

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0091388 (43) 공개일자 2014년07월21일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2013-0003596	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2013년01월11일	김종선	
심사청구일자 2013년01월11일	충남 공주시 국고개길 16-1, B-301 (충동, 웅진하이빌)	
	뉴엔쿠웅	
	대전 유성구 유성대로828번길 12, 202호 (장대동)	
	송승완	
	대전 유성구 지족로 317, 109동 1002호 (지족동, 반석마을1단지아파트)	
	(74) 대리인	
	특허법인한벗	

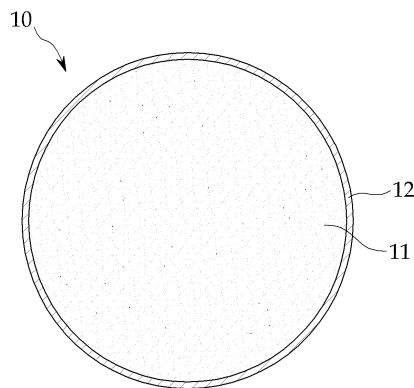
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 음극활물질, 이의 제조방법 및 상기 음극활물질을 이용한 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 실리콘 나노 입자; 및 상기 실리콘 나노 입자의 표면에 형성된 실록산층을 포함하는 음극활물질과 이의 제조방법에 관한 것이며, 상기 음극활물질을 이용한 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012026203

부처명 교육과학부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 고신뢰성 리튬이차전지 핵심소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘 나노 입자; 및 상기 실리콘 나노 입자의 표면에 형성되고, -Si-O-Si- 결합을 가지는 실록산층을 포함하는 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 비정질인 음극활물질.

청구항 3

불활성 가스 분위기하에서 글리콜 에테르계 용매에 실리콘 함유 반응물 및 실란계 화합물을 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

불활성 가스 분위기하에서 상기 혼합 용액에 알칼리금속을 첨가하여 교반하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 글리콜 에테르계 용매는 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxy ethane), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노벤질에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

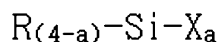
제3항에 있어서, 상기 실리콘 함유 반응물은 할로젠화 실리콘, 실리카(SiO_2) 및 할로젠화 실란으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 실란계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것이 특징인 음극활물질의 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알킬기이고,

X은 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 선형 알콕시기, $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 환형 알콕시기, 할로젠기 및 시아노기(-CN)로 이루어진 군에서 선택되며,

a는 $1\leq a\leq 3$ 임).

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 알칼리금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 및 이들 원소를 포함하는 합금으로 이루어

진 군에서 선택되는 것이 특징인 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 상기 교반 단계는 상온 내지 120 °C의 저온에서 수행되는 것이 특징인 음극활물질의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 음극활물질을 포함하는 음극;

양극;

전해액; 및

분리막

을 구비하는 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 음극은 탄소계 음극활물질을 포함하는 나노실리콘-탄소 복합체인 것이 특징인 이차전지.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극활물질과 이의 제조방법, 및 상기 음극활물질을 이용하여 고용량인 동시에 충방전 특성 및 수명 특성이 우수한 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더, 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지에 이르기까지 적용 분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 및 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬이차전지가 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 인하여, 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 이차전지에 비해서 각광을 받고 있다.

[0004] 일반적으로 리튬이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리(intercalation and deintercalation)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[0005] 현재 리튬이차전지의 음극을 구성하는 음극활물질로는 충·방전 사이클의 수명이나 비용 면에서 유리한 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 음극활물질은 이론용량의 상한이 약 372 mAh/g으로 제한되어 있어, 고용량 리튬이차전지에 적용하는 데는 한계가 있다.

[0006] 이러한 요구를 충족하기 위하여, 실리콘(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 납(Pb), 아연(Zn) 등의 금속 또는 준금속을 음극활물질로의 활용에 대하여 연구가 진행되고 있다. 이러한 재료는 탄소계 음극활물질보다 많은 리튬이온을 흡장, 방출할 수 있어 고용량 및 고에너지 밀도를 갖는 전지의 제조에 적합하다. 특히, 실리콘은 약 4200 mAh/g 정도의 높은 이론용량을 갖는 재료이다.

[0007] 그러나, 실리콘 음극활물질의 경우, 충전에 의하여 약 300 % 이상으로 부피가 팽창하는데, 이때 가해지는 기계적 응력이 전극 내부와 표면에 크랙(crack)을 발생시키고, 또한 방전에 의하여 리튬 이온이 방출되면 부피가 수축한다. 이와 같은 충방전 사이클을 반복하게 되면 활물질이 집전체로부터 떨어지고, 실리콘 입자들 사이에 생기는 공간으로 인해 전기적 절연이 발생하여 전지 수명이 급격하게 저하될 수 있다. 이러한 활물질의 입도 변화는 전해액과의 계면반응에 의해서 더 심화되는 것으로 알려져 있다.

[0008] 이에, 실리콘의 체적 변화를 최소화하여 전기적 접촉성을 개선하고 전해액에서의 계면 안정화를 획득함으로써, 고용량 및 사이클 특성을 확보할 수 있는 새로운 실리콘계 음극활물질에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전지의 용량 및 충방전 특성, 수명 특성을 향상시킬 수 있는 음극활물질과 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 음극활물질을 이용하는 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 실리콘 나노 입자; 및 상기 실리콘 나노 입자의 표면에 형성되고, $-Si-O-Si-$ 결합을 가지는 실록산층을 포함하는 음극활물질을 제공한다.

[0012] 또, 본 발명은 불활성 가스 분위기하에서 글리콜 에테르계 용매에 Si 함유 반응물 및 실란계 화합물을 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및 불활성 가스 분위기하에서 상기 혼합 용액에 알칼리금속을 첨가하여 교반하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 전술한 음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 전해액; 및 분리막을 구비하는 이차전지를 제공한다.

[0014] 상기 음극은 상기 음극활물질과 함께 탄소계 음극활물질을 포함하는 나노실리콘-탄소 복합재일 수 있다.

[0015] 상기 전해액은 카보네이트 용매인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 음극활물질은 실리콘 나노 입자 표면에 실록산층을 형성함으로써, 전지 용량 저하를 방지할 수 있어 전지의 충방전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 또한 분산성이 우수하여 음극 제조시 균일하게 분산되어 작업성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 음극활물질의 단면도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 음극활물질의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 음극활물질의 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 음극활물질의 X선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 음극의 충방전 그래프이다.

도 6은 실시예 1에서 제조된 음극의 충방전시 용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1에서 제조된 음극의 충방전 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 제조된 음극의 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에서 제조된 음극활물질의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0019] 일반적으로 크기가 작은 실리콘 나노 입자는 산화에 매우 취약하며, 표면 반응성이 커지기 때문에 서로 뭉치는 특성이 있다. 이에, 본 발명은 실리콘 나노 입자의 표면에 $-Si-O-Si-$ 결합을 갖는 실록산층을 형성시킴으로써, 상기 실록산층에 의해서 실리콘 나노 입자의 표면이 보호되기 때문에, 실리콘 나노 입자의 산화가 억제될 수 있고, 전해액과의 계면 안정성이 확보될 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명은 실록산층끼리의 표면 반발력에 의해서 입자 형성시 실리콘 나노 입자의 분산성이 유지되기 때문에, 실리콘 나노 입자들 간의 응집에 의한 마이크로 스

케일의 큰 입자가 형성되는 것이 방지되고, 이와 같이 표면에 실록산층이 형성되어 있는 나노 스케일의 실리콘 입자는 전지의 충방전시 입자 내 균열이 덜 발생하여 전지의 성능이 향상될 수 있다. 또한, 본 발명의 음극활물질은 입자 분산성 때문에 탄소계 음극활물질과의 혼합시 탄소계 음극활물질과 균일하게 혼합될 수 있다.

[0020] 본 발명은 도 1에 도시된 바와 같은 이차 전지용 음극활물질(10)로서, 실리콘 나노 입자(11) 및 -Si-O-Si- 결합을 가지는 실록산층(12)을 포함하는 나노 입자이다.

[0021] 본 발명의 실리콘 나노 입자('Si 나노 입자')(11)는 충방전시 리튬 이온이 반복적으로 삽입 및 탈리되는 부분으로, 입경이 나노미터 수준으로 매우 작은 실리콘 입자이다. 이러한 실리콘 나노 입자는 마이크로 크기의 실리콘 입자에 비해 전지의 충방전시 발생하는 응력이 작기 때문에 입자 내 균열이 덜 발생하여 전지의 용량이 덜 감소하고, 따라서 전지의 성능이 향상될 수 있다.

[0022] 상기 실리콘 나노 입자의 입경은 입경이 100 nm 이하의 나노미터 수준이라면 특별히 제한되지 않으나, 약 10 내지 50 nm일 경우, 본 발명에 따른 음극활물질의 입자 분산성이 우수하여 추후 음극의 제조시 탄소계 음극활물질과 균일하게 혼합될 수 있다.

[0023] 본 발명의 실록산층(12)은 -Si-O-Si- 결합이 수평 방향 및 수직 방향으로 연결된 구조의 표면층이다. 알칼리금속에 의해서 실리콘 함유 반응물(이하, 'Si 함유 반응물')의 Si^{4+} 이온이 Si^0 로 환원되는 환원반응이 일어나서 Si 나노 입자가 형성되고, 이때 Si 나노 입자와 실란계 화합물의 반응에 의해서 Si 나노 입자의 표면에 상기 실록산층(12)이 형성된다. 이때, 상기 실록산층(12)은 Si 나노 입자 표면에 단순 부착되어 있는 것이 아니라, 안정한 -Si-O-Si- 화학 결합을 형성하여 Si 나노 입자의 표면을 안정하게 보호할 수 있다. 이러한 실록산층(12)은 망상 구조이기 때문에, 전지의 충방전시 실록산층을 통해 리튬 이온이 통과될 수 있다. 또한, 상기 실록산층(12)에 의해 음극활물질 입자(10)들이 응집되지 않고 서로 분산될 수 있어, 음극 슬러리 제조시 음극활물질이 균일하게 분산될 수 있다. 또한, 물 또는 유기용매, 또는 이들의 혼합용매에서의 분산성이 우수하기 때문에, 물 또는 유기용매, 또는 이들의 혼합용매를 이용하여 음극 슬러리 제조시 균일하게 분산될 수 있으며, 특히 탄소계 음극활물질과 혼합되어 음극 제조시 탄소계 음극활물질과 균일하게 혼합될 수 있다.

[0024] 상기와 같은 본 발명의 음극활물질은 비정질이다. 따라서, 상기 음극활물질을 이차전지에 적용할 경우, 전지의 충방전시 결정구조 변화 스트레인(스트레스)이 작기 때문에, 전지의 수명이 향상될 수 있다.

[0025] 본 발명의 음극활물질은, 불활성 가스 분위기하에서 글리콜 에테르계 용매에 Si 함유 반응물 및 실란계 화합물을 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및 불활성 가스 분위기하에서 상기 혼합 용액에 알칼리 금속을 첨가하고 교반하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않는다.

[0026] 먼저, Si 함유 반응물 및 실란계 화합물을, 불활성 가스 분위기하에서 글리콜 에테르계 용매에 첨가한다(이하, 'S100 단계').

[0027] 상기 글리콜 에테르계 용매는 실리콘 함유 반응물 및 실란계 화합물을 용해시키면서 분산시킬 수 있다. 이러한 글리콜 에테르계 용매의 예로는 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxy ethane), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노벤질에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일례에 따르면, 글리콜 에테르계 용매로 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxy ethane)이 사용될 수 있다.

[0028] 이러한 글리콜 에테르계 용매의 함량은 하기 Si 함유 반응물 및 실란계 화합물을 용이하게 용해시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다.

[0029] 상기 Si 함유 반응물은 실리콘(Si)을 공급할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들면 할로젠화 실리콘, 할로젠화실란, 실리카(SiO_2) 등이 있고, 구체적으로 실리콘 테트라클로라이드($SiCl_4$), 트리클로로실란, 실라카 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일례에 따르면, Si 함유 반응물로 실리콘 테트라클로라이드($SiCl_4$)를 사용할 수 있다.

[0030] 상기 실란계 화합물은 상기 Si 함유 반응물과 알칼리금속과의 환원 반응에 의해 Si^{4+} 이온이 Si^0 로 환원될 때 계면활성제로 작용하여 Si 입자의 입도를 제어하는 물질로서, 상기 실란계 화합물에 의해 Si 입자들 간의 응집이 방지되어 Si 나노 입자가 형성된다. 이때, 형성되는 Si 나노 입자 표면에는 실란계 화합물과 Si 나노 입자와의 반응으로 인해 -Si-O-Si- 결합 구조의 실록산층이 형성됨으로써, 음극 슬러리 제조시 음극활물질의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0031] 이러한 실란계 화합물의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

화학식 1

[0032] $\text{R}_{(4-a)}\text{-Si-X}_a$

[0033] (상기 화학식 1에서,

[0034] R은 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알킬기이고,

[0035] X은 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 선형 알콕시기, $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 의 환형 알콕시기, 할로젠기 및 시아노기(-CN)로 이루어진 군에서 선택되며,

[0036] a는 $1\leq a\leq 3$ 임).

[0037] 구체적으로, 상기 실란계 화합물의 예로는 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란 [tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane], 메톡시트리메틸실란 (methoxytrimethylsilane), 디메톡시디메틸실란 (dimethoxydimethylsilane), 트리메톡시메틸실란(trimethoxymethylsilane) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일례에 따르면, 실란계 화합물로 메톡시트리메틸 실란이 사용된다.

[0038] 이와 같은 Si 함유 반응물 및 실란계 화합물의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으나, Si 함유 반응물 : 실란계 화합물 = 1 : 1 ~ 10의 몰 비율일 경우, 형성되는 Si 입자들 간의 응집이 방지되어 Si 나노 입자가 용이하게 형성될 수 있으면서, Si 나노 입자 표면에 실록산층이 균일하게 형성될 수 있다.

[0039] 이와 같은 S100 단계는 불활성 가스 분위기하에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 불활성 가스의 예로는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0040] 한편, 경우에 따라 상기 S100 단계에서 형성된 혼합 용액을 초음파 처리('제1 초음파 처리')할 수 있다. 상기 제1 초음파 처리는 혼합 용액 내 Si 함유 반응물을 미립자로 분산시킴으로써, 하기 알칼리금속과의 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0041] 상기 초음파의 진동수는 특별히 한정되지 않으나, 약 10 내지 50 kHz일 경우, 혼합 용액 내 Si 함유 반응물을 용이하게 미립자로 분쇄시키면서 균일하게 분산시킬 수 있다.

[0042] 또, 상기 제1 초음파 처리 시간은 초음파의 진동수에 따라 조절되는데, 예컨대 약 1 내지 5 시간일 수 있다.

[0043] 이후, 불활성 가스 분위기하에서 상기 S100 단계에서 얻은 혼합 용액에 알칼리금속을 첨가하고, 교반한다(이하, 'S200 단계').

[0044] 본 단계에서는 상기 혼합 용액에 알칼리금속을 첨가하고 교반하면, 하기 반응식 1과 같이, 상기 혼합 용액 내 Si 함유 반응물(예컨대, SiCl_4)과 알칼리금속(예컨대, Li) 간의 환원반응이 일어나 Si 함유 반응물의 Si^{4+} 이온이 Si^0 로 환원되어 Si 입자가 형성되려 한다. 이때, 형성되는 Si 입자는 표면의 불안정으로 인해 서로 응집되어 응집체를 형성하려는 경향이 있다. 다만, 본 발명의 경우, 상기 혼합 용액 내 실란계 화합물이 계면활성제 및 분산제로 작용하여 Si 입자들 간의 응집이 방지되면서, 균일하게 분산되어 Si 나노 입자가 형성되고, 형성되는 Si 나노 입자 표면에는 Si 나노 입자와 실란계 화합물 간의 반응에 의한 실록산층이 형성된다. 이때, 상기 실록산층에 의해서 음극활물질 입자들도 서로 분산될 수 있다.

[0045] [반응식 1]

- [0046] $\text{SiCl}_4 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Si} + 4\text{LiCl}$
- [0047] 상기 알칼리금속은 환원제로서, 예를 들면 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 이들간의 합금 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일례에 따르면, 알칼리금속으로 리튬(Li)이 사용될 수 있다.
- [0048] 이러한 알칼리금속의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 상기 Si 함유 반응물과의 혼합 비율이 알칼리금속 : Si 함유 반응물 = 1 ~ 6 : 1의 몰 비율일 경우, 미반응 알칼리금속이나 미반응 Si 함유 반응물의 발생없이, Si 함유 반응물의 Si^{4+} 이온이 Si^0 로 용이하게 환원되어 최종 음극활물질의 수득량이 향상될 수 있다.
- [0049] 상기 S200 단계의 교반시 온도는 특별히 한정되지 않으나, 사용되는 용매의 끓는점을 고려하여 조절하는 것이 바람직하며, 예를 들어 상온 내지 120 °C에서 수행될 수 있다.
- [0050] 상기 S200 단계는 상기 S100 단계와 마찬가지로, 불활성 가스 분위기하에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 불활성 가스의 예로는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0051] 한편, 경우에 따라, 상기 S200 단계의 교반 전에, 상기 알칼리금속이 첨가된 용액을 초음파 처리('제2 초음파 처리')할 수 있다. 상기 제2 초음파 처리에 의해, 상기 Si 함유 반응물이 균일하게 분산되어 알칼리금속과의 반응성이 향상될 수 있다.
- [0052] 상기 제2 초음파 처리는 전술한 제1 초음파 처리와 마찬가지로, 초음파의 진동수가 약 10 내지 50 kHz일 수 있고, 또 처리 시간이 약 1 내지 5 시간일 수 있다.
- [0053] 다만, 전술한 방법에 의해 얻은 음극활물질은 용매, 미반응 물질, 부생성물 등을 함유하는 조질(crude)의 음극활물질일 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 음극활물질의 순도를 향상시키기 위해, 상기 S200 단계 후, 상기 S200 단계에서 얻은 음극활물질을 정제시킬 수 있다(이하, 'S300 단계').
- [0054] 구체적으로, 상기 조질의 음극활물질은 글리콜 에테르계 용매, 미반응 Si 함유 반응물, 및 미반응 실란계 화합물을 순차적으로 제거하는 단계; 및 아세톤과 물의 혼합 용매를 이용하여 미반응 알칼리금속을 제거하는 단계를 통해 정제될 수 있다.
- [0055] 먼저, 상기 S200 단계에서 얻은 조질의 음극활물질에서 글리콜 에테르계 용매, 미반응 Si 함유 반응물, 및 미반응 실란계 화합물을 순차적으로 제거한다('S301 단계'). 예를 들어, 상기 S200 단계에서 얻은 조질의 음극활물질을 순차적으로 승온시켜 건조시키면, 글리콜 에테르계 용매가 증발되어 제거되고, 이후 미반응 Si 함유 반응물 및 미반응 실란계 화합물이 증발되어 제거될 수 있다.
- [0056] 이후, 아세톤과 물의 혼합 용매를 이용하여, 미반응 알칼리금속을 제거한다('S302 단계').
- [0057] 상기 S301 단계 후 얻은 건조 물질에는 음극활물질 이외, 미반응 알칼리금속이나, 부생성물(예컨대, LiCl), 또는 알칼리금속 수산화물(예컨대, LiOH)이 함유되어 있을 수 있다. 따라서, 아세톤과 물의 혼합 용매를 이용하여 상기 S301 단계에서 얻은 건조 물질을 세척하면, 미반응 알칼리금속이 제거되어 최종적으로 순도가 높은 음극활물질을 얻을 수 있다.
- [0058] 이와 같은 과정을 통해 최종적으로 얻은 음극활물질은 나노 크기를 갖기 때문에, 표면적 증가로 리튬의 충·방전시 율속 특성(rate performance)이 우수하며, 부피팽창시 발생하는 응력이 작기 때문에 입자의 균열이 적게 발생한다. 따라서, 상기 음극활물질을 이용하는 전지의 성능이 향상될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질은 물, 유기용매 또는 이들의 혼합 용매에서의 분산성이 우수하여 음극 슬러리를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0059] <이차 전지>
- [0060] 본 발명에서 음극은 당 분야에서 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 음극활물질에, 바인더 및 용매, 필요에 따라 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.
- [0061] 한편, 상기 음극 제조시 음극 내 전기전도성을 보다 향상시키기 위해서, 전술한 음극활물질을 흑연 등의 탄소계 음극활물질과 혼합할 수 있다. 상기 탄소계 음극활물질로는 전지의 충방전시 리튬이 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 물질로서, 예컨대 천연 흑연, 인조 흑연, soft carbon, hard carbon, 카본 블랙, MCM(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(Carbon fiber), 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(grapheme) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이때, 탄소계 음극활물질의 함량은 음극 전체 100 중량부를

기준으로 약 5 ~ 90 중량부일 수 있다.

- [0062] 상기 음극의 제조시 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 물 등이 있다. 이들 중 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP) 또는 물을 용매로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 사용 가능한 바인더의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenedifluoride, PVdF), 폴리아미드-이미드(polyamide-imide, PAI), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE), 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴니트릴 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0064] 바인더의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 음극활물질들을 강하게 결합시키기 위해 음극 100 중량부에 대하여 약 3 내지 40 중량부 범위인 것이 바람직하다
- [0065] 또, 상기 도전제로는 일반적으로 카본블랙(carbon black)을 사용할 수 있다. 현재 도전제로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(Chevron Chemical Company 또는 Gulf Oil Company 제품 등), 케트젠블랙(Ketjen Black) EC 계열(Armak Company 제품 등), 불칸(Vulcan)XC-72(Cabot Company 제품 등) 및 수퍼 P(MMM사 제품) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0066] 이러한 도전제는 사용시 전지의 사이클수명을 향상시킬 수 있지만 전지의 용량을 저하시킬 수도 있다. 이러한 점 때문에 도전제의 함량은 음극 전체 100 중량부에 대하여 약 10 내지 40 중량부인 것이 바람직하다.
- [0067] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 음극활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있으면서 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로는, 구리, 니켈, 스테인레스 등에 의해서 제조되는 메쉬(mesh), 호일(foil) 등이 있다. 이들 중 두께가 약 8 μm 이상인 동박이 바람직하다.
- [0068] 슬러리를 집전체에 도포하는 방법도 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 닥터 블레이드, 침지, 스퀴징 등의 방법으로 도포할 수 있으며, 도포량도 특별히 제한하지 않지만, 용매나 분산매를 제거한 후에 형성되는 활물질 층의 두께가 보통 0.005 내지 5 mm, 바람직하게는 0.05 내지 2 mm가 되는 정도의 양이 바람직하다.
- [0069] 용매 또는 분산매를 제거하는 방법도 특별히 제한하지 않지만, 응력집중이 발생하여 활물질 층에 균열이 발생하거나, 활물질층이 집전체로부터 박리되지 않는 정도의 속도 범위 내에서, 가능하면 신속하게 용매 또는 분산매가 휘발되도록 조정하여 제거하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 비제한적인 예로 50 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 0.5 내지 3일 동안 건조할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 전극활물질은 전기 화학 반응을 하는 모든 소자에 이용될 수 있다. 예를 들어, 모든 종류의 일차 전지, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있는데, 이 중 이차 전지가 바람직하다.
- [0071] 본 발명의 이차 전지는 본 발명의 전극활물질을 사용하여 제조한 전극을 포함하여 당 기술 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고 전해액을 투입하여 제조할 수 있다. 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬-공기 이차전지, 소듐 이온 이차전지, 소듐 폴리머 이차 전지 또는 소듐-공기 이차전지, 실리콘-공기 이차전지 등을 포함한다.
- [0072] 본 발명의 이차전지에 적용될 양극은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 양극활물질이 양극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 양극활물질은 종래 이차전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 LiM_xO_y ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$)와 같은 리튬 전이금속 복합산화물(예를 들면, LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 복합산화물, LiNiO_2 등의 리튬 니켈 산화물, LiCoO_2 등의 리튬 코발트 산화물 및 이들 산화물의 망간, 니켈, 코발트의 일부를 다른 전이금속 등으로 치환한 것 또는 리튬을 함유한 산화바나듐 등) 또는 올리빈 화합물(예를 들면, LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 또는 이들의 혼합물)) 등이 있다. 바람직하게는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Zn}$,

Zr, Ti, Cs, $0 < Z < 2$), $\text{LiM}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$, $\text{N} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ 등), 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0073] 상기 전해액은 비수 용매와 전해질 염을 포함할 수 있다.

[0074] 비수 용매는 통상적으로 비수 전해액용 비수 용매로 사용하고 있는 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르 또는 케톤 등을 사용할 수 있는데, 카보네이트 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플로로 에틸렌 카보네이트(FEC), 부틸렌 카보네이트(BE) 등이 있고, 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 메틸프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 상기 락톤의 예로는 감마부티로락톤(GBL)이 있으며, 상기 에테르의 예로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등이 있다. 또한, 상기 에스테르의 예로는 n-메틸 아세테이트, n-에틸아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트 등이 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸 비닐 케톤이 있다. 이들 비수 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0076] 전해질 염은 통상 비수 전해질용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 전해질 염의 비제한적인 예로는 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ 와 같은 알칼리금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히, 리튬 염이 바람직하다. 이들 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상으로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 이차전지는 분리막을 포함할 수 있다. 사용 가능한 분리막은 특별히 제한이 없으나, 다공성 분리막을 사용하는 것이 바람직하며, 비제한적인 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계 또는 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.

[0078] 본 발명의 이차 전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin) 등이 될 수 있다.

[0079] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0080] <실시예 1>

[0081] 1-1. 음극활물질의 제조

[0082] 아르곤(Ar) 가스 분위기하에서 실리콘 테트라클로라이드(SiCl_4) 및 메톡시트리메틸 실란(methoxytrimethyl silane)을 1 : 3의 몰 비율로 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxy ethane)에 첨가하여 혼합 용액을 형성하였다. 이후, 상기 혼합 용액을 초음파 분쇄기에서 분산한 다음, 아르곤 가스 분위기하에서 초음파 처리한 혼합 용액에 리튬 금속 분말을 SiCl_4 와의 몰 비율이 5 : 1이 되도록 첨가하였다. 이어서, 초음파 분쇄기에서 분산한 다음, 상온에서 교반하여 환원반응시켜 실록산층이 형성된 실리콘 나노 입자를 얻었다. 이후, 진공 오븐에서 1,2-디메톡시 에탄을 증발시킨 다음, 진공 오븐에서 약 110 °C로 가열하여 미반응 메톡시트리메틸 실란과 미반응 SiCl_4 를 증발시켜 건조 분말(실록산층이 형성된 실리콘 나노 입자)을 얻었다. 이후, 상기 건조 분말을 아세톤과 물의 혼합 용매로 세척한 후, 진공오븐에서 건조하여 음극활물질을 얻었다.

[0083] 상기에서 얻은 음극활물질의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진 및 투과전자현미경 사진을 각각 도 2 및 3에 나타내었다. 도 2에서 음극활물질이 수 나노미터 또는 수십 나노미터 직경을 가진 구형의 1차 입자임을 알 수 있었다. 또한, 도 3에서 음극활물질의 입경이 약 20 nm 정도인 것을 알 수 있었다.

[0084] 또, 상기에서 얻은 음극활물질의 X선 회절 패턴을 분석한 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, X선 회절 패턴에서 피크가 관찰되지 않았다. 이로부터 제조된 음극활물질이 비정질임을 알 수 있었다.

[0085] 1-2. 이차전지의 제조

- [0086] 실시예 1-1에서 제조된 음극활물질, 도전제로서 카본 도전제, 바인더로서 폴라아크릴산(polyacrylic acid)을 50 : 35 : 15의 중량 비율로 혼합하고, 이들을 용매인 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체에 도포한 다음, 도포된 음극 슬러리를 60 °C에서 건조시킨 후, 110 °C에서 12시간 동안 건조시켜 음극을 제조하였다.
- [0087] 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) 및 디에틸카보네이트(diethylene carbonate, DEC)를 30 : 70의 부피 비율로 혼합한 후, 여기에 1M의 LiPF_6 및 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란 [tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane] 10 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.
- [0088] 상기와 같이 제조된 음극을 작업전극으로 사용하고, 리튬 금속을 상대 전극으로 사용하였으며, 양(兩) 전극 사이에 분리막 폴리프로필렌을 개재(介在)시킨 후, 상기에서 제조된 비수 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 완성하였다.
- [0089] <실험예 1>
- [0090] 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지에 대해 0.1 ~ 1.5 V vs. Li/Li^+ 구간에서 충방전을 실시하였고, 그 결과로도 5에 나타내었다.
- [0091] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 충전시(cathodic process) 약 0.32 ~ 0.1 V에서 평탄면(plateau)이 관찰되었다. 이는 비정질 음극활물질에 리튬이 삽입되는 과정에 따른 것이다. 한편, 방전시(anodic process) 약 0.5 V 대의 넓은(broad) 피크 모양이 관찰되었다. 이는 Li_xSi 의 비정질 음극활물질로부터 리튬이 탈착되는 과정에 따른 것이다. 이와 같이 전반적으로 넓은 피크 모양이 관찰되는 것으로 보아, 실시예 1-1에서 제조된 음극활물질이 비정질임을 알 수 있으며, 이는 X선 회절 분석 결과와 동일하다.
- [0092] <실험예 2>
- [0093] 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지에 대해, $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 0.1 ~ 1.5 V vs. Li/Li^+ 구간에서 정전류-정전압(CC-CV) 방식으로 충전과 방전을 실시하였고, 측정 결과로도 6 내지 8에 나타내었다.
- [0094] 도 6 내지 8에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1에서 제조된 음극은 초기 충전 용량이 약 1494 mAh/g이고, 초기 방전 용량이 약 786 mAh/g이며, 초기 쿨롱효율이 약 52 %이었으나, 2회 사이클부터는 약 783 mAh/g의 방전 용량을 유지하면서 쿨롱효율이 약 90 % 이상으로 증가하였다. 이와 같이 초기 충전 용량이 높은 것은 초기 리튬의 삽입 및 탈리시 일어나는 음극활물질의 부피 변화 및 입자 부서짐 현상으로 인해서 음극활물질의 표면적이 증가하여 음극활물질이 전해질과 접하는 계면이 증가함으로써, 전해질의 환원 분해 반응이 활발히 일어나 추가적인 충전 용량이 생성되기 때문이라 생각된다.
- [0095] 다만, 1 사이클 이후, 특히 20 사이클 이후에는 초기 방전용량 대비 용량유지율이 약 86 %이었으며, 쿨롱 효율은 약 97 %로 유지되었다. 이로부터 본 발명에 따른 음극활물질의 경우, 반복적인 충방전을 실시하더라도 실리콘 나노 입자 표면에 형성된 실록산층으로 인해 안정한 SEI 층이 형성되기 때문에, 이차전지의 사이클 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- [0096] <실험예 3>
- [0097] 실시예 1에서 제조된 음극활물질의 실록산층 존재 여부를 확인하기 위해, FT-IR 분광 분석법을 통해 실시예 1의 음극활물질을 분석하였다. 분석 결과로도 9에 나타내었다.
- [0098] 실시예 1에서 얻은 음극활물질의 FT-IR 분광 스펙트럼을 살펴보면, 1067 cm^{-1} 에서 가장 높은 흡수 피크가 나타났다. 이는 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 결합이나 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 결합이 있을 경우 나타나는 흡수 피크로서, 실록산층과 실리콘 산화물(SiO_x)로부터 기인한다. 따라서, 1067 cm^{-1} 에서의 흡수 피크를 통해 실시예 1의 음극활물질의 경우, 실리콘 나노 입자의 표면에 실록산층이 형성되어있음을 알 수 있었다. 또한, 1247 cm^{-1} 의 흡수 피크는 실록산층의

-Si(CH₃)₃을 나타내며, 1410 및 1450 cm⁻¹의 흡수 피크는 -CH₃로부터 기인한다. 또한, 높은 영역대에서 관찰되는 2895 및 2954 cm⁻¹의 흡수 피크 또한 -CH₃에 기인한 것이다. 그리고, 가장 낮은 영역대에서 관찰되는 838 및 878 cm⁻¹의 흡수 피크는 -OSiCH₃에 의한 피크이다.

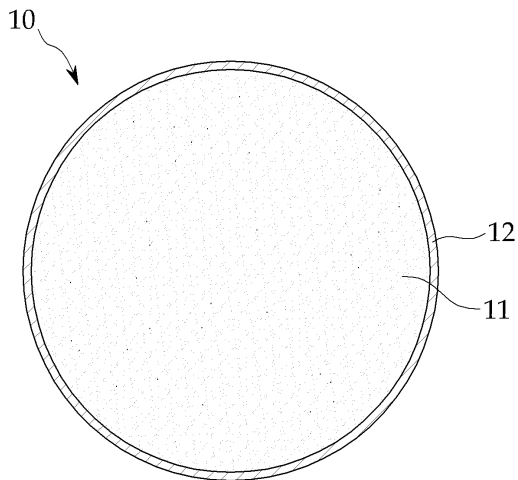
[0099] 이로부터 본 발명에 따른 음극활물질의 경우, 실리콘 나노 입자의 표면에 실록산층이 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

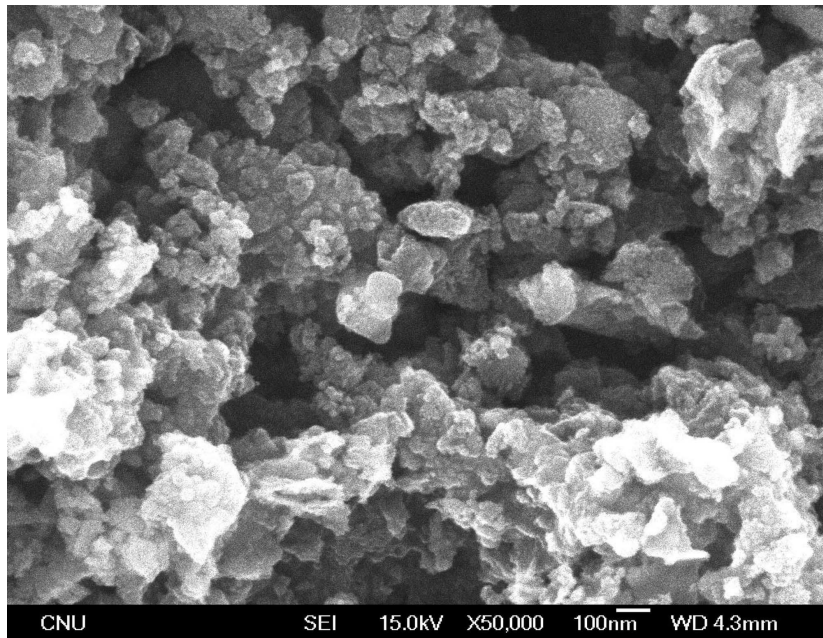
[0100] 10: 음극활물질,
11: 실리콘 나노 입자,
12: 실록산층

도면

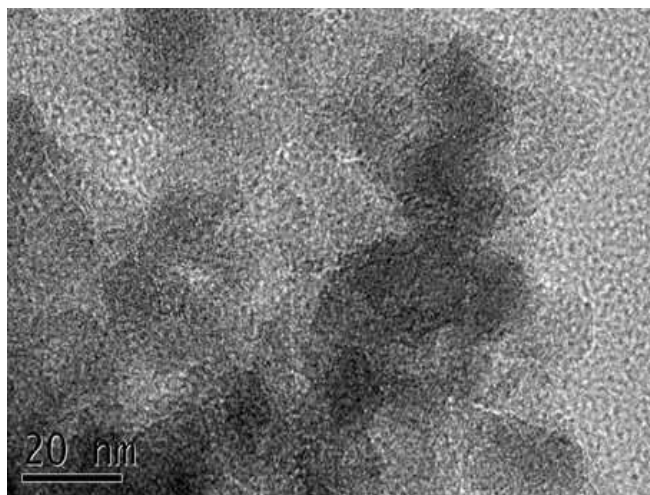
도면1



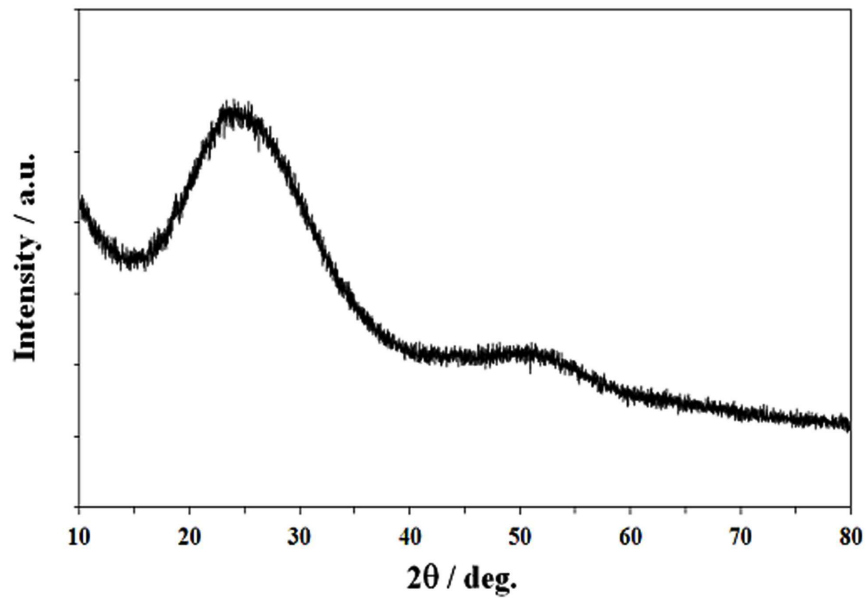
도면2



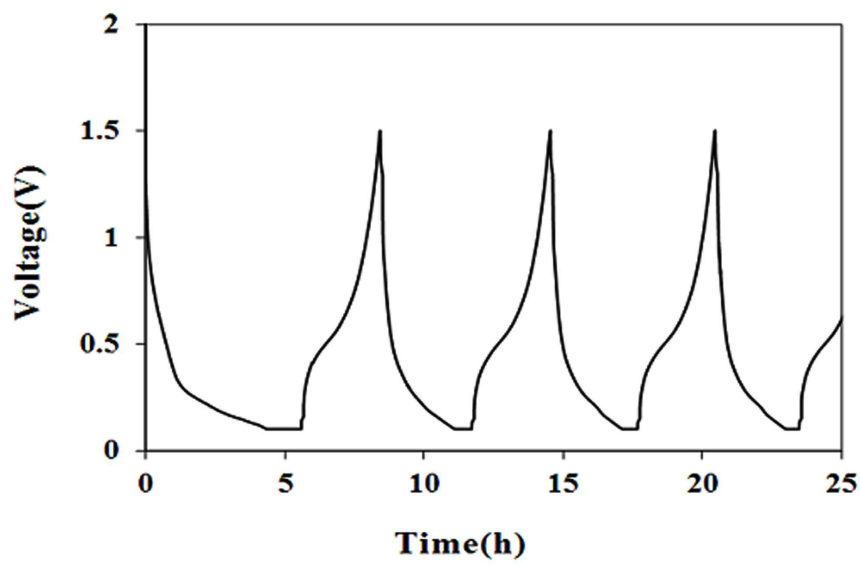
도면3



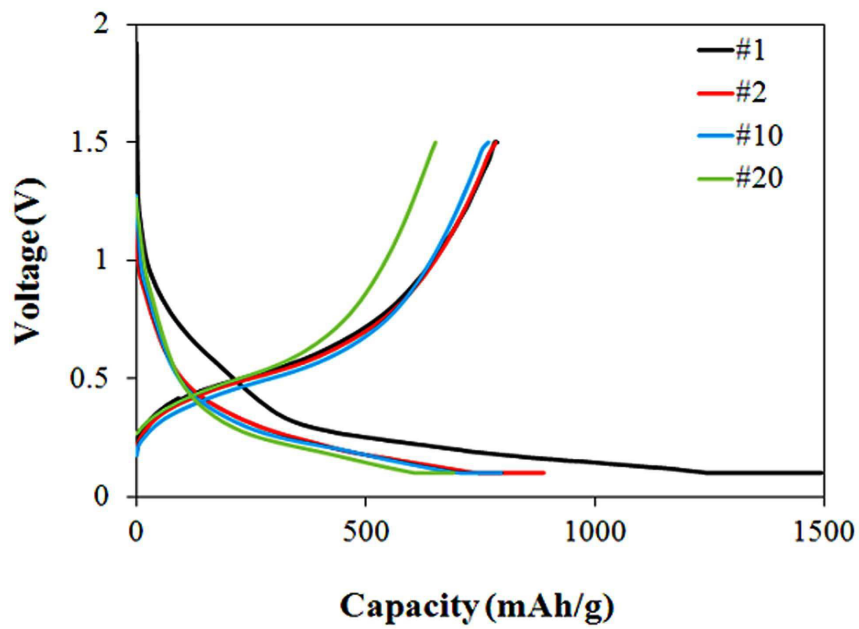
도면4



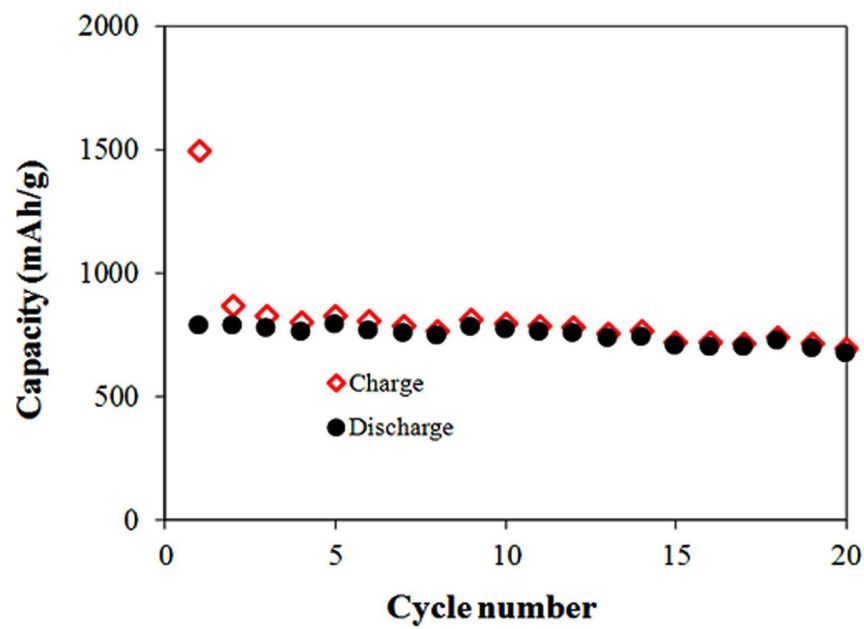
도면5



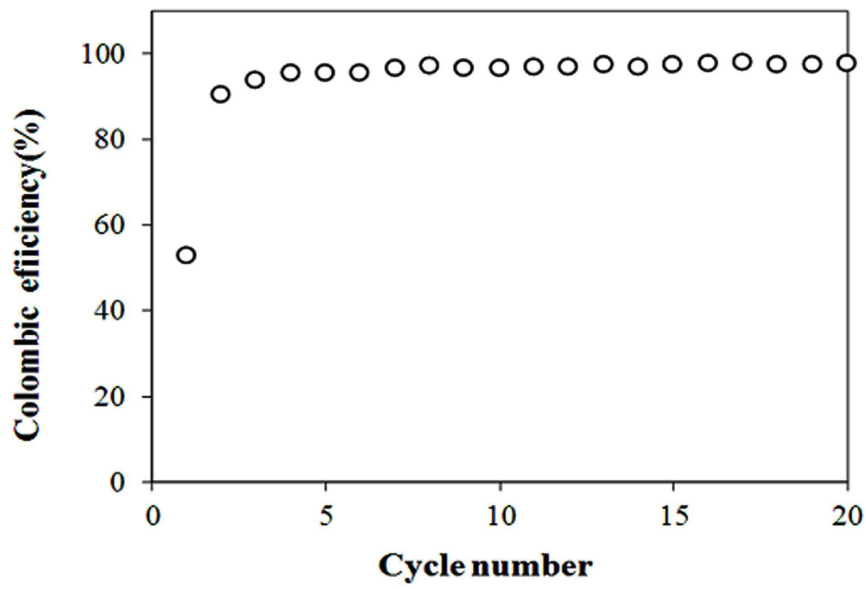
도면6



도면7



도면8



도면9

