

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0022729
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0098721
 (22) 출원일자 2018년08월23일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 박세미
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내
 이용주
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내
 김동혁
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내
 (74) 대리인
 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 실리콘계 코어; 상기 실리콘계 코어 상에 위치하는 제 1 코팅층; 및 상기 제 1 코팅층 상에 위치하는 제 2 코팅층을 포함하고, 상기 제 2 코팅층은 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 음극 활물질에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘계 코어;

상기 실리콘계 코어 상에 위치하는 제 1 코팅층; 및

상기 제 1 코팅층 상에 위치하는 제 2 코팅층을 포함하고,

상기 제 2 코팅층은 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는, 음극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘계 코어는 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 음극 활물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x < 2$)는 결정형 SiO_2 및 비정형 Si로 구성된 복합물인, 음극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘계 코어는 Li, Mg, Ca, Al, Ti 및 Na로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도핑 금속을 포함하는, 음극 활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘계 코어의 평균 입경(D_{50})은 $0.01 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 인, 음극 활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 코팅층은 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, MCMB(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(Carbon fiber), 및 석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch) 및 유기 재료(organic material)를 원료로 열처리하여 만든 탄소계 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 음극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 코팅층은 5 nm 내지 100 nm의 두께를 가지는, 음극 활물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 코팅층은 분자 내에 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 고분자를 탄화시켜 이루어진 것인, 음극 활물질.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 분자 내에 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 고분자는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리피롤, 폴리아닐린, 우레탄, 폴리티오펜, 폴리우레아 및 폴리싸이오펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 음극 활물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 코팅층은 5 nm 내지 100 nm의 두께를 가지는, 음극 활물질.

청구항 11

제 1 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 12

제 11 항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 실리콘 코어, 제 1 코팅층 및 제 2 코팅층을 포함하는 음극 활물질과 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충전 및 방전이 이루어지는 이차 전지이다. 리튬 이차 전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 한편, 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 또는 LiCrO_2 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material), 또는 산화실리콘(SiO_x) 등의 물질이

사용되고 있다. 상기 음극 활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 발생하여 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 400 mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점을 지니고 있다.

[0005] 따라서, 음극 활물질로서 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)을 가지는 실리콘(silicon, Si)을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되어 왔다. 실리콘에 리튬이 삽입되는 경우의 반응식은 다음과 같다:

[0006] [반응식 1]

[0007] $22\text{Li} + 5\text{Si} = \text{Li}_{22}\text{Si}_5$

[0008] 그러나, 대부분의 실리콘 음극 물질은 리튬 삽입에 의하여 최대 300%까지 실리콘 부피가 팽창하며 이로 인해 음극이 파괴되어 높은 사이클 특성을 나타내지 못한다는 단점이 있다. 또한, 실리콘의 경우, 사이클이 지속됨에 따라 상기 리튬 삽입에 의하여 부피 팽창이 일어나고, 분쇄(pulverization), 도전재(conducting agents) 및 집전체(current collector)와의 접촉 누손(contact losses), 및 불안정한 고체-전해액 인터페이스(solid-electrolyte-interphase, SEI) 형성과 같은 퇴화 거동(fading mechanism)을 나타낼 수 있다.

[0009] 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 나노와이어(nanowire), 나노튜브(nanotube), 나노입자(nanoparticle), 다공성 구조(porous structures) 및 탄소계 물질과의 복합체 형성과 같은, 구조가 제어된 실리콘 나노 구조체를 이용하는 연구가 보고되어 있다. 일례로, 탄소가 코팅된 실리콘 나노 구조체가 연구되었지만, 이를 음극 활물질로 사용한 리튬 이차 전지는 충방전 사이클이 반복됨에 따라 음극 활물질이 지닌 용량이 유지되지 못하는 단점이 있었다. 또한, 실리콘계 입자에 CVD 등의 방법으로 탄소를 코팅할 경우 비표면적이 커지므로 전해액과의 부반응이 증가하여 사이클 특성이 열화되는 문제가 있었다.

[0010] 따라서, 상기 종래의 실리콘 사용으로 인한 문제점을 해결할 수 있는, 실리콘계 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지의 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국특허공개 2017-0078203 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 리튬 이온의 삽입에 따른 부피 팽창이 감소되어 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있으면서도, 종래 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 음극 활물질의 큰 비표면적에 따른 전해액과의 부반응 문제를 해결할 수 있는, 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 과제는, 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 실리콘계 코어; 상기 실리콘계 코어 상에 위치하는 제 1 코팅층; 및 상기 제 1 코팅층 상에 위치하는 제 2 코팅층을 포함하고, 상기 제 2 코팅층은 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지

를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 음극 활물질은 리튬 이온의 삽입에 따른 실리콘계 코어의 부피 팽창을 감소시킬 수 있으면서도, 실리콘계 코어에 탄소 코팅층을 형성하였을 때 발생하는 비표면적 증가에 수반하는 문제를 해결할 수 있어 높은 수명 특성 등 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극 활물질은 이를 포함하는 리튬 이차전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0022] 본 발명의 음극 활물질은 실리콘계 코어; 상기 실리콘계 코어 상에 위치하는 제 1 코팅층; 및 상기 제 1 코팅층 상에 위치하는 제 2 코팅층을 포함하고, 상기 제 2 코팅층은 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 것이다.
- [0024] 상기 실리콘계 코어는 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x < 2$)는 결정형 SiO_2 및 비정형 Si로 구성된 복합물일 수 있다.
- [0025] 상기 실리콘계 코어는 Li, Mg, Ca, Al 및 Ti로 이루어진 군으로 군으로부터 선택된 1종 이상의 도핑 금속을 포함할 수 있고, 상기 실리콘계 코어가 상기 도핑 금속을 포함할 경우, 상기 도핑 금속은 금속 산화물, 금속 실리케이트 또는 이들 모두를 포함하는 금속 화합물로서 상기 실리콘계 코어에 포함될 수 있다.
- [0026] 상기 실리콘계 코어는 하나의 덩어리로 이루어진 실리콘계 입자일 수 있고, 다르게는 작은 입경을 가지는 실리콘계 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 실리콘 2차 입자일 수 있으며, 또는 이들 모두를 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 실리콘계 코어의 평균 입경(D_{50})은 $0.01 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$, 구체적으로는 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 상기 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 30 내지 99 중량부, 구체적으로는 70 내지 99 중량부일 수 있다.
- [0028] 상기 제 1 코팅층은 상기 실리콘계 코어 상에 형성되어 있으며, 구체적으로 상기 실리콘계 코어의 외부 표면에 형성되어 있을 수 있다.
- [0029] 상기 제 1 코팅층은 상기 실리콘계 코어 상에 형성되어 상기 실리콘계 코어가 리튬의 삽입 및 탈리에 의해 부피가 변화할 경우, 상기 실리콘계 코어의 미분화(pulverization)를 방지 내지 완화할 수 있으며, 또한 상기 실리콘계 코어와 전해질의 부반응을 효과적으로 방지 내지 완화할 수 있다. 또한, 실리콘계 코어는 낮은 전기 전도성을 가지므로 제 1 코팅층이 상기 실리콘계 코어가 우수한 전도도를 가질 수 있도록 하여 상기 음극 활물질이 리튬과 용이하게 반응이 이루어지도록 할 수 있다.
- [0030] 상기 제 1 코팅층은 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, MCMB(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(carbon fiber), 및 석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch) 및 유기 재료(organic material)를 원료로 열처리하여 만든 탄소계 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로는 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 제 1 코팅층의 두께는 5 nm 내지 100 nm 일 수 있고, 구체적으로는 10 nm 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0032] 상기 제 1 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 실리콘계 코어의 부피 변화에 대응하여 상기 실리콘계 코어의 미분화(pulverization)를 적절히 방지 내지 완화할 수 있고, 상기 실리콘계 코어의 전해액과의 부반응을 방지할 수 있으면서도, 상기 제 1 코팅층에 의해 리튬의 삽입 및 탈리가 방해 받지 않도록 할 수 있다.
- [0033] 상기 제 1 코팅층은 상기 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 구체적으

로는 1 중량부 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 제 1 코팅층의 함량은 제 1 코팅층의 두께와 관련된다. 따라서 상기 제 1 코팅층의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 적절히 상기 실리콘계 코어의 부피 변화에 대응하여 상기 실리콘계 코어의 미분화(pulverization)를 방지 내지 완화할 수 있으면서도, 상기 실리콘계 코어가 전해액과 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있고, 상기 음극 활물질 중 제 1 코팅층의 비율이 적절한 정도가 되도록 하여 리튬의 삽입 및 탈리가 방해 받지 않도록 할 수 있다.

[0035] 상기 제 1 코팅층은 전술한 바와 같이 적절히 상기 실리콘계 코어의 부피 변화에 대응하여 상기 실리콘계 코어의 미분화(pulverization)를 방지 내지 완화할 수 있으면서도, 상기 실리콘계 코어가 전해액과 부반응을 일으키는 것을 막아주는 기능을 한다. 그러나, 실리콘계 코어 상에 위치하는 제 1 코팅층은 그 형성 과정에서 그 자체가 큰 비표면적을 가질 수 있으므로, 제 1 코팅층이 전해액과 부반응을 일으킬 가능성이 있다. 따라서, 본 발명의 음극 활물질은 상기 제 1 코팅층의 큰 비표면적으로 인한 문제를 해결하기 위하여 제 1 코팅층 상에 위치하는 제 2 코팅층을 포함한다.

[0036] 상기 제 2 코팅층은 상기 제 1 코팅층 상에 형성되어 있으며, 구체적으로 상기 제 1 코팅층의 상기 실리콘계 코어와 접하는 면의 타면, 즉 제 1 코팅층의 외부 표면에 형성되어 있을 수 있다.

[0037] 상기 제 2 코팅층은 상기 제 1 코팅층에 비해 매끄러운 표면을 가지고 있으며, 상기 제 1 코팅층 상에 형성되어 상기 제 1 코팅층의 큰 비표면적으로 인한 전해액과의 부반응을 감소시켜 음극 활물질의 사이클 특성을 개선할 수 있다. 또한, 상기 제 2 코팅층은 실리콘계 코어와 상기 제 1 코팅층이 물리적인 결합을 유지하도록 도와 리튬의 삽입 및 탈리에 의해 상기 실리콘계 코어의 부피가 변화할 경우 상기 실리콘계 코어의 부피 변화에 따라 유발되는 제1 코팅층의 탈리를 억제하면서 상기 실리콘계 코어의 부피 변화를 수용할 수 있다. 특히, 상기 제 2 코팅층은 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하므로, 상기 N 및 S가 음극 활물질의 전도성이 더욱 향상되도록 할 수 있다.

[0038] 상기 제 2 코팅층은 분자 내에 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 고분자를 탄화시켜 이루어진 것일 수 있다.

[0039] 상기 분자 내에 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 고분자로는 이에 해당하는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리피롤, 폴리아닐린, 우레탄, 폴리티오펜, 폴리우레아 및 폴리싸이오펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 적절한 용매와 조합하여 사용될 수 있다.

[0040] 상기 제 2 코팅층은 고분자의 단층막, 또는 2층 이상의 코팅막이 적층되어 있는 다중막을 탄화시켜 이루어진 것일 수 있다.

[0041] 상기 제 2 코팅층의 두께는 5 nm 내지 100 nm일 수 있고, 구체적으로는 10 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0042] 상기 제 2 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 적절히 상기 제 1 코팅층의 비표면적에 의한 영향을 감소시킬 수 있으면서, 실리콘계 코어와 상기 제 1 코팅층의 물리적인 결합에 도움을 주고, 리튬의 삽입 및 탈리에 의한 상기 실리콘계 코어의 부피 변화를 적절히 수용할 수 있으면서도, 상기 제 2 코팅층에 의해 리튬의 삽입 및 탈리가 방해 받지 않도록 할 수 있다.

[0043] 상기 제 2 코팅층은 상기 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 구체적으로는 1 중량부 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 제 2 코팅층의 함량은 제 2 코팅층의 두께와 관련된다. 따라서 상기 제 2 코팅층의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 적절히 전술한 바와 같은 상기 제 2 코팅층의 두께 한정에 따른 효과를 발휘할 수 있다.

[0045] 상기 음극 활물질은 0.05 내지 40 μm 의 평균 입경(D_{50})을 가질 수 있고, 구체적으로는 0.05 내지 20 μm , 더욱 구체적으로는 1 내지 10 μm 의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0046] 상기 음극 활물질의 평균 입경이 0.05 μm 이상일 경우, 전극의 밀도가 낮아지는 것을 방지하여 적절한 부피당 용량을 가질 수 있고, 또한 평균 입경이 40 μm 이하일 경우, 전극을 형성하기 위한 슬러리를 균일한 두께로 적절히 코팅할 수 있다.

- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 실리콘계 코어 및 상기 실리콘 산화물-탄소-고분자 복합체의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성을 가지는 결과를 얻을 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질은, 예컨대 후술하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질은 (1) 실리콘계 코어 상에 제 1 코팅층을 형성하는 단계; 및 (2) 상기 제 1 코팅층 상에 제 2 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0051] (1) 상기 실리콘계 코어 상에 제 1 코팅층을 형성하는 단계는 상기 실리콘계 코어 상에 탄소를 성장시킴으로써 복합체를 형성하여 이루어질 수 있고, 예컨대 상기 실리콘계 코어 상에 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, MCMB(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(Carbon fiber), 및 석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch) 및 유기 재료(organic material)를 원료로 열처리하여 만든 탄소계 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을, 화학 기상 증착법(CVD), 피치(pitch)를 이용한 코팅법, 용매 증발법, 공침법, 침전법, 졸겔법 또는 스퍼터링법을 이용하여 코팅함으로써 형성될 수 있으며, 구체적으로 유기 재료(organic material)를 원료로 열처리하여 만든 탄소계 물질을 화학 기상 증착법(CVD)으로 증착하여 형성될 수 있다.
- [0052] (2) 상기 제 1 코팅층 상에 제 2 코팅층을 형성하는 단계는, 상기 제 1 코팅층 상에 상기 제 2 코팅층을 이루게 되는 고분자 물질을 코팅한 후, 이를 탄화시켜 이루어질 수 있다.
- [0053] 상기 고분자 물질은 분자 내에 N 및 S 중 1종 이상의 원소를 포함하는 고분자로서, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리피롤, 폴리아닐린, 우레탄, 폴리티오펜, 폴리우레아 및 폴리싸이오펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하며, 이를 화학 기상 증착법(CVD), 용매 증발법, 공침법, 침전법, 졸겔법 또는 스퍼터링법을 이용하여 코팅하고, 열처리를 통해 탄화시킴으로써 제 2 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0054] 상기 단계 (2)에서의 탄화는 예컨대 600℃ 내지 800℃의 온도에서 2 내지 6시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질은 단독으로 음극 활물질로서 사용될 수 있고, 탄소 및/또는 리튬과 합금화가 가능한 물질과 혼합되어 음극 활물질로서 사용될 수도 있다. 상기 리튬과 합금화가 가능한 물질로서는 Si, SiO_x , Sn, SnO_x , Ge, GeO_x , Pb, PbO_x , Ag, Mg, Zn, ZnO_x , Ga, In, Sb 및 Bi로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하며, 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0058] 상기 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조될 수 있으며, 예컨대 상기 음극 활물질 및 바인더 및 도전제 등의 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하고 건조한 후 압축하여 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용될 수 있으며, 음극 활물질용 슬러리 제조 시 사용되는 통상적인 바인더라면 특별히 제한되지 않으나, 예컨대 비수계 바인더인 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있고, 또한 수계 바인더인 아크릴로나이트릴-부타디엔고무, 스티렌-부타디엔 고무 및 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 수계 바인더는 비수계 바인더에 비해 경제적, 친환경적이고, 작업자의 건강에도 무해하며, 비수계 바인더에 비하여 결합 효과가 우수하므로, 동일 체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능하며, 수계 바인더로는 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무가 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 바인더는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량 중에 10 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.1 중량%

내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.1 중량% 미만이면 바인더 사용에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않고, 10 중량%를 초과하면 바인더 함량 증가에 따른 활물질의 상대적인 함량 감소로 인해 체적당 용량이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0062] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 도전재의 예로서는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 들 수 있다. 상기 도전재는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 9 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 집전체는 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0065] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[0066] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용 가능하며, 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0067] 상기 양극 활물질은, 예컨대 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2); 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ (상기 식에서, M^1 은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0.3 \leq a < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다); $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_{f-e-f'}\text{M}^3_{f'})\text{O}_{2-g}\text{A}_g$ (상기 식에서, $0 \leq e \leq 0.2$, $0.6 \leq f \leq 1$, $0 \leq f' \leq 0.2$, $0 \leq g \leq 0.2$ 이고, M^2 는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M^3 은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ (상기 식에서 $0 \leq h \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물 (Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$ (상기 식에서, $\text{M}^4 = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga이고, $0.01 \leq i \leq 0.3$)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-j}\text{M}^5_j\text{O}_2$ (상기 식에서, $\text{M}^5 = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta이고, $0.01 \leq j \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$ (상기 식에서, $\text{M}^6 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; LiFe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[0069] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오

라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0070] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0071] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.

[0072] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예컨대 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 다르게는 통상적인 다공성 부직포, 예컨대 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0074] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다.

[0077] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0079] 실시예

[0081] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0083] 실시예 1

[0084] 평균 입경(D_{50})이 약 5 μm 인 일산화실리콘(SiO)을 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼

합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 약 2.5 중량%인 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 제조하였다.

[0085] 알코올 용매에 폴리우레아 고분자를 용해시켜 고분자 용액을 제조하고, 상기 고분자 용액에 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 침지시켜 교반기를 이용하여 충분히 교반하였다. 필터 과정을 통해 용액을 거르고 건조시킴으로써 실리콘계 입자-탄소 코팅층-N 포함 고분자 복합체를 얻을 수 있었다. 이후 건조된 실리콘계 입자-탄소 코팅층-N 포함 고분자 복합체를 800℃에서 3시간 동안 열처리하여 탄화 반응을 진행하였고 최종적으로 실리콘계 입자-탄소 코팅층-N포함 고분자 탄화 코팅층 형태의 음극 활물질을 제조하였다. 제조한 입자의 탄소 함량은 약 5 중량%였다.

[0087] 실시예 2

[0088] 폴리우레아 고분자를 대신하여 폴리싸이오펜 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘계 입자-탄소 코팅층-S포함 고분자 탄화 코팅층 형태의 음극 활물질을 제조하였다.

[0090] 비교예 1

[0091] 평균 입경(D₅₀)이 약 5 μm인 일산화실리콘(SiO)을 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH₄)의 혼합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 약 5 중량%인 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 제조하였다.

[0093] 비교예 2

[0094] 알코올 용매에 폴리우레아 고분자를 용해시켜 고분자 용액을 제조하고, 상기 고분자 용액에 평균 입경(D₅₀)이 약 5 μm인 일산화실리콘(SiO) 입자를 침지시켜 교반기를 이용하여 충분히 교반하였다. 필터 과정을 통해 용액을 거르고 건조시킴으로써 실리콘계 입자-N 포함 고분자 복합체를 얻을 수 있었다.

[0095] 이후 건조된 실리콘계 입자-N 포함 고분자 복합체를 800℃에서 3시간 동안 열처리하여 탄화 반응을 진행하였고 최종적으로 실리콘계 입자-N 포함 고분자 탄화 코팅층 형태의 입자를 제조하였다. 제조한 입자의 탄소 함량은 약 5 중량%이었다.

[0097] 비교예 3

[0098] 폴리우레아 고분자를 대신하여 폴리싸이오펜 고분자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 실리콘계 입자-S 포함 고분자 탄화 코팅층 형태의 입자를 제조하였다.

[0100] <음극 및 리튬 이차전지의 제조>

[0102] 실시예 1A 및 2A

[0103] 음극 활물질로서 실시예 1, 실시예 2에서 각각 제조된 실리콘 복합체를, 도전제로 카본 블랙을, 바인더로 폴리아크릴산(PAA)을 80:10:10의 중량비로 용매인 물(H₂O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭하여 음극을 제조하였다.

[0104] 상대(counter) 전극으로 Li 금속을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해질을 주입하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[0106] **비교예 1A, 2A 및 3A**

[0107] 음극 활물질로서 각각 비교예 1, 2 및 3의 실리콘계 복합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1A와 마찬가지로, 음극 및 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[0109] **실험예 1: 용량 유지율 및 전극 두께 변화율 평가**

[0110] 실시예 1A 및 2A, 비교예 1A, 2A 및 3A에서 각각 제조된 전지에 대해 충방전을 시행하여, 용량 유지율 및 전극 두께 변화율을 평가하였고, 이를 하기 표 1에 기재하였다.

[0111] 각각의 전지들을 25 °C에서 0.1 C의 정전류(CC)로 5 mV가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1 C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하여 1회째 방전을 행하였다. 이후 40회 사이클까지 0.5 C로 충방전을 반복하여 용량 유지율을 평가하였다. 사이클 실험이 완료된 이후 41회 사이클은 충전 상태에서 종료하고, 전지를 분해하여 음극의 두께를 측정한 후, 제조 직후의 음극 두께를 기준으로 41회 사이클 이후의 음극 두께의 증가 정도를 %값으로 계산하여, 이를 전극 두께 변화율로 나타내었다.

표 1

	용량 유지율(%)	전극 두께 변화율(%)
실시예 1A	55.9	48.2
실시예 2A	55.3	47.8
비교예 1A	53.7	50.5
비교예 2A	50.2	52.6
비교예 3A	49.7	53.1

[0113] 실시예 1A 및 2A와 비교예 1A를 비교하였을 때, 제 1 코팅층 및 N 또는 S를 포함하는 제 2 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 사용한 음극의 경우, 전극의 두께 변화율이 작고 용량 유지율이 우수하였다. 이에 비해, 비교예 1A의 입자의 경우, 표면의 탄소 코팅층의 비표면적이 크기 때문에 액체 전해액과 접촉할 수 있는 면적이 크고 이에 기인하여 부반응물이 증가하고 저항이 커지기 때문에 이를 포함하는 음극의 성능이 열위한 것으로 판단된다.

[0114] 실시예 1A 및 2A와 비교예 2A 및 3A를 비교하였을 때, 제 1 코팅층 및 N 또는 S를 포함하는 제 2 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 사용한 음극의 경우, 전극의 두께 변화율이 작고 용량 유지율이 우수하였다. 이에 비해, 비교예 2A 및 3A의 입자를 포함하는 음극의 경우, 실리콘계 입자(일산화실리콘)의 두께 증가를 효과적으로 억제할 수 없었기 때문에 성능이 열위한 것으로 판단된다. 또한, 이에 더하여 실시예 1A 및 2A의 음극 활물질의 경우, 제 1 코팅층을 포함하고 있기 때문에, 이를 포함하지 않는 비교예 2A 및 3A의 입자 대비 전기 전도성이 높고, 전지의 저항이 작으며, 따라서 전지의 성능이 향상되었을 것으로 판단된다.