



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0078889
(43) 공개일자 2018년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0184141

(22) 출원일자 2016년12월30일

심사청구일자 2016년12월30일

(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

리엔목특허법인

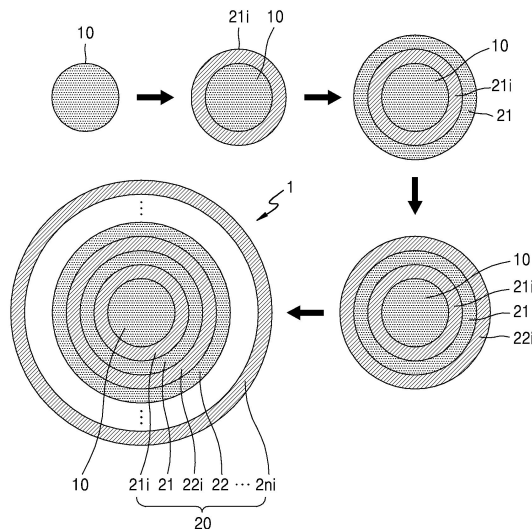
전체 청구항 수 : 총 21 항

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

(57) 요약

본 발명은 코어 및 상기 코어의 표면 상에 배치되며, 리튬 이온과 반응하여 부피 변화가 발생하는 적어도 하나의 활물질층과, 상기 적어도 하나의 활물질층보다 부피 변화율이 작은 적어도 하나의 비활물질층이 교번 적층된 셀을 구비하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20172410100140

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 초장수명 ESS용 리튬이차전지(450Wh/h 초과)소재 및 셀 공정 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.05.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

코어; 및

상기 코어의 표면 상에 배치되며, 리튬 이온과 반응하여 부피 변화가 발생하는 적어도 하나의 활물질층과, 상기 적어도 하나의 활물질층보다 부피 변화율이 작은 적어도 하나의 비활물질층이 교번 적층된 셀;을 구비하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 셀의 상에 배치되며, 탄소를 포함하는 도전층;을 더 구비하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 Si를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활물질층은 Si를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 비활물질층은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 셀의 최하층은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 구(求) 형상을 갖고,

상기 셀은 상기 코어의 적어도 일부를 감싸도록 배치되는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 코어는 중공의 구(求) 형상을 갖는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 활물질층 및 상기 적어도 하나의 비활물질층은, 각각의 두께가 1 내지 200nm인, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 코어는 직경이 1 내지 500nm인, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 Si를 포함하며,

상기 적어도 하나의 활물질층은 Si를 포함하고, 상기 적어도 하나의 비활물질층은 SiO_2 를 포함하며,

상기 셀의 최하층은 SiO_2 를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물.

청구항 12

(a) 제1 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 코어를 형성하는 단계;

(b) 상기 코어의 표면 상에 제2 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 임시 활물질층을 형성한 후, 상기 임시 활물질층을 대기 분위기에서 열처리하여 비활물질층을 형성하는 단계;

(c) 상기 비활물질층 상에 제3 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 활물질층을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계를 순차적으로 복수 회 반복하여 수행하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

(e) 상기 (d) 단계 이후, 탄소를 포함하는 도전층을 형성하는 단계;를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성되는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 제2 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성되며,

상기 비활물질층은 SiO_2 를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 제3 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성되는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 코어는 구(求) 형상을 갖도록 형성되고,

상기 활물질층 및 상기 비활물질층은, 상기 코어의 적어도 일부를 감싸도록 형성되는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 코어는 중공의 구(求) 형상을 갖도록 형성되는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

상기 활물질층 및 상기 비활물질층은, 각각의 두께가 1 내지 200nm인, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 코어는 직경이 1 내지 500nm인, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법.

청구항 21

양극;

전해질; 및

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 포함하는 음극;을 구비하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예들은 리튬 이차 전지용 음극 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 더 상세하게는 수명이 향상된 고용량의 음극을 구현하기 위한 리튬 이차 전지용 음극 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 전자통신기기는 소형화, 경량화 및 고성능화를 통해 급속히 발전하였으며 이들 전자기기의 전원으로는 사용이 간편한 리튬 이차 전지가 주로 이용되고 있다. 따라서 이러한 전자통신기기의 모바일 특성을 강조하기 위해서는 에너지밀도가 높은 고용량 리튬 이차 전지의 개발이 필요하다. 리튬 이온의 삽입과 탈리를 통해 충·방전을 반복하며 작동하는 리튬 이차 전지는 핸드폰, 노트북 등의 휴대용 전자기기는 물론, 향후 전기자동차와 에너지 저장장치 등 중대형 장치의 전원장치로도 확대 사용될 것으로 전망된다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지의 성능 향상을 좌우하는 중요한 인자 중 하나는 음극 재료의 품질이다. 그 중에서도 음극재 개발을 통한 단위 부피당 리튬이온의 충방전 용량 증대, 즉 고에너지밀도를 가지는 고용량 리튬 이차 전지 개발에 초점이 맞춰져 있다. 현재 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 탄소계가 주로 사용되고 있다. 그러나, 대표적 탄소계 음극재인 흑연(graphite)의 이론적 전기 용량은 상한이 약 372mAh/g로 제한되어 있어, 고용량 리튬 이차 전지 개발을 위해서는 고용량의 새로운 음극 소재의 적용이 필요하다.

[0004] 이에 따라 많은 연구자들은 리튬 용량이 큰 실리콘 기반의 음극 소재 연구에 눈길을 돌리고 있다. 실리콘 기반의 음극 소재의 이론적 전기 용량은 흑연의 10배가 넘는 4200mAh/g에 달하고 있어 흑연을 대신하여 차세대 음극 소재로 등극할 가능성이 높아졌다.

[0005] 그러나, 실리콘은 탄소계 음극 활물질에 비해 사이클 특성이 열악하여 실용화에 걸림돌이 되고 있다. 그 이유는 충·방전 과정, 즉 실리콘이 리튬 이온과 합장(alloying)하는 충전 과정과 해리(dealloying)하는 방전 과정에서

400% 가량 체적 변화가 일어나고 이로 인해 발생된 기계적 응력이 실리콘 음극 내부와 표면에 균열을 발생시키기 때문이다. 이러한 충·방전 사이클을 반복하게 되면 실리콘 음극 활물질이 집전체로부터 탈리되고, 실리콘 음극 활물질에서 생기는 균열로 인해 전기적 절연이 생길 수 있어, 전지 수명이 급격히 저하되는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 수명이 향상된 고용량의 음극을 구현하기 위한 리튬 이차 전지용 음극 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 코어 및 상기 코어의 표면 상에 배치되며, 리튬 이온과 반응하여 부피 변화가 발생하는 적어도 하나의 활물질층과, 상기 적어도 하나의 활물질층보다 부피 변화율이 작은 적어도 하나의 비활물질층이 교번 적층된 셀을 구비하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물이 제공된다.
- [0008] 상기 셀의 상에 배치되며, 탄소를 포함하는 도전층을 더 구비할 수 있다.
- [0009] 상기 코어는 Si를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 적어도 하나의 활물질층은 Si를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 적어도 하나의 비활물질층은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 셀의 최하층은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 코어는 구(求) 형상을 갖고, 상기 셀은 상기 코어의 적어도 일부를 감싸도록 배치될 수 있다.
- [0014] 상기 코어는 중공의 구(求) 형상을 가질 수 있다.
- [0015] 상기 적어도 하나의 활물질층 및 상기 적어도 하나의 비활물질층은, 각각의 두께가 1 내지 200nm일 수 있다.
- [0016] 상기 코어는 직경이 1 내지 500nm일 수 있다.
- [0017] 상기 코어는 Si를 포함하며, 상기 적어도 하나의 활물질층은 Si를 포함하고, 상기 적어도 하나의 비활물질층은 SiO_2 를 포함하며, 상기 셀의 최하층은 SiO_2 를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 제1 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 코어를 형성하는 단계, (b) 상기 코어의 표면 상에 제2 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 임시 활물질층을 형성한 후, 상기 임시 활물질층을 대기 분위기에서 열처리하여 비활물질층을 형성하는 단계, (c) 상기 비활물질층 상에 제3 음극 활물질 나노 입자를 포함하는 활물질층을 형성하는 단계 및 (d) 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계를 순차적으로 복수 회 반복하여 수행하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 방법이 제공된다.
- [0019] (e) 상기 (d) 단계 이후, 탄소를 포함하는 도전층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 제1 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성될 수 있다.
- [0021] 상기 제2 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성되며, 상기 비활물질층은 SiO_2 를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 제3 음극 활물질 나노 입자는 Si이고, 상기 Si은 실란 가스를 분해하여 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 코어는 구(求) 형상을 갖도록 형성되고, 상기 활물질층 및 상기 비활물질층은, 상기 코어의 적어도 일부를 감싸도록 형성될 수 있다.

- [0024] 상기 코어는 중공의 구(求) 형상을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0025] 상기 활물질층 및 상기 비활물질층은, 각각의 두께가 1 내지 200nm일 수 있다.
- [0026] 상기 코어는 직경이 1 내지 500nm일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 양극, 전해질 및 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 포함하는 음극을 구비하는, 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0028] 상술한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고용량 음극 활물질의 부피 팽창을 최소화하여 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 제조 비용 등을 절감하여 고용량 음극 활물질의 양산에 기여할 수 있다.
- [0030] 물론 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 공정들을 순차적으로 도시한 과정도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 TEM 사진이다.
- 도 5는 도 4의 A 부분을 확대한 TEM 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 방전 용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 쿨롱 효율 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0034] 이하, 본 발명에 따른 실시예들을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 도면을 참조하여 설명함에 있어 실질적으로 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 제조 공정들을 순차적으로 도시한 과정도이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물(1)을 제조하기 위해 다음과 같은 공정들을 거치게 된다.
- [0037] 맨 먼저 (a) 코어(10)를 형성하는 단계를 거친다. 이때 코어(10)는 제1 음극 활물질 나노 입자를 포함하도록 형

성된다. 제1 음극 활물질 나노 입자는 다양한 물질로 형성될 수 있는데, 예컨대 Si, Ge, Mg, Al, P, Ga, As, Cd, Au 및 Bi 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0038] 일 실시예로, 상기 제1 음극 활물질 나노 입자는 Si일 수 있다. Si 나노 입자는 실란 가스를 분해하여 형성할 수 있는데, 구체적으로는, 실란 gas와 캐리어 가스를 반응기 내로 유입시키고, 상기 반응기에서 상기 실란 가스를 분해하여 Si 나노 입자를 얻을 수 있다. 이때 실란 gas와 캐리어 gas의 혼합비를 변화시켜 Si 나노 입자의 크기를 조절할 수 있다. 캐리어 gas로는 H_2 , N_2 , Ar, HCl, Cl_2 등이 사용될 수 있고, 실란 가스를 분해하기 위한 반응 온도는 500 내지 1200℃, 바람직하게는 450 내지 500℃일 수 있으며, 실란 gas의 종류별 증착 조건에 따라 적절한 온도로 설정될 수 있다.
- [0039] 이와 같이 생성된 Si 나노 입자를 사용하여 코어(10)를 형성할 수 있는데, 이러한 코어(10)는 도 1에 도시된 바와 같이 구(球) 형상을 갖도록 형성될 수도 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 와이어, 튜브의 형태는 물론이고, 평판 형태로 형성될 수도 있다. 이하에서는 설명의 편의를 위해 코어(10)가 구 형상을 갖는 경우를 중심으로 구체적으로 설명한다.
- [0040] 코어(10)는 직경이 1 내지 500nm, 바람직하게는 5 내지 100nm가 되도록 형성될 수 있다. 이와 같이 코어(10)를 수백 nm 이하의 직경을 갖도록 작게 형성함으로써, 코어(10)가 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 이용될 시 Si의 부피 팽창으로 인한 균열 발생을 일정 부분 감소시킬 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 (a) 단계에서 Si 나노 입자는 실란 가스를 공급하여 형성하는 것으로 설명하였으나, 이 외에도 상용화된 Si 입자를 볼 밀링 등을 통해 기계적으로 분쇄하여 형성하는 것도 가능하다.
- [0042] 다음으로, (b) 코어(10)의 표면 상에 비활물질층(21i)을 형성하는 단계를 거친다. 상기 (b) 단계는 크게 두 단계로 세분화될 수 있는데, 제1 단계는 코어(10)의 표면 상에 임시 활물질층을 형성하는 단계이고, 제2 단계는 상기 임시 활물질층을 대기 분위기에서 열처리하는 단계이다.
- [0043] 상기 제1 단계에서, 코어(10)의 표면 상에 형성되는 임시 활물질층은 제2 음극 활물질 나노 입자를 포함하도록 형성된다. 이때 제2 음극 활물질 나노 입자는 다양한 물질로 형성될 수 있는데, 예컨대 Si, Ge, Mg, Al, P, Ga, As, Cd, Au 및 Bi 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0044] 일 실시예로, 상기 제2 음극 활물질 나노 입자는, 이전 (a) 단계의 제1 음극 활물질 나노 입자와 마찬가지로 Si일 수 있다. Si 나노 입자는 실란 가스를 분해하여 형성하거나, 상용화된 Si 입자를 볼 밀링 등의 방법으로 분쇄하여 형성할 수 있음은 전술한 바와 같다.
- [0045] 이후 상기 제2 단계에서, 상기 임시 활물질층을 대기 분위기에서 열처리하여 상기 임시 활물질층에 산소 가스를 공급한다. 이때 실란 gas의 유입을 차단한 상태에서 산소 가스를 공급하여야 함은 물론이며, 열처리하는 온도는 750 내지 950도일 수 있다. 이와 같이 상기 임시 활물질층에 산소를 첨가함으로써, 상기 제2 음극 활물질 나노 입자에 포함된 물질은 산화물 형태로 변화하여 비활물질층(21i)을 형성하게 된다. 본 실시예의 경우, 상기 제2 음극 활물질 나노 입자가 Si로 형성되므로, 비활물질층(21i)은 SiO_2 를 포함하도록 형성된다.
- [0046] 비활물질층(21i)을 SiO_2 로 형성함에 따라, 비활물질층(21i)이 감싸고 있는 구형 코어(10)의 내구성 등이 향상될 수 있다. 즉, SiO_2 는 부피 변화가 적고, Si 나노 입자를 적절하게 분산시켜 줄 뿐 아니라, Si 나노 입자를 작은 공간에 가둠으로써 Si 나노 입자가 부피 변화로 인해 미분화되어 이탈되는 것을 방지할 수 있다. 따라서 Si 나노 입자의 미분화에 의한 전기적 단락(short)을 방지하여 전지의 사이클 특성을 개선시켜 줄 수 있다.
- [0047] 한편, 비활물질층(21i)은 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이와 같이 형성된 비활물질층(21i)은 리튬 이차 전지의 산화 환원 반응에 직접 관여하지는 않으나, 코어(10)에 포함된 제1 음극 활물질의 부피 팽창이나 부반응을 완화하는 역할을 하게 된다. 이를 위해 비활물질층(21i)에 포함되는 물질은 상기 제1 음극 활물질에 비해 작은 부피 변화율을 가질 수 있다.
- [0048] 다음으로, (c) 비활물질층(21i) 상에 활물질층(21)을 형성하는 단계를 거친다. 상기 (c) 단계에서, 활물질층(21)은 제3 음극 활물질 나노 입자를 포함하도록 형성된다. 이때 제3 음극 활물질 나노 입자는 다양한 물질로 형성될 수 있는데, 예컨대 Si, Ge, Mg, Al, P, Ga, As, Cd, Au 및 Bi 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 일 실시예로, 상기 제3 음극 활물질 나노 입자는, 이전 (a) 단계의 제1 음극 활물질 나노 입자 및/또는 이전

(b) 단계의 제2 음극 활물질 나노 입자와 마찬가지로 Si일 수 있다. 따라서, Si 나노 입자는 실란 가스를 분해하여 형성하거나, 상용화된 Si 입자를 볼 밀링 등의 방법으로 분쇄하여 형성할 수 있다.

[0050] 이와 같이 음극 활물질을 포함하는 코어(10) 및 이를 감싸는 비활물질층(21i) 상에 제차 음극 활물질을 포함하는 활물질층(21)을 형성함에 따라, 전지의 산화 환원 반응에 관여하지 않는 비활물질층(21i)으로 인한 용량 특성의 저하를 보충할 수 있다. 그러나, 음극 조성물(1)의 전체 두께가 과도하게 두꺼워질 수 있으므로, 비활물질층(21i) 및 활물질층(21)은 각각 1 내지 200nm의 두께로 형성될 수 있다.

[0051] 다음으로, (d) 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계를 순차적으로 복수 회 반복하여 수행하는 단계를 거친다. 즉, 상기 (c) 단계에서 형성한 활물질층(21) 상에 추가 비활물질층(22i)을 형성하고, 그 위에 제차 추가 활물질층(22)을 형성한다. 이때 추가 비활물질층(22i)은 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 폴리머 중 적어도 하나를 포함하도록 형성될 수 있고, 추가 활물질층(22)은 Si, Ge, Mg, Al, P, Ga, As, Cd, Au 및 Bi 중 적어도 하나를 포함하도록 형성될 수 있다.

[0052] 일 실시예로, 전술한 바와 같이 실란 가스를 분해하여 Si 나노 입자를 포함하는 임시 활물질층을 형성한 후, 산소를 함유하는 대기 분위기에서 상기 임시 활물질층을 열처리하여 SiO_2 를 포함하는 추가 비활물질층(22i)을 형성할 수 있다. 이후 추가 비활물질층(22i) 상에 다시 실란 가스를 공급하여 Si 나노 입자를 포함하는 추가 활물질층(22)을 형성할 수 있다. 따라서, 실란 가스 분위기 및 대기 분위기를 교대로 조성하는 과정을 통해 복수개의 활물질층 및 비활물질층을 형성할 수 있으므로, 레이저 빔, 플라즈마 등을 이용하는 고가의 장비 없이도 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 연속적으로 형성할 수 있다.

[0053] 물론 상기 임시 활물질층 및 추가 활물질층(22)의 형성 시 상용화된 Si 입자를 볼 밀링 등의 방법으로 분쇄하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0054] 상술한 바와 같이 비활물질층 및 활물질층을 반복적으로 적층하여, 최종적으로 리튬 이차 전지용 음극 조성물(1)을 형성할 수 있다. 이로써 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물(1)은, 코어(10) 및 코어(10)의 표면 상에 코어(10)의 적어도 일부를 감싸도록 배치되는 셸(20)을 구비하는 코어-셸 구조체의 형태를 갖게 된다. 이때 셸(20)은 적어도 하나의 비활물질층(21i, 22i, ... 2ni)과 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...)이 교번 적층되도록 형성된다. 또한, 코어(10)는 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...)과 동일 또는 유사한 물질로 형성될 수 있으며, 이에 따라 코어(10)의 표면에 접촉하는 셸(20)의 최하층은 비활물질층(21i)으로 형성된다.

[0055] 한편, 도 1에 도시된 바와 같이 적어도 하나의 비활물질층(21i, 22i, ... 2ni) 각각은 동일 물질로 형성될 수 있고, 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...) 또한 각각 동일 물질로 형성될 수 있다. 그러나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 적어도 하나의 비활물질층(21i, 22i, ... 2ni) 중 일부를 상이한 물질로 형성할 수도 있고, 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...) 또한 그 중 일부를 상이한 물질로 형성할 수 있다.

[0056] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 개략적으로 도시한 단면도이고, 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물을 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0057] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물(2)은, 코어(10)와, 코어(10)의 표면 상에 코어(10)의 적어도 일부를 감싸도록 배치되는 셸(20)과, 셸(20) 상에 배치되는 도전층(30)을 구비한다. 이때, 셸(20)은 적어도 하나의 비활물질층(21i, 22i, ... 2ni)과 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...)이 교번 적층되도록 형성된다.

[0058] 먼저 도 2에 도시된 실시예의 경우, 도 1에 도시된 것과 동일 또는 유사한 코어-셸 구조체의 최외곽에 도전층(30)이 형성된 구조를 갖는다. 이와 같이 도전층(30)을 형성함으로써, 리튬 이차 전지용 음극 조성물(2)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있고, 상기 코어-셸 구조체에 포함된 Si 등의 부피 팽창을 추가적으로 방지할 수 있다.

[0059] 한편, 도 3에 도시된 실시예의 경우, 도 2에 도시된 실시예의 구조와 거의 유사하나, 코어(10)의 형상이 중공의 구 형상을 갖는다는 점에서 차이가 있다. 즉, 도 3에 도시된 리튬 이차 전지용 음극 조성물(3)은, 중공의 구 형상을 갖는 코어(10)와, 코어(10)의 표면 상에 코어(10)의 적어도 일부를 감싸도록 배치되는 셸(20)과, 셸(20) 상에 배치되는 도전층(30)을 구비한다. 이때, 셸(20)은 적어도 하나의 비활물질층(21i, 22i, ... 2ni)과 적어도 하나의 활물질층(21, 22, ...)이 교번 적층되도록 형성된다.

[0060] 따라서, 도 2 및 도 3 도시된 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물(2)(3)을 형성하기 위해서는, 도 1을 참조하여 전술한 리튬 이차 전지용 음극 조성물(1)의 제조 공정들을 거친 후, 상기 코어-셸 구조체의 최외곽에

도전층(30)을 형성하는 공정을 추가적으로 수행하게 된다.

- [0061] 일 실시예로, 도전층(30)은 도전성 물질로 탄소를 포함할 수 있다. 예컨대, 도전층(30)은 천연흑연(natural graphite), 인조흑연(artificial graphite)과 같은 결정질계 탄소와, 소프트 카본(soft carbon), 하드카본(hard carbon)과 같은 비정질계 탄소 등을 포함하도록 형성될 수 있다.
- [0062] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물의 TEM 사진이고, 도 5는 도 4의 A 부분을 확대한 TEM 사진이다.
- [0063] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 조성물은 구형의 코어 및 이 코어를 감싸도록 형성된 코어-셸 구조를 가지며, 이러한 구조는 도 5에 좀 더 구체적으로 도시되어 있다. 이때 상기 코어는 Si로 형성되고, 상기 셸은 SiO₂ 및 Si가 교번 적층된 형태로 형성된다.
- [0064] 구체적으로, 도 5의 (i)에는 Si를 포함하는 구형 코어가 위치하고, 도 5의 (ii)에는 SiO₂를 포함하는 비활물질층이 위치하며, 도 5의 (iii)에는 Si를 포함하는 활물질층이 위치한다. 또한, 도 5의 (iv)에는 SiO₂를 포함하는 비활물질층이 위치하며, 여기서의 비활물질층이 셸 중에서 가장 얇은 두께로 형성된다. 이때 (i)에 위치하는 코어는 결정질 Si를 포함하고, (ii)에 위치하는 비활물질층은 비결정질 SiO₂를 포함하며, (iii)에 위치하는 활물질층은 비결정질 Si를 포함하고, (iv)에 위치하는 비활물질층은 비결정질 SiO₂를 포함한다.
- [0065] 이와 같이 구형 코어를 중심으로 하여 3개 층으로 구성된 셸이 상기 코어를 감싸도록 배치된 음극 조성물은 전체 직경이 80 내지 100nm를 갖도록 형성될 수 있다.
- [0066] 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 방전 용량 변화를 나타낸 그래프이고, 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 쿨롱 효율 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0067] 도 6 및 도 7에 도시된 그래프들은 다음의 조건에서 수행된 실험의 결과 데이터를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 리튬 이차 전지 샘플은 음극, 양극 및 전해액을 구비한 것으로, 코인셀 형상을 갖는다. 이때 상기 음극은 Si 나노 입자, 도전제, 증점제 및 바인더를 80:10:5:5의 비율로 혼합한 후 물을 첨가하여 슬러리를 만들고, 만들어진 슬러리를 구리 호일 상에 얇게 발라 제작한다.
- [0068] 구체적인 실험 방법은 다음과 같다. 상기 리튬 이차 전지 샘플은 0.1C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 0.005V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한다. 이후 0.1C-rate의 방전율로 방전을 진행하되 전압은 1.5V까지 방전하며, 이때에도 일정 전류를 인가한다. 이와 같이 1회의 충·방전 사이클을 거친 후, 0.5C-rate의 충·방전율로 전압 구간은 0.005V 내지 1V로 하여 연속적으로 충·방전 사이클을 반복한다.
- [0069] 한편, 본 발명의 효과를 검증하기 위해 Si 나노 입자로 형성된 음극을 비교예로 하여 상술한 것과 동일한 방법으로 실험을 진행하였다.
- [0070] 먼저 도 6의 그래프를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(점선으로 표시)의 경우, 비교예에 따른 리튬 이차 전지(실선으로 표시)에 비해 사이클 수가 증가하더라도 방전 용량을 일정하게 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예와 같은 코어(Si)-셸 구조의 음극재가, 단순한 Si 음극재보다 훨씬 안정적인 수명 특성을 보여주는 것을 의미한다.
- [0071] 또한, 도 7의 그래프를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(원형 점들을 연결한 선으로 표시)의 경우, 비교예에 따른 리튬 이차 전지(실선으로 표시)에 비해 더 높은 쿨롱 효율(coulombic efficiency, C.E)을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예와 같은 코어(Si)-셸 구조의 음극재가, 단순한 Si 음극재보다 높은 충·방전 효율을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0072] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지를 적용하는 경우, 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이 음극 활물질의 부피 팽창으로 인한 균열 발생 등을 방지하여 안정적인 수명 특성과 높은 충·방전 효율을 얻을 수 있다.
- [0073] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.
- [0074] 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 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. 이리

한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스파이럴(spiral) 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 제작된다. 이때 음극(112)은 도 1, 도 2 또는 도 3에 도시된 구조의 음극 조성물로 형성되며, 이로써 고용량 음극 활물질의 부피 팽창을 최소화하여 이를 포함하는 리튬 이차 전지(100)의 수명 특성을 향상시킬 수 있음은 전술한 바와 같다.

[0075] 한편, 도 8에는 리튬 이차 전지(100)가 원통형인 것으로 도시되어 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 각형, 코인형, 파우치형 등 다양한 형상으로 형성될 수 있음은 물론이다.

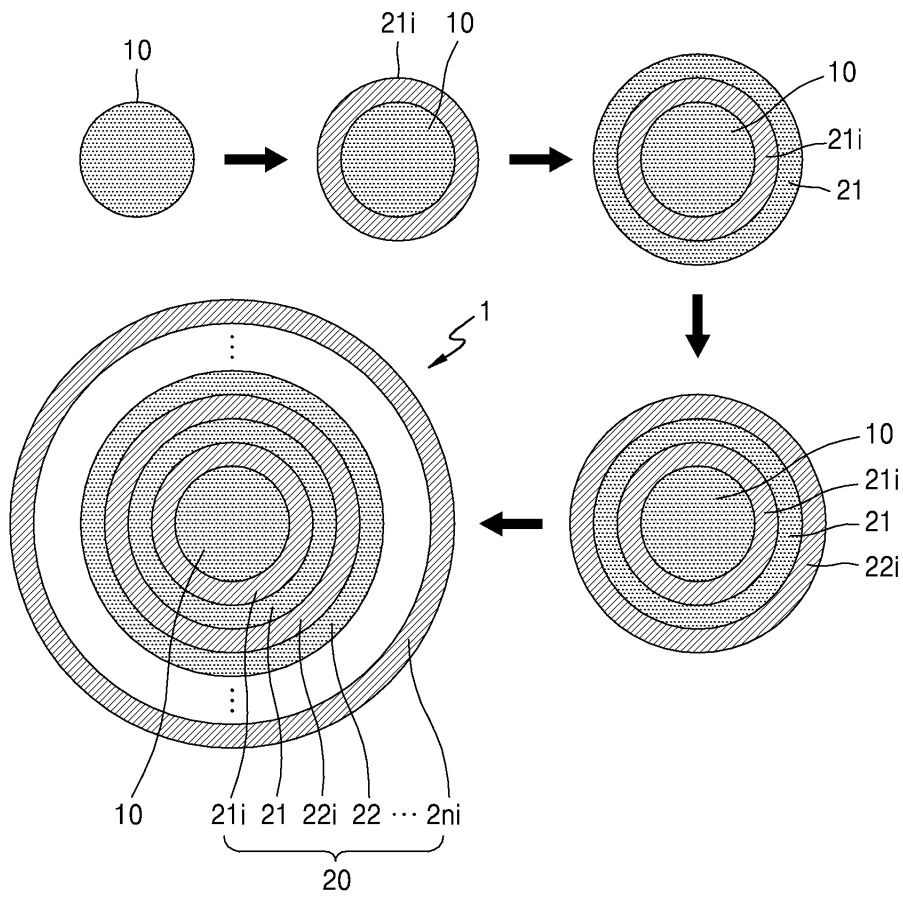
[0076] 이와 같이 본 발명은 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 실시예의 변형이 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

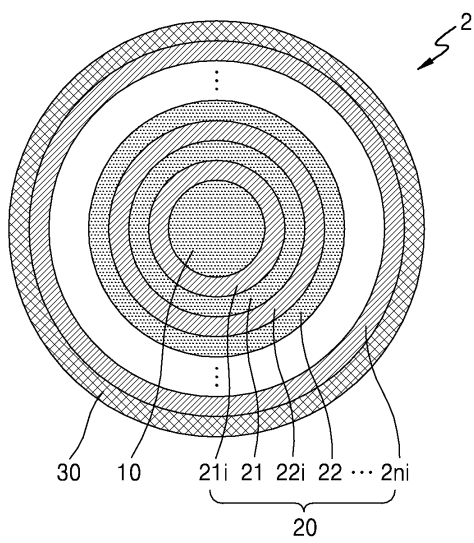
[0077] 1, 2, 3: 음극 조성물
10: 코어
20: 셸
21, 22: 활물질층
21i, 22i, 2ni: 비활물질층
30: 도전층
100: 리튬 이차 전지
112: 음극
113: 세퍼레이터
114: 양극
120: 전지 용기
140: 봉입 부재

도면

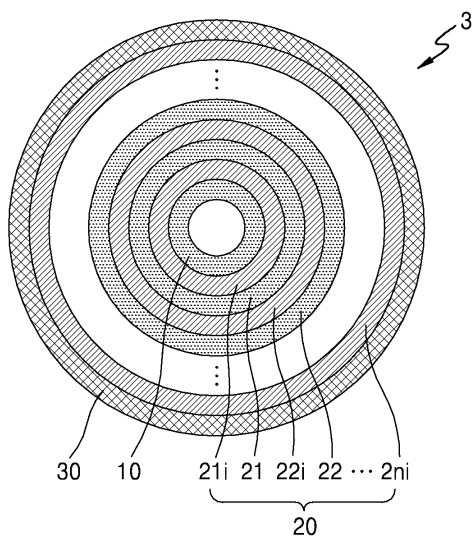
도면1



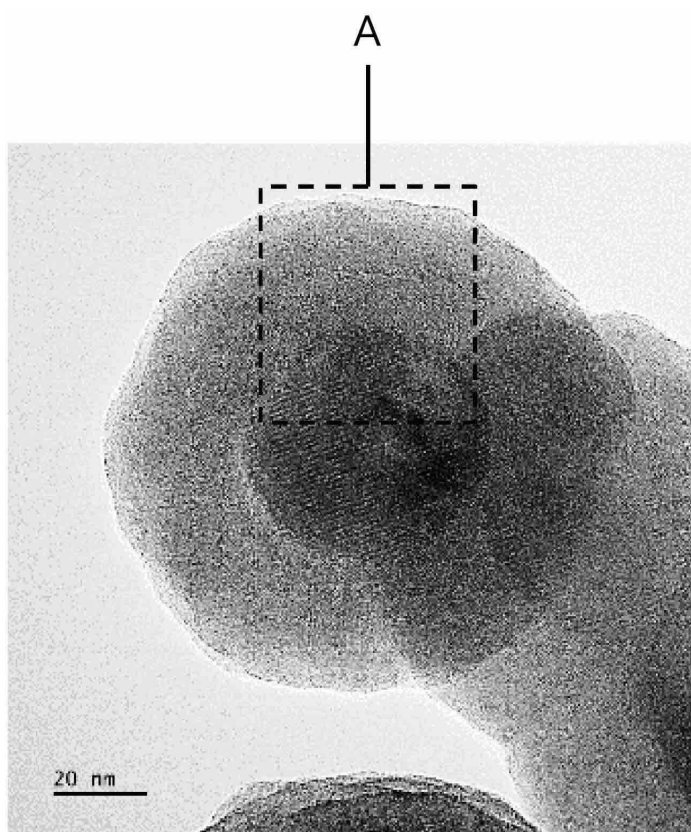
도면2



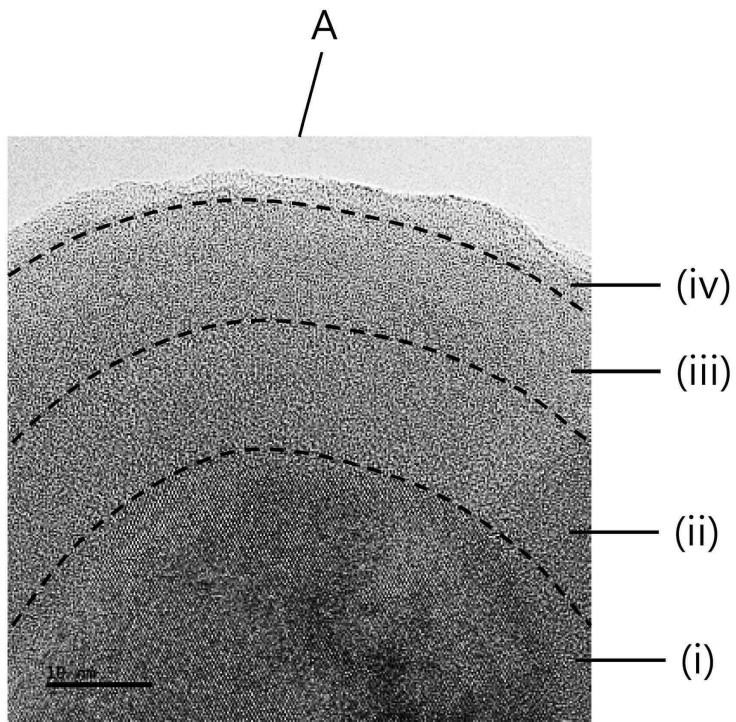
도면3



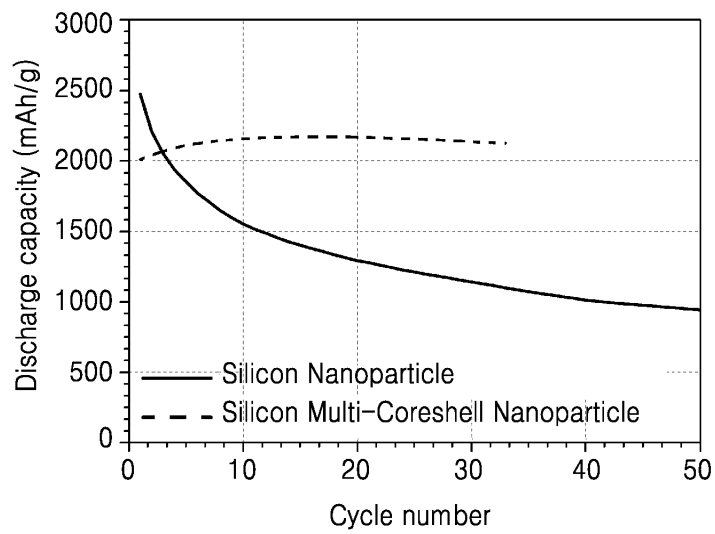
도면4



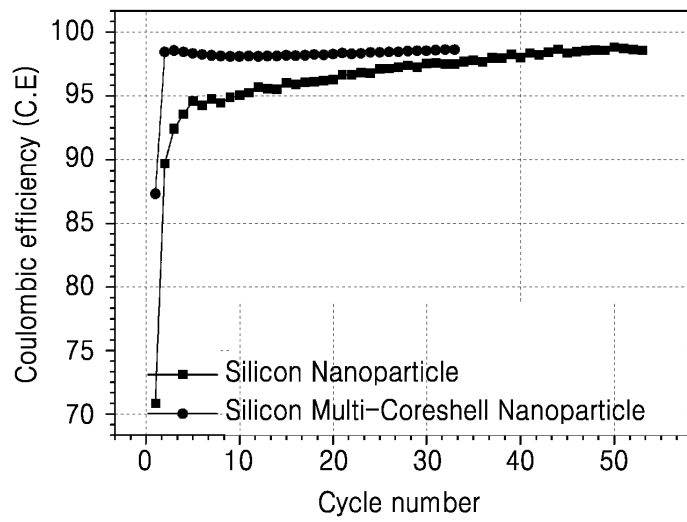
도면5



도면6



도면7



도면8

