



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0077121
(43) 공개일자 2024년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 33/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 33/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0159267
(22) 출원일자 2022년11월24일
심사청구일자 2023년12월08일

(71) 출원인
주식회사 한솔케미칼
서울특별시 강남구 테헤란로 513, 7층,8층(삼성동, 케이타워)
(72) 발명자
심현우
전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873
강성환
전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

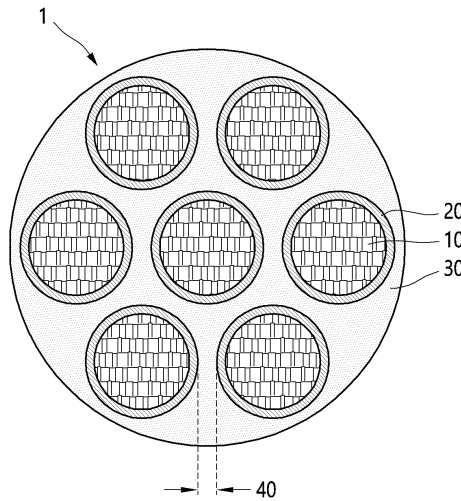
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 제1 셀층을 포함하는 복합체; 및 복수개의 복합체 및 상기 복수개의 복합체를 둘러싸는 제2 셀층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것으로, 상기 복합체는 금속입자 및 탄소를 포함하고, 상기 복합체 간의 인접거리는 80 nm 내지 300 nm이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

CO1P 2004/80 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

이정훈

전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873

최우영

전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873

권세만

전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415175958

과제번호 P0017163

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 월드클래스플러스프로젝트지원(R&D)

연구과제명 에너지 저장 장치용 180Wh/US\$ 급 리튬이온전지 음극소재 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)한솔케미칼

연구기간 2021.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

코어 및 상기 코어를 둘러싸는 제1 셸층을 포함하는 복합체; 및
복수개의 복합체 및 상기 복수개의 복합체를 둘러싸는 제2 셸층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 있어서,
상기 복합체는 금속입자 및 탄소를 포함하고,
상기 복합체 간의 인접거리는 80 nm 내지 300 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 복합체 간의 인접거리는 100 nm 내지 150 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제2 셸층은 결정질 및 비정질 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제2 셸층의 강도는 제1 셸층의 강도보다 큰, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 코어는 금속입자 및 상기 금속입자 사이에 탄소 연결부를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 탄소 연결부는 결정질 및 비정질 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코어는 다공성인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 코어의 직경은 800 nm 내지 1200 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 실리콘, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 철, 망간, 코발트, 니켈, 아연, 게르마늄, 주석, 납, 이들의 산화물, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 인편상 실리콘을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속입자의 직경은 20 nm 내지 120 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 셀층은 결정질 및 비정질 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제1 셀층의 두께는 100 nm 내지 150 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제3항, 제6항, 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정질 탄소는 흑연계 탄소를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

제3항, 제6항, 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질 탄소는 수크로오스(sucrose), 페놀(phenol), 나프탈렌(naphthalene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol) 수지, 피푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 수지, 스티렌(styrene) 수지, 폴리이미드(polyimide) 수지, 에폭기(epoxy), 염화 비닐(vinyl chloride) 수지, 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 메조페이스 피치 및 타르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로부터 제조된, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 16

제1항에 기재된 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 17

실리콘을 포함하는 혼합물을 분쇄하는 단계(S1);

상기 혼합물을 분무 건조하여 실리콘 전구체를 제조하는 단계(S2);

실리콘 전구체 분말, 비정질 탄소 전구체 및 결정질 탄소를 복합체를 제조하는 1차 복합화 단계(S3); 및

상기 복합체 및 탄소 전구체로 음극 활물질을 제조하는 2차 복합화 단계(S4);를 포함하는, 제1항에 기재된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 S4 단계에서, 상기 복합체 및 탄소 전구체의 중량비는 1:0.4 초과 1:0.7 미만인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] '전지'는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환하는 소자이다. '이차 전지'는 1차 전지와 달리 전지가 방전된 이후 다시 충전하여 사용이 가능한 전지를 의미한다. 그 중에서도, '리튬 이차 전지'는 방전 시 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하는 화학 반응을 통해 전기를 생산한다.

[0003] 최근 리튬 이차 전지에 대한 시장수요가 급증하고 있다. 이에 따라 그의 응용이 다양해지면서 요구되는 성능 또한 상향 조정되고 있어 리튬 이차 전지의 고용량화 및 장수명에 대한 요구가 있다. 현재 널리 사용되고 있는 음극 활물질은 흑연이다. 다만, 그의 이론적 용량은 372 mAh/g이고, 이는 시장에서 요구되는 고용량화 측면에 있어서는 부족한 성능을 갖는다. 전지의 고용량화를 위하여, 음극 활물질의 소재로서 대표되는 새로운 물질은 실리콘(Si) 또는 그의 화합물이 대두되고 있다.

[0004] 그러나, 실리콘을 음극 활물질로 즉시 전면 적용하기에는 한계가 있다. 구체적으로, 충/방전 과정에서 300~400% 부피 팽창에 따른 활물질의 구조 붕괴가 발생하고, 이로 인해 극판 내 입자의 전기적 단락이 발생하여 저항이 증가하거나, 손상된 부분을 통한 전해질과의 직접적인 접촉은 실리콘의 산화반응을 일으켜 전지의 수명을 급격하게 감소시킨다.

[0005] 이러한 실리콘 물질에 대한 단점을 보완하기 위한 방법들이 공지된 바 있다. 예를 들어, 실리콘 1차 입자를 나노미터(nm) 수준으로 분쇄하는 방법이다. 다만, 실리콘 1차 입자의 크기가 감소함에 따라 산화도가 증가하여 전지 성능 평가 시에 초기 효율이 저하되는 단점이 있다.

[0006] 또 다른 방법으로는, 실리콘 입자로 이루어진 코어의 외곽에 코팅층을 형성하여 팽창을 억제하는 방법이 있다. 다만, 이러한 방법은 충전이 반복됨에 따라 코팅층이 손상되면 코어를 형성하는 모든 실리콘 입자가 동시에 전해질에 노출되어, 전지의 수명이 극단적으로 단축되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 실리콘 입자로 이루어진 활물질의 충/방전 시, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 구조의 붕괴를 방지하면서도, 외곽 셀층의 붕괴로 인해 모든 실리콘이 전해질에 노출되어 수명이 단축되는 문제점을 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공함을 목적으로 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 제1 셀층을 포함하는 복합체; 및

[0011] 복수개의 복합체 및 상기 복수개의 복합체를 둘러싸는 제2 셀층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 있어서,

[0012] 상기 복합체는 금속입자 및 탄소를 포함하고,

[0013] 상기 복합체 간의 인접거리는 80 nm 내지 300 nm인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0017] 본 발명의 또다른 실시예에 따르면, 실리콘을 포함하는 혼합물을 분쇄하는 단계(S1);

[0018] 상기 혼합물을 분무 건조하여 실리콘 전구체를 제조하는 단계(S2);

[0019] 실리콘 전구체 분말, 비정질 탄소 전구체 및 결정질 탄소를 복합체를 제조하는 1차 복합화 단계(S3); 및

[0020] 상기 복합체 및 탄소 전구체로 음극 활물질을 제조하는 2차 복합화 단계(S4);를 포함하는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 코어를 둘러싸는 복수의 셀을 포함하는 구조를 가지고, 복합체 사이에 최적화된 간격을 가짐으로써, 음극 활물질의 부피 팽창으로 인한 구조 붕괴 및 전지 성능의 급락을 방지하고, 장수명을 갖는 리튬 이차 전지를 제조할 수 있도록 한다.

[0023] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 단면을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 용량 유지율(retention) 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안 된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0028] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0029] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0030] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 명세서 전체에서, '복합체 간의 인접거리'는 하나의 복합체의 최외곽으로부터 다른 복합체의 최외곽까지의 최단 거리를 의미할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 제1 셸층을 포함하는 복합체; 및 복수개의 복합체 및 상기 복수개의 복합체를 둘러싸는 제2 셸층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다. 이 때, 상기 복합체는 금속입자 및 탄소를 포함하고, 상기 복합체 간의 인접거리는 80 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 150 nm일 수 있다. 상기 복합체 간의 인접거리가 80 nm 미만이면 실리콘 부피 팽창 시 복합체의 구조가 붕괴될 수 있다. 한편, 음극 활물질 제조시, 상기 복합체 간의 인접거리가 300 nm를 초과할 정도로 셸층을 형성하는 물질을 투입하면, 비정질 탄소 전구체인 석유계 피치의 양이 많아짐에 따라 음극 활물질끼리 뭉치는 현상이 발생하여 음극 활물질의 형태 및 크기의 제어가 어렵고, 이러한 음극 활물질을 이용하여 극판을 제조하는 경우, 극판 제조 과정에서 불량 발생 확률이 크므로 전지 평가에 어려움이 있을 수 있다.
- [0036] 복합체 간의 인접거리는 상기 기재된 범위 내로 균일할 수 있다. 복합체 간의 인접거리가 균일하지 않고 상기 기재된 범위를 초과하여 다양한 경우, 복합체 간의 거리가 가까운 부분에서 실리콘 부피 팽창으로 인하여 복합체의 구조가 붕괴되고, 이는 음극 활물질의 전체 구조의 붕괴를 야기하므로, 리튬 이차 전지의 수명이 단축될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제2 셸층은 결정질 및 비정질 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 제2 셸층은 복합체의 구조를 보호할 뿐만 아니라, 복합체들을 전기적으로 연결시키는 역할을 할 수 있다.

- [0039] 일 예로, 결정질 탄소는 흑연계 탄소를 포함할 수 있다. 흑연계 탄소는 자연에서 생성되어 채굴되는 천연 흑연(natural graphite)과 석탄계 및 석유계 피치 등을 열처리하여 제조된 인조 흑연(artificial, synthetic, pyrolytic graphite)일 수 있다.
- [0040] 비정질 탄소는, 일 예로, 수크로오스(sucrose), 페놀(phenol), 나프탈렌(naphthalene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol) 수지, 퍼푸릴 알코올(furfuryl alcohol) 수지, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 수지, 스티렌(styrene) 수지, 폴리이미드(polyimide) 수지, 에폭시(epoxy), 염화 비닐(vinyl chloride) 수지, 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride), 메조페이스 피치 및 타르 등의 물질로부터 제조될 수 있다.
- [0041] 다만, 기재된 예시에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 셀층의 강도는 제1 셀층의 강도보다 클 수 있다. 제2 셀층을 제조할 때, 제1 셀층을 제조 시에 첨가되는 탄소 전구체보다 연화점이 높은 탄소 전구체를 첨가하면, 복합화 공정 중에 발생하는 열 및 스트레스에 의해 쉽게 연화되어 발생하는 문제를 방지할 수 있고, 이후 열처리 과정에서 제거되는 휘발분이 적을 수 있고, 이로부터 제1 셀층보다 강도가 더 강한 제2 셀층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 제1 셀층 제조 시 첨가되는 탄소 전구체의 연화점은 100 °C 이상 200 °C 미만이고, 제2 셀층 제조 시 첨가되는 탄소 전구체의 연화점은 200 °C 내지 300 °C일 수 있다. 제2 셀층의 높은 강도는 복합체의 팽창에도 불구하고 음극 활물질의 구조가 유지될 수 있도록 도와줄 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 코어는 금속입자 및 상기 금속입자 사이에 탄소 연결부를 포함할 수 있다. 상기 탄소 연결부는 결정질 및 비정질 탄소를 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 결정질 및 비정질 탄소의 예는 앞서 기재된 예시와 동일하다.
- [0046] 상기, 탄소 연결부로 인하여, 전자(electron)가 이동할 때 입자 간 접촉 저항이 감소하며, 그 결과, 전기 전도성이 개선되어, 양호한 출력 특성이나 충전 속도를 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, 실리콘 입자간 결합이 강화되어, 리튬 이차 전지의 지속적인 충/방전 시에도 금속 입자의 전기 전도 경로가 유지 및 안정적인 전기 화학 반응이 가능하게 되고, 그 결과 개선된 수명 특성(장수명)을 나타낼 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 코어는 다공성일 수 있다. 코어 내의 공극은 충방전 시 실리콘 단일 입자가 팽창할 수 있는 공간을 제공할 수 있다. 일 예로, 상기 코어의 공극률은 20 내지 30 %일 수 있다. 공극률이 20 % 미만이면, 활물질의 부피 팽창 시 제1 셀층의 구조 붕괴가 일어나 이를 포함하는 이차 전지의 수명 특성이 나빠질 수 있다. 한편, 공극률이 30 %를 초과하면, 내구성이 약한 코어가 형성될 수 있고, 이러한 코어는 복합화 과정에서 스트레스에 의해 구조가 파괴될 수 있으며, 이로 인하여 코어와 셀의 경계가 명확하지 않은 음극 활물질이 형성될 수 있다. 또한, 활물질의 전기 전도도가 낮아지고, 초기 효율이 저하되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 코어의 직경은 800 nm 내지 1200 nm일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 실리콘, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 철, 망간, 코발트, 니켈, 아연, 게르마늄, 주석, 납, 이들의 산화물, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 금속입자는 인편상 실리콘일 수 있다. 실리콘은 흑연에 비하여 에너지 밀도가 약 10배 높고, 충방전 속도가 빠른 장점이 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자의 직경은 20 nm 내지 120 nm일 수 있다. 예를 들어, 금속이 인편상 구조와 같이, 장경 및 단경을 갖는 경우, 상기 장경 및 단경은 각각 80 nm 내지 120 nm 및 20 nm 내지 60 nm일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0056] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 셀층은 결정질 및 비정질 탄소로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 결정질 및 비정질 탄소의 예는 앞서 기재된 예시와 동일하다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 셀층의 두께는 100 nm 내지 150 nm일 수 있다. 상기 제1 셀층의 두께가 100 nm 미만으로 얇아지면, 셀이 쉽게 붕괴되어 전지의 수명 특성이 저하될 수 있다. 한편, 상기 제1 셀층의 두께가 150 nm를 초과하도록 셀층을 형성하는 물질을 투입하는 경우에는, 복수의 코어를 둘러싸는 하나의 셀층이 형성되어 본 발명이 목적하는 구조를 갖는 음극 활물질을 제조할 수 없고, 이러한 구조는 복수의 셀을 포함하는 음극 활물질에 비하여 전지의 성능을 오랫동안 유지하기 어려운 문제점이 있을 수 있다.
- [0060] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0061] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함할 수 있다.
- [0062] 양극은 리튬 이온의 공급원으로서, 상기 양극은 기재, 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질로는 리튬 산화물과 같은 화합물을 사용할 수 있다.
- [0063] 한편, 음극은 기재, 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질은 양극에서 나온 리튬 이온을 저장 또는 방출하여 전류가 흐를 수 있도록 한다.
- [0064] 분리막은 양극과 음극의 물리적 접촉을 차단하는 기능을 하는 것으로서, 미세 구멍을 포함하고 있어, 리튬 이온이 투과할 수 있으며, 상기 전해질은 리튬 이온의 이동을 가능하게 하는 매개체로서, 비수 전해액, 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 또다른 실시예에 있어서, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은, 실리콘을 포함하는 혼합물을 분쇄하는 단계(S1); 상기 혼합물을 분무 건조하여 실리콘 전구체를 제조하는 단계(S2); 실리콘 전구체 분말, 비정질 탄소 전구체 및 결정질 탄소로 복합체를 제조하는 1차 복합화 단계(S3); 및 상기 복합체 및 탄소 전구체로 음극 활물질을 제조하는 2차 복합화 단계(S4);를 포함할 수 있다. 이하, 각 단계를 구체적으로 설명한다.
- [0067] S1 단계에서, 실리콘, 알코올 및 첨가제를 포함하는 혼합물을 비드 밀(bead mill)에 첨가하여 중간 입도(D(50))가 80 nm 내지 120 nm가 되도록 분쇄한 용액을 제조할 수 있다.
- [0068] S2 단계에서, 상기 용액을 배출온도 기준 50 °C 내지 60 °C에서 분무 건조하여 중간 입도가 1 μm인 실리콘 전구체 분말을 제조할 수 있다.
- [0069] S3 단계에서, 상기 실리콘 전구체 분말, 비정질 탄소 전구체 및 결정질 탄소를 1:1:1의 비율로 10분간 복합화를 진행하여, 코어셀 구조를 갖는 물질을 제조할 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 연화점이 100 °C 이상 200 °C 미만의 핏치(pitch)계 탄소 등이 사용될 수 있고, 상기 결정질 탄소로는 흑연 등이 사용될 수 있다. 이후, 상기 코어셀 구조를 갖는 물질을 800 내지 1000 °C에서 열처리함으로써 복합체를 형성할 수 있다.
- [0070] S4 단계에서, 상기 복합체 및 탄소 전구체를 1:0.4 초과 1:0.7 미만의 중량비로 배합하고, 10분간 복합화를 진행한 후, 800 내지 1000 °C에서 열처리하여 음극 활물질을 제조할 수 있다. 복합체 및 탄소 전구체를 상기 중량비로 배합하는 경우, 인접거리가 80 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 150 nm로 균일한 음극 활물질을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 탄소 전구체는 결정질 탄소 또는 비정질 탄소 전구체일 수 있고, 상기 S4 단계에서 사용되는 탄소 전구체의 연화점은 상기 S3 단계에서 사용되는 탄소 전구체의 연화점보다 높을 수 있다. 이를 통하여, 제1 셀보다 강도가 높은 제2 셀을 형성할 수 있다.
- [0072] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예에 대한 모든

변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0074] **실험예 1 : 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조**

[0075] 실시예 1 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 복합체 간의 거리는 집속 이온 빔(focus ion beam; FIB)을 이용하여 복합체의 단면을 절삭한 뒤 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 분석하였다.

[0077] **실시예 1**

[0078] 아래의 방법을 통하여, 코어, 제1 및 제2 셸층을 갖고, 복합체 간의 인접거리가 100 nm 이상 150 nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.

[0079] 중간 입도(D(50))가 8 μm이 되도록 분쇄된 순도 99.5 % 이상의 실리콘, 아이소프로필알코올, 및 첨가제를 1:15:0.5의 중량비로 비드 밀(Bead Mill)에 투입하여, D(50) 기준 90 nm까지 분쇄하였다. 이후 분쇄된 용액을 분무건조하여 D(50)가 1 μm인 실리콘 전구체 분말을 제조하였다.

[0080] 이후, 상기 실리콘 전구체 분말과 연화점 150 °C의 석유계 핏치, 흑연(순도 99.9% 이상, 입도 200mesh 이상)을 각각 1 : 1 : 1의 중량비로 복합화기 (한솔 케미칼 자체 제작)에 투입하여 10분간 1차 복합화를 진행하였다. 이후 900 °C에서 열처리하여 복합체를 제조하였다.

[0081] 그 다음으로, 상기 복합체와 연화점 250 °C의 석유계 핏치를 1:0.55의 중량비로 복합화기에 투입하여 10분간 2차 복합화를 진행한 후, 900 °C에서 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다.

[0083] **비교예 1**

[0084] 2차 복합화 시에 상기 복합체와 250 °C의 석유계 핏치를 1:0.4의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이를 통해 코어, 제1 및 제2 셸층을 갖고, 복합체 간의 인접거리가 80 nm 미만인 음극 활물질을 제조하였다.

[0086] **비교예 2**

[0087] 2차 복합화 시에 상기 복합체와 연화점 250 °C의 석유계 핏치를 1:0.2의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이를 통해 코어 및 제1 셸층만 갖는 음극 활물질을 제조하였다.

[0089] **비교예 3**

[0090] 2차 복합화 시에 상기 복합체와 연화점 250 °C의 석유계 핏치를 1:0.7의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이를 통해 코어, 제1 및 제2 셸층을 갖고, 복합체 간의 인접거리가 300 nm 초과인 음극 활물질을 제조하였다.

[0092] **비교예 4**

[0093] 2차 복합화 시에 상기 복합체와 연화점 250 °C의 석유계 핏치를 1:1의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이를 통해 구형이 아닌 무작위 형상을 가지고, 크기가 제각각인 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 음극 활물질은 독립된 상태로 각각 존재하지 않고, 무작위로 뭉쳐져 형성되었으므로, 복합체 간의 인접거리의 측정이 어려웠다.

[0095] **비교예 5**

[0096] 1차 복합화를 진행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이를 통해 코어 및

제2 셀층을 갖고, 복합체 간의 인접거리가 100 nm 내지 150 nm인 음극 활물질을 제조하였다.

[0098] **실험예 2 : 리튬 이차 전지의 제조**

[0099] 전기 화학 평가를 위해, 리튬 이차 전지의 음극은 다음과 같은 단계로 제조되었다. 먼저, 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 의해서 제조한 음극 활물질(슬러리 총 중량 대비 93.5 중량%), 탄소 도전제(슬러리 총 중량 대비 3 중량%), 카르복시메틸 셀룰로오스(슬러리 총 중량 대비 1.5 중량%) 및 스타이렌-부타디엔 바인더(슬러리 총 중량 대비 2 중량%)를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이후, 이 슬러리를 구리 호일(Cu foil) 전류 집전체에 코팅, 건조 및 1.55 g/cc의 합제밀도로 압연하는 단계를 거쳐 음극을 제조하였다.

[0100] 양극은 다음과 같은 방법으로 제조되었다. NCM(LiNiMnCoO₂) 양극 활물질(혼합물 총 중량 대비 96 중량%), 아세틸렌 블랙 도전제(혼합물 총 중량 대비 2 중량%), 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더(혼합물 총 중량 대비 2중량%)를 N-메틸 피롤리돈 용매에 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0101] 풀셀 평가 시, NCM활물질 양극을 상대전극(Counter Electrode)로 사용하여, 상기 제조된 음극과의 용량 비율이 1 : 1인 풀셀을 만들었다. 전해질로는 에틸렌 카보네이트 : 디에틸카보네이트의 부피비가 3 : 7인 혼합 용액을 사용하였다.

[0103] **실험예 3 : 리튬 이차 전지의 전기 화학적 특성 평가**

[0104] 전기화학 특성 평가를 위해 2032 코인셀을 사용하였으며, 팽창률 및 수명 특성은 풀셀(Full Cell)로 평가하였다.

[0106] **팽창률**

[0107] 상기 음극물질로 제조된 풀셀을 이용하여 1 C의 조건하에서 충방전을 실시하였다. 전지 두께는 직접 제조한 장비를 통해 충방전 스텝에 따라 실시간으로 측정하여 자동 기록하는 방식으로 측정하였다. 팽창률은 하기 식을 이용하여 계산되었다.

$$\text{팽창률(\%)} = \frac{\text{SOC 100\% 극판 두께}}{\text{충방전 실시 전 극판 두께}} \times 100$$

[0108] [0109] 500 사이클의 충/방전 후 리튬 이차 전지의 팽창률의 결과는 하기 표 1에 도시하였다.

표 1

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
전지의 팽창률(%)(500Cyc.)	23.7	27.0	35.4	29.4	42.2	35.7

[0110]

[0112] **수명 특성**

[0113] 상기 음극물질로 제조된 풀셀을 이용하여 1 C의 조건하에서 충방전을 실시하였다. 500 사이클의 충/방전 후 리튬 이차 전지의 용량 유지를 결과는 도 2 및 하기 표 2에 도시하였다

표 2

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
전지의 용량 유지율(%) (500Cyc.)	77.6	73.6	68.3	70.2	55.7	67.9

[0114]

[0116]

상기 실험예를 통해, 본 발명의 청구범위에 기재된 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 이용하면, 복수의 셀층을 갖는 음극 활물질의 구조를 통해 실리콘의 충방전 성능을 보다 오랫동안 유지시키고, 음극 활물질 내의 복합체 간의 간격을 최적화하고 균일화함으로써 실리콘 부피 팽창으로 인한 구조 붕괴를 방지하여, 우수한 효율 및 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지를 제조할 수 있을 것으로 예측된다.

[0118]

이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0120]

그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

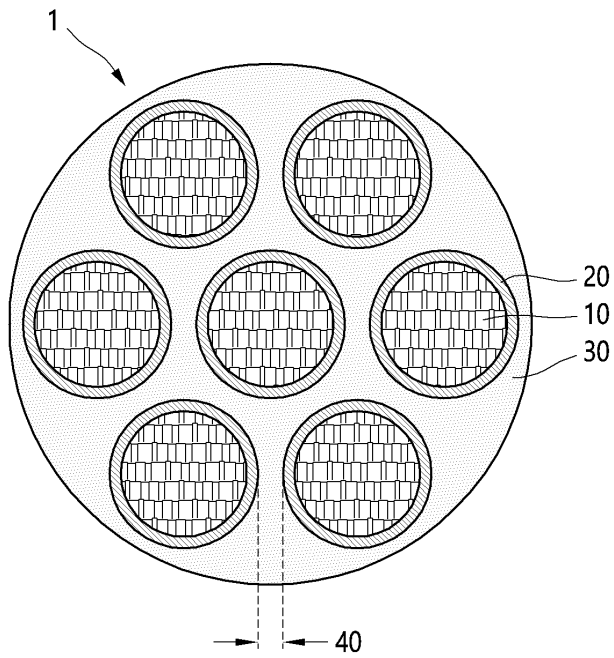
부호의 설명

[0121]

- 1 : 리튬 이차 전지용 음극 활물질
- 10 : 코어
- 20 : 제1 셀층
- 30 : 제2 셀층
- 40 : 복합체 간의 인접거리

도면

도면1



도면2

