



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0025547

(43) 공개일자 2016년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0019762(분할)

(22) 출원일자 2016년02월19일

심사청구일자 2016년02월19일

(62) 원출원 특허 10-2013-0093352

원출원일자 2013년08월06일

심사청구일자 2013년08월06일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

송승완

세종특별자치시 다솜로 290 (어진동, 한뜰마을3단지) 304-401

뉴엔단티엔

대전광역시 유성구 장대동 3152, 202호

뉴엔쿠웅

대전광역시 유성구 장대동 3152, 202호

(74) 대리인

특허법인 플러스

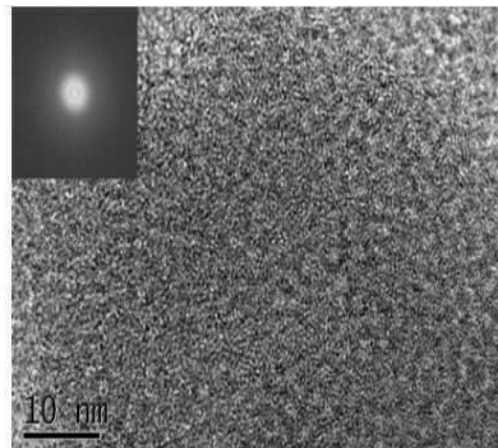
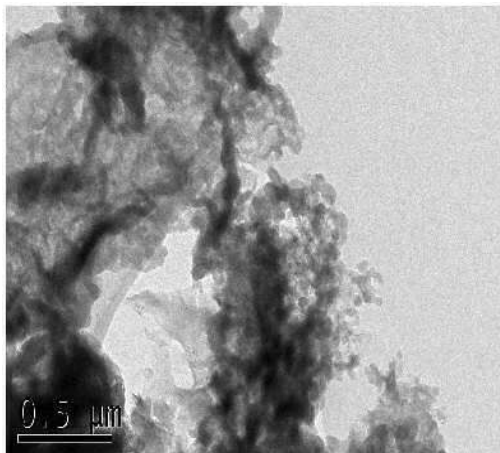
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 실리콘 복합재 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 분말과 실리카 분말을 반응시켜 실리카의 산소가 리튬으로 전달되는 산소 교환반응(single displacement)을 통하여 나노 실리콘계 화합물 분말을 형성하고, 이를 이용하여 그래핀 및 탄소섬유를 포함하는 제조되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재, 이의 제조방법 및 상기 복합재를 함유한 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012H1B8A2026203

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 고신뢰성 리튬이차전지 핵심소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 실리콘 아산화물은 SiO_x ($0 < x < 0.5$)인 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재.

청구항 3

제1항 및 제2항 중에서 선택되는 어느 한 항의 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제3항의 리튬이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 실리콘 복합재 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지용 음극 재료 중 실리콘은 탄소 재료를 대체할 수 있는 물질로 상용화된 흑연질 재료의 이론 용량보다 큰 이론 용량을 갖고 있다. 그러나 실리콘은 리튬과의 합금화(alloying) 및 비합금화(de-alloying) 과정에서 많은 부피 변화로 인하여 전극이 열화되기 때문에 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다.

[0003] 이러한 부피 변화에 따른 전극의 퇴화를 막기 위하여 다공성 실리콘을 이용하여 부피 변화에 대한 완충 효과를 갖도록 하는 방안이 검토되고 있다. 또한, 입자의 크기를 나노 크기로 제조하여 전극의 절대적인 부피 변화를 최소화하려는 노력이 진행되고 있다.

[0004] 실리콘 산화물(SiO)은 리튬과의 반응에 의해 형성된 리튬 산화물(Li_2O)과 리튬실리케이트($\text{Li}_4\text{Si}_2\text{O}_7$)가 실리콘의 부피변화를 완화시키는 효과가 있어 실리콘보다는 안정한 충방전 성능을 얻을 수 있지만, 실리콘(Si)보다 용량과 전기전도도가 낮다는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 SiO -카본 복합재 또는 카본 코팅된 SiO 소재를 개발하는 노력이 진행되고 있다.

[0005] 상기 실리콘 나노분말을 제조하는 방법으로는 화학적 또는 전기 화학적 방법으로 실리콘 웨이퍼를 식각하는 방법이 보고된 바 있다. 또한, 나노 크기의 실리콘 입자를 합성하는 다른 방법으로 유기-금속계 전구체를 이용하여 합성하는 방법 또는 액상의 전구체를 환원하는 방법이 알려져 있다. 그러나 유기-금속계 전구체 또는 액상 전구체는 반응성이 매우 강하고 독성이 강하여 산소나 수분이 없는 조건에서 합성하여야 하는 단점이 있다.

[0006] 또한, 상기 실리콘 나노 분말의 제조방법으로는 다공성의 실리콘 입자를 초음파 처리하는 방법, 콜로이드 합성

법, 진공증착법 등을 이용하여 제조하는 방법이 있으나, 상기 방법들은 비용이 높은 공정이 요구되고, 전구체 또는 식각 용액이 유독한 문제점이 있다.

[0007] 한국공개특허 제10-2004-0082876호(특허문헌 1)에는 실리콘전구체와 알카리금속 또는 알카리 토금속을 열처리를 통해 실리콘 입자를 제조하고 이를 초음파를 이용하여 실리콘 나노입자를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 리튬이차전지 음극용 활물질에 적용시 부피 팽창 및 박리 등으로부터 안정성을 개선할 수는 있으나, 충방전 성능이 충분하지 못하고, 사이클 특성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0008] 한편, 그래핀, 탄소나노튜브 등의 도전성 재료를 전지용 전극재료로서 사용하는 것에 관해 지속적으로 연구되고 있다. 한국공개특허 제10-2011-0059130호(특허문헌 2)에는 탄소나노튜브 및 그래핀이 혼합된 복합 조성물 및 이를 전극재료로 이용하는 방법에 관해 기재되어 있으나, 이는 실리콘 또는 실리콘 아산화물 나노 분말을 사용하고 있지 않으며 전극재료로서 단순히 탄소섬유, 그래핀 등의 다양한 성분들을 혼합하여 전지에 적용하는 것에 관해서만 기재되어 있어 실리콘계 나노 분말상을 포함하는 전극재료의 입자크기, 기공정도, 전기전도도 등의 물리화학적 특성을 개선시키는 데 한계가 있다.

[0009] 따라서, 경제적으로 저렴하면서도 상온에서 간단하게 나노 실리콘계 입자를 제조하고 이에 도전성재료를 부가하여 이차전지 음극재료의 입자크기, 표면적, 기공 정도, 나노구조 등의 물리화학적 특성을 조절함으로써 활물질로서의 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있는 방법에 대한 연구 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2004-0082876호(2004.09.30)

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2011-0059130호(2011.06.02)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 저가의 실리카를 이용하여 나노 실리콘계 화합물 분말을 합성하며, 상기 나노 실리콘계 화합물, 그래핀 및 탄소섬유를 포함함으로써 비용을 절감하면서 전극 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물과 그래핀 및 탄소섬유를 포함하여 제조되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재에 있어서, 상기 나노 실리콘 아산화물(SiO_x)은 $0 < x < 0.9$, 종계는 $0 < x < 0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.2 < x < 0.4$ 일 수 있다.

[0015] 본 발명은 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명은 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 함유한 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

[0017] 본 발명은 (a) 리튬 분말과 실리카 분말을 산소 교환 반응시켜, 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물 분말을 제조하는 단계 및 (b) 상기 제조된 나노 실리콘계 화합물 분말과, 그래핀 및 탄소섬유를 혼합하는 단계를 포함하는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제조하는 방법을 제공한다.

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (a)단계는 제조된 나노 실리콘계 화합물 분말을 리튬 산화물로부터 분리 및 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (b)단계는 나노 실리콘계 화합물 분말과, 그래핀 및 탄소섬유를 각각 용매에 분산시킨 슬러리를 혼합한 다음 상기 용매를 제거한 후 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] *본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, 실리카 분말은 폼드 실리카, 마이크로포러스 실리카, 메조포러스 실리카 및 매크로포러스 실리카 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, 실리카 분말은 제한되지 않지만 예를 들면 직경이 2 nm ~ 30 μ m일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, 그래핀은 특별히 제한되지 않지만 예를 들면 직경이 10nm ~ 5 μ m일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, 탄소섬유는 특별히 제한되지 않지만 예를 들면 두께 1nm ~ 5 μ m, 길이 50 ~ 200 μ m일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, 리튬과 실리카(SiO_2)의 몰비는 본 발명이 목적으로 하는 범위내에서 조절하여 사용할 수 있으며, 예를 들면 2 ~ 6 : 1일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (a)단계는 비활성 분위기 내에서 혼합한 후, 충분한 시간, 일 예를 들면, 1 ~ 20 시간동안 불밀링을 실시하여 고상반응 할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (a)단계의 산소 교환 반응은 교환반응이 충분히 진행될 수 있는 온도라면 제한되지 않으며, 예를 들면 0 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 실시할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (b)단계의 탄소 섬유는 산처리를 통해 표면 산화된 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (b)단계에서 나노 실리콘계 화합물 분말과, 그래핀 및 탄소 섬유의 혼합물의 중량혼합비는 크게 제한되는 것은 아니지만 종계는 1 : 9 ~ 9 : 1일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (b)단계에서 그래핀 및 탄소 섬유는 크게 제한되는 것은 아니지만 종계는 중량혼합비가 1 : 10 ~ 10 : 1일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법에 있어서, (b)단계는 크게 제한되지 않지만 예를 들면 0 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재에 있어서, 탄소 섬유는 통상의 탄소 섬유라면 크게 제한되지 않으며, 예를 들면 카본파이버, 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노와이어 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며 이를 개질한 것일 수도 있다.
- [0033] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제공할 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0034] 본 발명은 저가의 실리카를 이용하여 나노 실리콘계 화합물 분말을 합성하여 비용을 절감하면서 동시에 이차전지 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 반응공정이 단순하여 생산성 및 경제성이 뛰어나고 환경친화적인 나노 실리콘계 화합물-그래핀

-탄소섬유 복합재의 제조방법을 제공할 수 있는 이점이 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 다양한 종류의 실리카를 사용할 수 있으며, 그래핀과 탄소섬유의 물리적 특성과 함량을 제어함으로써 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 입경, 기공도, 전기전도도를 이차전지용 음극에 최적화하여 적용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 나노 실리카로부터 얻은 나노 실리콘 분말의 TEM 이미지와 전자회절패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 나노 실리콘-그래핀-탄소섬유 복합재 분말의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘 복합재 음극을 포함하는 리튬이차전지의 정전압순환곡선을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘- 그래핀-카본섬유 복합재 음극의 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘- 그래핀-카본섬유 복합재 음극의 용량 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 음극과 실리콘 음극의 싸이클 성능 비교를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 의해 제조된 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$) 분말의 TEM 이미지와 elemental mapping 이미지를 나타낸 것이다.

도 8는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)- 그래핀-카본섬유 복합재 음극의 용량 프로파일을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 본 발명의 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재, 리튬이차전지용 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 본 발명의 발명자들은 리튬이차전지용 음극활물질을 개발하기 위하여 연구한결과, 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물과 그래핀 및 탄소섬유를 포함하여 제조되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제공하여, 놀랍게도 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 비용을 절감하면서 동시에 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0040] 본 발명은 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물과 그래핀 및 탄소섬유를 포함하여 제조되는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제공할 수 있다. 이때, 상기 나노 실리콘은 나노 크기의 실리콘(Si)이며, 나노 실리콘 아산화물은 SiO_x 에서 x의 범위가 $0 < x < 0.9$, 좋게는 $0 < x < 0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.2 < x < 0.4$ 일 수 있다. 상기 범위에서는 전극의 전기전도도가 더욱 우수하고, 리튬이차전지의 충방전 가역성 및 용량이 매우 우수한 특성이 있어서 좋다.

[0041] 본 발명은 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명은 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 함유한 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명은 (a) 리튬 분말과 실리카 분말을 산소 교환 반응시켜, 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의

혼합물 중에서 선택되는 나노 실리콘계 화합물 분말을 제조하는 단계 및 (b) 상기 제조된 나노 실리콘계 화합물 분말과, 그래핀 및 탄소섬유를 혼합하는 단계를 포함하는 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 제조하는 방법을 제공한다.

[0044] 구체적으로, 본 발명의 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 제조방법은 리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 반응시켜 실리카의 산소가 리튬으로 전달되는 산소 교환반응(single displacement)이 이루어지도록 하여 나노 실리콘계 화합물 분말을 생성하고, 이후, 생성된 나노 실리콘계 화합물 분말, 그래핀 및 탄소섬유를 균일하게 혼합하는 것을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 나노 실리콘계 화합물 분말은 나노 실리콘, 나노 실리콘 아산화물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0046] 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 제조방법에 있어서, 나노 실리콘계 화합물 분말이 나노 실리콘(Si)일 경우 반응식은 하기 반응식 1과 같다.

[0048] $4 \text{ Li} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{Li}_2\text{O}$ (반응식 1)

[0050] 즉, 상기 나노 실리콘은 리튬 금속 분말이 산화리튬으로 산화되면서 실리카를 환원시켜 생성된다.

[0051] 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 제조방법에 있어서, 나노 실리콘계 화합물 분말이 나노 실리콘 아산화물(SiO_x)일 경우 반응식은 하기 반응식 2와 같다.

[0052] 이때, 나노 실리콘 아산화물(SiO_x) 분말은 실리카가 불완전 환원되어 형성되는 것으로, 상기 실리콘 아산화물(SiO_x)에서 x 는 $0 < x < 0.9$, 종계는 $0 < x < 0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.2 < x < 0.4$ 일 수 있다. 상기 실리콘 아산화물 나노 분말은 리튬 분말과 실리카 분말의 산소 교환반응 시간이나 리튬과 실리카의 몰비를 조절하여 환원이 충분히 이루어지지 않게 함으로써 일부 산소가 잔류하여 아산화물이 형성될 수 있다. 일례로, 리튬 분말과 실리카 분말의 볼밀 공정을 3시간 이내로 하거나, 실리카와 반응하는 리튬이 4몰 이하인 경우에 실리카 환원이 충분히 이루어지지 않아 아산화물을 형성할 수 있다.

[0054] $(4-2x) \text{ Li} + \text{SiO}_2 \rightarrow (2-x) \text{ Li}_2\text{O} + \text{SiO}_x$ (반응식 2)

[0056] 본 발명에서 사용되는 실리카(SiO_2) 분말은 폼드 실리카(fumed silica), 마이크로포러스 실리카(microporous silica), 메조포러스 실리카(mesoporous silica) 및 매크로포러스 실리카(macroporous silica) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 실리카의 종류, 크기 또는 기공 크기에 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0057] 상기 실리카 분말은 바람직하게는 $2 \text{ nm} \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ 의 직경인 것을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 인 것을 사용할 수 있다. 실리카 분말의 입경이 상기 범위를 초과하면 리튬확산이 용이하지 않을 수 있으며, 미만이면 높은 비표면적과 표면에너지로 인해 입자 뭉침 현상이 일어나 음극 제조시 요구되는 입자 분산력이 떨어질 수 있다.

[0058] 상기 그래핀은 직경이 $10 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있으며, 상기 탄소섬유는 두께가 $1 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$, 길이 $50 \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있다. 또한 상기 탄소 섬유는 카본 파이버(carbon fiber), 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 및 탄소 나노와이어(carbon nanowire) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0059] 상기 리튬과 실리카(SiO_2)의 몰비는 $2 \sim 6 : 1$ 일 수 있으며, 리튬이 6보다 큰 비율을 가지게 되면 반응 후 남은 리튬을 제거하기 위해 사용되는 산의 양 증가와 폐수 증가 결과를 얻을 수 있고, 2보다 작은 비율일 경우 산소 함량이 높은 산화물 (SiO_y , $1 < y < 2$)이 얻어져 리튬이차전지의 충방전 가역성 및 용량이 감소하는 결과를 얻을

수 있다.

- [0060] 상기 나노 실리콘계 화합물 분말을 형성하는 단계는 일예로, 리튬 분말과 실리카 분말을 글러브 박스 내에서 혼합한 후 1 내지 20시간동안 볼밀링을 수행하여 실시할 수 있다. 이때, 글러브박스는 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 분위기일 수 있으며, 상기 리튬과 실리카의 볼밀을 통한 산소 교환반응 온도는 0 ~ 300℃일 수 있다. 상기 반응온도가 300℃ 초과이면 입자크기가 크고 작은 불균일한 입자들이 얻어질 수 있어 바람직하지 않으며, 0℃ 미만이면 산소의 교환반응속도가 낮아질 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 상기 나노 실리콘계 화합물 분말을 제조하는 단계 이후에, 제조된 나노 실리콘계 화합물 분말을 리튬 산화물로부터 분리 및 정제하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 분리 및 정제 공정은 산처리를 통해 부반응물인 리튬산화물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 얻어진 리튬산화물은 하기 반응식 3 및 4과 같이 산과 반응하여 염화리튬(LiCl)이 생성된다.
- [0064]
$$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} \quad (\text{반응식 3})$$
- [0065]
$$\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{반응식 4})$$
- [0067] 산처리 공정에서 사용되는 산의 종류는 황산, 염산, 질산, 인산 등 무기산이 사용될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0068] 상기 산처리 후 물, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 혼합 용매로 산처리 후의 생성물을 수차례 세척하여 최종적으로 얻어지는 나노 실리콘계 화합물 분말을 건조한다.
- [0069] 본 발명에서 상기 나노 실리콘계 화합물 분말, 그래핀 및 탄소섬유를 혼합하는 공정은 나노 실리콘계 화합물 분말과, 그래핀 및 탄소섬유를 각각 용매에 분산시킨 슬러리를 혼합한 다음 상기 용매를 제거하고 이를 건조하는 공정을 추가로 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 용매는 나노 실리콘계 화합물 분말, 그래핀 및 탄소섬유를 균일하게 분산시킬 수 있는 것이면 어느 것을 사용해도 좋으며, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5의 알코올, 물 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0071] 상기 탄소 섬유는 산 처리를 통해 표면산화를 유도하여 분산성을 향상시킬 수 있다. 이때, 산은 황산, 염산, 질산, 인산 등 무기산 또는 카르복실기를 가진 유기산을 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 산처리 후 물, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 혼합 용매로 산처리 후의 생성물을 수차례 세하여 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명에서 나노 실리콘계 화합물 분말과 그래핀 및 탄소섬유의 혼합 중량비는 1/9 ~ 9/1 일수 있다. 상기 범위 초과이면 나노 실리콘계 화합물 분말에 그래핀과 탄소섬유를 혼합한 효과가 미미하며, 미만이면 전기화학적 활성을 가지는 실리콘 함량이 낮아지고 용량이 떨어질 수 있다.
- [0074] 상기 그래핀 및 탄소섬유의 중량혼합비는 1/10 ~ 10/1일 수 있으며, 나노 실리콘계 화합물 분말과 그래핀 및 탄소섬유를 균일하게 혼합하고 분산시키는 단계는 0 ~ 100 ℃에서 실시될 수 있다.
- [0075] 본 발명은 상기 제조방법에 의해 얻어지는, 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 및 이를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 리튬이차전지의 일 양태로서, 양극활물질은 Li(Mn, Ni, Co)O₂계, LiMn_{2-x}M_xO₄ (M=Li, Al, Zn, Zr, Cr, Co, Ni, Fe) 스피넬계, LiMPO₄ (M=Fe, Mn, Co, Ni) 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 전해질로서 LiPF₆ 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명은 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 (i) 금속재질의 집전체; 및 (ii) 상기 집전체에 도포되는 음극 활물질로서 상기 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

- [0079] 이하 본 발명에 따른 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재의 제조방법을 바람직한 일 실시예를 통해 설명하고자 한다.
- [0081] (실시예 1) 산소 치환 고상반응에 의한 나노 실리카로부터 나노 실리콘 분말의 제조와 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 제조
- [0082] 실리카(SiO_2 , 평균입경 15nm) 분말과 리튬 금속 분말(평균입경 25 μm)을 1 : 4 몰비로 아르곤 분위기, 상온(25℃)에서 혼합한 후, 상온에서 6시간동안 볼밀링하며 고상(solid-state) 반응시켜 산소 치환반응을 유도하였다.
- [0083] 부반응물인 리튬산화물과 합성된 실리콘 분말을 분리하기 위해 리튬산화물을 0.5M 염산 용액으로 세척하고, 에탄올과 1M HCl 수용액의 혼합용액(에탄올과 1M HCl 수용액의 혼합비율 1:1)으로 순차적으로 씻어냈다.
- [0084] 상기 공정으로, 하기 식 1 및 2와 같이 산과 리튬산화물이 반응하여 물에 용해하기 쉬운 LiCl 염이 생성되었다.
- [0085] 이후, 물로 수차례 세척하여 LiCl을 제거한 다음, 최종적으로 수득한 질은 갈색의 나노 실리콘 분말(SiO , 평균입경 50 nm)을 진공오븐에서 건조하였다.
- [0086] 도 1은 본 발명의 나노 실리카로부터 얻은 나노 실리콘(SiO) 분말의 TEM 이미지와 전자회절패턴을 나타낸 것이다. 약 50 nm의 직경을 가지는 구상형의 나노 실리콘 분말의 1차 입자가 관찰되며, 전자회절패턴에서 특정 링(ring) 모양 또는 규칙적인 전자배열이 관찰되지 않으므로, 제조된 실리콘 분말은 비정질임을 확인할 수 있었다.
- [0087] 상기 제조된 나노 실리콘 분말 100mg을 물 100ml에 균일하게 분산하고, 그래핀 분말(평균입경 2.5 μm) 50mg 및 카본섬유 분말(두께 100nm) 50mg을 물 200ml에 분산시킨 슬러리를 상기 물에 분산된 나노 실리콘 분말 용액과 혼합한 후, 초음파를 이용해 분산하여 복합재 분산용액을 제조하였다. 이때, 복합재 분산용액은 50 : 25 : 25 wt% 비율을 가지는 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재를 포함한다. 즉, 나노 실리콘/(그래핀+탄소섬유) 무게비가 1/1이며, 그래핀/카본섬유 무게비도 1/1인 분말액을 제조한다. 다음으로, 원심분리를 통하여 물을 제거하고 진공오븐에서 건조시킴으로써 실리콘 복합재 음극활물질을 얻었다.
- [0088] 도 2는 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 분말의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 실리콘 복합재 음극활물질을 이루고 있는 세가지 성분이 균일하게 혼합되어 있고 입자간 접촉이 양호함을 확인할 수 있었다.
- [0090] (실시예 2) 실시예 1의 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 음극활물질로 이루어진 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학적 특성 조사
- [0091] 실시예 1에서 나노 실리카로부터 제조한 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 음극활물질 : 카본 도전재(super P) : 폴리아크릴산(polyacrylic acid)-바인더의 중량비를 75 : 15 : 10 (wt%)로 혼합하여 음극을 제조하였다. 이때, 폴리아크릴산을 NMP(N-methyl pyrrolidinone)에 용해하여 바인더 용액을 준비한 후, 여기에 실리콘 복합재 음극활물질 및 카본 도전재(super P)를 넣어 음극 코팅용 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 집전체 포일위에 통상의 방법으로 코팅하였다. 다음으로, 진공 오븐을 이용하여 110℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조 후 40 kg/cm²의 압력이 유지되는 롤 프레스(roll press)에 통과시켜 음극을 제작하였다.
- [0092] 리튬셀은 리튬 메탈을 상대전극 및 기준전극으로 하고, 제조된 실리콘 음극을 작업 전극으로 사용하였다. 전해액으로 1M LiPF_6 이 녹아 있는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합용액(혼합액 비율 3:7)에 실란 첨가제(tris(2-methoxyethoxy) vinylsilane) 5wt%이 되도록 하여 제작하였다.
- [0093] 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재를 함유한 음극을 포함하는 리튬이차전지의 정전압순환곡선을 0.05 ~ 1.5 vs. Li/Li^+ 전위구간에서 0.1 mV/s sweep rate로 측정하여 도 3에 나타내었다.
- [0094] Cathodic process(충전, 리튬삽입)에서 관찰되는 약 0.2 V의 피크는 비정질 실리콘으로 리튬삽입이 일어나는 프로세스이고, anodic process(방전, 리튬탈착)에서 관찰되는 약 0.3 V의 피크는 Li_xSi 비정질 실리콘으로부터 리

튴 탈착에 의한 것이고, 약 0.5 V의 피크는 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상으로부터 리튬이 탈착되어 실리콘이 재생성되는 프로세스에 의한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재가 리튬셀에서 전기화학적으로 활성을 보이며 가역적으로 리튬의 삽입-탈착이 일어남을 알 수 있다.

[0095] 다음으로, 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 음극의 충방전 프로파일을 살펴보면, $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 전류밀도 (약 0.02C 에 해당)로 0.1 - 1.5 V vs. Li/Li^+ 구간에서 정전류-정전압 (CC-CV) 방식으로 충전과 방전을 실시하였다. 도 4는 이에 따른 충방전 프로파일을 나타낸 것으로서, 비정질 실리콘으로의 리튬 삽입, 탈착 반응에 의한 Li_xSi 형성에 의한 평탄면을 확인할 수 있었다.

[0096] 또한, 음극의 용량 (capacity)을 무게당 용량 (specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재를 포함하는 음극은 초기 충전(리튬 삽입) 용량은 1700 mAh/g, 초기 방전(리튬 탈착) 용량은 606 mAh/g로서, 초기 효율은 약 36 %이나, 5회 이후 20 사이클까지 734 ~ 635 mAh/g의 방전용량과 약 95 % 이상의 효율을 유지하였다.

[0098] 또한, 리튬삽입-탈착 중 일어나는 입자 부서짐 현상에 의해 실리콘 입자의 표면적(전해질과 접하는 계면적)이 증가하게 되고, 이로써 전해질 환원분해가 활발히 일어나 추가적인 충전 용량이 발생함으로써 높은 초기 충전 용량을 얻을 수 있었다.

[0099] 또한, 그래핀 입자의 표면에 리튬이온이 비가역적으로 흡착되어 충전 용량만을 증가시킬 수 있다.

[0100] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘-그래핀-카본섬유 복합재 음극과, 실리콘 음극의 사이클 성능을 비교한 것으로서, 나노 실리콘 분말만으로 제조된 음극에서는 3회 사이클 이후 급격히 방전용량이 감소하였다. 이는 상기 나노 나노 실리콘계 화합물-그래핀-탄소섬유 복합재 음극의 그래핀과 탄소섬유가 리튬과의 반응시 발생하는 실리콘의 부피변화를 수용(accomodate)하고 음극의 전기전도도를 증가시킴으로써 사이클 성능을 상당히 향상됨을 확인할 수 있다.

[0102] (실시예 3) 산소 치환 고상반응에 의한 나노 실리카로부터 나노 실리콘 아산화물(SiO_x) 분말의 제조와 나노 실리콘 아산화물-그래핀-카본섬유 복합재 제조

[0103] 실리카(SiO_2 , 평균입경 15nm) 분말과 리튬 금속 분말(평균입경 $25\mu\text{m}$)을 1 : 4 몰비로 아르곤 분위기, 상온(25℃)에서 혼합한 후, 상온에서 3시간동안 불밀링하며 고상(solid-state) 반응시켜 산소 치환반응을 유도하였다.

[0104] $(4-2x) \text{Li} + \text{SiO}_2 \rightarrow (2-x) \text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_x$ (반응식 4)

[0105] 실시예 1과 동일한 방법으로 부반응물인 리튬산화물과 합성된 실리콘 아산화물 분말을 분리하기 위해 리튬산화물을 0.5M 염산 용액으로 세척하고, 에탄올과 1M HCl 수용액의 혼합용액(에탄올과 1M HCl 수용액의 혼합비율 1:1)으로 순차적으로 씻어냈다. LiCl을 제거한 후, 최종적으로 갈색의 나노 실리콘 아산화물 분말($\text{SiO}_{0.37}$, 평균입경 50 nm)을 얻은 후 진공오븐에서 건조하였다.

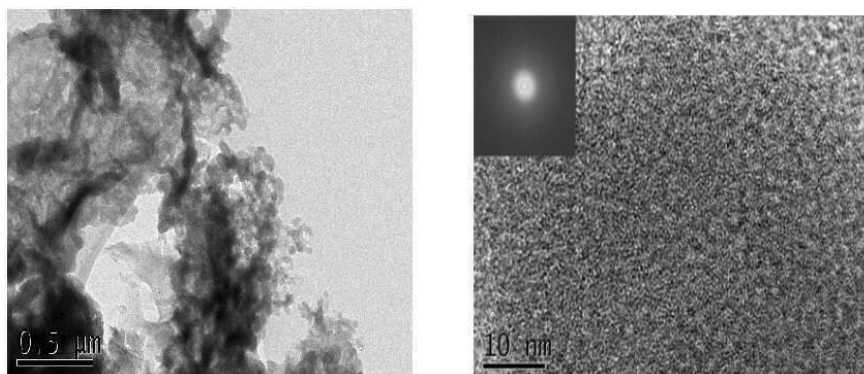
[0106] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리카로부터 얻은 나노 실리콘 아산화물 분말의 TEM 이미지와 elemental mapping 이미지를 나타낸 것이다. 약 50 nm의 직경을 가지는 실리콘 아산화물의 약 200 ~ 300nm 직경의 2차 입자를 확인할 수 있었다. elemental mapping 분석에 의해 얻은 Si : O = 1 : 0.37 비로부터, 제조된 실리콘 아산화물의 화학식이 $\text{SiO}_{0.37}$ 임을 알 수 있다.

[0107] 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$) 분말 100mg을 물 100ml에 균일하게 분산하고, 그래핀 분말(평균입경 $2.5\mu\text{m}$) 12.5mg 및 카본섬유 분말(두께 100nm) 12.5mg을 물 50ml에 분산시킨 슬러리를 상기 물에 분산된 나노 실리콘 아산화물 분말 용액과 혼합한 후, 초음파를 이용해 분산하여 복합재 분산용액을 제조하였다. 이때, 복합재 분산용액은 80 : 10 : 10 wt% 비율을 가지는 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 복합재를 포함한다. 즉, 나노 실리콘 아산화물/(그래핀+탄소섬유) 무게비가 4/1이며, 그래핀/카본섬유 무게비도 1/1인 분말액을 제조한다. 다음으로, 원심분리를 통하여 물을 제거하고 진공오븐에서 건조시킴으로써 실리콘 복합재 음극활물질을 얻었다.

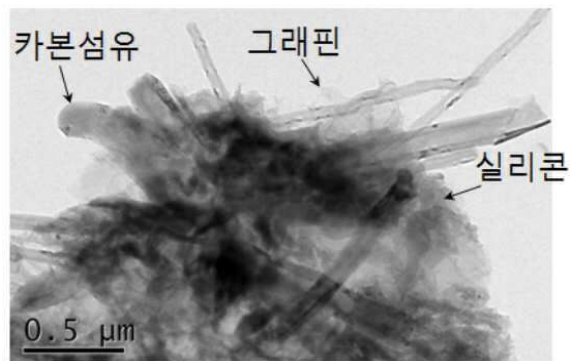
- [0109] (실시예 4) 실시예 3의 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 음극활물질로 이루어진 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학적 특성 조사
- [0110] 실시예 3에서 나노실리카로부터 제조한 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 음극활물질 : 카본 도전재(super P) : 바인더의 중량비를 75 : 10 : 15 (wt%)로 혼합하여 음극을 제조하였다. 이때, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(sodium carboxymethyl cellulose) 및 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 1 : 1 중량혼합비로 혼합하여 물에 용해한 바인더 용액을 준비한 후, 여기에 실리콘 복합재 음극활물질 및 카본 도전재(super P)를 넣어 음극 코팅용 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 집전체 포일위에 통상의 방법으로 코팅하였다. 다음으로, 진공 오븐을 이용하여 110℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조 후 40 kg/cm²의 압력이 유지되는 롤 프레스(roll press)에 통과시켜 음극을 제작하였다.
- [0111] 리튬셀은 리튬 메탈을 상대전극 및 기준전극으로 하고, 제조된 실리콘 음극을 작업전극으로 사용하고, 전해액으로 1M LiPF_6 이 녹아 있는 폴루오로 에틸렌 카보네이트 (FEC)와 디에틸 카보네이트 (DEC)의 혼합용액(혼합액 비율 5:5)를 사용하여 제작되었다. 약 0.2C로 0.05 ~ 1.5 V 전압구간에서 정전류-정전압 (CC-CV) 방식으로 충전과 방전을 실시하였다. 상기 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 복합재를 포함하는 리튬이차전지의 음극용량 (capacity)을 무게당 용량 (specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 복합재를 포함하는 음극은 초기 충전(리튬 삽입) 용량은 1965 mAh/g, 초기 방전(리튬 탈착) 용량은 1579 mAh/g로서, 초기 쿨롱효율은 약 80 %이나, 2회 이후 쿨롱효율이 97 % 이상으로 증가하였으며, 50 사이클까지의 용량유지율은 80 %이었다.
- [0113] 이는 실시예 2의 나노실리콘 복합재로 제조된 음극에서보다 충방전 성능이 향상된 것이다. 이는 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)에서의 산소가 초기 충전 중 Li_2O , 리튬실리케이트를 형성하여 실리콘의 부피변화 수용력(accomodate)이 향상되었고 나노 실리콘 아산화물($\text{SiO}_{0.37}$)-그래핀-카본섬유 복합재 음극을 부반응 억제효과가 있다고 알려져 있는 FEC:DEC로 이루어진 전해액에서 충방전시킴으로써 전해액과의 계면반응이 억제되었기 때문이다.
- [0115] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0116] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

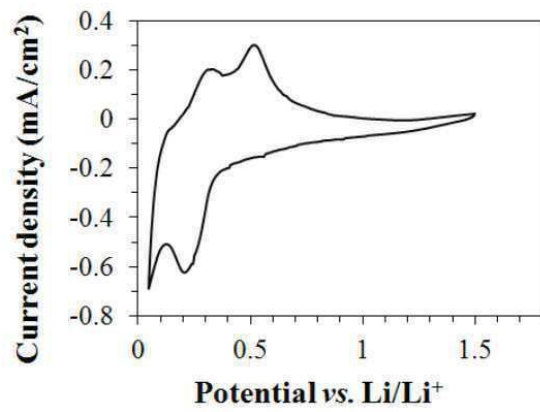
도면1



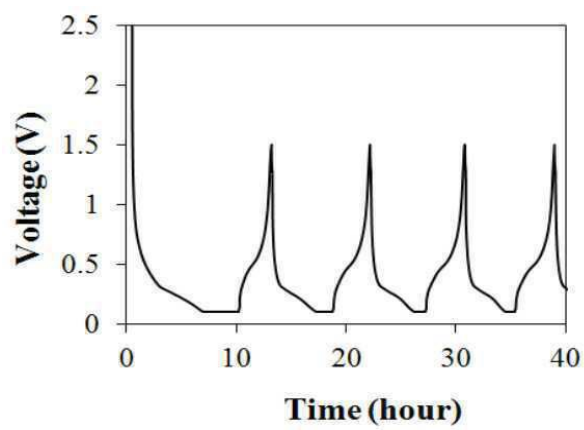
도면2



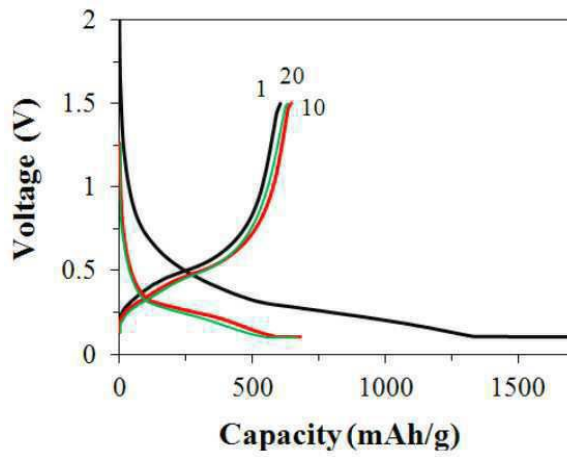
도면3



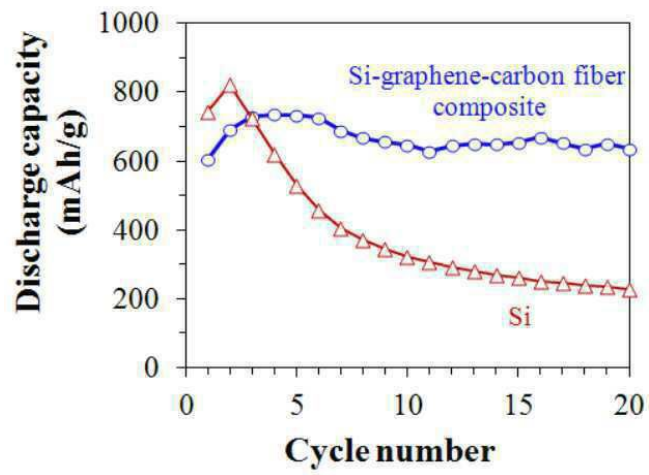
도면4



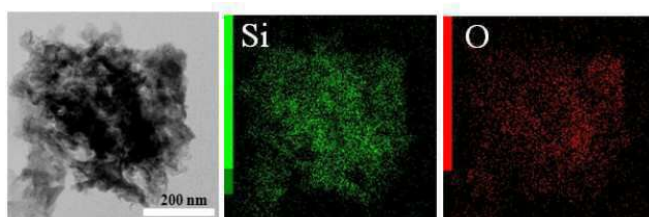
도면5



도면6



도면7



도면8

