(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월15일
(11) 등록번호 10-1049829
(24) 등록일자 2011년07월11일

(51) Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/05* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2009-0102908
(22) 출원일자 2009년10월28일
심사청구일자 2009년10월28일
(65) 공개번호 10-2011-0046076
(43) 공개일자 2011년05월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050087147 A
JP2009016245 A
KR1020070059389 A
KR1020090109225 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(72) 발명자
류경한
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
김영민
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

심사관 : 김지수

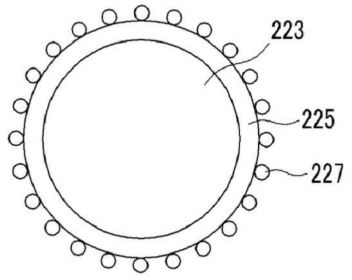
(54) 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 음극 활물질은 Si계 물질의 코어, 상기 Si계 물질의 코어 표면에 코팅된 탄소 코팅층 및 상기 탄소 코팅층 표면에 위치하는 무기염을 포함한다.

대 표 도 - 도1

221



(72) 발명자

이상민

경기 용인시 기흥구 상갈동 상갈주공아파트 301동 1308호

정구진

경기도 용인시 성복동 엘지빌리지 102동 1703호

김영환

충남 천안시 성성동 575번지

특허청구의 범위

청구항 1

Si계 물질의 코어;

상기 Si계 물질의 코어 표면에 코팅된 탄소 코팅층; 및

상기 탄소 코팅층 표면에 위치하는 무기염

을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Si계 물질의 코어는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Z 합금(여기서, 상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님) 또는 이들의 조합에서 선택되는 것을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 함량은 전체 활물질 100중량부에 대하여 1 내지 20 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기염은 알칼리 금속 양이온과 카보네이트 음이온의 염, 알칼리 양이온과 할로겐 음이온의 염 또는 이들의 조합에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무기염은 Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, LiF, KF, LiCl, NaCl, KCl 또는 이들의 조합에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 무기염은 Na_2CO_3, K_2CO_3, KF, NaCl, KCl 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 무기염은 상기 탄소 코팅층의 표면 전체를 덮고 있는 층 형 또는 상기 탄소 코팅층 표면을 적어도 일부 덮고 있는 아일랜드(island) 형으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 평균 입경은 1 ㎛ 내지 20 ㎛인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

비수 전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$($0 < X < 1$)등과 같이 리튬이 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계열 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 재료 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2V로 낮아, 이 음극 활물질을 사용한 전지는 3.6V의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 이점을 제공하며 또한 뛰어난 가역성으로 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 2.2g/cc)가 낮아 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮은 문제점이 있고, 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 스웰링 발생 및 이에 따른 용량 저하의 문제가 있었다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물 등과 같은 산화물의 음극 활물질이 최근 개발되고 있다. 그러나 아직 산화물 음극으로는 만족할만한 전지 성능을 나타내지 못하여 그에 관한 연구가 계속 진행 중에 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 일 측면은 향상된 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명의 일 측면은 Si계 물질의 코어, 상기 Si계 물질의 코어 표면에 코팅된 탄소 코팅층, 및 상기 탄소 코팅층 표면에 위치하는 무기염을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] 상기 Si계 물질의 코어는 Si, SiO_x($0 < x < 2$), Si-Z 합금(여기서, 상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님) 또는 이들의 조합에서 선택되는 것을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 코팅층은 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 함량은 전체 활물질 100중량부에 대하여 약 1 내지 약 20 중량부일 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 1 내지 약 100 nm일 수 있다.

[0011] 상기 무기염은 알칼리 양이온과 카보네이트 음이온의 염, 알칼리 양이온과 할로겐 음이온의 염 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 무기염은 Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, LiF, KF, LiCl, NaCl, KCl 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 무기염은 Li_2CO_3, LiF, KCl 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부일 수 있다. 상기 무기염은 상기 탄소 코팅층의 표면 전체를 덮고 있는 층 형태 또는 상기 탄소 코팅층 표면을 적어도 일부 덮고 있는 아일랜드(island) 형으로 존재할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 그리고 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

효 과

[0013] 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 Si계 물질의 코어, 상기 Si계 물질의 코어 표면에 코팅된 탄소 코팅층, 및 상기 탄소 코팅층 표면에 위치하는 무기염을 포함한다.

[0016] 상기 음극 활물질은 코어로서 Si계 물질을 포함한다. 상기 Si계 물질은 Si, SiO_x($0 < x < 2$), Si-Z 합금(상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님) 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 원소 Z는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0017] 상기 Si계 물질의 코어 표면에 탄소 코팅층이 코팅될 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 상기 비정질 탄소로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 1종 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0018] 상기 비정질 탄소의 함량은 음극 활물질 전체 중량에 대하여 약 1 내지 약 20 중량부가 바람직하다. 상기 비정질 탄소의 함량이 상기 범위에 포함될 때, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에서 넓은 전도 네트워

크를 형성할 수 있고 상대적으로 낮은 전도도를 갖는 활물질간의 전도 패쓰(path)를 유지시켜주므로 리튬 이차 전지의 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 점이 좋다.

[0019] 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 1 내지 약 100 nm일 수 있다. 상기 탄소 코팅층이 지나치게 얇은 경우 충분한 전도 패쓰(path)를 갖지 못하고, 지나치게 두꺼워지면 전지 용량이 저하될 수 있으므로, 상기 탄소 코팅층의 두께가 상기 범위일 때 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 점이 좋다.

[0020] 상기 탄소 코팅층은 Si계 물질의 코어를 비정질 탄소로 코팅하여 형성할 수 있다. 이때 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 탄소 코팅층의 코팅 방법으로는 이에 제한되지 않으나 건식 코팅법 또는 액상 코팅법 모두 사용할 수 있다. 상기 건식 코팅의 예로서, 증착, CVD(chemical vapor deposition)법 등을 사용할 수 있으며, 액상 코팅의 예로서, 함침, 스프레이, 등을 사용할 수 있다. 상기 액상 코팅법을 사용하는 경우, 용매로서 DMSO, THF, 등을 사용할 수 있고, 상기 용매에 탄소 재료의 농도는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%일 수 있다.

[0021] 또한 상기 탄소 코팅층은 상기 Si계 물질의 코어를 탄소 전구체로 코팅시킨 후 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기에서 약 400℃ 내지 약 1200℃의 온도로 약 1시간 내지 약 10시간 동안 가열하여 제조할 수 있다. 이 열처리에 따라 상기 탄소 전구체가 탄화되어 비정질 탄소로 전환되어, 상기 코어 표면에 비정질 탄소 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치(mesophase pitch), 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유, 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 이에 제한된 것은 아니다. 특히, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐클로라이드(PVC) 등의 비닐계 수지, 폴리아닐린(PAn), 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리티오펜(Polythiophene) 등의 전도성 고분자 등이 선택될 수 있으며, 상기 전도성 고분자는 염산 등을 이용하여 도핑된 전도성 고분자일 수 있다.

[0022] 다음으로, 상기 Si계 물질 표면에 코팅된 탄소 코팅층의 표면에 무기염이 위치할 수 있다. 상기 무기염은 알칼리 금속 양이온과 카보네이트 음이온의 염, 알칼리 양이온과 할로겐 음이온의 염 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 무기염은 Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, LiF, LiCl, NaCl, KCl 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 무기염은 Na_2CO_3, K_2CO_3, KF, NaCl, KCl 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0023] 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부일 수 있다. 상기 무기염의 함량이 상술한 범위인 경우, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 전지 용량을 감소시키지 않는 점이 좋다. 상기 무기염의 함량은 상기 범위 내에서 무기염의 종류에 따라 다소 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기염이 양이온으로 Li을 포함하는 경우 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부일 수 있고, 상기 무기염이 양이온으로 K를 포함하는 경우 약 5 내지 약 10 중량부일 수 있고, 상기 무기염이 양이온으로 Na를 포함하는 경우 약 1 내지 약 10 중량부일 수 있다. 상기 무기염의 함량은 당업자라면 상기 범위 내에서 무기염 코팅액의 종류, 농도 또는 코팅 조건에 따라 조절이 가능하다.

[0024] 상기 무기염은 용매에 무기염을 녹이고 상기 탄소 코팅된 Si계 물질을 넣어 탄소 코팅층 표면에 코팅할 수 있다. 이 때 용매는 물, 알코올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 무기염의 농도는 약 5 중량% 내지 약 20 중량% 일 수 있다. 상기 농도의 용액을 사용했을 때 코팅량이 적당한 코팅 농도를 얻을 수 있다. 상기 농도가 지나치게 낮으면 코팅량이 너무 적고, 농도가 더 높아도 코팅량은 더 늘지 않는다.

[0025] 한편, 상기 용매에 무기염이 용해된 용액은 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 바인더의 예로서 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 아크릴산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 또는 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 제조된 음극 활물질의 평균 입경은 약 1 ㎛ 내지 약 20 ㎛가 적절하다. 상기 음극 활물질의 구조를 도 1에 개략적으로 나타내었으나, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질의 구조가 도 1로 한정되는 것은 아니다. 도 1에 나타낸 음극 활물질(221)은 Si계 물질의 코어(223) 및 상기 Si계 물질의 코어 표면에 형성된 탄소 코팅층(225)을 포함한다. 상기 탄소 코팅층 표면에 무기염(227)이 위치한다.

[0027] 상기 무기염은 상기 탄소 코팅층의 표면 전체를 덮고 있는 층 형상으로 존재할 수도 있고, 아일랜드(island) 형으로 존재할 수도 있다.

[0028] 상기 음극은 집전체 및 이 집전체에 형성된 음극 활물질 층을 포함하며, 상기 음극 활물질 층은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.

[0029] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로 유기계 바인더, 수계 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 유기계 바인더란 유기 용매, 특히 N-메틸피롤리돈(NMP)에 용해 또는 분산되는 바인더를 의미하고, 상기 수계 바인더란 물을 용매 또는 분산매체로 하는 바인더를 의미한다.

[0030] 상기 바인더로 유기계 바인더를 사용하는 경우, 그 예로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리이미드, 폴리아미드이미드 또는 이들의 조합에서 선택된 것을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 그 예로 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 등의 고무계 바인더, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 상기 수계 바인더를 사용하는 경우 증점제를 더 포함할 수 있다. 상기 증점제는 점성이 없는 수계 바인더에 점성을 부여하고, 이온 전도성을 부여하는 역할을 하는 물질이다. 상기 증점제의 예로서, 카르복시메틸셀룰로즈(CMC), 하이드록시프로필메틸셀룰로즈 또는 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 증점제는 바인더 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 증점제가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 침강 현상을 예방할 수 있고 동시에 극판이 딱딱해지는 현상을 방지할 수 있는 점이 좋다.

[0034] 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 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0035] 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.

[0036] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0040] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 상기 바인더의 예로서 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 아크릴산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 또는 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소 섬유, 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.

[0042] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 바인더의 종류에 따라 N-메틸피롤리돈, 물 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에서, 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0045] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0046] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오르 에틸렌 카보네이트 (FEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, g-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라 히드로퓨란, 테트라 히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

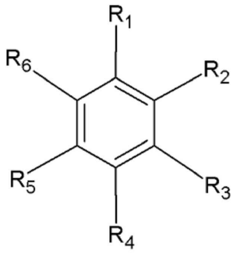
[0047] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0048] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0049] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0050] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0051] [화학식 1]



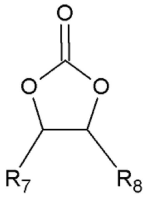
[0052]

[0053] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0054] 바람직하게는 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0055] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2), 탄소수 1 내지 5의 플루오로알킬기, 불포화 방향족 탄화수소기 또는 불포화 지방족 탄화수소기이며, 상기 R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 탄소수 1 내지 5의 플루오로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 R_7 및 R_8이 모두 수소는 아니다. 상기 불포화 방향족 탄화수소기로는 페닐기, 사이클로 1,3-펜타다이엔기 등을 들 수 있고, 상기 불포화 지방족 탄화수소기로는 에텔렌기, 프로필렌기, 부타다이엔기, 펜타다이엔기 또는 헥사트라이엔기 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로

에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0060] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0061] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 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.

[0062] 도 2에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 및 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114) 를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.

[0063] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] (실시예 1)

[0065] 1) 음극의 제조

[0066] Si 입자와 석유 핏치를 혼합하고, 약 900 ℃에서 약 6 시간 동안 N_2 분위기 하에서 열처리하여 탄소 코팅층이 형성된 Si 입자를 얻었다. 상기 열처리 공정에 따라 석유 핏치가 탄화되어 하드 카본을 포함하는 탄소 코팅층이 Si 입자 표면에 형성되었다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 탄소 코팅된 Si 입자를 물에 무기염 Li_2CO_3을 용해시킨 농도 10 중량%의 용액에 담그어 상기 탄소 코팅층 표면에 고르게 무기염을 부착되도록 층 상의 음극 활물질을 제조하였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 1 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다. 또한, 상기 음극 활물질에서 Si 입자의 함량은 활물질 전체 100 중량부에 대하여 약 94 중량부이며, 비정질 탄소의 함량은 약 5 중량부이었다.

[0067] 상기 음극 활물질, 폴리아미드이미드 바인더 및 카본블랙 도전재를 8:1:1 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 음극 활물질 슬러리를 Cu-포일 전류 집전체에 도포하는 통상의 전극 제조 공정으로 음극을 제조하였다.

[0068] 2) 양극의 제조

[0069] $LiCoO_2$ 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 카본 블랙 도전재를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재의 혼합비율은 94:3:3 중량비로 하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 Al-포일 전류 집전체에 도포하는 통상의 전극 제조 공정으로 양극을 제조하였다.

[0070] 3) 리튬 이차 전지의 제조

[0071] 상기 양극, 상기 음극 및 비수 전해질을 사용하여 통상의 공정으로 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 비수 전해질로는 1.0M의 $LiPF_6$이 용해된 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)를 사용하였다.

[0072] (실시예 2)

[0073] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 Na_2CO_3을 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 5 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0074] (실시예 3)

[0075] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 K_2CO_3를 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 5 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0076] (실시예 4)

[0077] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 LiCl을 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 1 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0078] (실시예 5)

[0079] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 NaCl를 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 5 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0080] (실시예 6)

[0081] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 KCl를 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 5 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0082] (실시예 7)

[0083] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 LiF를 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 1 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0084] (실시예 8)

[0085] 무기염으로 Li_2CO_3 대신 KF를 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 5 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0086] (실시예 9)

[0087] 바인더로서 폴리아크릴산과 폴리비닐알코올(50:50)을 사용하고, 상기 바인더, 도전제 및 활물질의 용매로서 물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 무기염의 함량은 전체 활물질 100 중량부에 대하여 약 1 중량부이었다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0088] (비교예 1)

[0089] Si 입자와 석유 핏치를 혼합하고, 약 900 ℃에서 약 6 시간 동안 N_2 분위기 하에서 열처리하여 제조된 음극 활물질을 사용하여 상기 실시예 1과 동일하게 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 탄소 코팅층의 두께는 약 90 nm였다. 상기 음극 활물질의 평균 입경은 약 5 ㎛이었다.

[0090] 상기 실시예 1 내지 실시예 9과 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 0.1C로 1회 충방전을 실시하여 충전 용량, 방전 용량 및 초기 효율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0091]

실시예	무기염 종류	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)
비교예 1	--	1929.1	1351.5	70.06
실시예 1	Li_2CO_3	1838.5	1326.7	72.16
실시예 2	Na_2CO_3	1939.9	1399.5	72.14
실시예 3	K_2CO_3	1828.8	1335.3	73.02
실시예 4	LiCl	1880.7	1370.4	72.87
실시예 5	NaCl	1889.7	1371.2	72.56
실시예 6	KCl	1879.1	1373.9	73.11
실시예 7	LiF	1823.6	1319.1	72.34
실시예 8	KF	1855.1	1367.9	73.74
실시예 9	Li_2CO_3	1690.1	1310.5	77.54

[0092] 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 음극 활물질로서 Si 입자와 상기 Si 입자의 표면에 코팅된 탄소 코팅층 및 상기 탄소 코팅층의 표면에 위치한 무기염을 포함하는 음극 활물질을 사용한 실시예 1 내지 8이 무기층을 코팅하지 않은 비교예 1에 비하여 초기 효율이 현저하게 향상되었음을 알 수 있다.

[0093] 상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1에서 제조한 리튬 이차 전지를 충전 상태에서 극판을 해체하여 수집한 음극 활물질의 시차주사열분석(DSC: differential scanning calorimetry) 장치를 사용하여, 질소 가스(30ml/min)에서 승온속도 10℃/min으로 50℃에서 400℃로 승온시켜 DSC 승온 곡선도를 작성하고, 이로부터 발열량 및 발열 피크를 수득하여 하기 표 2에 발열량 및 발열 피크 온도를 기재하였다. 상기 시차주사열분석계는 TA instrument 社의 Q2000 differential scanning calorimetry를 사용하였다(측정기구는 pressure cell with gold seal sealing).

표 2

[0094]

실시예	무기염 종류	발열 피크 온도(℃)	발열량(%)
비교예 1	-	342	100
실시예 1	Li_2CO_3	353	10
실시예 2	Na_2CO_3	373	60
실시예 3	K_2CO_3	-	0
실시예 4	LiCl	350	15
실시예 5	NaCl	389	70
실시예 6	KCl	360	5
실시예 7	LiF	354	10
실시예 8	KF	-	0
실시예 9	Li_2CO_3	357	20

[0095] 표 2에서 보는 바와 같이 실시예 1 내지 9에 따라 제조된 리튬 이차 전지에서 수득한 음극 활물질의 경우, 비교예 1의 음극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차 전지에 비하여 더 높은 온도까지 안정한 것으로 나타났다.

[0096] 표 2를 참조하면 실시예 1 내지 9에 따라 제조된 리튬 이차전지에서 수득된 음극 활물질은 모두 발열 피크 온도가 약 350℃ 이상이고, 특히 무기염으로 Na_2CO_3, K_2CO_3, NaCl, KCl 및 KF을 사용한 경우는 발열 피크 온도가 약 360℃ 이상이거나 측정되지 않아 고온에서 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다. 발열 피크 온도가 측정되지 않은 실시예 3(K_2CO_3) 및 실시예 8(KF)의 경우, 가장 우수한 열적 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0097] 또한, 상기 표 2에 기재된 발열량은 비교예 1의 발열량을 기준으로 하여 100이라고 가정하였을 때 상대적인 값을 나타낸 것으로, 실시예 1 내지 9의 경우 모두 비교예 1에 비하여 발열량이 감소한 것을 확인할 수 있다. 특

히 실시예 3(K_2CO_3) 및 실시예 8(KF)의 경우, 비교예 1에 대한 상대 발열량이 0으로 가장 우수한 열정 안정성을 나타내었다.

[0098] 상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 용량 유지율(사이클 수명 특성)을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 용량 유지율(사이클 수명 특성)은 25℃에서 1.0C로 충방전을 50회 실시하여 측정하였으며, 측정 결과는 1회 사이클 때 방전 용량에 대한 50회 사이클 때의 방전 용량의 비로 나타내었다.

[0099] 상기 실시예 5, 6 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 임피던스를 솔라트론 社의 potentiostat으로 측정하였다. 상기 임피던스는 100000 내지 0.01Hz 범위에서 교류 전압 5mV로 측정하였고, 측정시 리튬 이차 전지의 상태는 초기 충전 후 OCV 상태에서 측정하였다.

[0100] 도 3은 탄소 코팅층에 무기염으로 처리하지 않은 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지, 무기염으로서 NaCl을 사용한 실시예 5, 및 무기염으로서 KCl을 사용한 실시예 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 full cell의 저항을 전기화학적 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectrometry)으로 측정하여 비교한 그래프이다. 도 3을 참조하면 무기염으로 코팅한 탄소 코팅된 Si계 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 저항값이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

표 3

[0101]

	무기염 종류	50 사이클에서 용량 유지율 (%)
비교예 1	-	75
실시예 1	Li_2CO_3	80
실시예 2	Na_2CO_3	77
실시예 3	K_2CO_3	78
실시예 4	LiCl	77
실시예 5	NaCl	77
실시예 6	KCl	79
실시예 7	LiF	83
실시예 8	KF	85
실시예 9	Li_2CO_3	70

[0102] 표 3을 참조하면 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 50 사이클에서 용량 유지율보다 실시예 1 내지 실시예 8에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 50 사이클에서 용량 유지율이 높으므로 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 사이클 특성이 개선됨을 알 수 있다.

[0103] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

[0104] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 나타낸 도면.

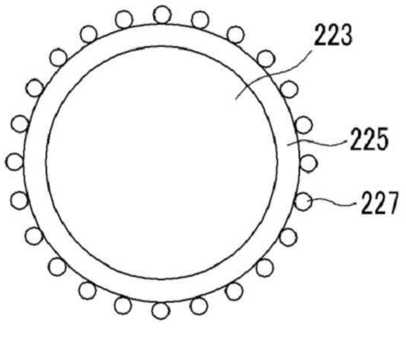
[0105] 도 2는 본 발명의 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

[0106] 도 3는 본 발명의 실시예 5, 실시예 6 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 저항값을 비교한 그래프.

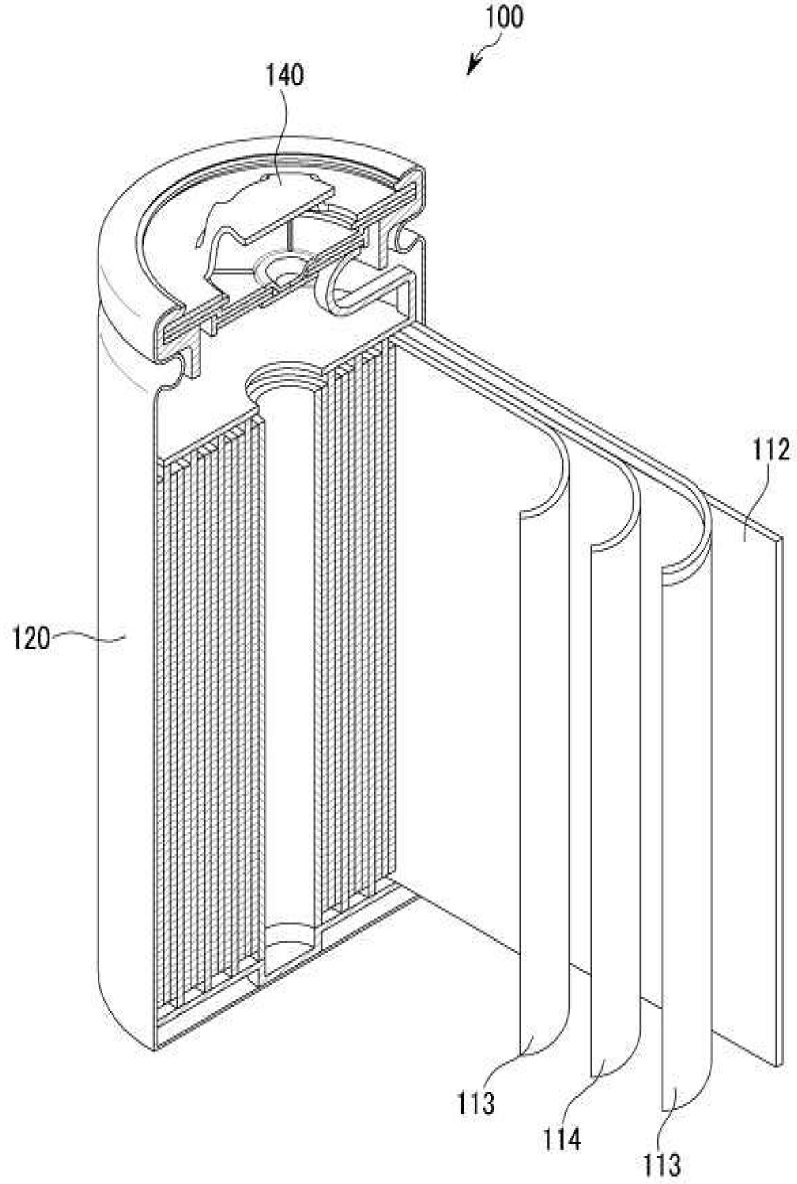
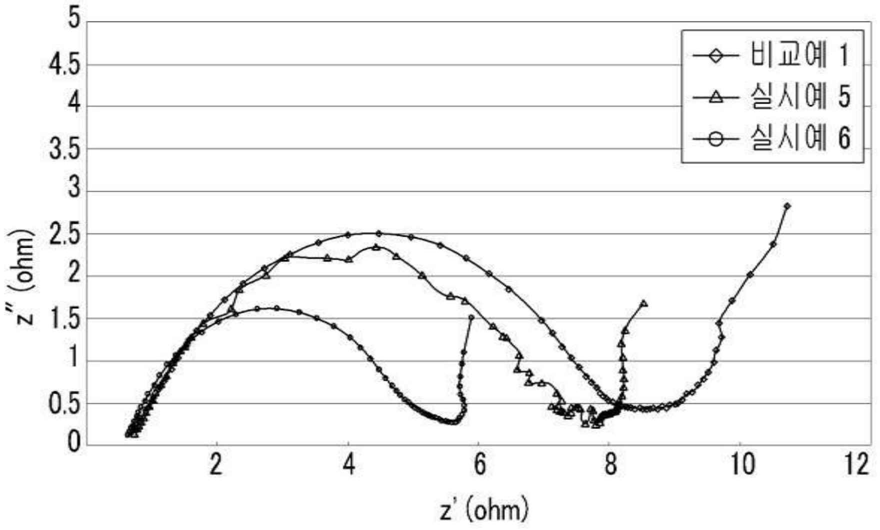
도면

도면1

221



도면2



도면3