³/g 일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 전체 음극 활물질은, 평균 입경이 21 내지 30 μm 일 수 있고, D90 입경이 31.9 내지 45 μm 일 수 있고, D50 입경이 19 내지 28 μm 일 수 있고, D10 입경이 12 내지 17 μm 일 수 있다.
- [0019] 상기 전체 음극 활물질의 표면에 탄소계 코팅층;이 더 포함될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 내부 기공이 포함된 탄소계 입자를 에칭(etching) 하여, 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계; 및 상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에, 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는, 질소(N₂) 분위기, 산소(O₂) 분위기, 또는 공기(air) 분위기에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 산소(O₂) 또는 상기 산소가 포함된 공기(air)의 유속은, 0.1 내지 10 L/min으로 제어될 수 있다.
- [0023] 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는, 400 내지 1200 ℃의 온도 범위에서, 30 분 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0024] 상기 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;는, 화학적 기상 증착법을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에 실리콘 나노 입자가 증착되어, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들이 혼재된 형태의 실리콘 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0025] 상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0026] 상기 다공성 탄소계 입자 표면의 실리콘 코팅층 상에, 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소계 코팅층을 형성시키는 단계;는, 물리적인 밀링 방법, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 전술한 음극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 상기 다공성 탄소계 입자가 Si의 부피 팽창을 완화하는 공간을 제공해주어, 음극 활물질의 열화를 방지하고, 극판 팽창을 줄이며, 높은 체적 용량을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1는 BET법에 따른 기공 특성 분석 결과를 나타낸다.
 도 2는 수은 침투법에 따른 기공 특성 분석 결과를 나타낸다.
 도 3은 무게 변화율 분석 결과를 나타낸다.
 도 4a는 각 조건 별 SEM 이미지를 나타낸다.
 도 4b는 산소 분위기, 700 ℃, 및 1시간 에칭 조건에 따른 FIB-SEM 이미지를 나타낸다.
 도 4c는 산소 분위기, 1000 ℃, 및 1시간 에칭 조건에 따른 FIB-SEM 이미지를 나타낸다.
 도 5 및 도 6은 평가예 3에서 수행한 실리콘 코팅 후의 표면적 및 메조 & 매크로 포어의 크기 분포 결과를 나타낸다.
 도 7은 HG(700 - 1h) 입자의 SEM 사진이다.
 도 8은 HG(900 - 1h) 입자의 SEM 사진이다.
 도 9는 HG(700 - 1h)S 입자의 SEM 사진이다.
 도 10은 HG(900 - 1h)S 입자의 SEM 사진이다.
 도 11은 베어 구형 흑연 입자의 실리콘 코팅 입자(G(Bare SG)S)의 단면 사진이다.
 도 12는 HG(700-1h)S 입자의 단면 사진이다.
 도 13 및 14는 평가예 4에서 제조한 셀의 전지 특성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0034] 아울러, 본 명세서에서 입자 크기 D0.9란, 0.1, 0.2, 0.3.... 3, 5, 7.... 10, 20, 30 μ m 이렇게 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자를 부피비로 0.9%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미하며, D10은 부피비로 10%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기, D50 입경은 부피비로 50%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기, D6 입경은 부피비로 6%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기, D95는 부피비로 95%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미한다.

음극 활물질

[0037] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 탄소계 입자; 및 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 내부 기공에 위치하는 실리콘 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0038] 일반적으로 알려진 카본/실리콘 복합체는, Si 및 Graphite가 불규칙적으로 분산된 2차 입자의 형태, Si 표면에 Graphite 코팅된 입자의 형태 등이 있다. 이러한 형태들은, Si의 부피 팽창을 완충할 수 있는 공간이 부족하며, 극심한 극판 팽창을 야기하며, 전지의 낮은 에너지 밀도 및 열화 현상을 가속화하는 원인이 된다. 이러한 이유로, 고용량 음극을 위한 카본/실리콘 복합체의 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0039] 그러나, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 음극 활물질은, 내부에 다수의 기공을 포함하는 다공성 탄소계 입자를 포함하며, 그러한 다공성 탄소계 입자 표면 및 내부 기공에 실리콘 코팅층이 위치하는 복합 구조이다.

[0040] 구체적으로, 상기 다공성 탄소계 입자는 구형화된 흑연 입자를 산소 분위기에서 열처리함으로써, 표면이 에칭된 것일 수 있다.

- [0041] 보다 구체적으로, 상기 구형화된 흑연 입자(이하, “Bare SG”)는, 마이크로포어(micropore) 및 메조포어(mesopore)에 속하는 나노미터(nm) 단위의 기공과(이하, “제1 기공”), 매크로포어(macropore)에 속하는 마이크로미터(μm) 단위 이상의 기공을 포함하는(이하, “제2 기공”) 것일 수 있다.
- [0042] 보다 더 구체적으로, 상기 마이크로포어는 일반적으로 2 nm 미만(단, 0 nm 제외)의 크기를 가지는 기공을 의미하고, 상기 메조포어는 2 nm 이상 50 nm 미만의 크기를 가지는 기공을 의미하며, 상기 매크로포어는 50 nm 이상 1000 nm 미만의 크기를 가지는 기공을 의미한다.
- [0043] 상기 구형화된 흑연 입자(Bare SG)가 산소 분위기에서 열처리될 경우, 상기 제1 기공 및 상기 제2 기공의 크기가 모두 증가한다. 이에 따라, 특정 조건에서는, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)의 micro or meso 기공이 macro 크기로 커지고, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)의 macro 기공 크기도 더 커질 수 있다.
- [0044] 상기 다공성 탄소계 입자의 기공 특성은, 더 많은 양의 실리콘이 증착 및/또는 코팅될 수 있는 위치(site)를 제공할 뿐만 아니라, 증착 및/또는 코팅된 실리콘을 안정적으로 고정시키는 지지대(즉, 임플란트)의 역할을 할 수 있다. 또한, 전지 충방전 시 실리콘의 부피확장을 완화하는 역할을 할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 상기 다공성 탄소계 입자의 기공 내부나 그 위로, 화학적 기상 증착법을 통해 실리콘을 증착 및/또는 코팅하여, 카본/실리콘 복합체를 구현할 수 있다. 또한, 실리콘 코팅 위에 탄소 코팅층을 추가로 형성한 형태의 카본/실리콘 복합체도 구현할 수 있다.
- [0046] 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 카본/실리콘 복합체는 일반적으로 알려진 카본/실리콘 복합체의 문제를 해결할 수 있다.
- [0047] 이하, 상기 음극 활물질을 보다 상세히 설명한다.
- [0049] 다공성 탄소계 입자
- [0050] 상기 다공성 탄소계 입자의 기공 특성은, BET법 및 수은 침투법으로 확인될 수 있다. 구체적으로, BET 법은 질소를 흡착제로 얻어진 흡착 곡선을 이용하는 방법으로, 상기 제1 기공을 측정하는 데 일반적으로 사용되는 방법이다. 한편, 상기 수은 침투법은 일반적으로 질소 흡착법에 비해 큰 기공, 즉 상기 제2 기공의 영향을 확인하는 데 사용된다.
- [0051] 실제로, 본 발명의 명세서에서 후술되는 평가예에서, 상기 BET 법 및 상기 수은 침투법을 각각 이용하여, 표면에칭 조건에 따른 기공 특성의 변화를 확인하였다.
- [0052] BET 법으로, 상기 다공성 탄소계 입자의 표면적은 0.5 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 기공 부피는 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있고, BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm일 수 있다.
- [0053] 수은 침투법으로는, 상기 다공성 탄소계 입자의 기공 부피가 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0054] 아울러, 상기 다공성 탄소계 입자는, 평균입경이 21.0 내지 $27.0 \mu\text{m}$ 일 수 있고, D90 입경이 31.9 내지 $42.0 \mu\text{m}$ 일 수 있고, D50 입경이 19.0 내지 $25.0 \mu\text{m}$ 일 수 있고, D10 입경이 12.0 내지 $14.0 \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0056] 실리콘 코팅
- [0057] 한편, 상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질인 실리콘 나노 입자는, 입자의 무게 당 용량이 크고, 충전(즉, 리튬과의 합금화) 시 부피 팽창에 따른 스트레스가 결정질인 경우에 비해 현저히 적을 뿐만 아니라, 리튬과의 합금화(alloying) 및 비합금화(dealloying) 속도가 빨라 충방전 속도에 유리하다.
- [0058] 상기 실리콘 코팅층이 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 상기 탄소계 입자 내부 기공에 위치하는 형태는, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들이 혼재된 형태일 수 있다.
- [0059] 후술하겠지만, 적절한 규소계 전구체를 사용하는 화학 기상 증착법으로, 상기 다공성 탄소계 입자 표면 및 내부 기공에, 상기 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들의 조합의 형태인 실리콘 코팅층을 형성할 수 있다.

- [0060] 구체적으로, 상기 화학 기상 증착법을 이용할 때, 상기 실리콘 코팅층은 상기 아일랜드(island) 형태로 형성되기 시작하며, 상기 아일랜드(island) 형태는 상기 실리콘 코팅층에 포함된 실리콘 나노 입자의 부피 확장에 대응하기 적절한 형태이다.
- [0061] 한편, 증착량이 증가할수록 상기 필름(film) 형태가 형성되며, 최종적으로는 상기 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 상태에서 증착이 종료될 수 있다. 이러한 경우, 실리콘 입자의 무게 당 용량이 개선될 수 있고, 화성효율이 개선될 수 있다.
- [0062] 이와 달리, 불밀링 등의 물리적인 증착법을 이용할 경우, 각 원료 물질이 혼합되는 과정에서 물리적인 강한 힘에 의하여 단순히 실리콘 나노 입자가 제1 탄소 코팅층 상에 부착되는데, 이때 실리콘 나노 입자의 분포도를 균일하게 조절하여 부착시키는 것이 거의 불가능하다. 뿐만 아니라, 각 원료 물질의 혼합과 동시에 분쇄가 이루어지는데, 이때 탄소 물질의 파괴가 일어나, 전지에 적용 시 성능 저하를 유발할 수 있다.
- [0063] 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해, 상기 실리콘 코팅층은 2 내지 25 중량% 포함되고, 상기 다공성 탄소계 입자는 잔부로 포함될 수 있다. 이러한 범위는, 실리콘에 의한 용량 확보, 다공성 탄소계 입자에 의한 실리콘 지지 및 부피확장 완화 등을 종합적으로 고려한 것이다. 이를 만족할 경우, 상기 음극 활물질은 400 내지 1000 mAh/g에 이르는 고용량을 발현할 수 있다.
- [0065] 전체 음극 활물질(카본/실리콘 복합체)
- [0066] 상기 전체 음극 활물질의 경우, BET 법으로, 표면적은 0.5 내지 10 m²/g 일 수 있고, 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g 일 수 있고, BET 법에 의한 기공 크기가 10 내지 20 nm일 수 있다. 수은 침투법으로, 상기 전체 음극 활물질의 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g 일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 전체 음극 활물질은, 평균 입경이 21 내지 30 μm 일 수 있고, D90 입경이 31.9 내지 45 μm 일 수 있고, D50 입경이 19 내지 28 μm 일 수 있고, D10 입경이 12 내지 17 μm 일 수 있다.
- [0068] 상기 전체 음극 활물질의 표면에 탄소계 코팅층;이 더 포함될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 내부 기공이 포함된 탄소계 입자를 에칭(etching) 하여, 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계; 및 상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에, 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0071] 이로부터 전술한 것과 동일한 카본/실리콘 복합체를 수득할 수 있다. 이하에서는 전술한 것과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 각 단계에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [0073] 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는, 질소(N₂) 분위기, 산소(O₂) 분위기, 또는 공기(air) 분위기에서 공기(air) 분위기에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 산소(O₂) 또는 상기 산소가 포함된 공기(air)의 유속은, 0.1 내지 10 L/min으로 제어될 수 있다.
- [0074] 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 단계;는, 400 내지 1200 °C의 온도 범위에서, 30 분 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0075] 상기 탄소계 입자의 내부 기공을 확장시키는 조건에 따라, 수득되는 다공성 탄소계 입자의 기공 특성이 달라질 수 있다. 그에 대한 구체적 설명은, 후술되는 평가예로 같음한다.
- [0076] 상기 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;는, 화학적 기상 증착법을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 내부 기공이 확장된 탄소계 입자의 표면 및 내부 기공에 실리콘 나노 입자가 증착되어, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들이 혼재된 형태의 실리콘 코팅층이 형성될 수 있다.
- [0077] 상기 실리콘 나노 입자는 결정질, 준 결정질, 비정질, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0078] 상기 다공성 탄소계 입자 표면의 실리콘 코팅층 상에, 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 탄소계 코팅층을 형성시키는 단계;는, 물리적인 밀링 방법, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용하여 수행될 수 있다.

이하 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 후술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

평가예 1 : 탄소계 입자의 에칭(etching) 시간 및 온도 조건 평가

원재료로, 표 1의 SG-17 스펙을 만족하는 구형 흑연 입자(Bare SG)를 사용하였다.

산소를 포함하는 공기(air, 산소 20 wt% 포함) 분위기로 제어되는 반응기 내에서, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭하였다. 단, 산소의 유속은 5 L/min으로 동일하게 하되, 반응기 온도 및 에칭 시간을 표1과 같이 달리하였다.

도 1에는 BET법에 따른 기공 특성 분석 결과를 나타내고, 도 2에는 수은 침투법에 따른 기공 특성 분석 결과를 나타내고, 도 3에는 무게 변화율 분석 결과를 나타내고, 도 4a에는 각 조건 별 SEM 이미지를 나타내고, 도 4b에는 산소 분위기, 700 °C, 및 1시간 에칭 조건에 따른 FIB-SEM 이미지를 나타내고, 도 4c에는 산소 분위기, 1000 °C, 및 1시간 에칭 조건에 따른 FIB-SEM 이미지를 나타내었다.

또한, 표 1에는 BET법, 수은 침투법, 및 PSD에 따른 모든 분석 결과를 기록하였다.

표 1

		SG-17	SG-17 600°C (1h)	SG-17 700°C (0.5h)	SG-17 700°C (1h)	SG-17 900°C (1h)	SG-17 1000°C (1h)	SG-17 1000°C (2h)
BET 법	Surface Area (m ² /g)	5.28	5.7287	5.3978	5.0416	4.1697	3.1793	3.0707
	Pore Volume (cm ³ /g)	0.022028	0.022010	0.021118	0.021049	0.018223	0.013495	0.012785
	Pore size (nm)	15.3719	14.7412	12.1607	13.0173	13.7988	14.3632	16.8928
수은 침투법	Pore Volume (cm ³ /g)	0.1385	0.1463	X	0.1579	0.1464	0.1449	X
PSD	D10 (μm)	11.7	12.27	14.01	14.31	13.89	13.91	13.77
	D50 (μm)	18.99	19.57	23.61	24.80	24.32	24.60	24.14
	D90 (μm)	31.34	31.94	39.48	42.13	41.90	42.51	41.70
	Mean Diameter (μm)	20.43	21.04	25.43	26.75	26.43	26.64	26.16

단, 상기 표 1에서 X로 표시된 값은 측정되지 않은 것이다.

1) micro or meso 기공 변화 관련

표 1, 도 1 및 2의 결과를 보면, 구형 흑연 입자(Bare SG)를 1h 동안 600 °C에서 에칭한 경우, 구형 흑연 입자(Bare SG) 대비 BET 법에 의한 표면적, 부피, 및 입자 크기가 증가한 것이 확인된다.

- [0093] 이와 더불어, 구형 흑연 입자(Bare SG)를 동일 처리 시간(1h)에서 처리 온도를 600 →700→900→1000 °C로 높임에 따라, BET 법에 의한 표면적 및 부피는 감소하고, 입자 크기는 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.
- [0094] 또한, 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭한 경우, 동일 처리 온도(700 °C)에서 처리 시간 0.5→ 1h로 늘림에 따라, BET 법에 의한 표면적 및 부피는 감소하고, 입자 크기는 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.
- [0095] 2) macro 기공 변화 관련
- [0096] 한편, 표 1, 도 1 및 2의 결과를 보면, 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭한 경우, 동일 처리 시간(1h)에서 처리 온도를 600 →700→900→1000 °C로 높임에 따라, 수은 침투법에 의한 기공 부피, 및 입자 크기가 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.
- [0097] 3) 무게 감소 관련
- [0098] 한편, 구형 흑연 입자(Bare SG) 중량을 100 % 기준으로 하여, 각 조건에서 에칭된 입자(etched SG)들의 무게를 %로 표시하였다(도 3). 도 3에서, 처리 시간 및 처리 온도가 증가할수록, 구형 흑연 입자(Bare SG) 대비 무게 감소율이 증가함을 확인할 수 있다.
- [0099] 4) 표면 모폴러지 관련
- [0100] 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭한 경우, 동일 처리 시간(1h)에서 처리 온도를 600 →700→900→1000 °C로 높임에 따라, 표면 모폴러지 변화가 심화됨을 확인할 수 있다.
- [0101] 4) 소결
- [0102] 앞서 살펴본 결과를 종합적으로 고려할 때, 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭하는 공정이 고온에서 수행됨에 따라, 구형 흑연 입자(Bare SG) 내부에 존재하는 모든 크기의 기공들이 확장된 것으로 평가된다.
- [0103] 특히, 특정 조건에서는, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)의 micro or meso 기공이 macro 크기로 커지고, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)의 macro 기공 크기도 더 커지는 것으로 보인다. 이는, 구형 흑연 입자(Bare SG) 대비 에칭된 입자(HG, 이하 동일하게 표기)에서, BET 법에 의해 측정되는 micro or meso 기공의 표면적 및 부피가 상대적으로 감소한 반면, 수은 침투법에 의해 측정되는 macro 기공의 표면적 및 부피는 상대적으로 증가하고, 입자 전체의 크기가 증가한 것으로부터 뒷받침된다. 또한, 구형 흑연 입자(Bare SG) 대비 에칭된 입자(HG)에서는, 무게가 감소하고, 표면 모폴러지가 변화된 것이다.

[0105] **평가예 2 : 탄소계 입자의 에칭(etching) 분위기 조건 평가**

- [0106] 원재료로, 표 2의 SG-17 스펙을 만족하는 구형 흑연 입자(Bare SG)를 사용하였다.
- [0107] 일정한 기체 분위기로 제어되는 반응기 내에서, 상기 구형 흑연 입자(Bare SG)를 에칭하였다. 단, 기체의 유속은 3L/min으로 동일하게 하되, 기체 종류, 반응기 온도 및 에칭 시간을 표 2와 같이 달리하였다.

표 2

		SG-17	Air flow		Air flow		Nitrogen flow
			900°C 30 min	900°C 4 hour	1000°C 30 min	1150°C 10h	
BET 법	Surface Area (m ² /g)	5.28	6.2426	6.2189	6.3210	4.7553	
	Pore Volume (cm ³ /g)	0.022028	0.025890	0.026082	0.025376	0.023234	
	Pore size (nm)	15.3719	13.6073	13.8959	12.9616	16.0104	
수은 침투법	Surface Area (m ² /g)	3.70	X	3.167	3.710	X	
	Pore Volume (cm ³ /g)	0.138	X	0.1424	0.1447	X	
	Porosity (%)	23	X	19.8	20.6	X	
PSD	D10 (μm)	11.7	X	12.2	12.27	13.6	

D50 (μm)	18.99	X	19.82	20.14	21.68
D90 (μm)	31.34	X	34.59	38.75	37.97
Mean Diameter (μm)	20.43	X	21.91	23.27	24.15

[0109] 단, 상기 표 2에서 X로 표시된 값은 측정되지 않은 것이다.

[0111] 표 2를 참고하면, 산소를 포함하는 공기(air, 산소 20 wt% 포함) 분위기에서 처리한 경우, 평가에 1의 평가 내용에 부합하는 결과가 얻어졌음을 알 수 있다. 단, 표 1은 기체의 유속 3 L/min의 결과이고, 표 2는 기체의 유속 5L/min의 결과로, 기체 유속에 따른 차이가 있다.

[0112] 한편, 질소 분위기에서는, 처리 시간 및 온도를 증가시켜 장시간 처리할 경우, 훨씬 증가시켰음에도 불구하고, 산소를 포함하는 공기(air, 산소 20 wt% 포함) 분위기와 유사 수준의 결과를 얻을 수 있었다.

[0113] 기체 분위기에 따라 에칭 정도가 상이한 면은 있으나, 고온에서 일정한 기체의 흐름을 주며 열처리 할 때 내부 기공이 적절히 제어될 수 있는 것이다.

[0115] 평가예 3 : 실리콘 코팅 후의 입자 특성 평가

[0116] 전술한 구형 흑연 입자 (SG-17)에 대해 다음과 같은 방법으로 실리콘 코팅을 수행하였다.

[0117] 그래파이트 50g을 550의 온도 조건 하에서, $\text{SiH}_4(\text{g})$ 를 50sccm으로 120min 동안 주입함으로 그래파이트 상에 실리콘 코팅층이 형성된 음극 활물질 (G(Bare SG)S)을 제조하였다.

[0118] 또한, 전술한 방법에 따라 에칭을 수행한 구형 흑연 입자에 대해서도 동일하게 실리콘 코팅을 수행하였다. (HG(700°C - 1h)S, 및 HG(900°C - 1h)S)

[0119] 이에 대한 입자 특성 평가 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

		G(Bare SG)S	HG(700°C - 1h)S	HG(900°C - 1h)S
BET & BJH method	Surface Area (m^2/g)	1.9721	1.9865	2.0514
	Pore Volume (cm^3/g)	0.009253	0.007285	0.007640
	Pore size (nm)	17.7785	16.1300	16.1188

[0121] 상기 표 3에서, "HG(700°C - 1h)S"과 같은 기재의 의미는, 에칭 수행 여부에 대한 부분이 "H"를 의미하고, 이때 온도 및 시간 조건을 괄호에 기재하였다. 뒤에 붙은 "S"는 실리콘 코팅 수행 여부를 의미한다.

[0122] 이하의 데이터에도 동일한 기준으로 샘플 명칭을 기재하였다.

[0123] 도 5 및 도 6은 평가예 3에서 수행한 실리콘 코팅 후의 표면적 및 메조 & 마크로 포어의 크기 분포 결과를 나타낸다.

[0124] 표 3서 HGS는 G(Bare SG)에 비해 더 적은 메조포어의 공간을 갖는 반면 마크로포어에서는 HGS가 훨씬 더 큰 공간이 있음을 확인 할 수 있다. 이는 HGS의 경우 실리콘이 리튬과 합금화 반응을 할 때의 발생하는 부피팽창이 수용 될 수 있는 공간이 G(Bare SG)S에 비해 충분히 많음을 의미한다.

[0126] 도 7은 HG(700 - 1h) 입자의 SEM 사진이다. 도 8은 HG(900 - 1h) 입자의 SEM 사진이다.

[0127] 또한, 이에 대해 실리콘 코팅을 수행한 결과는 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0128] 도 9는 HG(700 - 1h)S 입자의 SEM 사진이다. 도 10은 HG(900 - 1h)S 입자의 SEM 사진이다.

[0129] HG(700 - 1h)와 HG(700 - 1h)S를 비교 했을 시 Si층이 표면 위로 아일랜드와 필름 형태를 이루며 HG(900 - 1

h)의 경우에는 대부분이 아일랜드 형태를 이룸이 확인된다.

[0131] 도 11은 베어 구형 흑연 입자의 실리콘 코팅 입자(G(Bare SG)S)의 단면 사진이다.

[0132] 도 12는 HG(700-1h)S 입자의 단면 사진이다.

[0133] G(Bare SG)S에 비해 HG(700-1h)S 경우는 발달한 상대적으로 내부의 큰 공간에 실리콘이 코팅되었기에 이러한 확장된 마크로포어는 부피팽창을 수용을 위한 공간으로 충분히 잘 활용 될 수 있다.

[0135] **평가예 4: 셀 특성 평가**

[0136] 평가예 3에서 제조한 입자들을 이용하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로 다음과 같은 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0137] 먼저 음극은 다음과 같이 제조하였다. 평가예 3의 입자(음극 활물질), 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버(SBR), 및 증점제로는 카르복시메틸셀룰로즈(CMC)를 준비하여, 이를 96:1:1.5:1.5(음극 활물질:바인더:증점제)의 중량 비로 혼합한 후, 이온이 제거된 증류수에 분산시켜 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[0138] 상기 조성물을 Cu-호일 집전체에 도포한 후, 통상의 방법에 따라 건조 및 압연하여 전극 밀도 1.4 g/cm^3 , 활물질 로딩 레벨 5 mg/cm^2 의 음극을 준비하였다.

[0139] 이후 상기 음극을 작동 전극으로 하고, 리튬 금속을 대극(counter electrode)으로 사용하여, 통상의 방법에 따라 코인 타입의 2032 반쪽 전지를 제작하였다.

[0140] 이 때, 작동 전극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로는 에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 및 10 중량%의 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 첨가제가 용해된 것을 사용하였다.

[0142] 도 13 및 14는 평가예 4에서 제조한 셀의 전지 특성 평가 결과이다.

[0143] 보다 구체적으로, 다음 조건으로 전기화학적 분석을 수행하였다.

[0144] -Cut off Voltage(V): 0.005V-1.5V

[0145] -Formation C-rate (C): 0.1C lithiation , 0.1C delithiation,

[0146] -Cycle C-rate (C): 0.5C lithiation , 0.5C delithiation

[0148] 도 13 및 14로부터 예칭 공정 이전과 이후 실리콘 코팅을 수행한 모든 비교군이 유사한 무게당 용량($\sim 700 \text{ mAh/g}$)을 갖는 것을 알 수 있다. 즉 이를 통해 비교군들의 실리콘 코팅 층이 갖는 차지하는 무게 비율은 유사한 수준임이 확인된다.

[0150] **평가예 5: 음극의 부피 팽창 확인**

[0151] 평가예 4에서 사용한 음극에 대해 부피 팽창 결과를 확인하였다.

[0152] 그 결과는 하기 표 4와 같다.

표 4

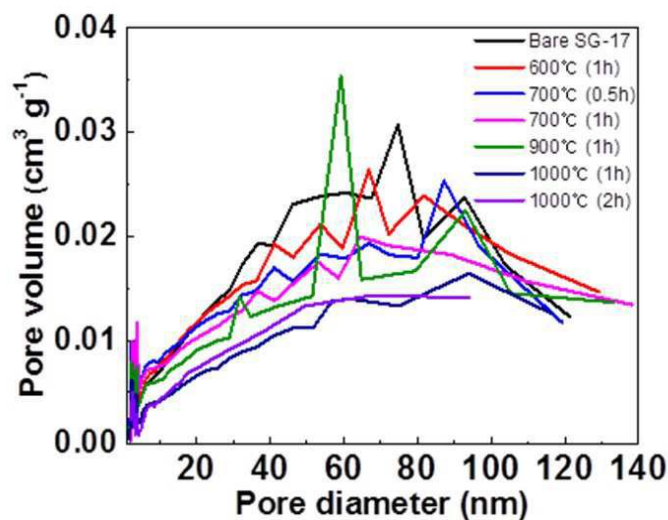
이름	초기 극판 밀도 - Slurry (g/cm ³)	실제 극판 두께 (μm)	팽창된 극판 두께 (μm)	극판 팽 창율 (%)	Electrode density after Formation Lithiatio n (g/cc)	ICE (%)	Formation Delithiat ion (mAh/g)	Formation Lithiatio n (mAh/g)
G(Bare SG)S 730급 (1st Li+) -2	1.41	35	66	88.57	0.75	0.00	0.00	788.23
HGS 700'C 730급 (1st Li+) -1	1.37	34	54	58.82	0.86	0.00	0.00	802.97
HGS 900'C 730급 (1st Li+) -2	1.41	36	54	50.00	0.94	0.00	0.00	803.63
G(Bare SG)S 730급 (20th Li+) -1	1.35	34	89	161.76	0.52	93.98	734.35	781.39
HGS 700'C 730급 (20th Li+) -3	1.41	32	76	137.50	0.59	93.48	734.08	785.32
HGS 900'C 730급 (20th Li+) -1	1.34	37	81	118.92	0.61	93.16	766.17	822.45

G(Bare SG)에 비해 HGS 극판이 초기 충전 후에 적게 팽창하며 이를 통해 확장된 마크로포어는 실리콘의 부피팽창이 수용됨을 알 수 있다. 또한 현재 실험에서 마이크로포어가 상대적으로 더 확장된 HGS (900-1h)가 HGS (700-1h)보다 더 낮은 팽창을 보인다. 이러한 경향은 20 사이클 후에도 동일하게 나타남을 확인 되었다.

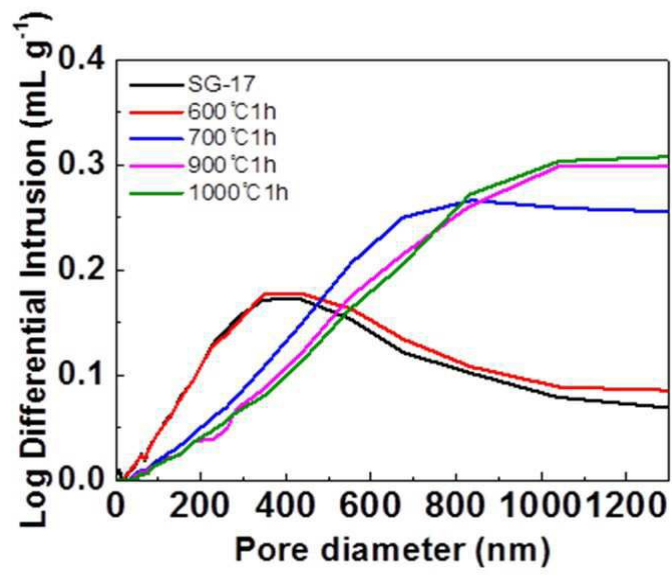
본 발명은 상기 설명에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 설명은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

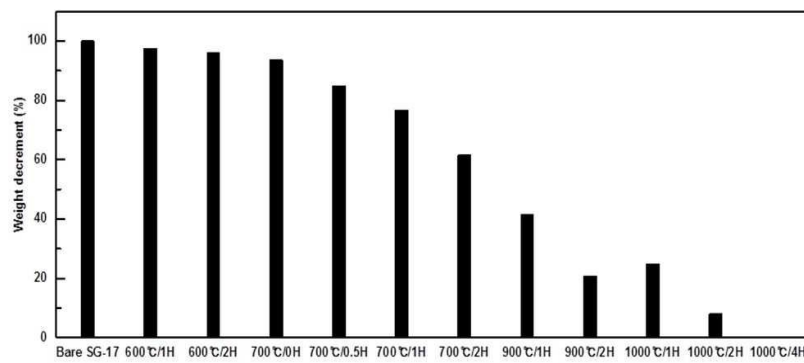
도면1



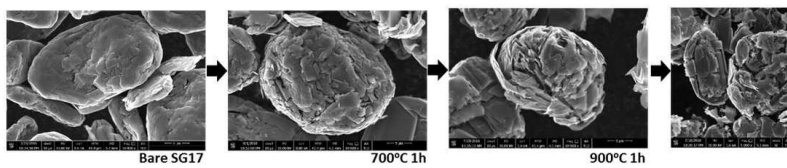
도면2



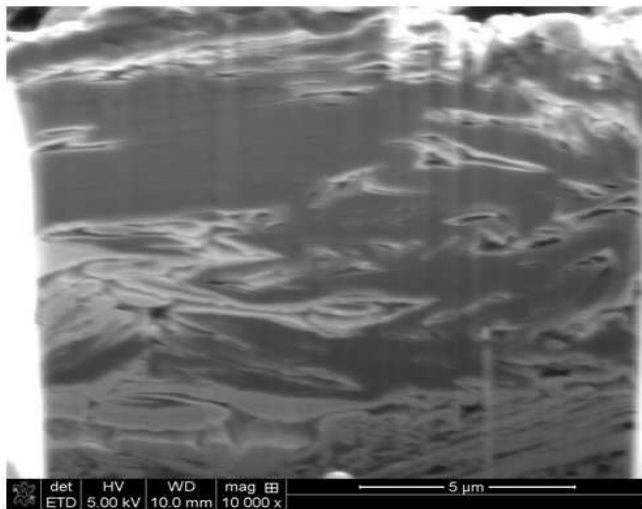
도면3



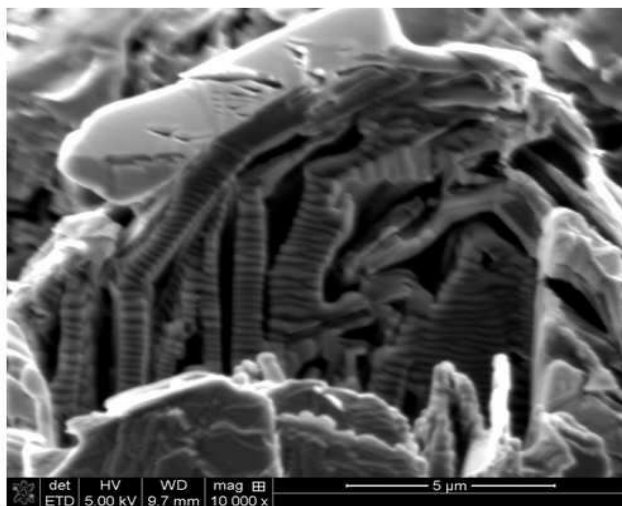
도면4a



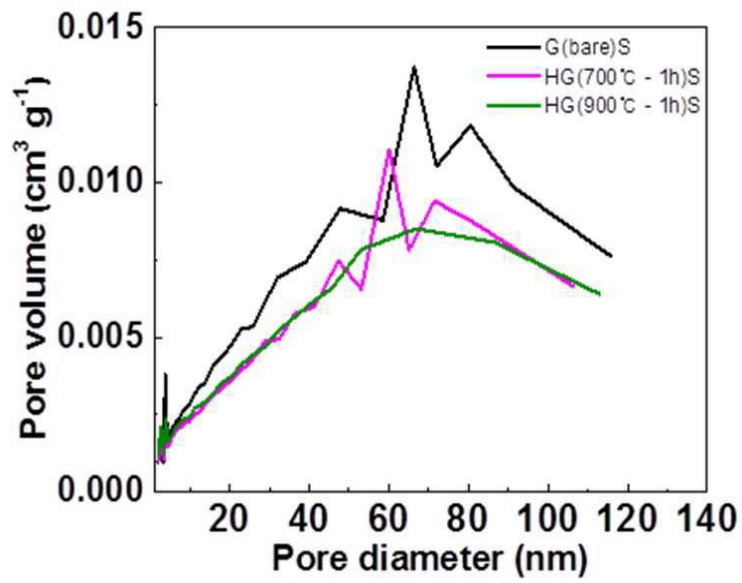
도면4b



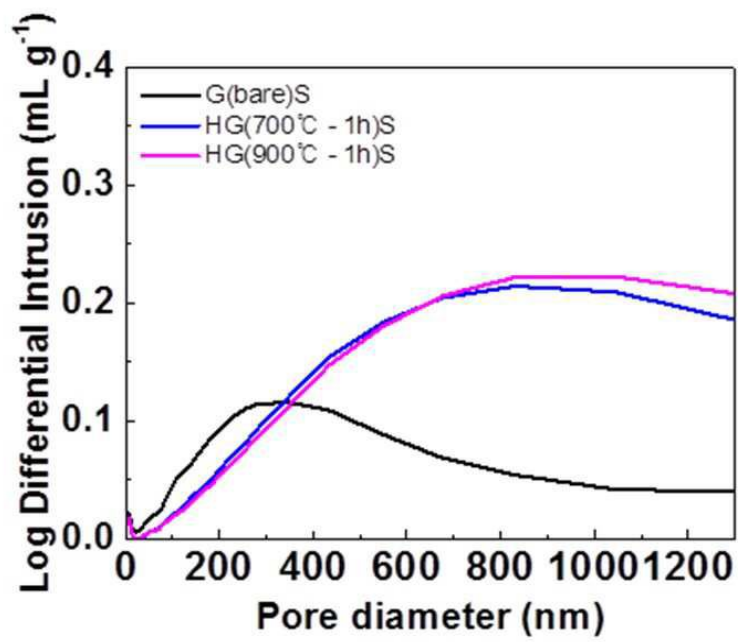
도면4c



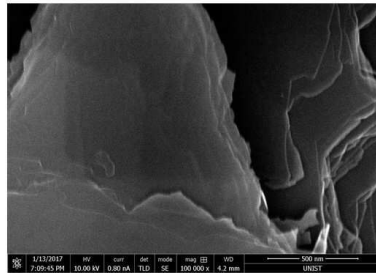
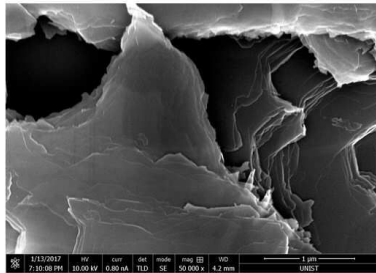
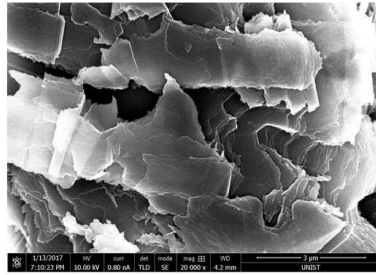
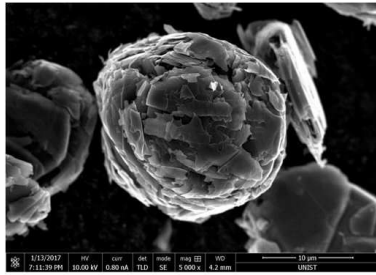
도면5



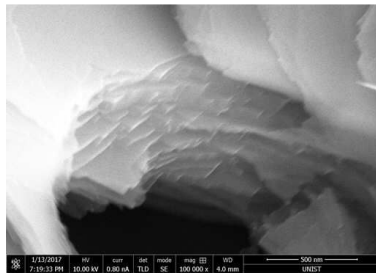
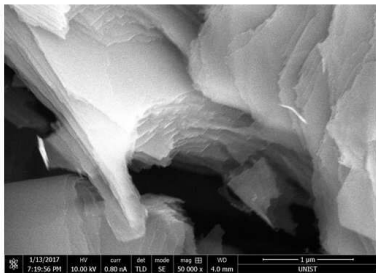
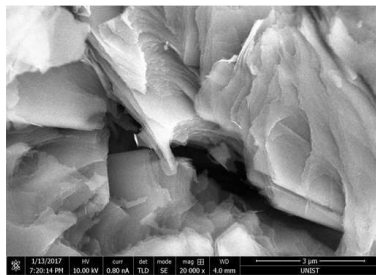
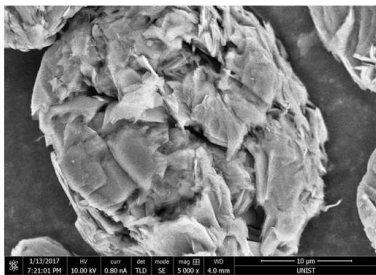
도면6



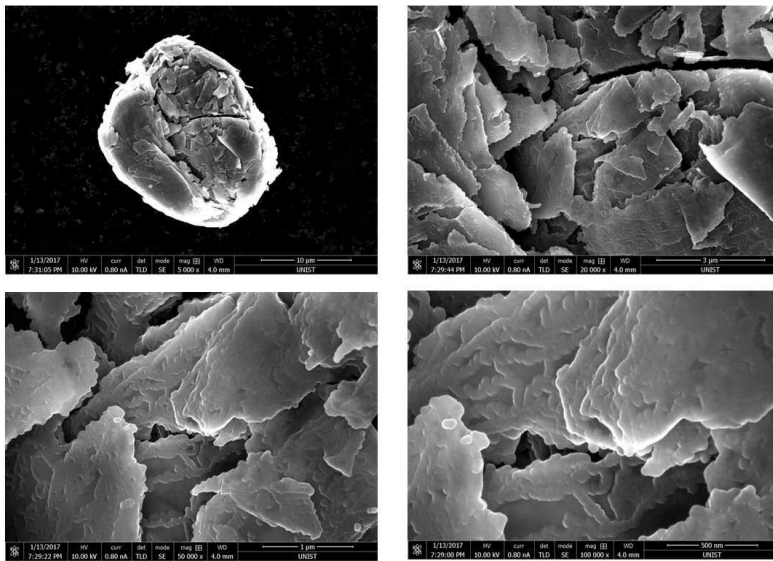
도면7



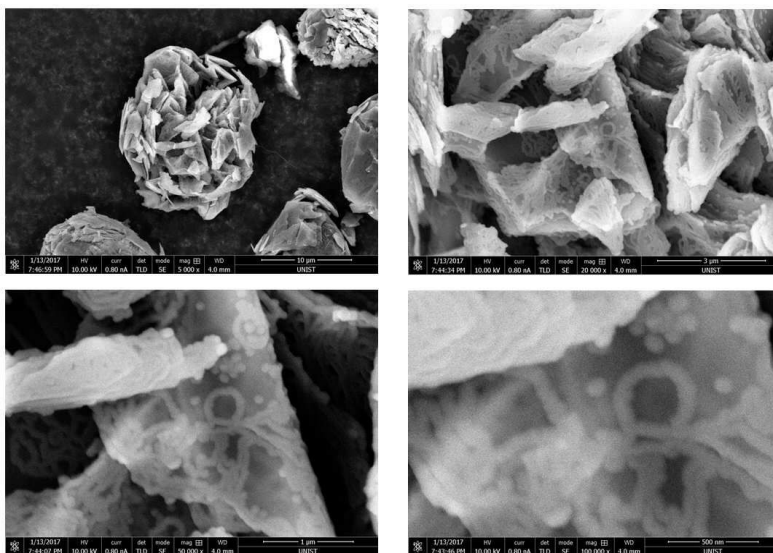
도면8



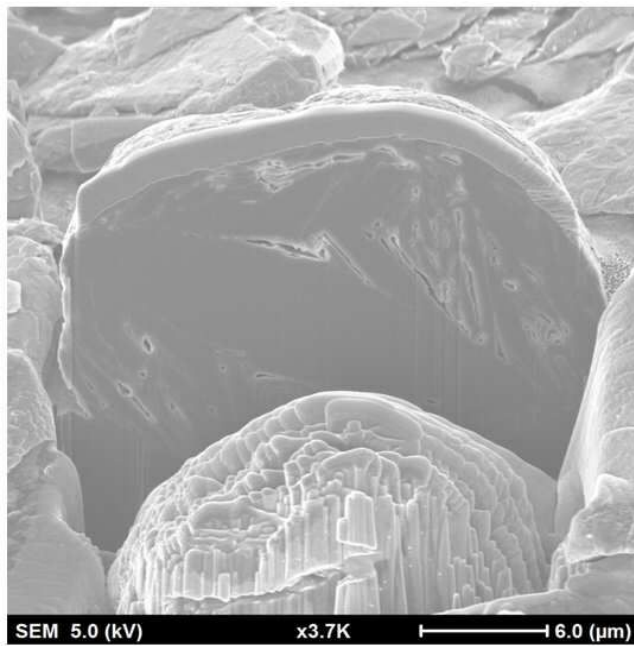
도면9



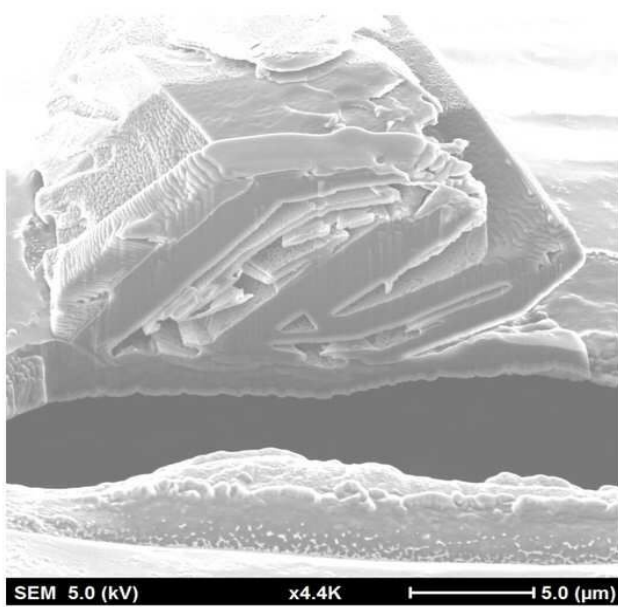
도면10



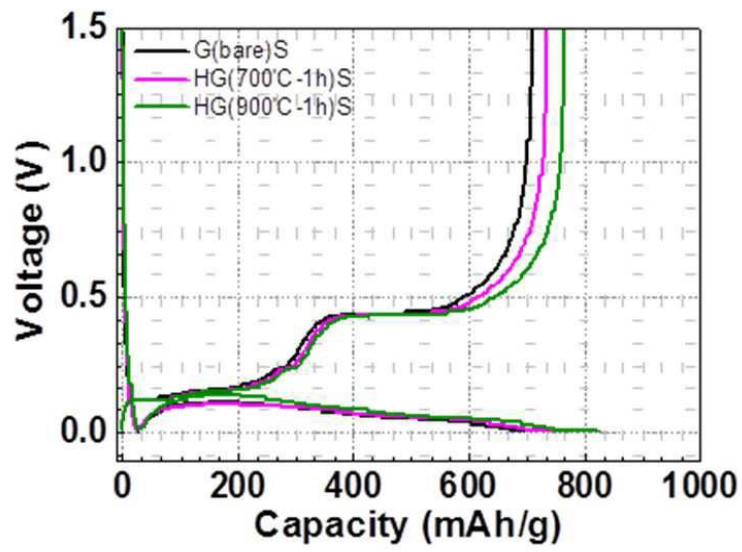
도면11



도면12



도면13



도면14

