

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2010년 7월 8일 (08.07.2010)

PCT

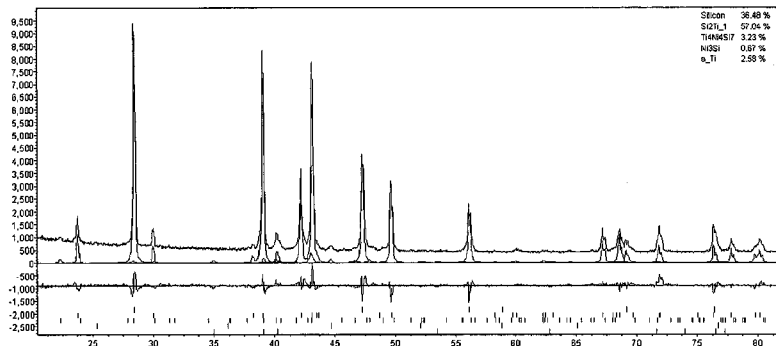
(10) 국제공개번호  
WO 2010/077100 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/36 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007985
  - (22) 국제출원일: 2009년 12월 30일 (30.12.2009)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2008-0136721 2008년 12월 30일 (30.12.2008) KR
  - (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
  - (72) 발명자; 겸
  - (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김기태 (KIM, Ki Tae) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 청구나래아파트 106-1603, 305-729 Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103-1708, 305-761 Daejeon (KR). 정동섭 (JUNG, Dong Sub) [KR/KR]; 대전 중구 용두동 미르마을아파트 109-902, 301-790 Daejeon (KR). 홍승태 (HONG, Seung Tae) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 205-804, 305-390 Daejeon (KR). 최영선 (CHOI, Young Sun) [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 381-42, 엘지화학 사원아파트 7-504, 305-340 Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 함현경 (HAM, Hyun-Kyung); 서울특별시 중구 충무로 3가 60-1번지 극동빌딩 14층, 100-705 Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: ACTIVE CATHODE SUBSTANCE FOR SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 음극 활물질

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to an active cathode substance containing crystalline phase Si that contains Si and a Si-metal alloy and a non-crystalline phase that contains Si and a Si-metal alloy, and provides an active cathode substance wherein for the Si-metal alloy comprising the crystalline phase and the Si-metal alloy comprising the non-crystalline phase, the metals comprising the alloys may be either the same as or different from each other.

(57) 요약서: 본 발명은 Si와 Si-금속 합금을 포함하는 결정질상, Si와 Si-금속 합금을 포함하는 비정질상을 포함하는 음극 활물질로서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금은 상기 합금을 구성하는 금속이 서로 동일하거나 상이할 수 있는, 음극 활물질을 제공한다.

WO 2010/077100 A2

## 명세서

### 발명의 명칭: 이차전지용 음극 활물질

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 사이클 특성이 우수하고 부피팽창이 작으며 고용량을 갖는, 이차전지용 음극 활물질에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 최근 휴대용 어플리케이션(application)이 발전함에 따라 고용량의 에너지원이 요구되고 있으며, 그 대표적인 예는 리튬 이차전지를 들 수 있다. 현재 사용되고 있는 리튬 이차전지는 음극 활물질로서 탄소계 재료를 사용하고 있는데, 탄소계 재료는 이론용량이 372mAh/g으로써, 현재 상용화되어 있는 전지에서는 이론용량에 거의 육박하는 360mAh/g 정도의 용량으로 사용되고 있어 한계에 달하고 있다. 따라서 고용량 전지를 제조하기 위해서는 탄소계 음극 활물질을 대체할 수 있는 새로운 재료의 개발이 필수적이라고 할 수 있다.
- [3] 새로운 고용량 음극 활물질로서 대표적인 재료는 리튬(Li)과 합금화 반응에 의해 리튬을 흡장/방출할 수 있는 실리콘(Si), 주석(Sn) 등 금속계 재료를 들 수 있다. 그러나 실리콘(Si), 주석(Sn) 등 단일금속만을 음극 활물질로 사용하면 충/방전시의 부피변화가 300~400%에 이를 정도로 매우 커서 전극과의 분리 현상이 나타나고, 사이클 특성이 심각하게 저하되는 등의 문제가 발생하여 실제로 전지에 적용하기 힘든 단점이 있었다.
- [4] 이와 같은 문제점을 극복하기 위해서 실리콘(Si), 주석(Sn)과 다른 금속과의 합금 형태의 재료들(Si-M 합금, Sn-M 합금, M은 금속원소)이 많은 연구자들에 의해 연구되었다. 이러한 합금 형태의 재료들은 리튬과 결합할 수 있는 실리콘(Si), 주석(Sn) 등의 단일원소 상(phase)과, 리튬과 결합하지 않는 금속실리사이드(metal silicide,  $M_xSi_y$ ) 상, 주석합금(metal Sn alloy,  $M_xSn_y$ ) 상 등이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이때, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등의 단일상은 충/방전시 리튬과 결합, 탈리할 수 있어 전지의 전기화학적 반응에 따른 전지용량을 구현하는 역할을 하며, 금속실리사이드(metal silicide,  $M_xSi_y$ ) 상, 주석합금(metal Sn alloy,  $M_xSn_y$ ) 상 등은 리튬과 결합하지 않고, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등의 단일상의 부피변화를 억제함으로써, 음극 활물질의 부피팽창을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.
- [5] 이러한 관점에서 종래에는 음극 활물질을 이루는 상을, Si를 주체로 하는 상과 Si-금속의 합금을 주체로 하는 상으로 구분하고 이들 상의 비율을 조절하거나(일본특허공개 2006-164960호), 이들 상의 입자크기를 조절하여(일본특허 제4344121호, 한국등록특허 제911799호) 전기용량과 사이클 특성을 조절하였다.
- [6] 그러나 이러한 조절에도 불구하고 전기용량과 사이클 특성이 만족스럽게

조절되지 못하였으며 따라서 이들 특성이 더 잘 조절된 음극 활물질이 계속적으로 요구되고 있는 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [7] 지금까지는 Si상과 Si-금속 합금상으로 구분하여 이들의 비율을 조절하였으나, 재료를 이루는 Si상과 Si-금속 합금상이 모두 결정질과 비정질로 이루어져 있고, 이들 결정질과 비정질의 비율을 조절한 재료는 보고된 바가 없다.
- [8] 본 발명자들은 음극 활물질로서 부피팽창을 억제하기 위하여 사용된 Si-금속의 합금이 비정질 외에 결정질상태로도 존재하며, Si-금속의 합금상과 별도로 존재하는 Si 단일상은 비정질인 경우에도 전기용량을 구현하는데 기여한다는 사실을 발견, 본 발명에 이르렀다.
- [9] 즉, 종래에는 전기용량을 구현하는데 사용되는 Si는 결정질상으로만 존재한다고 알려졌거나 혹은 비정질상으로 존재하는 상은 Si-금속 합금으로 구성되어 있어 전기용량을 구현하지 않는 것으로 생각하였다. 그러므로, 종래에는 전지의 전기용량 특성과 사이클 특성을 개선하기 위하여 Si상과 Si-금속 합금상의 비율을 조절하거나 이들 상에서 입자의 크기를 조절하는 방법을 사용하였을 뿐 결정질상과 비정질상 전체의 비율을 조절하려는 시도는 전혀 하지 않았다. 그러나, 본 발명자들의 연구결과에 따르면, 이러한 방법으로는 전기용량특성과 사이클 특성을 충분히 개선할 수 없었으며 그 이유는 비정질상에 존재하는 Si도 전기용량을 구현하는데 기여하기 때문이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 Si와 Si-금속 합금을 포함하는 결정질상, Si와 Si-금속 합금을 포함하는 비정질상을 포함하는 음극 활물질로서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금은 상기 합금을 이루는 금속이 서로 동일하거나 상이할 수 있는, 음극 활물질을 제공한다.
- [11] 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명은 또한 상기 음극 활물질과 탄소재료로 된 음극 활물질을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [12] 본 발명은 Si와 Si-금속 합금을 포함하는 결정질상, Si와 Si-금속 합금을 포함하는 비정질상을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [13] 상기 음극 활물질에서, 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금은 상기 합금을 구성하는 금속이 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 합금을 구성하는 금속이 서로 동일한 것이 바람직하다.
- [14] 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금에 있어서, 금속은 1종, 2종, 또는 그 이상일 수 있다. 2종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 이 합금은 Si-A의 형태, Si-A-B의 형태, Si-A-B-C의 형태 등이 될 수 있다(여기서, A, B, C는 서로 다른 금속을 나타낸다).

- [15] 사용되는 금속으로는 Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Lu, Hf, Ta, 란탄족 원소 등이 있다. 이들 중 Ca, Co, Ni, Mn, Ti, Zr, Co, Ni, Fe, 희토류 원소(Sc, Y, 란탄족 원소)가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [16] Si-A 형태의 합금의 경우, 즉, Si외에 1종의 금속을 사용하는 경우, 특히, Co, Ni, Mn, Ti로부터 선택되는 금속을 사용하는 것이 바람직하다.
- [17] Si-A-B 형태의 합금의 경우, 즉, Si외에 2종의 금속을 사용하는 경우, A로는 Ti, Zr로부터 선택되는 1종의 금속을, B로는 Co, Ni, Fe로부터 선택되는 1종의 금속을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [18] 그밖에 희토류 원소로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 Co, Ni, Fe로부터 선택되는 1종의 금속을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 경우 희토류 원소로는 혼합 희토류 원소(mixed rare-earth element), 바람직하게는 미시메탈(misch metal)을 사용할 수 있다.
- [19] 본 발명의 음극 활물질은 결정질상과 비정질상이 혼합된 물질로 구성되어 있다. 결정질상과 비정질상은 모두 전기화학적으로 Li과 반복적으로 삽입탈리가 가능한 물질과 전기화학적으로 Li과 결합이 불가능한 물질로 구성되어 있다. 본 발명에서 결정질상은 Si와 Si-금속의 합금을 포함한다. 이 결정질상에는 기타 금속도 존재할 수 있다. 비정질상은 Si와 Si-금속의 합금을 포함한다. 이 비정질상에는 기타 금속도 존재할 수 있다.
- [20] 본 발명에서는 Si과 Si-금속 합금이 결정질상과 비정질상에 모두 존재하며 이 두 상이 섞여 있어 이 두 상의 비율을 조절함으로써 전지의 부피팽창 및 사이클 특성을 극대화할 수 있다. 결정질상과 비정질상의 비율은 제조시 선택하는 금속의 종류와 양, 합금을 제조하는 방법 등에 의하여 조절할 수 있다. 비정질상의 양은 기계적 합금법(mechanical alloying)인 볼 밀링을 통해서 조절할 수 있다. 예컨대, 비정질상을 용이하게 형성하는 조성을 선택하거나, 급냉시 냉각속도를 증대시키거나, 볼밀링 시간, 볼과 합금의 비율, 밀링기의 선속도 등을 증가시킴으로써 비정질상의 양을 증가시킬 수 있다.
- [21] 본 발명의 음극 활물질에서, 비정질상의 함량은 결정질상과 비정질상 전체를 기준으로 30중량% 이상인 것이 바람직하다. 비정질상의 함량이 높을수록 더 바람직하다.
- [22] 본 발명에서 음극 활물질을 제조하기 위한 원재료는 음극 활물질 재료에 필요한 구성 비율을 구현할 수 있으면 그 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 음극 활물질을 구성하는 원소를 원하는 조성비로 혼합하기 위하여 원소, 합금, 고용체, 금속간 화합물 등을 이용할 수 있다.
- [23] 본 발명에서 음극 활물질의 제조 방법은 결정질상과 비정질상이 균일하게 혼합된 형태의 상을 제조할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않는다. Si을 포함하는 조성을 용해한 후 급냉하는 멜트 스피닝, strip casting, atomizing 방법 등을 사용할 수 있다. 또한 직접 주조 압연법, 스프레이 포밍법(spray foaming), 가스 분무법, 습식 분무법 등도 사용할 수 있다. 이러한 방법으로 제조한 합금을

분쇄하여 Si이 포함된 금속 분말을 제조한다. 금속 분말을 기계적인 방법을 이용하여 분쇄, 음극 활물질을 제조한다. 입자크기는  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

- [24] 제조된 합금상을 기계적인 합금법(mechanical alloying)으로 처리하여 원하는 비율의 결정질상/비정질상의 혼합비를 갖는 음극 활물질을 만들 수 있다.
- [25] 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명은 또한 상기 음극 활물질과 탄소재료로 된 음극 활물질을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [26] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 전극을 제조할 수 있다. 전극은 금속분말과 도전제, 바인더를 섞어 제조한다. 바인더로는 PVdF를 사용할 수 있으나, 전극을 형성할 수 있는 한, 다른 종류의 바인더도 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoro ethylene), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber) 등을 사용할 수 있다.
- [27] 바인더를 NMP 등의 용매에 녹인 후 금속 분말과 도전제를 함께 넣어 균일하게 슬러리를 제조한다. 도전제로는 아세틸렌 블랙(acetylene black)을 사용할 수 있으나, 전극의 도전성을 충분히 확보할 수 있으면 인조흑연, 탄소섬유, 탄소 나노 튜브(CNT), 비정질 카본 등도 사용할 수 있다.
- [28] 본 발명의 음극 활물질에서 활물질 내의 결정질 상과 비정질 상의 비율을 결정하기 위하여 종래 알려진 방법인 X선 회절 분석에 의한 리트벨트 분석(Rietveld refinement)방법을 사용하면 비정질의 양이 어느 정도로 존재하는지 정확하게 파악하기 어렵다. 리트벨트 분석방법은 결정질 상의 비율은 정확하게 측정할 수 있으나 비정질 상의 비율은 산출하기 어렵기 때문이다.
- [29] 이에 본 발명에서는 구조를 이미 알고 있는 기지의 표준물질을 소정량 상기 활물질과 혼합한 후, X선 회절 분석에 의한 리트벨트 분석방법을 수행하여 각 상들의 부피비를 산출한 후, 이 데이터를 상기 표준물질의 혼합량을 기준으로 환산하는 방법을 사용한다. 이 방법을 본 발명에서는 스파이크법이라고 일컫는다.
- [30] 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [31] <XRD에 의한 리트벨트 분석방법>
- [32] Si-Ni-Ti의 합금을 제조한 다음(합금의 성분, 중량비, 제조방법은 후술하는 실시예1에 언급되어 있음), XRD 리트벨트 방법으로 분석한 그래프를 도1에 도시하였다. 이를 토대로 각 성분의 비율을 하기 표1에 나타내었다.
- [33] 표 1

상(phase)	wt.%
Si	36.5
Si <sub>2</sub> Ti	57
Ti <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	3.23
Ni <sub>3</sub> Si	0.67
a-Ti	2.58

[34] 분석결과, 합금 중 Si의 양은 36.5중량%이며 이를 기준으로 전기용량을 계산하면 1315mAh/g의 용량이 산출된다. 그러나 실험을 통하여 상기 합금의 전기용량을 직접 측정된 결과 1100mAh/g로, 이론값보다 매우 적은 값을 나타내었다. 이는 단순한 XRD 리트벨트 방법으로는 반응에 참여하는 Si의 양을 정확하게 파악할 수 없다는 것을 의미한다.

[35] <스파이크법>

[36] 본 발명에서는 상기 합금에, 결정성이 뛰어나고, 관찰된 XRD 피크와 피크가 겹치지 않는 MgO를 20% 첨가, 음극 활물질과 MgO를 8:2의 중량비로 혼합한 다음, XRD 리트벨트 방법을 실시하였다. XRD 리트벨트 방법에 의하여 분석한 그래프를 도2에 도시하였다. 이를 토대로 각 성분의 비율을 하기 표2에 나타내었다.

[37] 표 2

상(phase)	wt.% (MgO 함유)	wt.% (MgO 비함유)
Si	16.3	20.4
Si <sub>2</sub> Ti	24.1	30.1
Ti <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	1.0	1.2
Ni <sub>3</sub> Si	0.3	0.3
a-Ti	1.1	1.4
MgO	20.0	-
비정질	37.3	46.6

[38] 그러나 실험을 통하여 상기 합금의 전기용량을 직접 측정된 결과 1100mAh/g로, 이론값보다 매우 적은 값을 나타내었다. 이는 단순한 XRD 리트벨트 방법으로는 반응에 참여하는 Si의 양을 정확하게 파악할 수 없다는 것을 의미한다.

[39] 분석결과, MgO가 포함된 상태에서 합금 중 Si의 양은 16.3중량%, 비정질상의 양은 37.3중량%로 나타났다. 표준물질인 MgO를 제거한 다음 이를 백분율로 환산하여 다시 계산하면 Si의 양은 20.4중량%, 비정질상의 양은 46.6중량%로

산출된다.

[40] 그런데, Spike법을 통하여 산출한 Si의 양 20.4중량%를 기준으로 전기용량을 계산하면 735 mAh/g으로, 실제 실험 결과인 1100 mAh/g보다 365 mAh/g 적은 값으로 나타났는데, 이는 비정질상 중에도 Si가 포함되어 전기용량을 나타내는데 기여한다는 것을 의미한다.

[41] 이상의 실험을 통하여 결정질 상 중에 Si와 Si-합금이 포함되어 있는 외에 비정질 상 중에도 Si와 Si-합금이 포함되어 있음을 알 수 있다. 또한, 결정질 상과 비정질 상이 혼재되어 있을 경우 결정질 상에는 Si과 Si-금속 합금이 모두 포함되고 비정질 상에도 Si와 Si-금속 합금이 모두 포함되어 있음을 알 수 있다. 따라서, 결정질 상 및 비정질 상 모두 전기용량을 구현하는데 이바지 함을 알 수 있다.

### 발명의 효과

[42] 본 발명에 따르면 음극 활물질에서 결정질 상과 비정질 상의 비율을 조절함으로써 사이클 특성이 우수하고 부피팽창이 작으며 상대적으로 전기용량이 우수한 전극을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[43] 도1은 Si-Ni-Ti의 합금을 제조한 다음(합금의 성분, 중량비, 제조방법은 실시예1에 언급되어 있음), XRD 리트벨트 방법으로 분석한 그래프이다.

[44] 도2는 상기 합금에 MgO를 20% 첨가, 음극 활물질과 MgO를 8:2의 중량비로 혼합한 다음, XRD 리트벨트 방법에 의하여 분석한 그래프이다.

[45] 도3은 실시예1-5와 비교예1의 사이클 특성을 그래프로 도시한 것이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[46] 이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 형태의 예를 나타낼 뿐 이로써 본 발명이 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[47] 실시예1

[48] 1. 음극 활물질의 제조

[49] Si, Ni, Ti를 60:5:35의 중량비로 혼합한 후 멜트 스피닝(melt spinning) 방법을 사용하여 금속 리본을 제조하였다. 멜트 스피닝은 아르곤 가스를 주입, 산화가 이루어지지 않는 불활성 분위기 하에서 탄소 도가니를 이용하여 수행되었다. 제조된 금속 리본을 막자 사발에서 손으로 분쇄하여 금속 분말을 제조하고, 입자크기가 38 $\mu$ m이하가 되도록 체로 걸러내었다.

[50] 2. XRD 및 Spike 방법에 의한 상(phase) 분석

[51] XRD를 이용하여, 제조된 금속 분말의 상(phase)을 분석하였다. 분석에 사용된 장비는 Bruker AXS D4 Endeavor XRD이며, 1.94 A(Fe K 알파)의 파장을 사용하였다. LynxEye position sensitive detector가 분석에 사용되었다.

[52] 또한 결정질상과 비정질상의 비율을 정확하게 분석하기 위하여 Spike 분석법을 이용하였다. 위에서 제조한 금속 분말에 20%의 MgO를 혼합한 후 막자

사발에서 균일하게 섞고, 금속 분말의 상 분석에 사용한 방법과 동일한 방식으로 XRD 측정을 하였다. 이후 리트벨트 분석을 실시하여 재료 내에 존재하는 결정질 상과 MgO의 분율을 정확하게 구한 후 이로부터 비정질상의 분율을 구하였다.

[53] 3. 전극 및 전지의 제조

[54] 상기에서 제조된 음극 활물질을 이용하여 전극을 제조하였다. 전극은 금속분말과 도전제, 바인더를 섞어 제조하였다. 바인더로는 PVdF를 사용하였다. PVdF를 NMP에 녹인 후 금속 분말과 도전제를 함께 넣어 균일하게 슬러리를 제조하였다. 이때 도전제로는 아세틸렌 블랙(acetylene black)을 사용하였다. 상기 전극 슬러리에서 각 구성성분인 금속 분말, 도전제, 바인더의 중량비는 80:10:10이다. 제조한 슬러리를 구리 호일 위에 잘 도포한 후 진공 분위기에서 130°C에서 4시간 동안 건조시켰다.

[55] 제조한 전극과 금속 Li을 이용하여 coin half cell을 제조하였다. coin cell 제조시에 사용한 전해액은 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트를 3:7 비율로 포함하며 LiPF<sub>6</sub>가 1몰 용해되어 있다. 금속 Li과 전극 사이에는 분리막을 삽입하였다.

[56] 4. 전지의 성능(전기용량, 사이클 특성, 부피팽창률 등) 평가

[57] 제조한 coin cell을 이용하여 음극 활물질의 용량, 사이클 특성을 확인하였다.

[58] 이후 50사이클 충전 후 coin cell을 분해하여 두께를 측정하고, 초기 두께로부터 팽창한 정도를 측정하였다.

[59] 실시예 2-5

[60] 실시예1에서 제조한 금속 분말의 결정질상과 비정질상의 비율을 조절하기 위하여 볼밀링을 실시하였다(SPEX MILL 8000 사용). 볼밀링은 스테인리스 금속용기에 스테인리스 금속 볼과 금속 분말을 15:1의 중량비로 넣은 후 30시간(실시예2), 60시간(실시예3), 90시간(실시예4), 120시간(실시예5)동안 수행되었다. 볼밀링시 스테인리스 용기내부에 아르곤을 주입하여 불활성 분위기에서 볼밀링이 진행되었다.

[61] 볼밀링 후 결정구조를 분석하기 위해서 실시예1과 동일한 방법으로 XRD 분석을 진행하였다. 또한 실시예1과 동일한 방법으로 coin half cell을 제조하여 전지의 성능을 평가하였다.

[62] 비교예1

[63] 금속 재료를 벨트 스피닝 방법을 사용하여 용해한 후 공기 중에서 서서히 냉각하였다는 점을 제외하고는 실시예1-5와 동일한 방법으로 금속 덩어리를 제조하였다. 제조된 금속 덩어리를 절구와 공이를 이용하여 분쇄하였다. 분쇄한 금속 분말은 입자 크기가 38 $\mu$ m이하가 되도록 거른 후 사용하였다. 제조된 금속 덩어리는 결정질상의 비율이 실시예1-5에 비하여 상대적으로 더 높은 것으로 나타났다. 실시예1과 동일한 방법으로 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[64] 실시예1-5과 비교예1에서 상을 분석하고 전지의 성능을 평가한 결과를 하기

표3에 나타내었다.

[65] 표 3

	비정질상 비율	용량	50사이클 후 용량 유지율(50사이클 방전용량 /1사이클 방전용량 X 100)	50사이클 충전시 두께 팽창율(50사이클 충전시 두께 /1사이클 충전전 두께 X 100)
실시예1	46.6 %	843 mAh/g	60 %	257 %
실시예2	75 %	835 mAh/g	65 %	246 %
실시예3	81 %	830 mAh/g	67 %	233 %
실시예4	89 %	820 mAh/g	68 %	211 %
실시예5	90 %	816 mAh/g	75 %	182 %
비교예1	15 %	875 mAh/g	5 %	370 %

[66] 결정질과 비정질의 양은 spike 방법으로 구분하였으며, 실시예1의 경우 spike 분석한 결과를 앞서 서술하여 나타내었다.

[67] 평가결과:

[68] 실시예1-5는 비정질상의 비율이 40% 이상을 차지하였다. 실시예1-5에서는 전기용량도 탄소계 재료의 360mAh/g에 비하여 2배 이상 우수하면서(816~843mAh/g), 50사이클 이후 용량 유지율(60~75%)도 높고 부피팽창(182~257%)도 적은 것으로 나타났다. 특히, 불밀링을 진행할수록, 즉, 비정질상의 비율이 증가할수록, 전기용량은 감소되었으나(843mAh/g -> 816mAh/g), 50사이클 이후 용량 유지율이 60%에서 75%로 향상되었고, 부피팽창율도 257%에서 182%로 감소되어 전체적으로 우수한 성능을 갖는 것으로 나타났다.

[69] 반면, 서냉하여 제조한 비교예1의 경우 비정질상의 비율이 15%, 결정질 상의 비율이 85%로 결정질 상이 대부분을 차지하였다. 전기용량은 875mAh/g으로 우수한 것으로 나타났으나 50사이클 이후 용량 유지율이 5%로 매우 낮고, 부피팽창율도 370%로 매우 큰 것으로 나타났다.

[70] 이상의 결과를 통하여 비정질상의 비율이 증가함에 따라 사이클 특성이 우수하고 부피팽창도 제어할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[71] 도3은 실시예1-5와 비교예1의 사이클 특성을 그래프로 도시한 것이다. 도3을 보면 결정질 함량이 많은 비교예1에 비하여 비정질 함량이 많은 실시예1-5가, 그리고 실시예1-5중에서는 실시예1보다는 실시예2가, 실시예2보다는 실시예3, 4, 5로 갈수록, 즉, 비정질 함량이 더 많아질수록 사이클 특성이 우수한 것을

확인할 수 있다.

[72] 실시예6-10

[73] Si과 Co를 63:37의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하였다(실시예6). 제조된 Si-Co 합금을 실시예2-5와 동일한 방법으로 불밀링을 진행하여 금속 분말을 제조하였다(실시예7-10). 이후 실시예1과 동일한 방법으로 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[74] 비교예2

[75] Si과 Co를 63:37의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 비교예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하고, 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[76] 실시예11-15

[77] Si과 Ni를 65:35의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하였다(실시예11). 제조된 Si-Co 합금을 실시예2-5와 동일한 방법으로 불밀링을 진행하여 금속 분말을 제조하였다(실시예12-15).

[78] 이후 실시예1과 동일한 방법으로 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[79] 비교예3

[80] Si과 Ni를 65:35의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 비교예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하고, 상을 분석한 후, 전지의 성능을 평가하였다.

[81] 실시예16-20

[82] Si과 Mn을 61:39의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하였다(실시예16). 제조된 Si-Mn 합금을 실시예2-5와 동일한 방법으로 불밀링을 진행하여 금속 분말을 제조하였다(실시예17-20). 이후 실시예1과 동일한 방법으로 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[83] 비교예4

[84] Si과 Mn을 61:39의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 비교예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하고 상을 분석한 후, 전지의 성능을 평가하였다.

[85] 실시예21-25

[86] Si과 mish metal, Ni을 57:15:28의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조하였다(실시예21). 제조된 합금을 실시예2-5와 동일한 방법으로 불밀링을 진행하여 금속 분말을 제조하였다(실시예22-25). 이후 실시예1과 동일한 방법으로 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[87] 비교예5

[88] Si과 mish metal, Ni을 57:15:28%의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 비교예1과 동일한 방법으로 금속 분말을 제조, 상을 분석하고, 전지의 성능을 평가하였다.

[89] 실시예6-25와 비교예2-5에서 상을 분석하고 전지의 성능을 평가한 결과를 하기 표4에 나타내었다.

[90] 표 4

	비정질 상 비율	용량	50사이클 후 용량 유지율(50사이클 방전용량/1사이클 방전용량 X 100)	50사이클 충전시 두께 팽창율(50사이클 충전시 두께/1사이클 충전전 두께 X 100)
실시예6	38 %	987 mAh/g	45 %	296 %
실시예7	46 %	976 mAh/g	51 %	275 %
실시예8	49 %	969 mAh/g	57 %	266 %
실시예9	57 %	967 mAh/g	59 %	242 %
실시예10	64 %	961 mAh/g	64 %	239 %
비교예 2	7 %	1054 mAh/g	9 %	390 %
실시예11	32 %	1375 mAh/g	44 %	317 %
실시예12	41 %	1327 mAh/g	47 %	303 %
실시예13	49 %	1319 mAh/g	53 %	295 %
실시예14	55 %	1275 mAh/g	57 %	279 %
실시예15	57 %	1266 mAh/g	60 %	265 %
비교예3	4 %	1458 mAh/g	4 %	413 %
실시예16	43 %	955 mAh/g	57 %	292 %
실시예17	71 %	947 mAh/g	68 %	277 %
실시예18	76 %	920 mAh/g	71 %	268 %
실시예19	81 %	913 mAh/g	72 %	249 %
실시예20	88 %	918 mAh/g	74 %	218 %
비교예4	13 %	985 mAh/g	14 %	381 %
실시예21	61 %	1032 mAh/g	65 %	245 %
실시예22	79 %	978 mAh/g	69 %	228 %

실시예23	83 %	965 mAh/g	69 %	219 %
실시예24	88 %	959 mAh/g	74 %	202 %
실시예25	94 %	952 mAh/g	77 %	198 %
비교예5	27 %	1100 mAh/g	32 %	366 %

[91] 평가결과:

[92] 실시예6-25는 비정질상의 비율이 30% 이상을 차지하였다. 실시예6-25에서는 전기용량도 탄소계 재료의 360mAh/g에 비하여 2.5배 이상 우수하면서(913~1375mAh/g), 50사이클 이후 용량 유지율(44~75%)도 높고 부피팽창(198~317%)도 적은 것으로 나타났다. 특히, 불밀링을 진행할수록, 즉, 비정질상의 비율이 증가할수록, 사이클 특성이 향상되고 부피 팽창이 억제되는 것으로 나타났다.

[93] 반면, 비교예2-5의 경우 비정질상의 비율이 4-27%로, 결정질 상이 대부분을 차지하였다. 전기용량은 985~1458mAh/g로 우수한 것으로 나타났으나 50사이클 이후 용량 유지율이 4~32%로 매우 낮고, 부피팽창율도 366~413%로 매우 큰 것으로 나타났다.

[94] 이상의 결과를 통하여 비정질상의 비율이 증가함에 따라 사이클 특성이 우수하고 부피팽창도 제어할 수 있는 것을 알 수 있다.

[95] 실시예26-50

[96] 실시예1-25에서 제조된 금속 분말을 탄소와 50:50의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하고, 전지를 제조한 후 상을 분석하고 전지의 성능을 평가하였다.

[97] 비교예6-10

[98] 비교예1-5에서 제조된 금속 분말을 탄소와 50:50의 중량비로 혼합하였다는 점을 제외하고는 비교예1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하고, 상을 분석한 후, 전지의 성능을 평가하였다.

[99] 실시예26-50과 비교예6-10에서 상을 분석하고 전지의 성능을 평가한 결과를 하기 표5에 나타내었다.

[100] 표 5

	용량 (mAh/g)	50사이클 후 용량 유지율 (%)(50사이클 방전용량 /1사이클 방전용량 X 100)	50사이클 충전시 두께 팽창율 (%)(50사이클 충전시 두께 / 1사이클 충전전 두께 X 100)
실시예26	605	69	168
실시예27	598	71	164
실시예28	594	74	161
실시예29	588	78	158
실시예30	586	79	154
비교예6	619	31	226
실시예31	675	54	175
실시예32	670	59	168
실시예33	665	61	166
실시예34	664	67	161
실시예35	661	75	156
비교예7	709	33	227
실시예36	865	49	156
실시예37	841	54	151
실시예38	840	59	148
실시예39	821	64	147
실시예40	815	69	144
비교예8	911	29	211
실시예41	655	66	159
실시예42	653	74	151
실시예43	640	77	150
실시예44	637	79	147
실시예45	640	83	146
비교예9	674	41	223
실시예46	671	73	141
실시예47	660	76	138
실시예48	659	78	138

실시예49	651	81	135
실시예50	644	84	134
비교예6	732	49	194

[101] 평가결과:

[102] 실시예26-50에서는 전기용량도 탄소계 재료의 360mAh/g에 비하여 우수하면서(585~865mAh/g), 50사이클 이후 용량 유지율도 높고(49~83%) 부피팽창도 적은 것(134~168%)으로 나타났다. 특히, 불밀링을 진행할수록, 즉, 비정질상의 비율이 증가할수록, 사이클 특성이 향상되고 부피 팽창이 억제되는 것으로 나타났다.

[103] 반면, 비교예6-10의 경우 전기용량은 619~911mAh/g로 우수한 것으로 나타났으나 50사이클 이후 용량 유지율이 29~49%로 낮고, 부피팽창율도 194~227%로 매우 큰 것으로 나타났다.

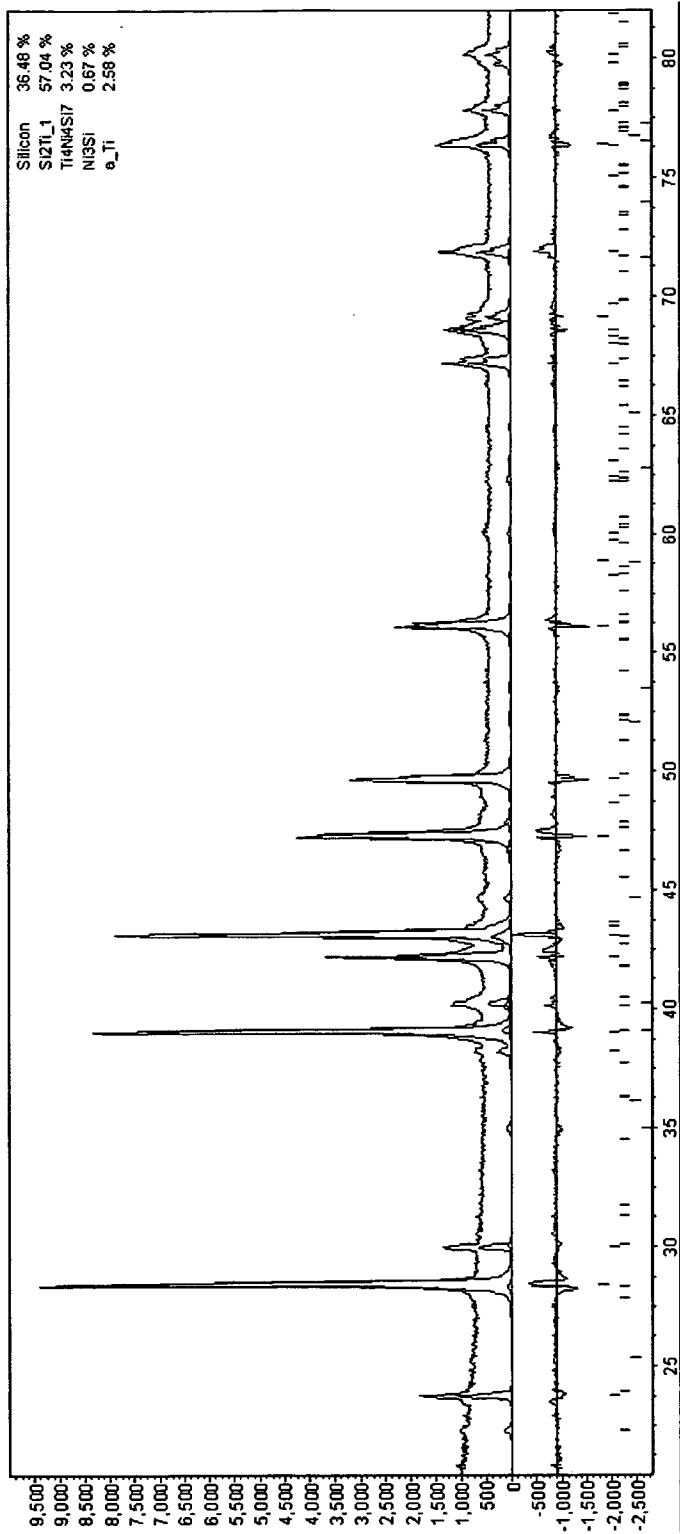
[104]

## 청구범위

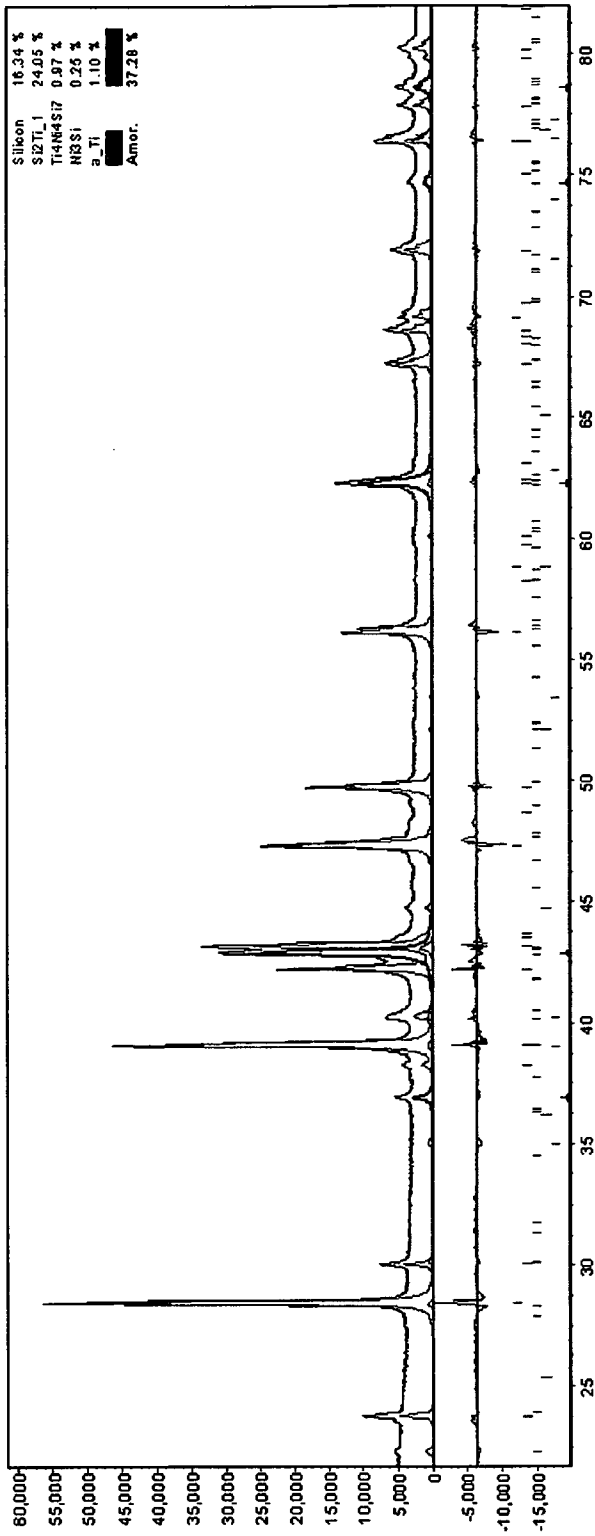
- [청구항 1] Si와 Si-금속 합금을 포함하는 결정질상, Si와 Si-금속 합금을 포함하는 비정질상을 포함하는 음극 활물질로서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금은 상기 합금을 이루는 금속이 서로 동일하거나 상이할 수 있는, 음극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 Si-금속 합금을 구성하는 금속은 Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Lu, Hf, Ta 및 란탄족원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소인, 음극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금에 있어서, 상기 합금을 구성하는 금속이 서로 동일한 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금에 있어서, 상기 금속은 1종의 금속인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금에 있어서, 상기 금속은 2종의 금속인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 1종의 금속은 Co, Ni, Mn 및 Ti로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 금속인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 2종의 금속은 Ti 및 Zr로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 금속과 Co, Ni 및 Fe로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 결정질상을 구성하는 Si-금속 합금과 상기 비정질상을 구성하는 Si-금속 합금에 있어서, 상기 금속은 희토류 원소로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 비정질상의 함량은 30중량% 이상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 음극 활물질을 포함하는 전극.
- [청구항 11] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 음극 활물질과 탄소재료로 된 음극 활물질을 포함하는 전극.

- [청구항 12] 제10항에 기재된 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.  
[청구항 13] 제11항에 기재된 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.

【**1**】



【**Fig 2**】



【도 3】

