



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0106806
(43) 공개일자 2016년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0029059
(22) 출원일자 2015년03월02일
심사청구일자 2015년03월02일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 401동
1002호 (반연리, 울산과학기술대학교 교수아파트)
노현국
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51 103동
310호 (반천리, 반천현대아파트)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈드림

전체 청구항 수 : 총 13 항

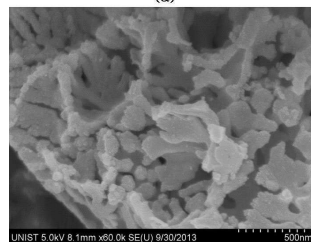
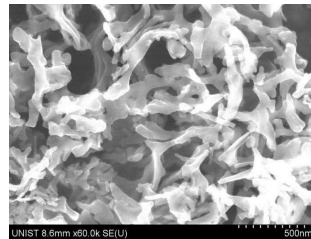
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 산소(O) 원자를 포함하고, 상기 실리콘(Si) 원자의 함량이 중량비 기준으로 90% 이상인 실리콘 나노 구조체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 종래의 실리콘 전극을 이용한 음극 활물질에 비하여 전극 용량을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/463 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711012299

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원

연구과제명 선택적 용해와 Graphene 밀착 코팅을 통한 고전도성의 고에너지 밀도 전극 활물질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 산소(O) 원자를 포함하고,

상기 실리콘(Si) 원자의 함량이 중량비 기준으로 90% 이상인 실리콘 나노 구조체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 실리콘 나노 구조체의 Si2p XPS 분석 결과, 산화물(oxide) peak 면적 대비 금속(metallic) peak 면적의 비(metallic peak 면적/ oxide peak 면적)가 2.0 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 실리콘 나노 구조체의 XRD 격자상수(lattice parameter)가 5.453 ~ 5.457 (Å)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

- a) 알루미늄-실리콘 합금을 포함하는 용액에 강산을 투입하여 알루미늄만을 선택적으로 용해하여 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 생성하는 단계;
- b) 상기 a) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척하는 단계;
- c) 상기 b) 단계에서 얻어진 실리콘 나노 구조체에 강염기 용액을 투입하여 슬러리를 생성하는 단계; 및
- d) 상기 c) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 강산은 HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr 및 HI로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 강염기는 NaOH, KOH, LiOH 및 NH₄OH 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 강산은 0.5 내지 20M의 몰농도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 a) 단계는 -50 내지 80℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 강염기는 0.1 내지 20M의 몰농도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

청구항 4에 있어서,

상기 c) 단계는 -50 내지 80℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

청구항 4에 있어서,

상기 알루미늄-실리콘 합금은 알루미늄:실리콘의 포함비가 중량비로 70:30 내지 97:3인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

청구항 4의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법, 이에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 음극 활물질을 강염기로 처리한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이차전지는 탄소 재료나 리튬 금속 합금으로 된 음극, 리튬 금속 산화물로 된 양극 및 유기용매에 리튬염을 용해시킨 전해질을 구비하며, 특히, 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 음극 활물질로는 초기에는 리튬 금속이 사용되었다. 하지만 리튬은 가역성 및 안전성이 낮은 문제점이 있어, 현재 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 주로 탄소재가 사용되고 있다. 탄소재는 리튬 금속에 비해 용량은 작지만, 부피 변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서 유리한 장점이 있다.
- [0003] 그러나, 리튬 이차전지의 사용이 확대되면서 점차 고용량 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이며, 이에 따라 용량이 작은 탄소재를 대체할 수 있는 고용량의 음극 활물질에 대한 요구가 있다. 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소재보다는 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능한 금속, 예를 들면 Si 등을 음극 활물질로 이용하고자 하는 시도가 있었다.
- [0004] 하지만, 이러한 금속계 음극 활물질은 전극의 용량이 충분하지 못하고, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 되어, 상업적으로는 이용하지 못하는 단점이 있다.
- [0005] 따라서 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 예를 들어 (Zhou, W. et al. *The nanostructure of the Si₁₀₀/l eutectic and its use in lithium batteries*. *MRS Communications*, 1-3, (2013))에서와 같이, 실리콘계 음극활물질을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 전극 용량이 충분하지 못하다는 한계가 있어, 전극 용량을 증가시킬 수 있는 방법에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Zhou, W. et al. The nanostructure of the Si₁₀₀/l eutectic and its use in lithium batteries. *MRS Communications*, 1-3, (2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,
- [0008] 실리콘 나노 구조체에 강염기를 처리하여, 실리콘 나노구조체에 포함되는 전기 화학적 비활성성분을 제거함으로써, 용량 특성을 개선한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0010] 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 산소(O) 원자를 포함하고,
- [0011] 상기 실리콘(Si) 원자의 함량이 중량비 기준으로 90% 이상인 실리콘 나노 구조체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다
- [0012] 또한, 본 발명은 a) 알루미늄-실리콘 합금을 포함하는 용액에 강산을 투입하여 알루미늄만을 선택적으로 용해하여 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 생성하는 단계; b) 상기 a) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척하는 단계; c) 상기 b) 단계에서 얻어진 실리콘 나노 구조체에 강염기 용액을 투입하여 슬러리를 생성하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해

질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 이용하는 경우, 실리콘 나노구조체에 포함되는 전기 화학적 비활성성분인 SiO_2 성분이 제거되어, 전기화학적 용량 특성이 개선될 뿐만 아니라, 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 따른 실시예 및 비교예를 나타낸 SEM 사진을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 따른 실시예 및 비교예의 XRD 실험 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 따른 실시예 및 비교예의 XPS 실험 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 따른 실시예 및 비교예에 따른 용량 특성 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 실리콘(Si), 알루미늄(Al) 및 산소(O) 원자를 포함하고, 상기 실리콘(Si) 원자의 함량이 중량비 기준으로 90% 이상인 실리콘 나노 구조체를 포함한다.
- [0018] 상기 실리콘 원자의 함량은 바람직하게는 중량비 기준으로 90 내지 99.9%일 수 있다.
- [0019] 이는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 후술하는 본 발명에 따른 제조방법의 강염기 처리에 의하여 실리콘 나노 구조체에 포함되는 산소 함량이 줄어들기 때문이며, 그 결과 Si 함량이 높아지게 된다.
- [0020] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 실리콘 나노 구조체의 표면을 XPS 분석을 통하여 살펴보면, $\text{Si}2p$ 의 경우 산화물(oxide) peak 면적 대비 금속(metallic) peak 면적의 비 (metallic peak 면적/ oxide peak 면적)가 2.0 이상인 것으로 나타나며, 바람직하게는 2.0 내지 100의 값을 가질 수 있고, 더 바람직하게는 2.0 내지 50의 값을 가질 수 있으며, 가장 바람직하게는 2.0 내지 10의 값을 가질 수 있다. 또한 Al의 분석결과에 따르면 산화물(oxide)의 peak가 금속(metallic)의 peak보다 상대적으로 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 강염기 처리에 의하여 실리콘 나노 구조체에 포함되는 SiO_2 , Al_2O_3 등이 강염기에 의하여 제거되기 때문으로 판단된다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 실리콘 나노 구조체는, 강염기 처리에 의하여 정점 이동 (peak shift)이 일어나게 되며, 이에 의하여 XRD 격자상수(lattice parameter)가 5.453 ~ 5.457 (angstrom)의 값을 갖게 된다.
- [0022] 상기와 같은 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하기 위하여, 본 발명은, a) 알루미늄-실리콘 합금을 포함하는 용액에 강산을 투입하여 알루미늄만을 선택적으로 용해하여 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 생성하는 단계; b) 상기 a) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척하는 단계; c) 상기 b) 단계에서 얻어진 실리콘 나노 구조체에 강염기 용액을 투입하여 슬러리를 생성하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

- [0023] 이하, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 각 단계별로 살펴본다.
- [0024] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은 a) 단계에서 알루미늄-실리콘 합금을 포함하는 용액에 강산을 투입하여 알루미늄만을 선택적으로 용해하여 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 생성한다.
- [0025] 상기 강산은 알루미늄만을 선택적으로 용해할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr 및 HI로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 강산의 농도는 알루미늄만을 선택적으로 용해할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 0.5 내지 20M의 몰농도로 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 몰농도가 0.5M 미만인 경우에는, 반응 속도가 너무 느리고 투입된 물의 양이 너무 많아 반응기가 의미 없이 너무 커지며 폐수가 많이 발생하는 문제점이 있고, 몰농도가 20M 초과인 경우에는, 반응 속도가 너무 빨라 수소 기체가 급격히 발생하여 위험하고 발열이 제어가 되지 않는 문제가 있다.
- [0028] 또한, 상기 강산의 투입속도는 강산의 투입에 의하여 수소가 발생하고, 발열 반응에 의해 온도가 급격히 상승하는 것을 방지하기 위해 천천히 투입할 수 있다. 또한, 상기 a) 단계는 안정적인 반응을 위하여, -50 내지 80℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 알루미늄-실리콘 합금은, 실리콘 나노 구조체를 제조할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 알루미늄:실리콘의 포함비가 중량비로 70:30 내지 97:3인 것을 사용할 수 있다.
- [0030] 이후, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은 b) 단계에서 상기 a) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척한다.
- [0031] 상기 슬러리로부터 고체 입자를 분리 및 세척은 AlCl₃와 같은 부생성물을 제거하기 위한 것으로서, 당해 업계에서 사용하는 일반적인 방법이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 여과 또는 원심분리방법을 이용하여 분리한 후, 증류수 등을 이용하여 세척할 수 있다.
- [0032] 상기 b) 단계에서는, 반드시 분리된 고체 입자를 얻을 필요는 없고 부생성물을 제거하는 정도면 되며, 부생성물 제거 후, 세척된 슬러리 상태에서 c) 단계를 진행할 수도 있다.
- [0033] 이후, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은 c) 단계에서 상기 b) 단계에서 얻어진 실리콘 나노 구조체에 강염기 용액을 투입하여 슬러리를 생성한다.
- [0034] 상기 강염기는 실리콘 나노 구조체 표면의 성분 중 SiO₂와 같은 전기 화학적 비활성 성분을 제거할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 NaOH, KOH, LiOH 및 NH₄OH로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 강염기의 농도는 SiO₂와 같은 전기 화학적 비활성 성분을 제거할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 0.1 내지 20M의 몰농도로 사용할 수 있다. 상기 몰농도가 0.1M 미만인 경우에는, 반응 속도가 너무 느리고 투입된 물의 양이 너무 많아 반응기가 의미 없이 너무 커지며 폐수가 많이 발생하는 문제점이 있고, 20M 초과인 경우에는, 반응 속도가 너무 빨라 위험하다는 문제가 있다.
- [0036] 또한, 상기 강염기의 투입속도는 반응의 진행에 따른 발열 반응에 의해 온도가 급격히 상승하는 것을 방지하기 위해 천천히 투입할 수 있으며, 바람직하게는 -50 내지 80℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0037] 이후, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은 d) 단계에서 상기 c) 단계에서 얻어진 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척 및 건조한다.
- [0038] 상기 슬러리로부터 고체 입자를 분리한 후, 세척 및 건조하는 것은 나노 실리콘 구조체 표면의 부생성물을 제거

하기 위한 것으로서, 당해 업계에서 사용하는 일반적인 방법이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 이는 상기 b) 단계의 슬러리로부터 고체 입자를 분리 및 세척 방법과 마찬가지로이다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 상기 a) 내지 d) 단계의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해질을 포함한다.

[0041] 본 발명에 있어서, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[0042] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0043] 전해질로서 포함될 수 있는 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드로시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0044] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0045] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0046] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리 에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0047] 본 발명의 리튬 이차 전지는 휴대폰과 같은 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀은 물론, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈의 단위셀로도 바람직하게 사용될 수 있다. 적용 가능한 중대형 디바이스로는 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 자전거(Ebike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric Golf Cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있다.

[0048] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로서, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[0049] **실시예 1 -강염기 처리한 실리콘 나노 구조체**

[0050] 알루미늄-실리콘 (88:12 wt%) 합금 파우더 30g을 증류수 100ml에 분산시켰다. 이 슬러리에 5M 염산 수용액 700g을 3시간 동안 천천히 투입하여 알루미늄 만을 선택적 용해하여 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 얻었다. 상기 반응시 슬러리의 온도는 50℃로 유지하였다. 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 5um 크기의 세공 크기를 가지는 멤브레인 여과막을 이용하여 여과한 후, 증류수로 세척하고 건조하여 $AlCl_3$ 와 같은 부생성물이 제거된 실리콘 나노 구조체 3.4g을 얻었다.

[0051] 이 후, 앞서 제조한 실리콘 나노 구조체 1g을 증류수 200ml에 분산시킨 후, 이 슬러리에 2M NaOH (수산화나트륨) 수용액 8.8 ml를 30분 동안 천천히 투입하여 추가 반응을 진행하였다. 여기서 얻어진 슬러리를 위와 같은 방법으로 여과 및 세척, 건조하여 최종 생성물로서 실리콘 나노 구조체를 얻었다.

[0052] **비교예 1 -강염기 미처리한 실리콘 나노 구조체**

[0053] 알루미늄-실리콘 (88:12 wt%) 합금 파우더 30g을 증류수 100ml에 분산시켰다. 이 슬러리에 5M 염산 수용액 700g을 3시간 동안 천천히 투입하여 알루미늄 만을 선택적으로 용해함으로써, 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 얻었다. 상기 반응시 슬러리의 온도는 50℃로 유지하였다. 실리콘 나노 구조체를 포함하는 슬러리를 5um 크기의 세공 크기를 가지는 멤브레인 여과막을 이용하여 여과한 후, 및 증류수로 세척하고 건조하여 $AlCl_3$ 와 같은 부생성물이 제거된 실리콘 나노 구조체 3.4g을 얻었다.

[0054] **실시예 2 - 실시예 1로 제조한 음극 및 반전지**

[0055] 상기 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노 구조체 0.075g을 카본 블랙(Super P) 0.025g, Na-CMC(Sodium Carboxy Methyl Cellulose) 0.025g 및 증류수 1g과 혼합하여 전극 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 100 μm 두께로 구리 포일에 코팅하고, 150℃에서 60분 동안 건조하여 전극을 제조하였다.

[0056] 상기 전극을 이용하여 2032 type의 반전지를 제조하였다. 구체적으로 리튬 호일을 음극이자 대극(counter electrode)으로, 상기 제조한 전극을 양극이자 working electrode로, 다공성 폴리프로필렌막을 분리막으로, 1.3M $LiPF_6$ 이 fluoroethylene carbonate/diethyl carbonate (40:60, volume %)에 포함된 용액을 전해액으로 사용하였다.

[0057] **비교예 2 - 비교예 1로 제조한 음극 및 반전지**

[0058] 상기 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 셀(2032 type half cell)을 제조하였다.

[0059] **시험예 1: 실리콘 나노 구조체의 모습 확인**

[0060] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 실리콘 나노 구조체를 SEM 현미경(S4800, 히타치)을 이용하여 확인한 후, 이를 도 1에 나타내었다. 두 가지 예 모두에서 20 ~ 150 nm 두께의 나뭇가지 또는 덴드라이트(dendrite) 모양의 실리콘 나노 구조체를 형성한 것을 볼 수 있다. 특히, 강염기를 처리한 실시예 1의 나노 구조체(도 1의 a)의 표면이 보다 매끄러워진 것을 확인할 수 있었으며, 강염기를 처리하지 않은 비교예 1의 나노 구조체(도 1의 b)의 경우, 표면에 울퉁불퉁한 SiO₂가 다수 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1의 나노 구조체의 그 두께가 비교예 1보다 좀 더 가늘어진 것으로 관찰되는데 표면의 SiO₂를 염기로 제거함으로써 나타나는 현상으로 생각할 수 있다. 이러한 표면의 SiO₂가 제거됨으로써 Si/전해액 계면에서 Li⁺ 이온의 전달이 보다 원활해지는 이유에 의해서도 실시예 1 활물질의 용량이 증가할 뿐만 아니라 전지 수명이 증가하게 된다.

[0061] **시험예 2: 실리콘 나노 구조체의 XRD 및 ICP 결과 확인**

[0062] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 실리콘 나노 구조체를 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 ICP(Inductively Coupled Plasma) 질량 분석을 진행하여, 전체적인 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0063]

	XRD 격자 상수	원자 함량(wt%) on ICP	
	a (Å)	Al	Si
실시예 1	5.455	5.0	93.3
비교예 1	5.450	3.5	82.5

[0064] 또한, XRD 분석 결과를 도 2 (a)에 나타내었으며, 확대된 그림을 도 2 (b)에 나타내었다. 도 2 (b)를 살펴보면, 실시예 1의 peak 중심이 비교예 1의 peak 중심에 비하여 왼쪽으로 이동(shift) 했음을 알 수 있으며, 이에 의하여 변화된 XRD 격자상수(lattice parameter) 값이 5.455(Å)인 것을 알 수 있었다.

[0065] 또한, ICP(Inductively Coupled Plasma) 질량 분석을 통하여 실시예 1의 Si 함량이 비교예 1에서 제조한 나노 구조체의 Si 함량보다 월등히 높은 것을 알 수 있었으며, 이는 강염기 처리에 따라서, 비활성 성분이 제거되기 때문이라는 것을 알 수 있었다.

[0066] **시험예 3: 실리콘 나노 구조체의 XPS 결과 확인**

[0067] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 실리콘 나노 구조체를 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하여, 전체적인 XPS 분석 결과를 도 3 (a) 내지 도 3 (c)에 나타내었다.

[0068] 도 3 (a)의 Si2p 분석결과에 따르면 비교예의 산화물(oxide) peak 면적 대비 금속(metallic) peak 면적의 비(metallic peak 면적/ oxide peak 면적)는 약 0.7인 반면에 실시예의 산화물(oxide) peak 면적 대비 금속(metallic) peak 면적의 비는 약 2.6인 것으로 확인되었다. 또한 도 3 (b)의 Al의 분석결과에 따르면 비교예의 산화물(oxide)의 peak가 금속(metallic)의 peak보다 상대적으로 더 크고, 도 3 (c)의 O(산소)의 분석결과 역시 비교예의 O(산소)의 peak가 상대적으로 더 큰 것을 알 수 있다.

[0069] 이를 통하여 강염기 처리에 의하여 생성물 내의 산소(O)가 줄어든다는 것을 알 수 있으며, 이는 강염기에 의하여 SiO₂나 Al₂O₃ 등이 제거되기 때문이라는 것을 알 수 있다.

[0070] **시험예 4: 전기화학 테스트**

[0071] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 반쪽 셀의 실리콘 전극의 용량 및 수명 특성을 관찰하기 위하여 1C rate에서 500 cycle 충방전 실험을 수행하였다. 1C rate는 3700 mA/g에 해당한다. 첫 3 사이클은 0.05C rate에서

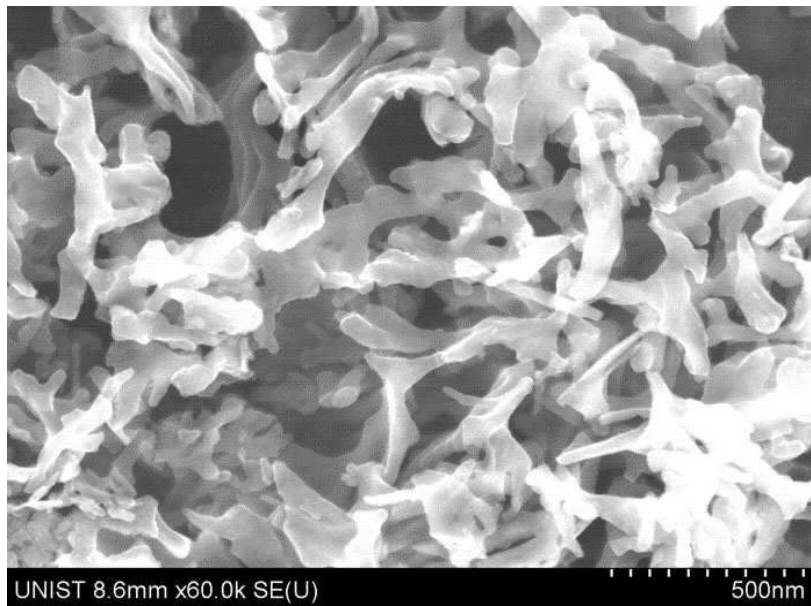
충방전을 하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0072] 도 4에서 살펴본 바와 같이, 비교예 2의 용량은 1200~1400mAh/g의 범위를 갖는데 반하여, 실시예 2의 용량은 1800~2000mAh/g의 범위를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

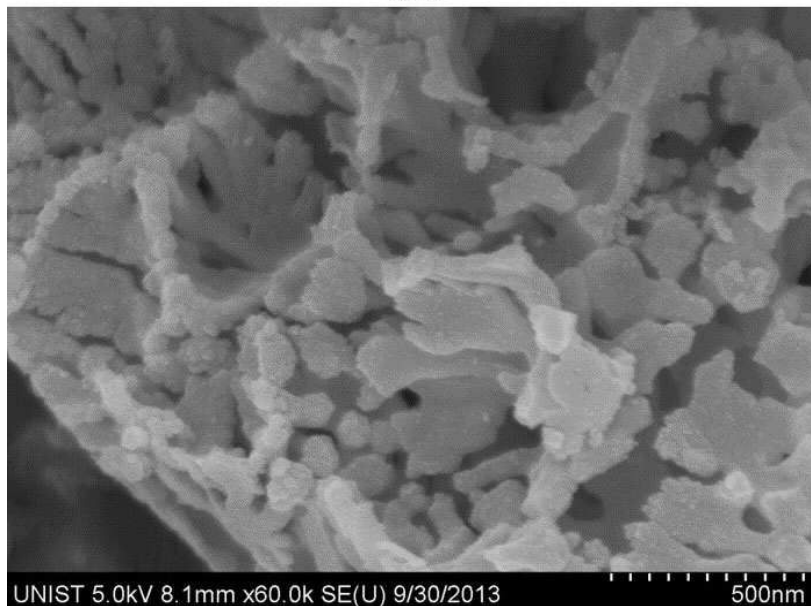
[0073] 또한, 실시예 2의 충방전 사이클에 따른 수명 특성이 비교예 2에 비하여 동등 이상의 성능을 가지는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

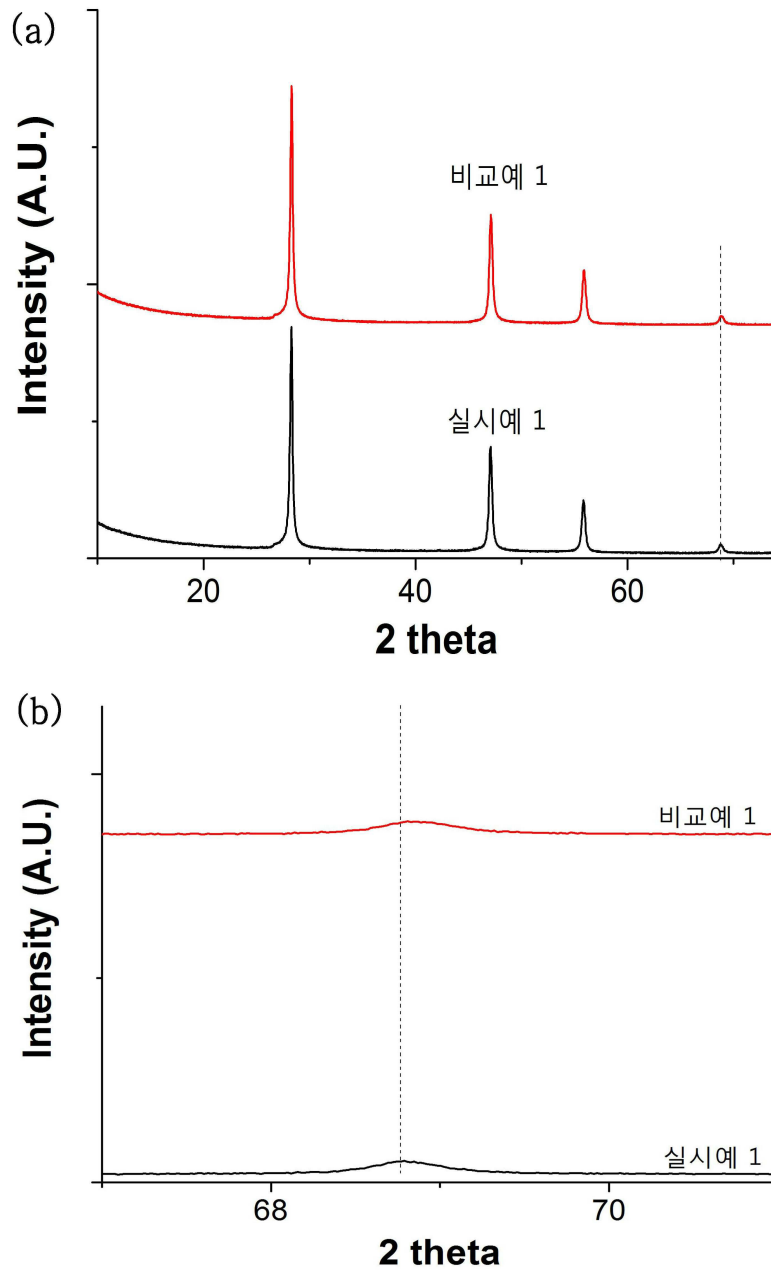


(a)

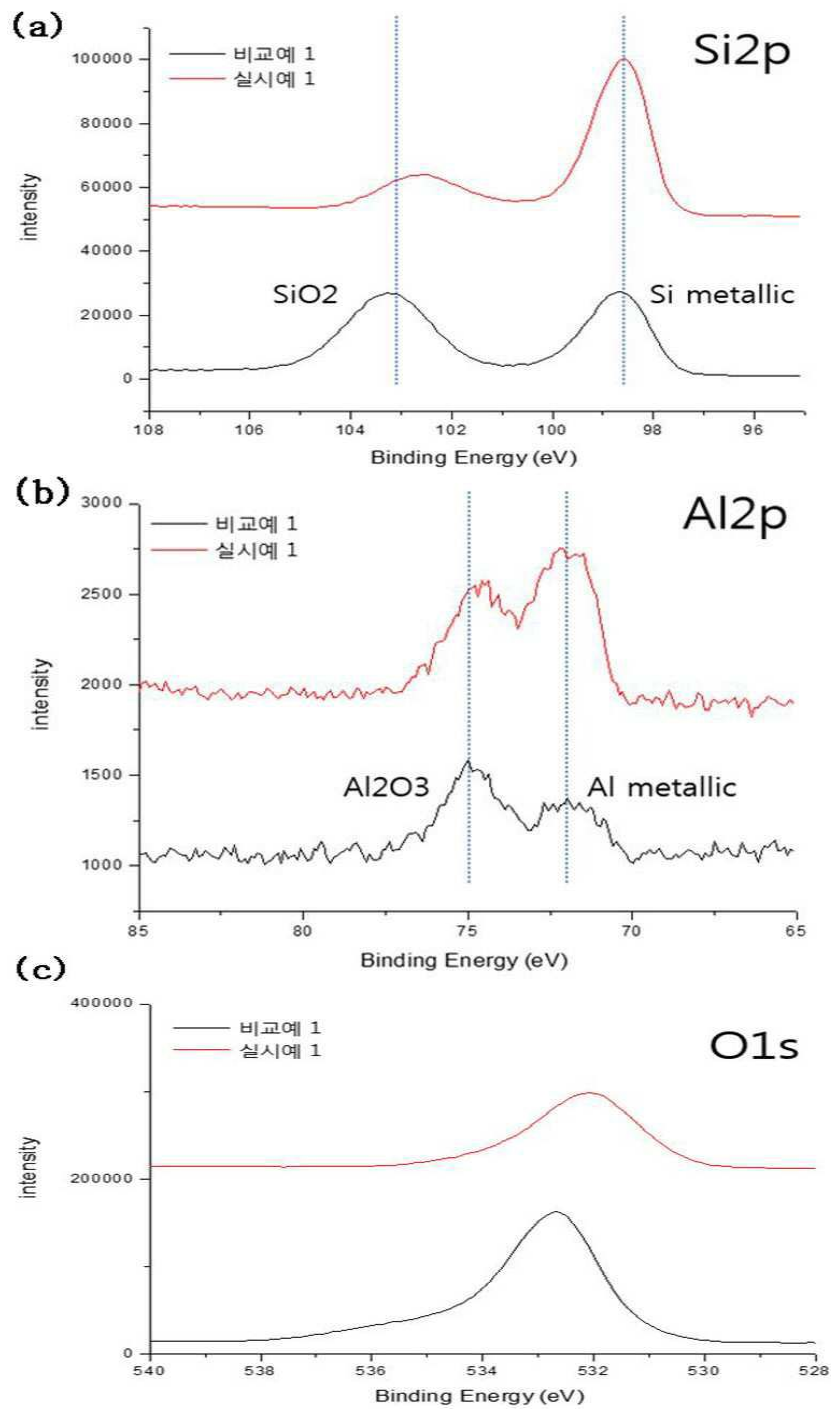


(b)

도면2



도면3



도면4

