



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월03일
(11) 등록번호 10-2356936
(24) 등록일자 2022년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0195608
(22) 출원일자 2014년12월31일
심사청구일자 2019년12월24일
(65) 공개번호 10-2016-0081582
(43) 공개일자 2016년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013193933 A*
KR1020130062105 A*
KR1020120101971 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
양지은
경기도 의왕시 내손로 13, 106동 404호 (내손동, 포일자이아파트)
정희철
경기도 군포시 오금로 34, 381동 102호 (금정동, 삼익소월아파트)
문진수
서울특별시 동작구 서달로2길 29, 102동 1401호 (흑석동, 청호아파트)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

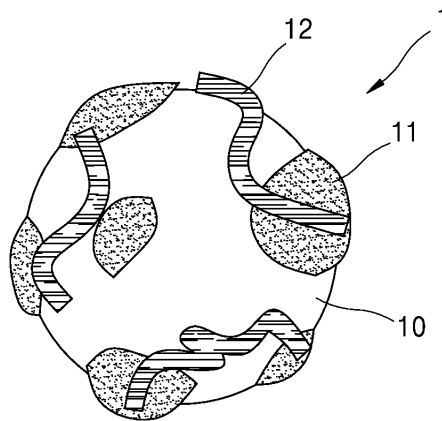
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 복합 음극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 리튬이차전지

(57) 요약

금속 실리사이드 코어; 실리콘 셀; 및 상기 실리콘 셀의 적어도 일 면에 분산된 금속 나이트라이드 및 탄소계 물질을 포함하는 복합 음극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 리튬이차전지가 제시된다.

대표도 - 도1a



명세서

청구범위

청구항 1

금속 실리사이드(metal silicide) 코어;

실리콘 셸; 및

상기 실리콘 셸의 적어도 일 면에 분산된 금속 나이트라이드(metal nitride) 및 탄소계 물질을 포함하며, 상기 금속 실리사이드는 $TiSi_x$ ($0 < x \leq 2$)인 복합 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 물질은 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 흑연 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 복합 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소계 물질의 함량은 복합 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 70 중량부인 복합 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 실리사이드와 상기 금속 나이트라이드는 동일한 금속을 포함하는 복합 음극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 실리사이드 및 나이트라이드는 티탄(Ti), 바나듐(V), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 크롬(Cr) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 복합 음극 활물질.

청구항 6

삭제

청구항 7

금속 실리사이드를 밀링하는 제1단계; 및

밀링된 금속 실리사이드를 질소 분위기 및 800 내지 1200℃의 온도에서 열처리하는 제2단계; 및

상기 열처리된 결과물을 탄소계 물질과 혼합하고 밀링을 실시하는 제3단계를 포함하여 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 복합 음극 활물질을 얻는 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제3단계에서 밀링 시간이 120분 이하인 복합 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 복합 음극 활물질을 포함하는 음극.

청구항 11

제10항에 있어서, 탄소계 물질을 더 포함하는 음극.

청구항 12

제10항의 음극을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 음극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 설계의 용이성으로 인해 지난 수십년 간 모바일 전자기기의 주요 전력 공급원 역할을 해왔고 향후 전기자동차 혹은 신재생 에너지의 전력저장장치 등으로 그 응용 범위를 넓혀 가고 있다. 이러한 시장의 요구에 부응하기 위해 보다 높은 에너지 밀도와 장수명 특성을 가지는 리튬이차전지 소재에 대한 연구도 지속적으로 강화되고 있다. 이중 음극 소재의 경우, 탄소를 비롯하여 실리콘, 주석, 게르마늄 등 여러 가지 물질에 대한 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 그 중에서 실리콘계 소재의 경우, 현재 상용화되어 있는 흑연 소재에 비하여 우수한 에너지 밀도를 보이고 있어 많은 관심을 받고 있다. 그러나 실리콘계 소재의 경우 실리콘 표면과 전해질의 부반응으로 인해 불안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 층이 형성되어 전기화학적 특성이 저하되거나, 충방전 시 발생하는 급격한 부피 팽창으로 인한 내부 응력으로 실리콘계 소재의 분쇄가 일어날 수 있다. 따라서, 실리콘 표면과 전해질의 부반응을 억제하여 SEI층 형성을 막고 충방전시 야기되는 급격한 부피 팽창을 억제할 수 있는 복합 음극 활물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 따른 부피 변화가 감소되고 전해질과의 접촉으로 부반응이 억제된 수명 특성 복합 음극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 한 측면에 따라,
- [0006] 금속 실리사이드(metal silicide) 코어;
- [0007] 실리콘 셸; 및
- [0008] 상기 실리콘 셸의 적어도 일 면에 분산된 금속 니트라이드(metal nitride) 및 탄소계 물질을 포함하는 복합 음극 활물질이 제공된다.
- [0009] 다른 측면에 따라,
- [0010] 금속 실리사이드를 밀링하는 제1단계; 및
- [0011] 밀링된 금속 실리사이드를 질소 분위기에서 열처리하는 제2단계; 및
- [0012] 상기 열처리된 결과물을 탄소계 물질과 혼합하고 밀링을 실시하는 제3단계를 포함하여 상술한 복합 음극 활물질을 얻는 복합 음극 활물질의 제조방법이 제공된다.

[0013] 또 다른 측면에 따라 상술한 복합 음극 활물질을 포함하는 음극이 제공된다. 이러한 음극은 탄소계 물질을 더 포함할 수 있다.

[0014] 또 다른 측면에 따라 상술한 음극을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0015] 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질은 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 따른 부피 변화가 감소되고 전해질과의 접촉으로 인한 부반응이 억제된다. 따라서 이러한 복합 음극 활물질을 이용하면 수명 및 용량 특성이 개선되면서 전기화학적 안정성 및 내구성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1a는 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질의 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 1b는 도 1a의 복합 음극 활물질에서 실리콘계 음극 활물질의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2a는 종래의 음극 활물질을 이용한 음극에서의 리튬의 삽입 및 탈삽입에 따른 변화를 나타낸 것이다.
- 도 2b는 일 구현예 따른 복합 음극 활물질을 이용한 음극에서의 리튬의 삽입 및 탈삽입에 따른 변화를 나타낸 것이다.
- 도 2c는 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질의 제조과정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 일 구현예에 따른 리튬이차전지의 개략도이다.
- 도 4a는 출발물질인 티탄 실리사이드의 전자주사현미경(SEM: Scanning electron microscope: SEM) 사진이다.
- 도 4b는 실시예 1에 따라 제조된 TiSi₂/Si/TiN/CNT 복합 음극 활물질에 대한 전자주사현미경(SEM) 분석 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 4c는 도 4b에서 동그라미 영역을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 TiSi₂/Si/TiN/CNT 복합 음극 활물질에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 TiSi₂/Si/TiN/CNT 복합 음극 활물질, 탄소나노튜브(CNT) 및 비교예 1에 따른 실리콘 음극활물질에 대한 라만 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1에 따라 제조된 TiSi₂/Si/TiN/CNT 복합 음극 활물질 및 CNT에 대한 라만 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 8은 제작예 1, 제작예 2 및 비교제작예 1에 따라 제조된 코인하프셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서 일 구현예에 따른 복합 음극 활물질, 그 제조방법, 상기 복합 음극 활물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0018] 일 측면에 따른 음극 활물질은 금속 실리사이드 코어; 실리콘 셸; 및 상기 실리콘 셸의 적어도 일 면에 분산된 금속 나이트라이드 및 탄소계 물질을 포함한다.

[0019] 실리콘 셸 표면에 형성된 금속 나이트라이드는 실리콘과 전해질의 직접적인 접촉을 막아주어 SEI층 형성을 억제하면서 탄소계 물질과 함께 실리콘 상에 전도 경로를 형성해 주어 전기화학적 특성에 있어서 속도 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 코어에 존재하는 금속 실리사이드는 셸을 이루는 실리콘 입자와의 물리적 결합력이 작용하여 실리콘 입자가 내부 응력으로 분쇄되는 것을 방지할 수 있다.

[0020] 본 명세서에서, “복합 음극 활물질”이란 서로 상이한 물리적 또는 화학적 성질을 갖는 2 이상의 물질이 결합되어 생성된 음극 활물질로서, 이를 구성하는 개개의 물질과는 다른 특성을 가지며, 최종 구조(finished structure)내에서 거시적 또는 미시적 규모에서 이를 구성하는 개개의 물질이 서로 분리되어 구별되는 음극 활물질을 의미한다.

- [0021] 본 명세서에서 “코어” 및 “셸”은 엄밀하게 금속 실리사이드 코어를 실리콘 셸이 완전히 둘러싸고 있는 경우만을 의미하지는 않고, 금속 실리사이드의 일부를 실리콘이 둘러싸고 있는 경우도 포함하는 것도 포함한다.
- [0022] 탄소계 물질로는 탄소나노튜브(CNT), 흑연, 탄소섬유 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 탄소나노튜브는 예를 들어 단일벽 CNT(single-walled carbon nanotube), 다중벽 CNT(multi-walled carbon nanotube), 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 CNT의 평균 종횡비는 약 300 이하일 수 있고, 예를 들어 약 250 이하이고, 구체적으로 50 내지 200일 수 있다.
- [0023] "평균 종횡비"는 "평균 직경에 대한 평균 길이의 비(average length/average diameter ratio)"로 하였고, "평균 직경"은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 10개 이상의 CNT를 관찰하여 가장 굵은 부분의 직경을 측정한 값의 평균값으로, "평균 길이"는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 10개 이상의 CNT를 관찰하여 길이를 측정한 값의 평균값으로 정한 것이다.
- [0024] 상기 CNT는 예를 들어, 평균 직경이 1nm 내지 50nm일 수 있다. 상기 범위 내의 평균 직경을 갖는 탄소 나노튜브는 상기 실리콘 셸의 적어도 일면 상에 골고루 배치됨으로써 전기 전도도를 향상시킬 수 있어 충방전 속도 특성이 보다 개선될 수 있다.
- [0025] CNT는 활성화 처리를 선택적으로 거칠 수 있다. 여기에서 활성화 처리는
- [0026] 예를 들어 상업적으로 입수 가능한 CNT를 질산, 황산과 같은 산, 과망간산칼륨과 같은 산화제 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 처리하고 초음파 처리를 실시하는 것을 말한다. 이러한 활성화 처리를 거치게 되면 CNT는 전도성이 더욱 더 향상될 수 있다.
- [0027] 탄소계 물질의 함량은 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 복합 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 70 중량부, 구체적으로 1 내지 50 중량부이다. 탄소계 물질의 함량이 상기 범위일 때 전기화학적 특성 저하 없이 내구성이 우수한 음극을 제조할 수 있다.
- [0028] 도 1a는 일구현예에 따른 음극 활물질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0029] 도 1a를 참조하여, 복합 음극 활물질 (1)은 실리콘계 음극 활물질 (10)의 적어도 일 면에 금속 나이트라이드, 예를 들어 티탄 나이트라이드 (11) 및 탄소계 물질 (12), 예를 들어 CNT가 분산된 구조를 갖고 있다.
- [0030] 도 1b는 도 1a에서 실리콘계 음극 활물질 (10)의 구조를 나타낸 것이다.
- [0031] 이를 참조하면, 실리콘계 음극 활물질 (10)은 코어에 금속 실리사이드 (13), 예를 들어 티탄 실리사이드(TiSi₂)가 존재하고, 그 바깥쪽으로 실리콘 입자 (10a)가 둘러싸고 있는 구조를 갖고 있다.
- [0032] 이하, 일구현예에 따른 복합 음극 활물질을 포함한 음극의 작용 효과를 설명하기로 한다.
- [0033] 도 2a는 종래의 실리콘 음극 활물질을 이용한 음극에서, 리튬의 삽입 및 탈삽입에 따른 음극 변화를 나타낸 것이다.
- [0034] 도 2a를 참조하여, 실리콘 음극 활물질 (20)을 이용한 음극에서는 집전체 (24) 상부에 형성된 음극 활물질층 (25)에 리튬이 삽입 및 탈삽입되면 리튬과 실리콘의 합금에 따라 부피 팽창이 일어나게 되고 내부 응력으로 활물질이 분쇄되고 활물질의 전기적 접촉이 상실되어 음극의 용량이 감소될 뿐만 아니라 음극이 붕괴될 수 있다.
- [0035] 이에 반하여, 도 2b를 참조하여 일구현예에 따른 복합 음극 활물질을 이용하면 티탄 실리사이드와 같은 금속 나이트라이드 (21)가 실리콘계 물질 (20a) 상부에 리튬에 대하여 비활성인 피막 형태로 형성됨으로써 음극 활물질이 전해질과 반응하는 것을 억제할 수 있고 실리콘 입자의 부피 변화에 따른 분쇄를 방지하여 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 금속 나이트라이드는 전도성을 갖고 있어 복합 음극 활물질로서의 전기화학적 특성에 있어 속도를 향상시켜줄 수 있다. 그리고 탄소계 물질 (22), 예를 들어 CNT가 전기적 경로 역할을 수행하여 복합 음극 활물질의 전기적 접촉이 양호한 상태로 유지될 수 있다. 이와 같이 탄소계 물질에 의하여 전기적 경로가 연결될 수 있어 일부 열화현상이 일어난 음극 활물질이 전기적으로 고립되는 것도 막아줄 수 있다. 그 결과 음극의 전기화학적 특성이 매우 우수할 뿐만 아니라 음극 활물질층 (25)의 구조가 안정적으로 유지되어 음극 및 이를 채용한 리튬이차전지의 내구성이 향상될 수 있다.
- [0036] 삭제

- [0037] 상기 실리콘 셀 표면에 금속 나이트라이드가 분산되어 있는 것은 금속 나이트라이드가 셀 표면에 균일한 코팅층을 형성하거나 아일랜드(island) 형태로 존재하는 경우뿐 만 아니라, 금속 나이트라이드 입자의 일부가 실리콘 입자에 박혀있는 경우도 포함할 수 있다.
- [0038] 금속 나이트라이드 및 탄소계 물질은 실리콘 셀의 적어도 일면에 형성된 코팅막에 존재할 수 있다. 상기 코팅막은 예를 들어 실리콘 셀을 완전 피복할 수 있다. 코팅막은 연속적인 막일 수 있고 또는 아일랜드(island) 형태와 같은 불연속적인 막일 수 있다.
- [0039] 상기 코팅막의 두께는 1 내지 200nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅막의 두께는 30nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 범위 내의 코팅막을 포함하는 복합 음극 활물질을 이용하면 음극 활물질과 전해질의 부반응을 억제할 수 있고 전기화학적 특성 및 내구성이 개선된 음극을 제조할 수 있다.
- [0040] 일구현예에 의하면, 상기 금속 실리사이드와 상기 금속 나이트라이드는 동일한 금속을 포함할 수 있다. 상기 금속 실리사이드 및 나이트라이드는 티탄(Ti), 바나듐(V), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 크롬(Cr) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다.
- [0041] 금속 실리사이드는 예를 들어 칼슘 실리사이드(CaSi₂), 마그네슘 실리사이드(Mg₂Si), 구리 실리사이드(Cu₃Si), 니켈 실리사이드(NiSi) 및 철 실리사이드(FeSi)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0042] 상기 금속 실리사이드는 TiSi_x(0<x≤2)일 수 있다.
- [0043] 금속 실리사이드는 나노입자 또는 마이크로입자일 수 있다. 금속실리사이드 나노입자의 평균입경은 10nm 내지 500nm이고, 금속실리사이드 마이크로입자의 평균입경은 100nm 내지 1 μ m일 수 있다.
- [0044] 금속 나이트라이드는 예를 들어 TiN 또는 CrN가 있다.
- [0045] 상기 금속 나이트라이드의 함량은 상기 실리콘 셀의 실리콘 1 몰을 기준으로 하여 0.5 몰 이하, 예를 들어 0.01 내지 0.5 몰이다.
- [0046] 상기 금속 실리사이드의 함량은 상기 실리콘 셀의 실리콘 1 몰을 기준으로 하여 0.5 몰 이하, 예를 들어 0.01 내지 0.5 몰이다.
- [0047] 이하, 도 2c를 참조하여 일구현예에 따른 복합 음극 활물질의 제조방법을 살펴보기로 한다. 도 2c에서 금속 실리사이드의 비제한적인 예로서 티탄 실리사이드(TiSi₂)를 사용한다.
- [0048] 먼저, 금속 실리사이드 (23)의 밀링을 실시한다. 밀링은 예를 들어 0.5 내지 12 시간 동안 수행될 수 있다. 밀링 시간이 상기 범위일 때 금속 실리사이드로부터 실리콘과 금속 나이트라이드로 상분리되는 과정이 신속하게 이루어질 수 있다.
- [0049] 상기 밀링에 사용되는 장치는 특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 밀링 장치라면 모두 가능하다. 예를 들어, 스펙스 밀(spex mill), 플레너터리 밀(planetary mill) 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 밀링된 티탄 실리사이드(TiSi₂) (23')을 질소 분위기에서 800 내지 1200^oC, 예를 들어 1050 내지 1150^oC의 온도에서 열처리를 실시한다. 열처리 시간은 열처리온도에 따라 달라지지만 예를 들어 0.5 시간 내지 5 시간 범위이다.
- [0051] 상기 열처리 단계를 통하여, 티탄 실리사이드(TiSi₂)가 실리콘과 티탄 나이트라이드(TiN)로 상분리(phase separation)가 일어나, 티탄 실리사이드(TiSi₂)와 같은 금속 실리사이드 코어; 실리콘 셀; 및 상기 실리콘 셀의 표면에 분산된 TiN과 같은 금속 나이트라이드를 포함하는 음극 활물질 (200)을 얻게 된다.
- [0052] 상기 음극 활물질 (200)에 탄소계 물질(예: CNT)을 혼합하고 밀링하는 과정을 실시한다. 이러한 밀링 과정을 거쳐 목적하는 금속 실리사이드(예: TiSi_x(0<x≤2)) 코어와 실리콘 셀을 갖는 실리콘계 음극 활물질 (20) 및 상기 실리콘계 음극 활물질 (20)의 적어도 일 면상에 금속 나이트라이드(예: TiN) (21) 및 탄소계 물질(예: CNT) (22)을 포함하는 복합 음극 활물질 (201)을 얻게 된다.
- [0053] 상기 음극 활물질과 탄소계 물질의 밀링시간은 120분 이하, 예를 들어 60분 이하, 구체적으로 10분 이하, 더 구체적으로 1 내지 8분이다. 밀링시간이 상기 범위일 때 CNT가 지나치게 작게 분쇄되는 것을 방지하여 초기효율

및 수명이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

- [0054] 밀링장치는 상술한 금속 실리사이드의 밀링시 적용가능한 밀링장치를 사용할 수 있다. 그리고 밀링과정은 건식 밀링 이외에 용매를 부가한 습식 밀링에 따라 수행할 수 있다.
- [0055] 상술한 음극 활물질과 탄소계 물질밀링 과정을 실시하기 이전에, 유기용매, 탄소계 물질 (22), 음극 활물질 (200)을 소니케이션하는 과정 또는 교반하는 과정을 더 거칠 수 있다. 이러한 소니케이션 과정 또는 교반하는 과정을 거친 후 유기용매를 제거하는 과정을 거쳐 상술한 밀링과정을 수행한다. 이러한 소니케이션 과정 또는 교반하는 과정을 거치게 되면 최종적으로 얻어진 복합 음극 활물질에서 탄소계 물질, 금속 나이트라이드의 분산성이 더 개선될 수 있다.
- [0056] 상기 유기용매로는 예를 들어 N-메틸 피롤리돈 등을 사용할 수 있다.
- [0057] 복합 음극 활물질은 라만 분석 스펙트럼에서 D/G 세기비가 0.2 내지 0.4 범위로서 일반적인 탄소계 물질의 D/G 세기비에 비하여 크다. 이러한 D/G 세기비를 가지는 경우 복합 음극 활물질의 전기화학적 특성 및 내구성이 우수하다.
- [0058] D 피크는 1350 내지 1450 cm^{-1} 에서 나오는 피크로서 D 모드라는 피크로서 sp^2 결합 구조에 결합이 있을 때 나타나는 피크이고 G 피크는 1520 내지 1675 cm^{-1} 에서 나타나는 피크로서 탄소-탄소 결합의 스트레칭에 해당하는 진동모드에서 기인하고 D/G 세기비는 탄소의 무질서도 및 결합(defect)의 존재 유무에 대한 정보를 준다.
- [0059] 또한 복합 음극 활물질은 X선 회절 분석을 통하여 Si, TiN 및 TiSi_2 상을 포함하고 있다는 것을 확인 가능하다.
- [0060] Si상의 존재는 2θ 가 약 28-29°, 43-44°, 56-57° 인 영역에서 나타나는 피크로 확인되고 TiN상은 2θ 가 36-37°, 41-42°, 61-62° 인 영역에서 나타나는 피크로 그 존재가 확인될 수 있다. 그리고 TiSi_2 상은 2θ 가 약 38-39° 인 영역에서 나타나는 피크로 확인 가능하다.
- [0061] 또 다른 한 측면에 따른 복합 음극 활물질은, 다공성 금속 실리사이드 상(phase); 실리콘 상; 및 i) 상기 실리콘 상 표면 또는 ii) 상기 금속 실리사이드 상과 실리콘 상의 계면에 분산된 금속 나이트라이드 상 및 탄소계 물질을 포함한다.
- [0062] 금속 실리사이드(예: 티탄 실리사이드)가 내부에 존재하고 그 주위에 실리콘이 존재하며 실리콘의 표면, 또는 실리콘과 금속 실리사이드의 계면에 금속 나이트라이드(예: 티탄 나이트라이드)와 탄소계 물질이 존재한다.
- [0063] 상기 다공성 금속 실리사이드는 기공도가 1% 내지 10%일 수 있다.
- [0064] 상기 다공성 금속 실리사이드와 금속 나이트라이드는 동일한 금속을 포함할 수 있다.
- [0065] 다른 일구현예에 의한 복합 음극 활물질은 금속 실리사이드가 입자의 중심부에 존재함으로써 실리콘 입자와 물리적으로 결합하여 부피팽창 시 발생하는 내부 응력을 완화시키는 버퍼로서 작용하여, 실리콘 입자간 분쇄를 방지할 수 있는 역할을 할 수 있을 뿐 아니라, 금속 실리사이드내에 존재하는 기공으로 부피팽창이 가능한 자유공간을 제공함으로써 부피변화로 인한 전극의 열화현상을 완화시킬 수 있다.
- [0066] 상술한 복합 음극 활물질은 상기 금속 실리사이드 코어, 실리콘 셸 및 상기 실리콘 셸의 적어도 일 면에 분산된 금속 나이트라이드 및 탄소계 물질을 포함하는 복합 음극 활물질을 선택적 에칭제로 처리하는 단계를 더 거쳐 제조할 수 있다.
- [0067] 상술한 선택적 에칭제로 처리하는 단계를 거치면, 금속 실리사이드만 선택적으로 에칭되어 기공이 형성될 수 있다. 선택적 에칭제는 HF 및 HCl 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0068] 선택적 에칭제로 처리하는 단계는 금속 실리사이드가 완전히 에칭될 때까지 행해질 수 있다. 그리고 열처리하는 800°C 내지 1200°C의 온도에서 행해질 수 있다.
- [0069] 또 다른 측면에 따라, 상술한 복합 음극 활물질을 포함하는 음극이 제공된다.
- [0070] 상기 복합 음극 활물질은 기공이 형성된 다공성 금속 실리사이드를 포함함으로써 충방전에 따른 음극 활물질의 팽창수축시 완충 역할을 하여 음극 활물질의 분쇄를 방지하고, 기공의 존재로 음극 활물질중 실리콘의 함량이 상대적으로 높아져 전지의 용량이 커질 수 있다.
- [0071] 음극 제조시 상술한 복합 음극 활물질 이외에 탄소계 물질은 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 탄소계 물질은

특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 탄소계 물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 탄소계 물질은 CNT, 흑연, 탄소섬유 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나가 사용될 수 있다. 상기 복합 음극 활물질에서 탄소계 물질의 함량은 복합 음극 활물질 총 중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 80 중량부, 예를 들어 5 내지 50 중량부일 수 있다.

- [0072] 다른 구현예에 따르는 음극은 상기 복합 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극은 예를 들어 상기 복합 음극 활물질 및 결합제를 포함하는 음극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기의 음극 활물질 조성물이 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 상기 복합 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0074] 상기 음극 활물질 조성물은 상술한 복합 음극 활물질외에 다른 탄소계 물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 물질은 예를 들어, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, CNT, 및 탄소섬유로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0075] 상기 도전제로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 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 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전제로 추가될 수 있다.
- [0076] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리아미드이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0077] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0078] 상기 복합 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0079] 또 다른 구현예에 따르는 리튬이차전지는 상기의 복합 음극 활물질을 포함하는 음극을 채용한다. 상기 리튬이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0080] 먼저, 상기 음극 제조방법에 따라 음극이 준비된다.
- [0081] 다음으로, 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0082] 상기 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.
- [0083] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)

다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다;

[0084] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0085] 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, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 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 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0086] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1$ 또는 2), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.

[0087] 양극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 상기 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0088] 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0089] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기 전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0090] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0091] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

- [0092] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0093] 예를 들어, 상기 전해질은 액체 전해질일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체 전해질일 수 있다. 예를 들어, 보론 산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용 가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 액체 전해질이 준비될 수 있다. 액체 전해질은 유기용매에 리튬염을 용해하여 제조할 수 있다.
- [0095] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물이다.
- [0096] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물이다.
- [0097] 도 3에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬이차전지 (31)는 양극 (33), 음극 (32) 및 세퍼레이터 (34)를 포함한다. 상술한 양극 (33), 음극 (32) 및 세퍼레이터 (34)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스 (35)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스 (35)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리 (36)로 밀봉되어 리튬이차전지 (31)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다.
- [0098] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0099] 또한, 상기 전지 구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0100] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0101] 실시예 1: 복합 음극 활물질의 제조
- [0102] 티탄 실리사이드 분말(LTS Chemical Inc., Titanium silicide)(TiSi_2) 3 g을 기계적 밀링기(SPEX Mill)를 이용하여 밀링을 약 30분 동안 실시하여 평균입경이 약 300nm인 티탄 실리사이드 입자로 분쇄하였다. 분쇄된 결과물을 질소 분위기하에서 약 1100°C의 온도에서 1시간 열처리하여 티탄 실리사이드(TiSi_2), 실리콘(Si), 및 티탄 나이트라이드(TiN)을 포함한 복합체를 얻었다.
- [0103] 상기 복합체 80 중량부에 CNT 20 중량부를 부가하고 이를 기계적 밀링기(SPEX Mill)에서 약 8분 동안 밀링을 실시하여 평균입경이 약 10 μm 인 $\text{TiSi}_2/\text{Si}/\text{TiN}/\text{CNT}$ 복합 음극 활물질을 얻었다. 상기 과정에 따라 얻어진 복합 음극 활물질에서 CNT의 길이는 약 5 μm 이고 평균직경은 약 15nm이었다.
- [0104] 상기 티탄 나이트라이드(TiN)의 함량은 실리콘(Si) 1 몰에 대하여 약 0.3 몰였고, 티탄 실리사이드(TiSi_2)의 함량은 실리콘(Si) 1몰을 기준으로 약 0.2몰이었다.
- [0105] 비교예 1: 실리콘(Si)
- [0106] 음극 활물질로서 실리콘 분말(평균입경: 5-10 μm)을 분쇄하여 얻은 실리콘 분말(평균입경: 약 100nm)만을 사용하였다.
- [0107] 제작예 1: 음극 및 코인 하프 셀의 제조
- [0108] 음극 활물질로서 상기 실시예 1에 따라 제조한 복합 음극 활물질, 도전제인 Ketchen black 300JD, 및 바인더인

리튬 폴리아크릴레이트)(LiPAA)의 NMP 용액을 음극 활물질:바인더: = 8:2의 중량비로 마노 유발에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일(두께; 15um) 위에 바 코팅으로 도포하였다. 이를 80°C에서 1차 건조하고 압연을 한 후 2차 고온 감압 건조(진공 분위기, 200°C, 2시간)하여 음극을 제조하였다.

- [0109] 상기 음극과 대극으로서 리튬 금속을 이용하여 코인하프셀(CR2032 type)을 제조하였다.
- [0110] 전해질로는 1.3M LiPF₆ 에틸렌 카보네이트(EC)/디에틸렌 카보네이트(DEC)/플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) (2/6/2 부피비)을 사용하였고, 세퍼레이터로서 폴리프로필렌 세퍼레이터(Cellgard 3501)를 사용하였다.
- [0111] 제작예 2: 음극 및 코인하프셀의 제조
- [0112] 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질 대신 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질과 흑연 7:3 중량비의 혼합물을 사용하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인하프셀을 제조하였다.
- [0113] 비교제작예 1: 음극 및 코인 하프 셀의 제조
- [0114] 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질 대신 비교예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극 및 코인하프셀을 제조하였다.
- [0115] 평가예 1: 전자주사현미경(SEM) 분석
- [0116] 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질에 대한 SEM 분석을 실시하였고 그 결과를 도 4a 내지 도 4c에 나타내었다. 전자주사현미경 분석에는 S-5500(Hitachi사)을 이용하였다.
- [0117] 도 4a는 출발물질인 티탄 실리사이드의 SEM 사진이고, 도 4b는 복합 음극 활물질의 SEM 사진이다. 그리고 도 4c는 도 4b에서 동그라미 영역을 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.
- [0118] 이를 참조하여, 복합 음극 활물질의 형상을 확인할 수 있었다.
- [0119] 평가예 2: X선 회절 분석
- [0120] 상기 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질에 대하여 CuK α 를 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. X선 회절 분석은 Cu K α radiation(1.540598Å을 이용한 Rigaku RINT2200HF+ 회절계(diffractometer)를 이용하여 실시하였다.
- [0121] 상기 X선 분석 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0122] 도 5를 참조하여, 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질은 Si, TiN, TiSi₂ 상을 유지하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0123] 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질에서 Si상의 존재는 2 θ 가 약 28-29° , 43-44° , 56-57° 인 영역에서 나타나는 피크로 확인되었고, TiN상은 2 θ 가 약 36-37° , 41-42° , 61-62° 인 영역에서 나타나는 피크로 그 존재가 확인되었다. 그리고 TiSi₂ 상은 2 θ 가 약 38-39° 인 영역에서 나타나는 피크로 확인되었다.
- [0124] 평가예 3: 라만 분석
- [0125] 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질 및 비교예 1의 실리콘에 대하여 라만 분석을 실시하였다. 라만 분석은 Raman 2010 Spectra (NT-MDT Development Co.) (Laser system: 473, 633, 785nm, Lowest Raman shift: ~50cm⁻¹, 공간해상도(Spatial resolution): 약 500nm)를 이용하여 실시하였다.
- [0126] 라만 분석 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다. 도 6 및 도 7에는 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질과의 비교를 위하여 CNT에 대한 라만 분석 결과를 함께 나타내었다.
- [0127] 도 6을 참조하여, 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질은 탄소의 전형적인 피크를 나타냈다. 그리고 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 복합 음극 활물질은 CNT에 비하여 D/G 세기비가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 D/G 세기비가 증가하는 것은 밀링에 의하여 CNT의 과단면이 발생되어 CNT를 구성하는 탄소 원자 배열에 변경(구조적인 결함 형성)이 생겼다는 것을 나타낸다.
- [0128] 평가예 4: 충방전 특성

[0129] 제작예 1, 제작예 2 및 비교제작예 1에 따라 각각 제조된 코인하프셀의 충방전 특성을 충방전기 (제조사: TOYO, 모델: TOYO-3100)로 평가하였다. 구체적으로, 상기 각 코인하프셀을 첫번째 사이클(n=1)에서 상온(25℃)에서 1C(단위: mA/g)의 속도(C-rate)로 전압이 0.01V가 될 때까지 충전시킨 후 1C의 속도로 전압이 1.5V가 될 때까지 방전시켰다. 이후, 10분간 휴지(rest)하였다. 이어서, 두번째 및 그 이후의 사이클(n≥2)에서 상기 각 코인 하프 셀을 상온(25℃)에서 1C의 속도로 전압이 0.01V가 될 때까지 충전시킨 후 1C의 속도로 전압이 1.5V가 될 때까지 방전시켰다. 이러한 충전 및 방전 사이클을 총 100회(즉, n=100) 실시하였다.

[0130] 초기 효율 및 충방전 특성

[0131] 상기 제작예 1, 2 및 비교제작예 1에 따라 각각 제조된 코인하프셀의 초기효율 및 용량유지율을 하기 식 1 및 식 2에 따라 계산하였다. 상기 제작예 1, 2 및 비교제작예 1에 따라 각각 제조된 코인하프셀의 용량 유지율 평가 결과는 도 8에 나타난 바와 같다. 그리고 상기 제작예 1, 2 및 비교제작예 1에 따라 각각 제조된 코인하프셀의 초기효율 및 용량 유지율 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0132] [식 1]

[0133] 초기효율(%) = (1st 사이클에서의 방전용량 / 1st 사이클에서의 충전용량) × 100

[0134] [식 2]

[0135] 용량유지율(%) = (100th 사이클의 방전용량 / 1st 사이클의 방전용량) × 100

표 1

구 부분	초기효율 [%]	수명 특성(@100th cycle) [%]
제작예 1	85.3	70.7
제작예 2	86.6	88.8
비교제작예 1	72.3	5.83

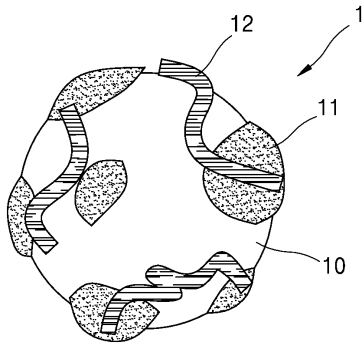
[0137] 상기 표 1 및 도 8에서 보여지는 바와 같이, 제작예 1 및 2에 따라 제조된 코인 하프 셀은 비교제작예 1의 경우에 비하여 수명 특성 및 초기효율이 현저하게 개선되었다.

부호의 설명

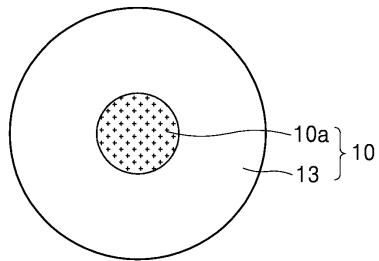
- [0138]
- 1, 2, 201: 복합 음극 활물질
 - 10, 20: 실리콘계 음극 활물질
 - 11, 21: 금속 나이트라이드
 - 23: 금속 실리사이드
 - 24: 집전체
 - 25: 음극 활물질층
 - 31: 양극
 - 32: 음극
 - 34: 세퍼레이터
 - 35: 전지 케이스
 - 36: 캡 어셈블리

도면

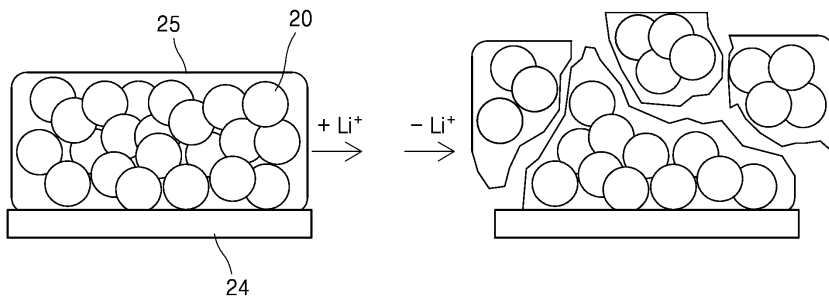
도면1a



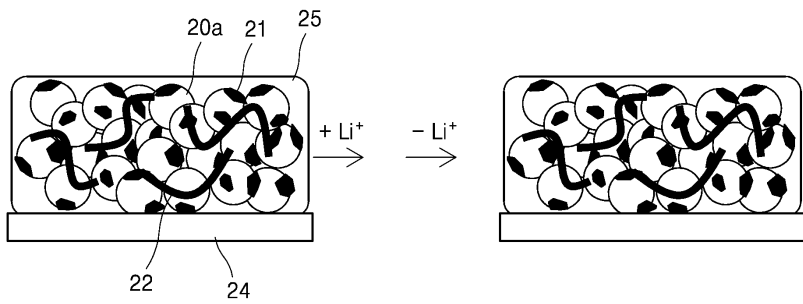
도면1b



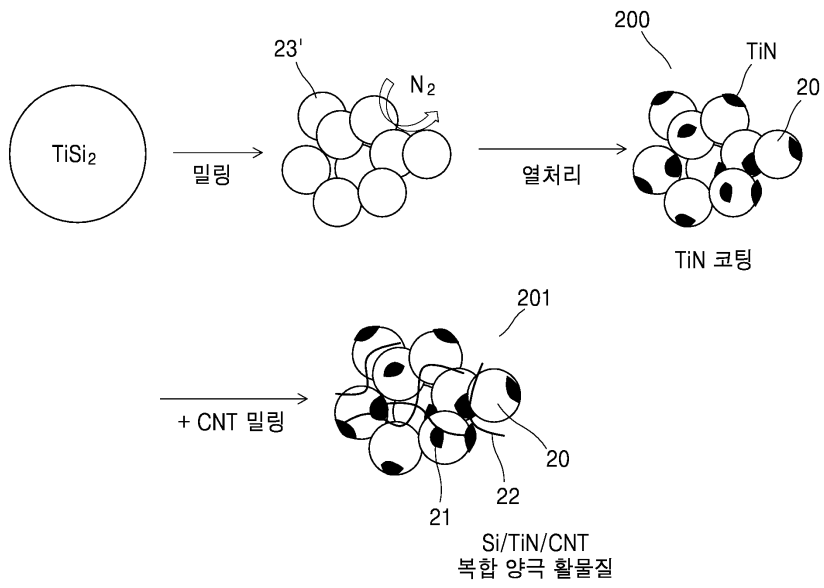
도면2a



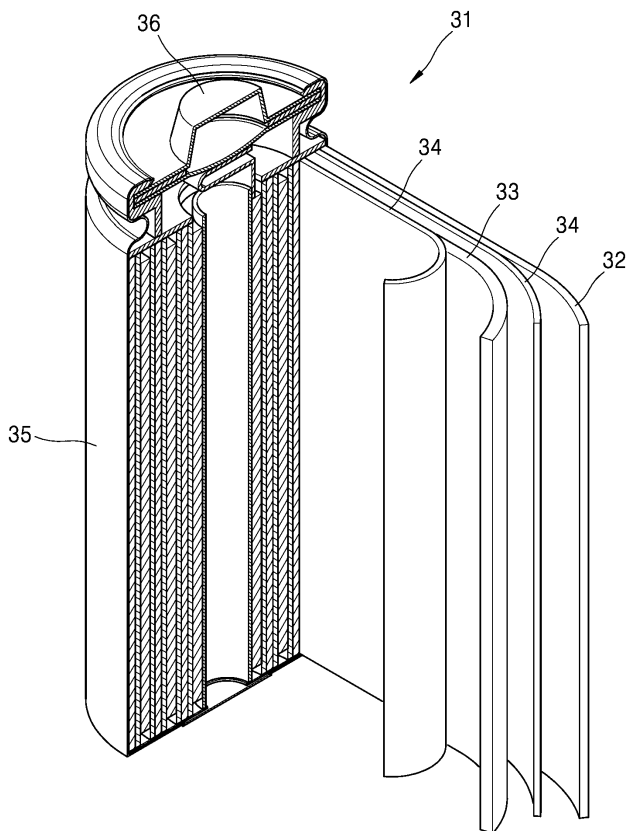
도면2b



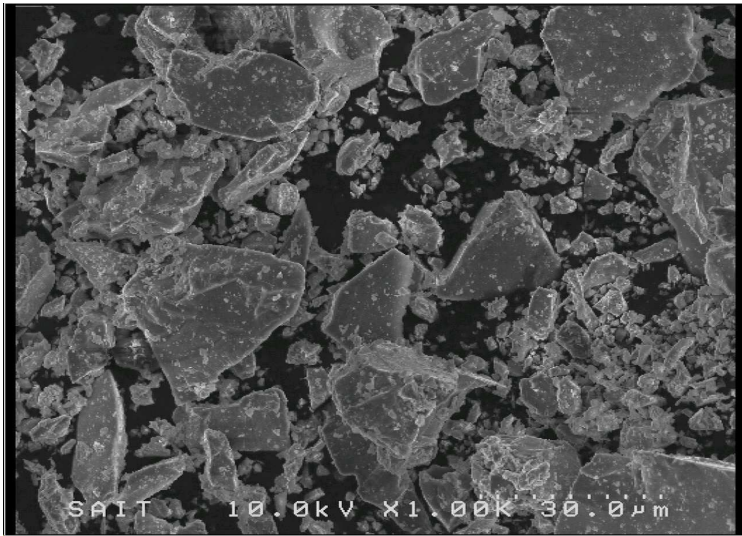
도면2c



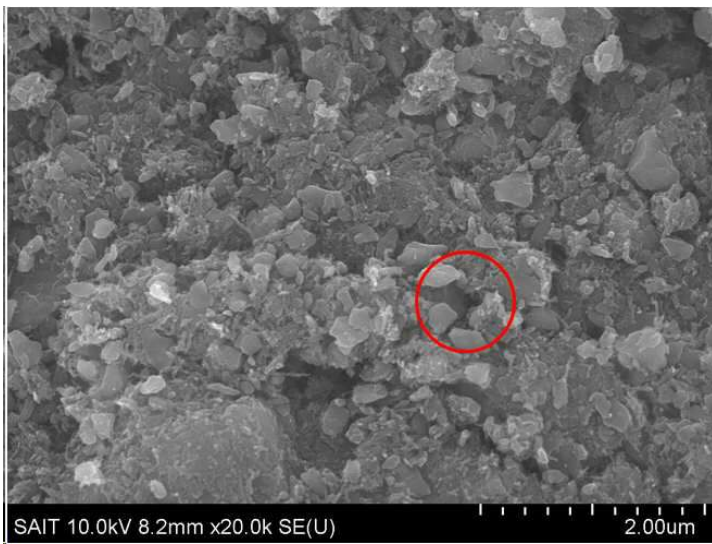
도면3



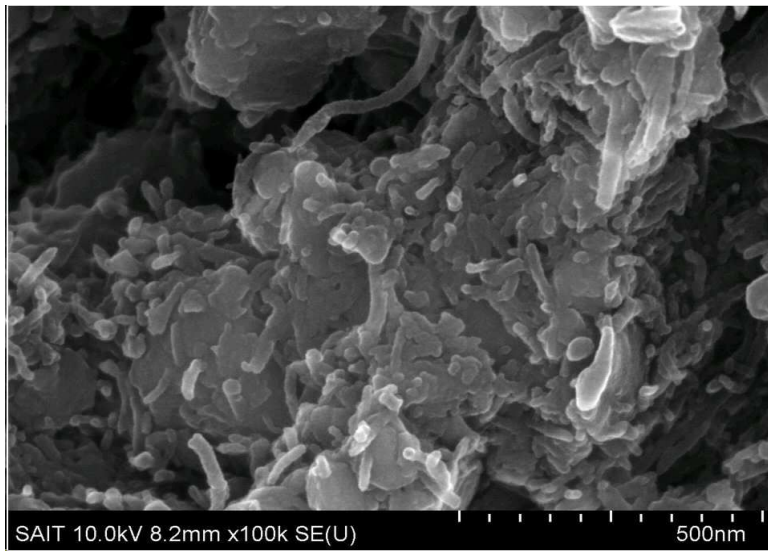
도면4a



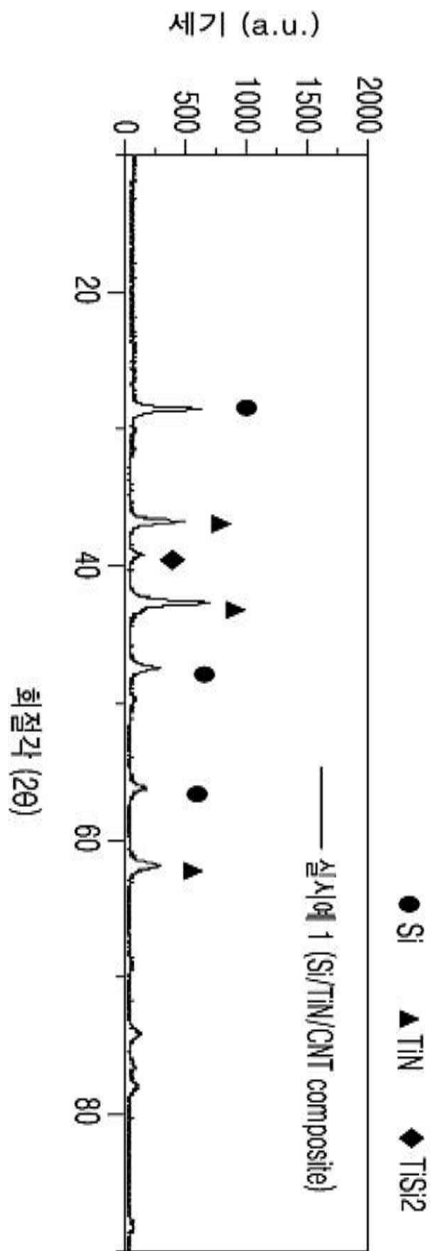
도면4b



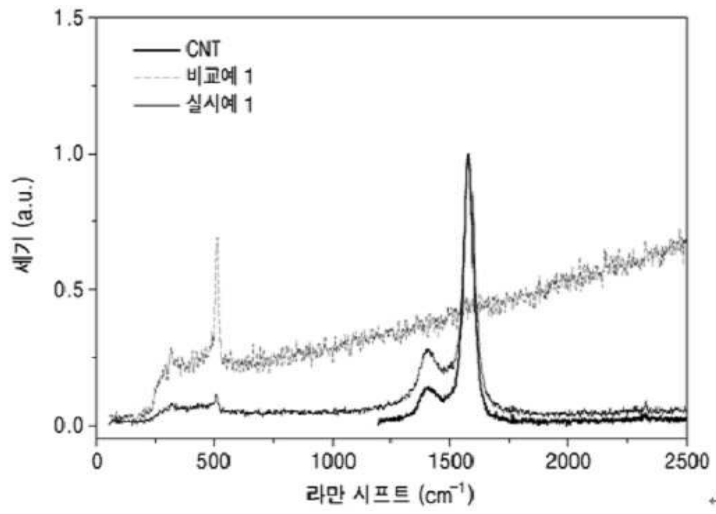
도면4c



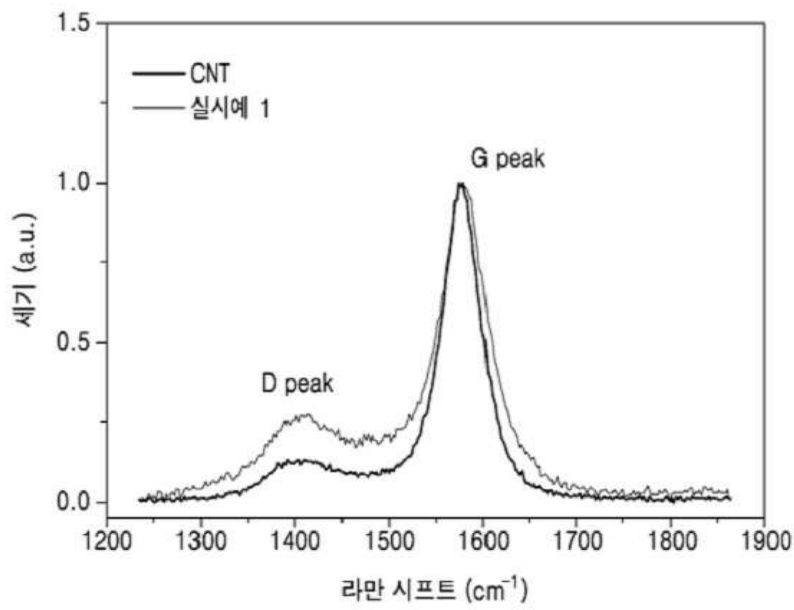
도면5



도면6



도면7



도면8

