



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0110941
(43) 공개일자 2022년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0013964

(22) 출원일자 2021년02월01일

심사청구일자 2021년02월01일

(71) 출원인

광주과학기술원

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)

(72) 발명자

김형진

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
에너지융합대학원

서석호

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
융합기술학제학부

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한상수

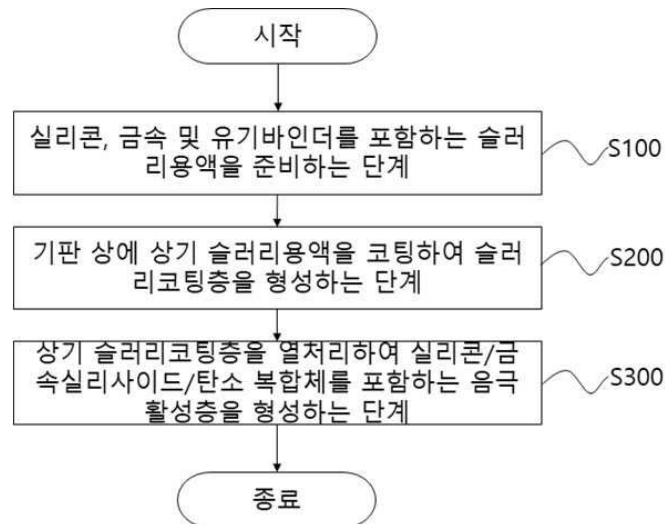
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 실리콘-금속실리사이드-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법 및 그에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극

(57) 요약

본 발명의 일실시예는 실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리용액을 준비하는 단계(S100); 기판 상에 상기 슬러리용액을 코팅하여 슬러리코팅층을 형성하는 단계(S200); 및 상기 슬러리코팅층을 열처리하여 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체를 포함하는 음극활성층을 형성하는 단계(S300); 를 포함하고, 상기 금속실리사이드는 상기 열처리에 의해 실리콘 및 금속이 반응하여 형성되고, 상기 탄소는 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

윤호철

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
 융합기술학제학부

김원희

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
 융합기술학제학부

송현기

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
 융합기술학제학부

장다운

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
 융합기술학제학부

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169381
과제번호	20204010600340 (GM14061)
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	FLEX 에너지 융합대학원
기 여 율	1/1
과제수행기관명	광주과학기술원
연구기간	2020.05.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리용액을 준비하는 단계;

기관 상에 상기 슬러리용액을 코팅하여 슬러리카팅층을 형성하는 단계; 및

상기 슬러리카팅층을 열처리하여 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체를 포함하는 음극활성층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 금속실리사이드는 상기 열처리에 의해 실리콘 및 금속이 반응하여 형성되고, 상기 탄소는 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 슬러리용액을 준비하는 단계에서,

상기 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 타타늄(Ti), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 슬러리용액을 준비하는 단계에서,

상기 유기바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF), 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머(Hexafluoropropylenevinylidenefluoride copolymer), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly (methyl methacrylate), PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 카복시메틸셀룰로스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로스(Hydroxypropyl Cellulose, HPMC), 재생 셀룰로스, 전분, 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(ethylene propylene diene monomer, EPDM) 및 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 슬러리용액을 준비하는 단계에서,

상기 슬러리용액 내의 실리콘 및 금속의 중량비는 1~5:1~5인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 슬러리용액을 준비하는 단계에서,

상기 유기바인더의 함량은 상기 슬러리 용액의 총 중량 대비 2wt% 내지 40wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 슬러리코팅층을 형성하는 단계는 슬롯 다이 코팅(Slot Die Coating) 또는 롤 코팅(Roll Coating)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 음극활성층을 형성하는 단계에서,

상기 열처리하는 500℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 음극활성층을 형성하는 단계에서,

상기 유기바인더가 탄화되는 비율은 상기 슬러리코팅층에 포함된 유기바인더 총중량 대비 20wt% 내지 50wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음극활성층을 형성하는 단계에서,

상기 금속실리사이드는 Cu_3Si , CoSi , CoSi_3 , NiSi , NiSi_3 , AlSi_3 , TiSi_2 , CaSi_2 , Mg_2Si 또는 FeSi 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 10

제1항의 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 제조방법 및 그에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리콘-금속실리사이드-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법 및 그에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IT (Information Technology) 기술이 발달함에 따라 이동통신 단말기, 노트북 PC, PDA, MP3, PMP 등의 휴대용 전지 기기 및 통신 기기의 발달로 인해 소형화, 경량화 및 고성능화에 대한 기술 개발의 필요성이 요구되고 있다. 이러한 휴대용 정보 통신 기기의 높아지는 수요로 인해 소형화, 경량화 및 고밀도 고효율 에너지 저장 장치가 연구되어지고 있고 대표적인 해결방안으로 에너지 저장장치인 슈퍼 커패시터, 이차전지 등 효율적 에너지 저장 장치가 가능한 전지 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 그중 리튬이차전지는 3-4 V의 전지 전압, 상대적으로 높은 에너지 밀도 그리고 매우 넓은 사용 온도 범위를 갖고 있어 HEV, PHEV 그리고 EV까지 다양한 응용분야로 그 적용범위가 점차 확대되고 있다

[0003] 리튬이차전지는 리튬금속을 이용한 이차전지뿐만 아니라 리튬이온, 리튬폴리머, 리튬이온폴리머 이차전지를 포함하는 광의의 개념으로서, 높은 전압과 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 가장 주목받고 있는 전지이며 전해질에 따라서 액체를 쓰는 액체형 전지, 액체와 고분자를 혼용해서 쓰는 겔형 폴리머 전지와 순수하게 고분자만을 사용하는 고체형 폴리머 전지로 구분하기도 한다.

[0004] 일반적으로 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 또는 합금/탈합금화(alloying/dealloying)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 음극과 양극 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 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 전극활물질로는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 이 중 흑연의 경우, 이론 용량이 약 372 mAh/g 정도이며, 현재 상용화된 흑연의 실제 용량은 약 350 내지 360 mAh/g 정도까지 실현되고 있다. 그러나, 이러한 흑연과 같은 탄소계 물질의 용량으로는 고용량의 음극활물질을 요구하는 리튬 이차전지에 부합되지 못하고 있다.
- [0006] 따라서, 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소계 물질보다 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기화학적으로 합금화 가능한 Si를 포함한 금속계 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0007] 실리콘(Si)은 그 무게당 이론 용량이 약 4200mAh/g으로서, 기존에 사용되고 있는 탄소계열의 음극 재료인 흑연에 비해 10배가 넘는 무게당 이론 용량을 가지고 있어, 차세대 리튬 이차전지 음극재로서 각광을 받고 있다.
- [0008] 그러나 실리콘은 충·방전 시 다량의 리튬을 수용하면서 반복되는 부피의 팽창 및 수축으로 인하여 실리콘 입자를 포함하는 전극이 파괴되거나 집전체와 접촉 불량을 일으키는 등에 기인하는 비가역용량으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있는 실정인 바, 이러한 실리콘의 부피 변화에 따른 문제를 해결하기 위한 실리콘 복합체에 대한 개발이 절실하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0595896호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 실리콘-금속실리사이드-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법 및 그에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 있어서, 리튬 이차전지용 음극 제조방법은, 실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계; 기판 상에 상기 슬러리용액을 코팅하여 슬러리카팅층을 형성하는 단계; 및 상기 슬러리카팅층을 열처리하여 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체를 포함하는 음극활성층을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속실리사이드는 상기 열처리에 의해 실리콘 및 금속이 반응하여 형성되고, 상기 탄소는 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 형성될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 타타늄(Ti), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 유기바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF), 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머(Hexafluoropropylenevinylidenefluoride copolymer), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly (methyl methacrylate), PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 카복시메틸셀룰로스 (carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropyl Cellulose, HPMC), 재생 셀룰로오스, 전분, 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(ethylene propylene diene monomer, EPDM) 및 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 슬러리용액 내의 실리콘 및 금속의 중량비는 1~5:1~5일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 유기바인더의 함량은 상기 슬러리 용액의 총 중량 대비 2wt% 내지 40wt%일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 슬러리카팅층을 형성하는 단계는 슬롯 다이 코팅(Slot Die Coating) 또는 롤 코팅(Roll Coating)으로 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리는 500℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 유기바인더가 탄화되는 비율은 상기 슬러리카팅층에 포함된 유기바인더 총중량 대비 20wt% 내지 50wt%일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속실리사이드는 Cu_3Si , CoSi , CoSi_3 , NiSi , NiSi_3 , AlSi_3 , TiSi_2 , CaSi_2 , Mg_2Si 또는 FeSi 을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예는 상기 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 바인더의 일부만을 탄화시킴으로써 전극의 기계적 특성을 유지하면서도 전기 전도성이 향상된 음극을 제공할 수 있다.
- [0024] 또한, 실리콘 및 금속이 반응하여 금속실리사이드를 형성함으로써 실리콘 활물질 대비 높은 전기전도도를 갖고 구조적인 안정성을 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 순서도이다.
- 도2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 모식도이다.
- 도3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극의 XRD 그래프이다.
- 도4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극의 CV 테스트 결과이다.
- 도5는 본 발명의 일 실시예에 따른, PVDF 바인더 탄화 및 Si-Cu 합금 반응을 조사하기 위해, 리튬 이차전지용 음극 제조과정 중 열처리 전, 후의 Si 기반 전극의 표면을 측정된 XPS 그래프이다.
- 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조과정 중 열처리 후 바인더 탄화를 확인하기 위한 FTIR결과이다.
- 도7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예 및 비교예1 및 비교예2의 리튬 이차전지용 음극 cycle 테스트 결과이다.
- 도8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예 및 실리콘 전극의 cycle 테스트에 따른 SEM 이미지이다.
- 도9는 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예의 성능 테스트(SEIS_Re (electrical resistance)) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도

포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0029] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 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.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 설명한다.
- [0032] 도1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 순서도이다.
- [0033] 도2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 모식도이다.
- [0034] 도1 및 도2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법은, 실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리용액을 준비하는 단계(S100); 기판 상에 상기 슬러리용액을 코팅하여 슬러리코팅층을 형성하는 단계(S200); 및 상기 슬러리코팅층을 열처리하여 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체를 포함하는 음극 활성층을 형성하는 단계(S300); 를 포함하고, 상기 금속실리사이드는 상기 열처리에 의해 실리콘 및 금속이 반응하여 형성되고, 상기 탄소는 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0035] 첫째 단계에서, 실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리용액을 준비한다(S100, 도2(a)).
- [0036] 상기 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 타타늄(Ti), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 금속의 입자 직경은 5nm 내지 500nm일 수 있다.
- [0038] 상기 금속 입자 직경이 5nm 미만인 경우 금속 입자의 뭉침 현상이 발생할 수 있고, 500nm 초과인 경우 실리콘과 금속 입자의 접촉 면적이 작아서 반응하지 못 할 수 있다.
- [0039] 상기 금속은 이후의 단계에서 열처리에 의해 실리콘(Si)과 반응하여 금속실리사이드를 형성하게 된다.
- [0040] 상기 실리콘(Si)은 리튬이차전지의 음극소재로 각광받고 있는 소재 중의 하나로서 4,200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있는 음극물질로서 매우 높은 용량을 가지고 있으며 리튬과의 전위차가 낮고 매장량이 풍부하다는 장점을 갖고 있다.
- [0041] 상기 실리콘의 입자 직경은 30nm 내지 5μm일 수 있다.
- [0042] 상기 실리콘 입자 직경이 30nm 미만인 경우 실리콘 입자의 뭉침 현상이 발생할 수 있고, 5μm 초과인 경우 실리콘과 금속 입자의 접촉 면적이 작아서 반응하지 못 할 수 있다.
- [0043] 상기 유기바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF), 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머(Hexafluoropropylenevinylidenefluoride copolymer), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly (methyl methacrylate), PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 카복시메틸셀룰로스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropyl Cellulose, HPMC), 재생 셀룰로오스, 전분, 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(ethylene propylene diene monomer, EPDM) 및 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 슬러리용액의 용매는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 아세톤(Acetone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMA), 디메틸포름알데히드(Dimethylformaldehyde, DMF) 또는 이들의 혼합 물질을 포함할 수 있으나, 상기 슬러리용액을 제조할 수 있는 유기용매라면 이에 제한되지 않는다.
- [0045] 예를 들어, NMP를 사용할 수 있는데, 상기 NMP는 내열성이 우수하고 화학적으로 안정하며 용해도가 높은 강한 극성을 가지는 용매이다.

- [0046] 상기 금속, 실리콘 및 유기바인더를 용매에 교반 및 분산시켜 슬러리용액을 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 슬러리용액 내의 실리콘 및 금속의 중량비는 1~5:1~5일 수 있다. 예를 들어, 1:1의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0048] 상기 실리콘 및 금속의 중량비가 상기 범위를 벗어나는 경우 실리콘이 과다하여 구조적인 문제점이 존재하거나, 또는 실리콘과 반응하지 않은 금속이 과량 포함되어 전극의 단위 무게 당 에너지 밀도가 감소하는 문제점이 있을 수 있다.
- [0049] 상기 유기바인더의 함량은 상기 슬러리 용액의 총 중량 대비 2wt% 내지 40wt%일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기바인더는 상기 슬러리 용액 총중량 대비 20wt% 함량으로 포함될 수 있다.
- [0050] 상기 유기바인더의 함량이 2wt% 미만인 경우 이후의 단계에서 열처리에 의해 탄화되는 비율이 적어 전기전도도가 낮아질 수 있고, 40wt% 초과인 경우 탄화되는 비율이 높아 전극 내 크랙이 발생하여 기계적 특성이 낮아질 수 있다.
- [0052] 둘째 단계에서, 기판 상에 상기 슬러리용액을 코팅하여 슬러리카팅층을 형성한다(S200, 도2(b)).
- [0053] 상기 기판은 본 발명의 이용 분야에서 사용되는 전극용 기판이라면 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 기판은, Cu, Ni, Ti, Cr, Stainless steel, W, Mo 등과 같은 금속시트(metal sheet), Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , quartz, glass, Mica 등과 같은 세라믹 혹은 유리시트(ceramic or glass sheet), Polytetrafluoroethylene, Polyimide, Polyamide Imide, Polysulfone, Polyphenylene sulfide, Polyetherether Ketone, Polyether Ketone 등과 같은 고분자시트(polymer sheet)를 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 슬러리카팅층을 형성하는 단계는 슬롯 다이 코팅(Slot Die Coating) 또는 롤 코팅(Roll Coating)으로 수행될 수 있다.
- [0055] 상기 슬러리용액은 다이 갭(Die gap) 또는 롤 코팅(Roll Coating)을 할 때 콤마 및 코팅 롤 사이의 갭(Gap)을 통하여 흘러나오면서 적당한 양이나 두께로 상기 기판 상에 도포될 수 있다.
- [0056] 상기 코팅 공정시 코팅 갭은 10um 내지 200um일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0057] 상기 코팅 갭은 이후의 단계에서 형성되는 음극활물질인 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체의 원하는 두께에 따라 조절될 수 있다.
- [0059] 셋째 단계에서, 상기 슬러리카팅층을 열처리하여 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체를 포함하는 음극활성층을 형성한다(S300, 도2(c)).
- [0060] 상기 금속실리사이드는 상기 열처리에 의해 실리콘 및 금속이 반응하여 형성되고, 상기 탄소는 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 형성될 수 있다.
- [0061] 상기 열처리는 500℃ 내지 1000℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0062] 상기 열처리 온도가 500℃ 미만인 경우에는 실리콘/금속실리사이드의 합성 및 유기바인더 탄화 반응이 일어나지 않을 수 있고, 1000℃ 초과인 경우에는 유기바인더의 탄화 비율이 너무 높아 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0063] 상기 열처리는 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 및 네온(Ne)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 열처리는 10분 내지 5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 상기 열처리에 의해 상기 슬러리카팅층 내의 실리콘 및 금속이 반응하여 금속실리사이드가 형성될 수 있다.
- [0066] 상기 금속실리사이드는 M_xSi_y 의 조성을 가질 수 있으며, 상기 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수일 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 상기 금속실리사이드는 Cu_3Si , $CoSi$, $CoSi_3$, $NiSi$, $NiSi_3$, $AlSi_3$, $TiSi_2$, $CaSi_2$, Mg_2Si 또는 $FeSi$ 을

포함할 수 있다.

- [0068] 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 탄소가 형성될 수 있다.
- [0069] 상기 유기바인더가 탄화되면서 형성된 탄소(C)는 전극의 전기전도도를 향상시키는 효과를 가질 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 유기바인더 중 탄화되지 않은 바인더는 다른 물질들을 접착시켜서 음극의 기계적 물성을 강화하는 역할을 할 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 상기 유기바인더가 탄화되는 비율은 상기 슬러리코팅층에 포함된 유기바인더 총중량 대비 20wt% 내지 50wt%일 수 있다.
- [0072] 상기 유기바인더가 탄화되는 비율이 20wt% 미만인 경우에는 전극의 전기전도도가 낮을 수 있고, 50wt% 초과인 경우에는 기계적 물성이 약화될 수 있다.
- [0073] 상기 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체층의 두께는 5um 내지 200um일 수 있다.
- [0074] 상기 두께가 5um 미만인 경우 음극활물질의 함량이 너무 작아서 단위 면적 당 에너지밀도가 낮아질 수 있고, 200um초과인 경우에는 전극 내 분극으로 인하여 에너지밀도가 낮아질 수 있다.
- [0076] 본 발명의 다른 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 설명한다.
- [0077] 상기 리튬 이차전지용 음극은, 기판; 및 상기 기판 상에 위치하는 실리콘(Si)/금속실리사이드(M_xSi_y)/탄소(C) 복합체층;을 포함한다.
- [0078] 먼저, 상기 기판은 본 발명의 이용 분야에서 사용되는 전극용 기판이라면 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 기판은, Cu, Ni, Ti, Cr, Stainless steel, W, Mo 등과 같은 금속시트(metal sheet), Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , quartz, glass, Mica 등과 같은 세라믹 혹은 유리시트(ceramic or glass sheet), Polytetrafluoroethylene, Polyimide, Polyamide Imide, Polysulfone, Polyphenylene sulfide, Polyetherether Ketone, Polyether Ketone 등과 같은 고분자시트(polymer sheet)를 사용할 수 있다.
- [0079] 다음으로, 상기 실리콘(Si)/금속실리사이드(M_xSi_y)/탄소(C) 복합체층은 상기 기판 상에 위치한다.
- [0080] 상기 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체층은, 실리콘, 금속 및 유기바인더를 포함하는 슬러리용액을 상기 기판 상에 코팅한 후, 열처리하여 형성될 수 있다.
- [0081] 상기 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)을 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 유기바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF), 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머(Hexafluoropropylenevinylidenefluoride copolymer), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly (methyl methacrylate), PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 카복시메틸셀룰로스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropyl Cellulose, HPMC), 재생 셀룰로오스, 전분, 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(ethylene propylene diene monomer, EPDM) 및 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 슬러리용액 내의 실리콘 및 금속의 중량비는 1~5:1~5일 수 있다. 예를 들어, 1:1의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0084] 상기 유기바인더의 함량은 상기 슬러리 용액의 총 중량 대비 2wt% 내지 40wt%일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기바인더는 상기 슬러리 용액 총 중량 대비 20wt% 함량으로 포함될 수 있다.
- [0085] 상기 열처리에 의해, 상기 실리콘 및 금속이 반응하여 금속실리사이드를 형성하고, 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 탄소를 형성하여, 상기 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체층이 형성될 수 있다.
- [0086] 상기 금속실리사이드는 M_xSi_y 의 조성을 가질 수 있으며, 상기 x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수일 수

있다.

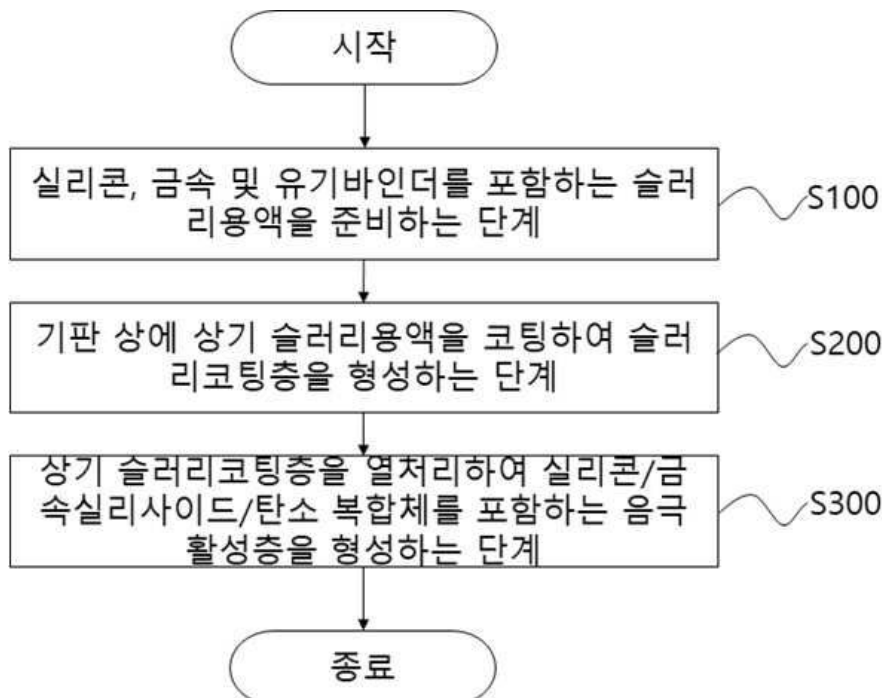
- [0087] 예를 들어, 상기 금속실리사이드는 Cu_3Si , CoSi , CoSi_3 , NiSi , NiSi_3 , AlSi_3 , TiSi_2 , CaSi_2 , Mg_2Si 또는 FeSi 를 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 열처리에 의해 상기 유기바인더의 일부가 탄화되어 탄소가 형성될 수 있다.
- [0089] 상기 유기바인더가 탄화되면서 형성된 탄소(C)는 전극의 전기전도도를 향상시키는 효과를 가질 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 유기바인더 중 탄화되지 않은 바인더는 다른 물질들을 접착시켜서 음극의 기계적 물성을 강화하는 역할을 할 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 상기 유기바인더가 탄화되는 비율은 상기 슬러리코팅층에 포함된 유기바인더 총중량 대비 20wt% 내지 50wt%일 수 있다.
- [0092] 상기 유기바인더가 탄화되는 비율이 20wt% 미만인 경우에는 전극의 전기전도도가 낮을 수 있고, 50wt% 초과인 경우에는 기계적 물성이 약화될 수 있다.
- [0093] 상기 실리콘/금속실리사이드/탄소 복합체층의 두께는 5 μm 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0094] 상기 두께가 5 μm 미만인 경우 음극활물질의 함량이 너무 작아서 단위 면적 당 에너지밀도가 낮아질 수 있고, 200 μm 초과인 경우에는 전극 내 분극으로 인하여 에너지밀도가 낮아질 수 있다.
- [0096] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬이차전지를 설명한다.
- [0097] 상기 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬이차전지는, 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 존재하는 분리막; 및 전해질을 포함한다.
- [0098] 리튬 이차전지는 두 개의 전극 사이에 유기전해질을 넣어서 가역적 리튬 이온의 탈삽입을 가능하게 하여 활물질의 화학적 에너지를 전기화학적 산화환원 반응을 통하여 전기적 에너지를 얻는 원리로 구성된다. 양극과 음극의 화학전위차 때문에 방전 시 리튬이온은 음극에서 전해질을 통해 양극으로 이동하며 충전 시 가역적으로 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동한다.
- [0099] 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막(separator)으로 구성될 수 있으며 이 중에서 양극, 전해질, 분리막은 공지된 물질을 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 양극은 전류집전체에 양극활물질, 도전제와 결합제(binder) 등의 혼합물이 결합되어 구성된다. 양극은 양극활물질을 포함하고, 양극활물질로는 예를 들어, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 등의 리튬 전이금속 화합물을 주로 사용하며 이들 물질은 결정구조 내로 리튬이온이 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 할 수 있다.
- [0101] 상기 음극은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 음극을 사용하였다.
- [0102] 상기 전해질은 주로 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트 등의 극성 유기용매에 LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 등의 리튬이온을 포함하는 염을 용해시켜 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 분리막은 양극과 음극을 전기적으로 절연시키며 이온의 통로를 제공해주는 역할을 하고 다공성 폴리에틸렌 등폴리올레핀계 폴리머를 주로 사용할 수 있다.
- [0105] **제조예**
- [0106] 먼저, 입자 직경 100nm의 실리콘, 입자직경 20nm의 구리 및 PVDF를 4:4:2 중량비로 혼합하여 NMP용매에 녹여서 슬러리 용액을 준비하였다. 다음으로, 상기 슬러리 용액을 기판 상에 50 μm 코팅갭으로 코팅하여 슬러리코팅층을 형성하였다. 다음으로, 슬러리코팅층을 Ar 분위기에서 600 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여, Si/ Cu_3Si /C 복합체층으로 변화시켜서, 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.

- [0107] **비교예1**
- [0108] 먼저, 실리콘, 도전재 및 PVDF를 8:1:1중량비로 NMP용매에 녹여서 슬러리 용액을 형성하였다. 다음으로 상기 슬러리 용액을 120℃, 진공에서 건조하여 Si/super C/PVDF 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.
- [0109] **비교예2**
- [0110] 먼저, 실리콘 및 Cu를 1:1중량비로 혼합하여 Ar 분위기에서 600℃에서 1시간 동안 열처리하여, Si/Cu₃Si 복합체를 합성하였다. 다음으로 상기 Si/Cu₃Si 복합체를 PVDF 바인더와 함께 NMP용매에 녹여서 슬러리 용액을 형성하였다. 다음으로 상기 슬러리 용액을 120℃, 진공에서 건조하여 Si/Cu₃Si/PVDF 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.
- [0112] **실시예**
- [0113] 도3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극의 XRD 그래프이다.
- [0114] 도3을 참조하면, 열처리 후 Si와 Cu (Si:Cu=1:1 weight ratio로 포함)가 반응하여 Cu₃Si가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 참고로, 여전히 존재하는 Cu peak는 기판 소재의 Cu일 수 있다.
- [0115] 도4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극의 CV 테스트 결과이다.
- [0116] 도4를 참조하면, scan rate 0.1 mV/S에서 수행한 결과, Anodic peak (0.353 V/ 0.54 V), cathodic peak (0.19 V) 확인하였다. 따라서 Si를 제외하고는, Li⁺과 반응하는 물질이 없는 것을 알 수 있다.
- [0117] 도5는 본 발명의 일 실시예에 따른, PVDF 바인더 탄화 및 Si-Cu 합금 반응을 조사하기 위해, 리튬 이차전지용 음극 제조과정 중 열처리 전, 후의 Si 기반 전극의 표면을 측정된 XPS 그래프이다.
- [0118] 도5를 참조하면, 열처리 전후의 Si-Cu-PVDF 전극의 XPS 스펙트럼의 일반적인 프로파일은 그림 a-c에 나와 있다. 열처리 전에는, 도5(a)와 같이 C 1s의 XPS 스펙트럼은 285, 286.4, 288.27 및 290.95 eV에서 4 개의 피크로 나눌 수 있다. 그 중 286.4 eV는 수소에 단일 결합된 탄소 원자에 해당하고 290.95 eV는 공유 C-F 결합에 해당한다. 도5(b)에서 볼 수 있듯이 688.05 eV는 공유 C-F 결합에 해당한다. 반면에 Si / Cu / Cu₃Si / C 전극의 경우 284.7 및 286.4 eV에서 C 1s 피크는 열처리 전 전극과 동일하지만 289 eV는 반이온성 C-F 결합과 관련이 있다. 도5(b)에서 볼 수 있듯이 687.1 eV는 반이온성 C-F 결합에 해당한다. 그러나 열처리 후에, sp² 탄소 조성은 증가하지만 PVDF의 순환과 PVDF의 탄소 사슬에서 HF의 방출로 인해 C-H 및 C-F 결합이 감소한다. 도5(c)에서 원래 및 탄화 전극을 사용한 XPS 영역 스캔은 각각 보고된 CuO 및 Cu₃Si XPS 피크와 일치한다. XPS 분석은 표면에 민감하기 때문에 Cu 입자의 천연 산화물 층으로 인해 CuO 피크가 감지되었다.
- [0119] 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 리튬 이차전지용 음극 제조과정 중 열처리 후 바인더 탄화를 확인하기 위한 FTIR결과이다.
- [0120] 도6을 참조하면, PVDF 피크는 1402 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹ (CH₂ wagging), 1180 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ (C-F stretching), 877 cm⁻¹ C-C-C (asymmetric stretching) 인데, 탄화되면서 HF가 떨어져 나가서 CH₂, C-F, C-C-C peak 사라졌고, 이를 통해 PVDF가 탄화되었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 도7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예 및 비교예1 및 비교예2의 리튬 이차전지용 음극 cycle 테스트 결과이다.
- [0122] 도7을 참조하면, 제조예는 비교예1와 비교하여 제조예의 커패시티 성능이 2000mAh/g 이상으로 훨씬 우수하고, 또한, 200mAh-1의 전류밀도로 충 방전을 반복 진행한 결과 비교예2와 비교하여 성능 하락의 정도가 훨씬 완만하여서, 제조예는 성능 및 내구성이 비교예1 및 비교예2 보다 우수하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0123] 도8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예 및 실리콘 전극의 cycle 테스트에 따른 SEM 이미지이다.
- [0124] 도8을 참조하면, 제조예(Si/Cu₃Si/C)는 실리콘(Si) 전극에 비해 충방전 사이클이 진행되어도 손상의 정도가 적어서 내구성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

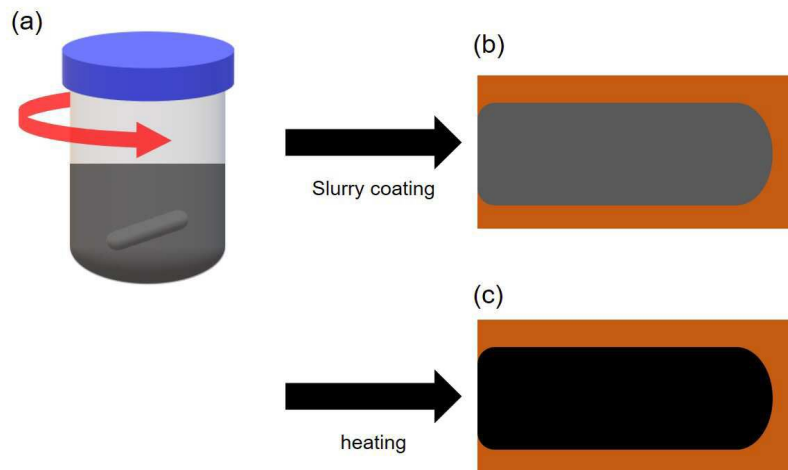
- [0125] 도9는 본 발명의 일 실시예에 따른, 제조예의 성능 테스트(SEIS_Re (electrical resistance)) 결과이다.
- [0126] 도9를 참조하면, 비교예1(Si-Super C-PVDF), Si-Cu-PVDF 및 제조예의 전기전도성을 분석하기 위하여, 전해질 및 분리막 없이 SEIS 분석한 결과, 제조예가 Si-Super C-PVDF 전극 및 Si-Cu-PVDF 전극 대비 전기전도성이 2.85배 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 partial carbonized pvdf binder 와, Cu_3Si 의 우수한 전기 전도성이 기인한 것일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 바인더의 일부만을 탄화시킴으로써 전극의 기계적 특성을 유지하면서도 전기 전도성이 향상된 음극을 제공할 수 있다.
- [0129] 또한, 실리콘 및 금속이 반응하여 금속실리사이드를 형성함으로써 실리콘 활물질 대비 높은 전기전도도를 갖고 구조적인 안정성을 가질 수 있다.
- [0131] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0132] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

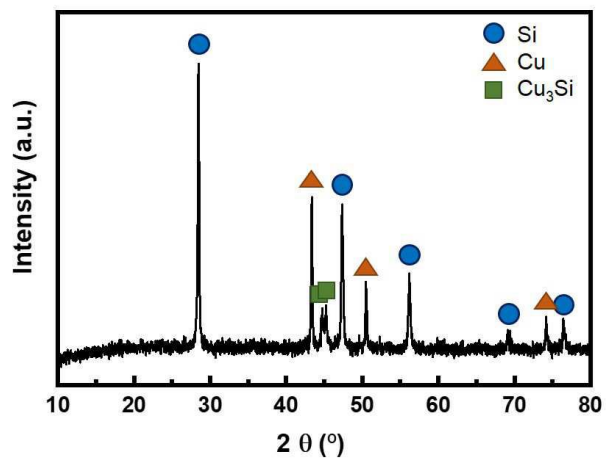
도면1



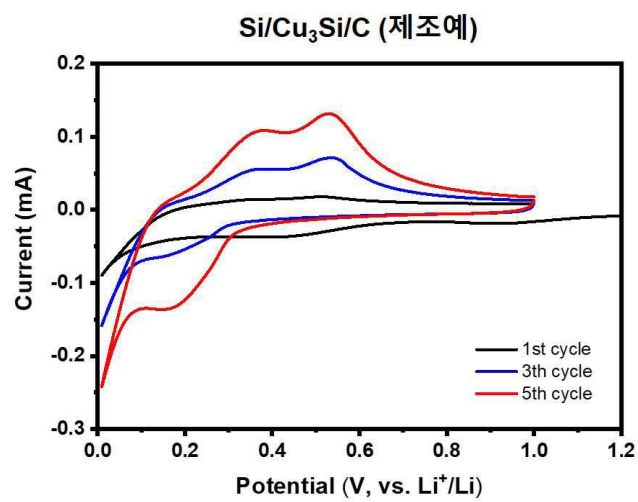
도면2



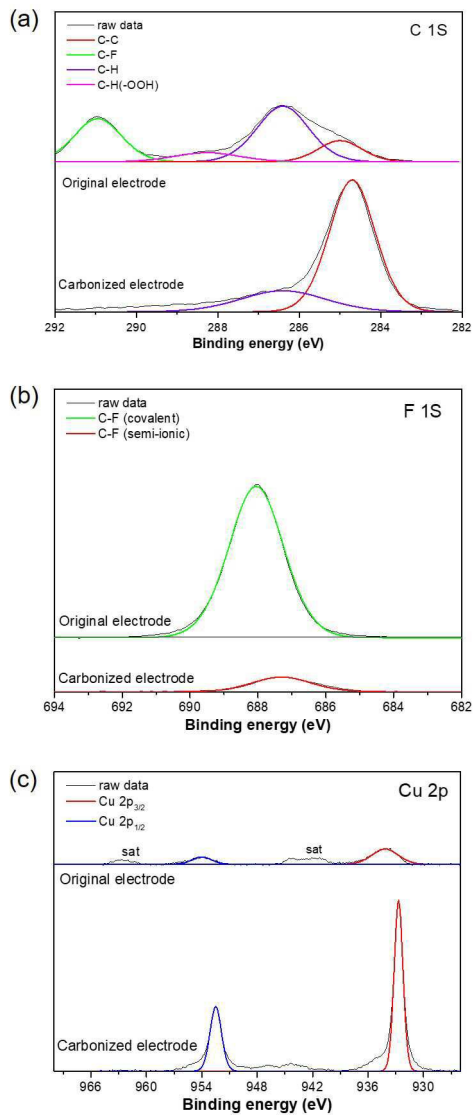
도면3



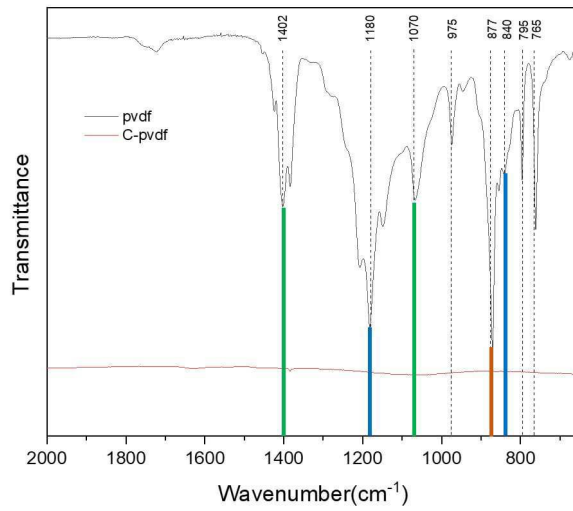
도면4



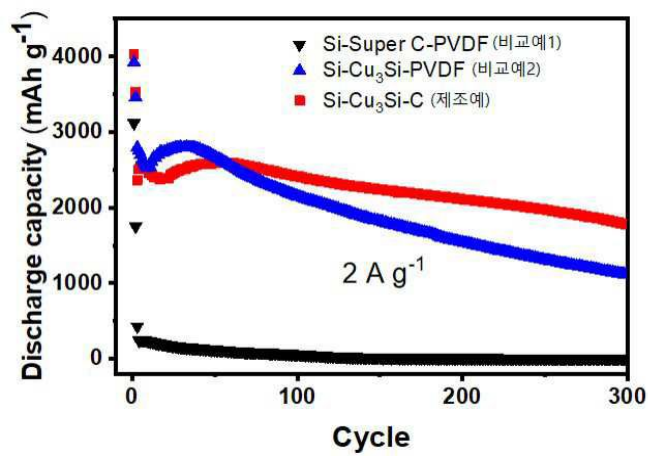
도면5



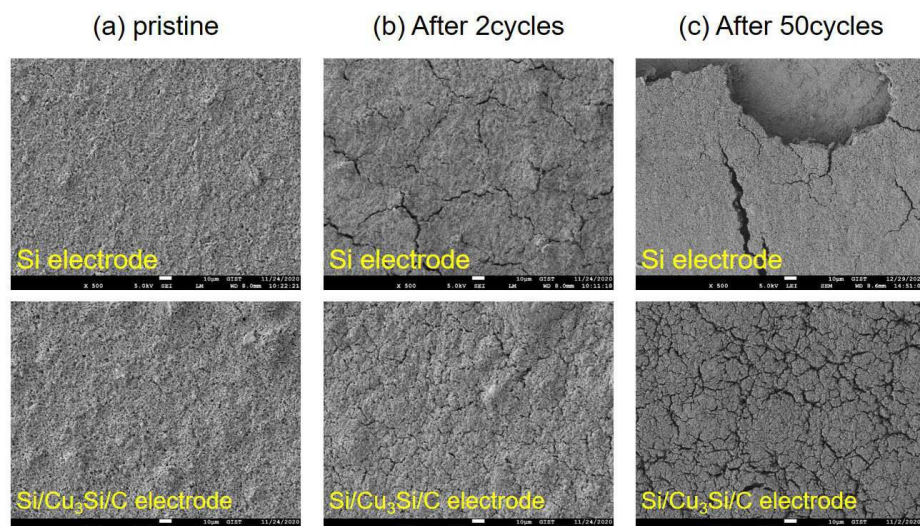
도면6



도면7



도면8



도면9

