



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0091127
(43) 공개일자 2022년06월30일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0182346
(22) 출원일자 2020년12월23일
심사청구일자 2020년12월23일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
이현욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
염수정
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
특허법인 무한</p> |
|---|--|

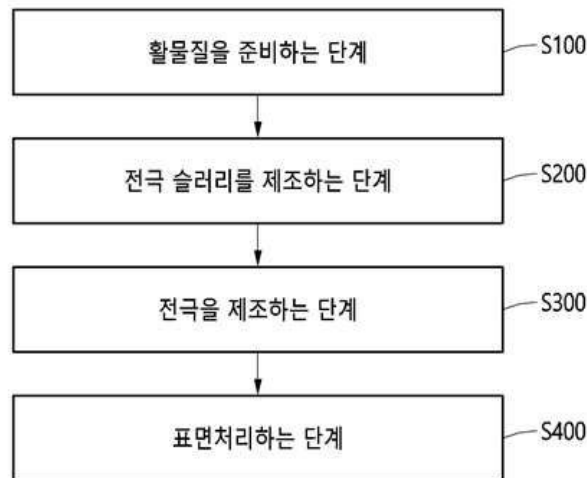
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, 실리콘 나노 입자를 포함하는 활물질을 준비하는 단계, 상기 활물질을 수계 바인더 및 도전재와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계, 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 도포하여 전극을 제조하는 단계 및 상기 전극을 불활성 기체 하에서 표면처리하는 단계를 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/049 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113345
과제번호	2019R1C1C1009324
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	대기 비개방 극저온 투과전자현미경 분석법을 통한 이차전지 민감소재 분석 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노 입자를 포함하는 활물질을 준비하는 단계;
 상기 활물질을 수계 바인더 및 도전재와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계;
 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및
 상기 전극을 불활성 기체 하에서 표면처리하는 단계;를 포함하는,
 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 실리콘 나노 입자는, 다공성 입자를 포함하는 것인,
 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 실리콘 나노 입자는, 나노 튜브 입자를 포함하는 것인,
 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 수계 바인더는,
 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알코올 및 카복시메틸셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 도전재는,
 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 슈퍼 피(Super P), 탄소 나노튜브 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 전극 슬러리 중,
상기 활물질은, 65 중량% 내지 85 중량%이고,
상기 수계 바인더는, 5 중량% 내지 20 중량%이고,
상기 도전제는, 5 중량% 내지 20 중량%인 것인,
리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 활물질은, 흑연 입자를 더 포함하는 것인,
리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자와 상기 흑연 입자의 중량비는, 1 : 9 내지 9 : 1인 것인,
리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 집전체는, 구리(Cu), 니켈(Ni), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 구리 발포체(foam), 니켈 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 불활성 기체는, 질소 가스를 포함하는 것인,
리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 표면처리하는 단계는, 플라즈마 표면처리를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 표면처리하는 단계는, 상기 불활성 기체로부터 생성된 라디칼이 상기 리튬 이차전지용 음극과 반응하는 것인,

리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 13

집전체; 및

실리콘 나노 입자, 수계 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 슬러리;를 포함하고,

상기 집전체 상에 상기 전극 슬러리가 도포되는 것이고,

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 것인,

리튬 이차전지용 음극.

청구항 14

제13항에 따른 리튬 이차전지용 음극;

양극;

분리막; 및

전해질;을 포함하는,

리튬 이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

1 C에서의 충방전 테스트 시 100회 반복 이후의 충전 용량이, 초기 충전 용량에 비해 55 % 이상인 것인,

리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료의 가격 상승 및 고갈, 대기 오염과 소음 등의 환경 공해 문제를 해결하기 위해, 고출력, 고에너지 밀도를 가지면서 환경 문제를 일으키지 않는 새로운 전기 화학 소자에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히, 최근의 휴대용 소형 전자 기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 두 배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낸다.

[0003] 리튬 이차전지는, 리티에이션(lithiation) 반응 시 양극 활물질의 리튬은 음극 활물질에 첨가되고, 탈리튬

(delithiation) 반응 시 리튬 이온은 음극 활물질로부터 제거된다. 현재 리튬 이차전지에 적용되는 음극의 대부분은 충방전 시 리튬 삽입(intercalation) 및 탈리(de-intercalation) 반응에 의해 동작한다.

[0004] 종래 리튬 이차전지의 음극으로 상용되는 흑연 음극의 경우, 낮은 전지 용량을 가지고 있다. 한편, 높은 전지 용량을 필요로 하는 분야가 많아지면서, 흑연 대신 높은 전지 용량을 가지는 실리콘을 리튬 이차전지의 음극 재료로 이용하기 위한 노력이 계속되고 있다.

[0005] 흑연을 대체할 소재로 각광받고 있는 실리콘 또는 실리콘 복합체는 $3,579 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 높은 이론 전지 용량, 양극 물질에 대한 낮은 반응 포텐셜, 낮은 독성 및 저비용의 장점을 가진다. 그러나, 리튬 삽입 또는 리튬 탈리의 사이클에 따라 실리콘 입자 용적의 팽창 또는 감소가 유발되며, 최대 약 400%까지 늘어나는 실리콘의 부피 팽창률은 실리콘의 상 붕괴를 야기할 수 있다. 또한, 실리콘 입자는 리튬 이온과 음극 물질의 반응에 의해 새로운 상이 생성될 수도 있다. 이로 인해, 입자의 분해, 분쇄(pulverization) 또는 크래킹(cracking)이 발생하거나 음극과 전해액 계면에서의 부반응에 의해 자발적인 전기 절연성 SEI(solid electrode interphase) 층이 형성되며, 이는 전극의 수명 및 열 안정성에 악영향을 끼칠 수 있다.

[0006] 이런 문제를 해결하기 위해 국내외에서 실리콘 음극재의 부피 팽창 억제 및 흑연 등 다른 소재와의 복합화 연구가 활발하게 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 표면처리를 통해 고효율의 고속 충방전이 가능한 리튬 이차전지용 음극을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, 실리콘 나노 입자를 포함하는 활물질을 준비하는 단계; 상기 활물질을 수계 바인더 및 도전재와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극을 불활성 기체 하에서 표면처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자는, 다공성 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자는, 나노 튜브 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 수계 바인더는, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알코올 및 카복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 도전재는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 슈퍼 피(Super P), 탄소 나노튜브 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 슬러리 중, 상기 활물질은, 65 중량% 내지 85 중량%이고, 상기 수계 바인더는, 5 중량% 내지 20 중량%이고, 상기 도전재는, 5 중량% 내지 20 중량%인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질은, 흑연 입자를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자와 상기 흑연 입자의 중량비는, 1 : 9 내지 9 : 1인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 구리(Cu), 니켈(Ni), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 구리 발포체(foam), 니켈 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 불활성 기체는, 질소 가스를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 표면처리하는 단계는, 플라즈마 표면처리를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 표면처리하는 단계는, 상기 불활성 기체로부터 생성된 라디칼이 상기 리튬 이차전지 용 음극과 반응하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 집전체; 및 실리콘 나노 입자, 수계 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 슬러리;를 포함하고, 상기 집전체 상에 상기 전극 슬러리가 도포되는 것이고, 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극; 양극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 1 C에서의 충방전 테스트 시 100회 반복 이후의 충전 용량이, 초기 충전 용량에 비해 55 % 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 표면처리를 통해 고효율의 고속 충방전이 가능한 리튬 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.
- [0025] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 표면처리를 통해 저비용으로 별도의 합성 공정이 필요하지 않은, 고속 충방전 가능 리튬 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 전극의 열화 현상을 억제하고 전지 성능이 상대적으로 꾸준히 유지될 수 있는 리튬 이차전지의 음극으로서 역할을 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극에 질소가 도핑되는 것을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 충방전 시 비용량에 따른 전압을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 충전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 과전압 측정값을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 임피던스를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬 이차전지의 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 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.
- [0029] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.
- [0030] 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 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0031] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여

하고 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.

[0032] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0033] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0035] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, 실리콘 나노 입자를 포함하는 활물질을 준비하는 단계; 상기 활물질을 수계 바인더 및 도전재와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 도포하여 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극을 불활성 기체 하에서 표면처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

[0037] 이하 도 1을 참조하여 설명하도록 한다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, 활물질을 준비하는 단계(S100); 상기 활물질을 수계 바인더 및 도전재와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계(S200); 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 도포하여 전극을 제조하는 단계(S300); 및 상기 전극을 표면처리하는 단계(S400);를 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 활물질은 실리콘 나노 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 실리콘은 흑연에 비해 10배 이상의 에너지 밀도를 가지므로, 부피 대비 더 많은 용량을 갖는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다는 장점이 있다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 활물질을 합성하기 위한 전처리 과정이 필요하지 않아 전체 공정의 효율성을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

[0043] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자는, 다공성 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자는, 할로이사이트(halloysite) 점토에서 유래한 실리콘을 포함하는 것일 수 있다.

[0045] 일 실시예에 따르면, 할로이사이트 점토는, 알루미늄과 실리콘의 비율이 1 : 1인 규산 알루미늄 점토 광물로서, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 의 화학 조성을 가지는 카올린계 광물의 일종인 것일 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극을 제공함에 있어 실리콘의 함량을 높이고 고 에너지 밀도의 특성을 부여할 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자는, 나노 튜브 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자는, 속이 비어 있는 긴 원통형의 나노 튜브 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0049] 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자는, 나노 튜브 입자인 것으로서, 내부의 빈 공간으로 리튬이온 반응 및 탈리 반응 시 실리콘의 부피가 팽창될 수 있어 전체적인 실리콘 나노 입자의 부피 팽창이 완화될 수 있는 장점이 있다.

[0051] 일 실시예에 따르면, 상기 수계 바인더는, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리

프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피클로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알코올 및 카복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 도전재는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 슈퍼 피(Super P), 탄소 나노튜브 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 도전재는, 흑연 및 흑연의 동소체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 따르면, 도전재는, 수계 바인더를 통하여 활물질에 결합되는 것일 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 슬러리 중, 상기 활물질은, 65 중량% 내지 85 중량%이고, 상기 수계 바인더는, 5 중량% 내지 20 중량%이고, 상기 도전재는, 5 중량% 내지 20 중량%인 것일 수 있다.
- [0058] 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 전극 슬러리 중, 활물질은 75 중량% 내지 85 중량%, 수계 바인더는 5 중량% 내지 15 중량%, 도전재는 5 중량% 내지 15 중량%인 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시예에 따르면, 각 성분이 상기 수치 범위를 벗어나는 경우, 활물질에 포함된 실리콘 나노 입자의 바깥 방향으로의 부피 팽창 억제 효과가 떨어지거나, 충분한 양의 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차전지용 음극을 제공할 수 없을 수 있다.
- [0061] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질은, 흑연 입자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 나노 입자와 상기 흑연 입자의 중량비는, 1 : 9 내지 9 : 1인 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자와 흑연 입자의 중량비는, 바람직하게는, 2 : 8 내지 7 : 3인 것일 수 있으며, 더 바람직하게는, 3 : 7 내지 7 : 3인 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자와 흑연 입자가 혼합되어 사용된 리튬 음극활물질의 경우, 열화 현상이 억제될 수 있고, 실리콘 나노 입자의 높은 에너지 밀도 및 흑연 입자의 안정성에 의해 높은 전지 용량을 보일 수 있다.
- [0065] 일 실시예에 따르면, 실리콘 나노 입자 및 흑연 입자를 모두 포함하는 활물질은, 수백 사이클의 반복 충방전 이후에도 초기의 전지 용량의 50% 이상의 전지 용량을 가지는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0067] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 구리(Cu), 니켈(Ni), 스테인레스강, 티타늄(Ti), 구리 발포체(foam), 니켈 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0068] 일 실시예에 따르면, 집전체는, 일 예시로서, 구리(Cu)인 것일 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 따르면, 상기 불활성 기체는, 질소 가스를 포함하는 것일 수 있다.
- [0072] 일 실시예에 따르면, 상기 표면처리하는 단계는, 플라즈마 표면처리를 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에 따르면, 상기 표면처리하는 단계는, 상기 불활성 기체로부터 생성된 라디칼이 상기 리튬 이차전지용 음극과 반응하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시예에 따르면, 표면처리하는 단계는, 질소 기체 분위기 하에서 수행되는 것으로서, 리튬 이차전지용 음극

에 전압을 인가하여 방전시킴으로써 질소 기체로부터 라디칼이 생성되어 리튬 이차전지용 음극과 반응하는 것일 수 있다.

[0076] 도 2는 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극에 질소가 도핑되는 것을 나타낸 모식도이다.

[0077] 도 2를 참조하면, 음극(100) 상에 질소가 도핑되는 것일 수 있으며, 활물질 이외에 수계 바인더 및 도전제가 질소로 도핑되는 것일 수 있다.

[0078] 또한, 질소 분위기 하에서 플라즈마 처리를 통해, 음극(100)의 표면 상에 도핑층(120)이 형성되는 것일 수 있다.

[0080] 본 발명의 다른 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 집전체; 및 실리콘 나노 입자, 수계 바인더 및 도전제를 포함하는 전극 슬러리;를 포함하고, 상기 집전체 상에 상기 전극 슬러리가 도포되는 것이고, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0082] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 리튬 이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극; 양극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 것일 수 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 리튬 이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극; 양극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 것일 수 있다.

[0085] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 1 C에서의 충방전 테스트 시 100회 반복 이후의 충전 용량이, 초기 충전 용량에 비해 55 % 이상인 것일 수 있다.

[0086] 바람직한 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 1 C에서의 충방전 테스트 시 100회 반복 이후의 충전 용량이, 초기 충전 용량에 비해 60 % 이상인 것일 수 있다.

[0088] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0089] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 실시예 1

[0092] 활물질로서 실리콘 나노 입자를 준비한 뒤 스티렌-부타디엔 리버 및 카본 블랙을 중량비 8 : 1 : 1이 되도록 혼합하여 전극 슬러리를 제조하였다. 이를 구리 호일 상에 도포한 뒤, 100 °C에서 12시간 동안 건조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.

[0093] 이후, 제조된 리튬 이차전지용 음극을 질소 분위기로 충전된 플라즈마 장비에 장입한 뒤, 극판 사이에 직류를 방전시켜 전압을 가해주고 방전시킴으로써 질소와 리튬 이차전지용 음극을 반응시켰다.

[0094] 질소와 반응시킨 리튬 이차전지용 음극을, 에틸렌 카보네이트 및 디에틸렌 카보네이트를 체적비 3 : 7로 혼합한 용액에 1.3 M의 LiPF_6 염 및 FEC 첨가제를 혼합한 PURIEL 사의 전해액을 사용하였고, 미세기공이 많은 Celgard 사의 폴리에틸렌 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0096] 실시예 2

[0097] 실시예 1에 있어서, 활물질로서 실리콘 나노 입자 및 흑연 입자를 중량비 4 : 6으로 혼합한 혼합물을 이용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0099] 비교예 1

[0100] 실시예 1에 있어서, 리튬 이차전지용 음극을 질소와 반응시키는 공정을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0102] 비교예 2

[0103] 실시예 1에 있어서, 활물질로서 실리콘 나노 입자 및 흑연 입자를 중량비 4 : 6으로 혼합한 혼합물을 이용하고, 리튬 이차전지용 음극을 질소와 반응시키는 공정을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0105] 실험예 1

[0106] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지를 0 내지 1.5 V 사이에서 1 C의 속도로 충방전 실험을 진행하였다.

[0107] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 충방전 시 비용량에 따른 전압을 측정한 그래프이다.

[0108] 도 3을 참조하면, 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 15회 충방전 사이클 후의 충방전 곡선에 비해 실시예 1의 충방전 곡선에 따르면, 충방전이 진행 된 후에 더 높은 가역용량을 유지하고 있으며, 훨씬 더 많은 용량이 충전되었다가 방전될 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0110] 실험예 2

[0111] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지를 200회 충방전을 반복하면서 매회 사이클 종결시마다 충전 용량 및 쿨롱 효율을 측정하였다.

[0112] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 충전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0113] 도 4를 참조하면, 실시예 1에 따른 리튬 이차전지는 충전 용량(좌축)이 점진적으로 감소하나, 비교예 1에 따른 리튬 이차전지는 약 30회 충방전을 수행하면 전지의 충전 용량이 0에 수렴하는 것을 확인할 수 있다.

[0114] 또한, 비교예 1에 따른 리튬 이차전지는 약 30회 충방전을 수행한 뒤 쿨롱 효율(우축)이 0으로 급격하게 떨어지나 실시예 1에 따른 리튬 이차전지는 200회 충방전 이후에도 쿨롱 효율이 100%에 가까운 값으로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0116] 실험예 3

[0117] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 충전 속도(C-rate)에 따른 과전압(overpotential)을 측정하였다.

[0118] 과전압은 전지의 양극과 음극을 모두 손상시킬 수 있고, 과도한 발열을 발생시킬 수 있어 적은 것이 좋다.

[0119] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 과전압 측정값을 나타낸 그래프이다.

[0120] 도 5를 참조하면, 리티에이션 시의 과전압(lithiation overpotential)이나 시작 시의 과전압(onset overpotential) 모두 실시예 1에 따른 리튬 이차전지가 비교예 1에 따른 리튬 이차전지에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0122] 실험예 4

[0123] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 저항에 따른 임피던스를 측정하였다.

[0124] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지의 임피던스를 나타낸 그래프이다.

[0125] 도 6을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지를 각각 10회 및 50회 충방전 한 뒤 임피던스를 측정하였으며, 동 회의 충방전을 수행한 경우 비교예 1과 비교하였을 때 실시예 1의 리튬 이차전지가 훨씬 빠른 속도로 충전 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0127] **실험예 5**

[0128] 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬 이차전지를 500회 충방전을 반복하면서 매회 사이클 종결시마다 방전 용량을 측정하였다.

[0129] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬 이차전지의 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

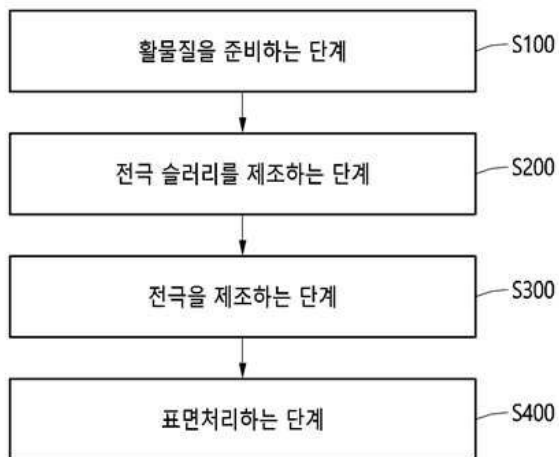
[0130] 도 7을 참조하면, 실시예 2에 따른 리튬 이차전지는 방전 용량(좌축)이 점진적으로 감소하나, 비교예 2에 따른 리튬 이차전지는 초기 충방전 시 급격하게 방전 용량이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 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.

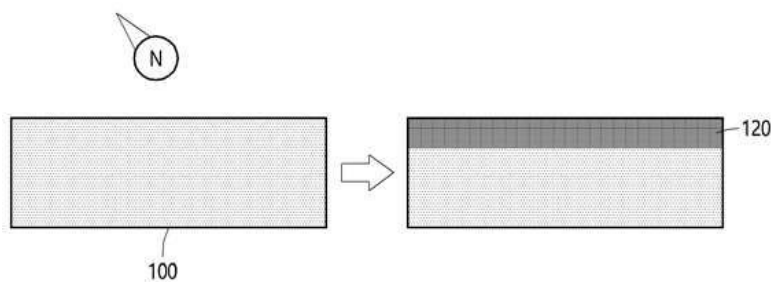
[0133] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

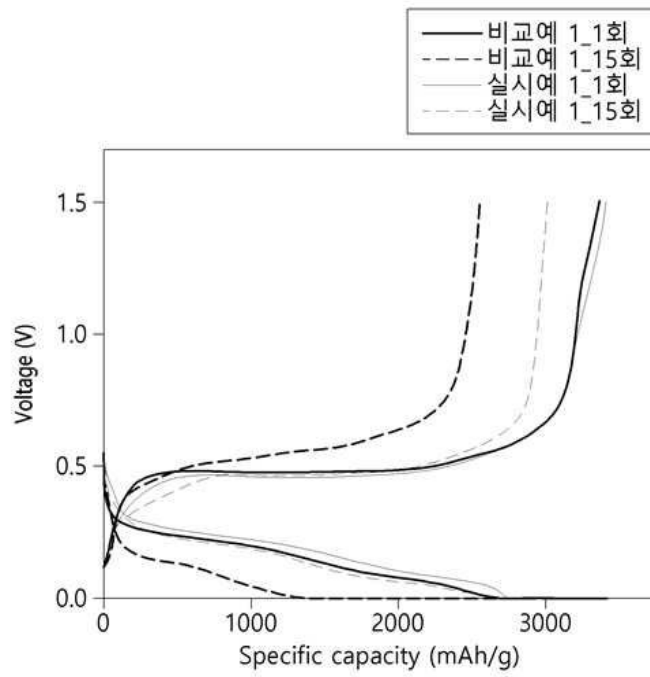
도면1



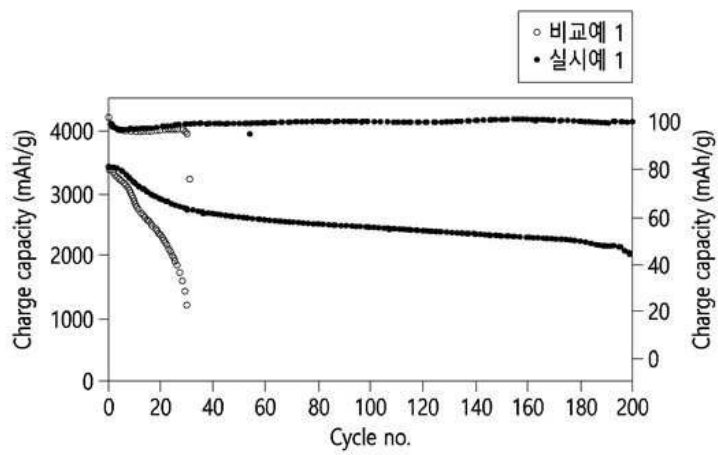
도면2



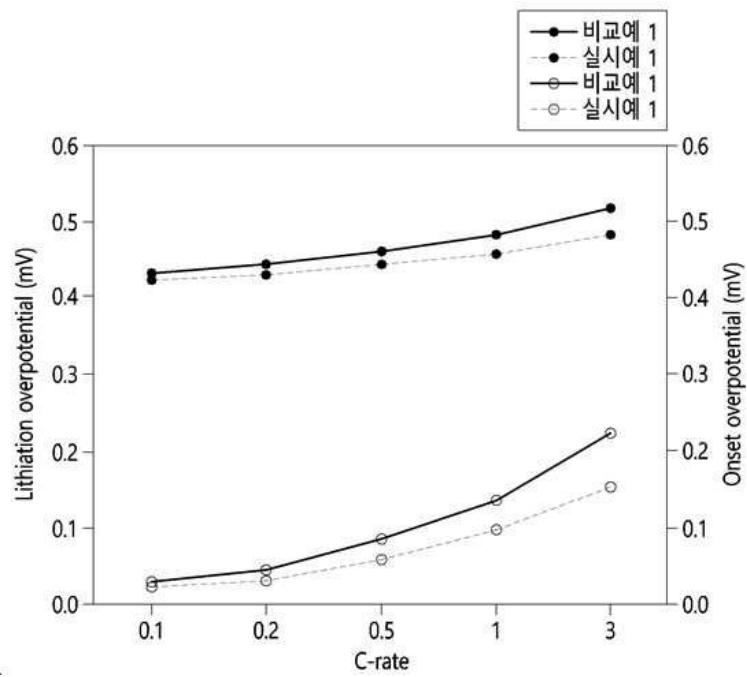
도면3



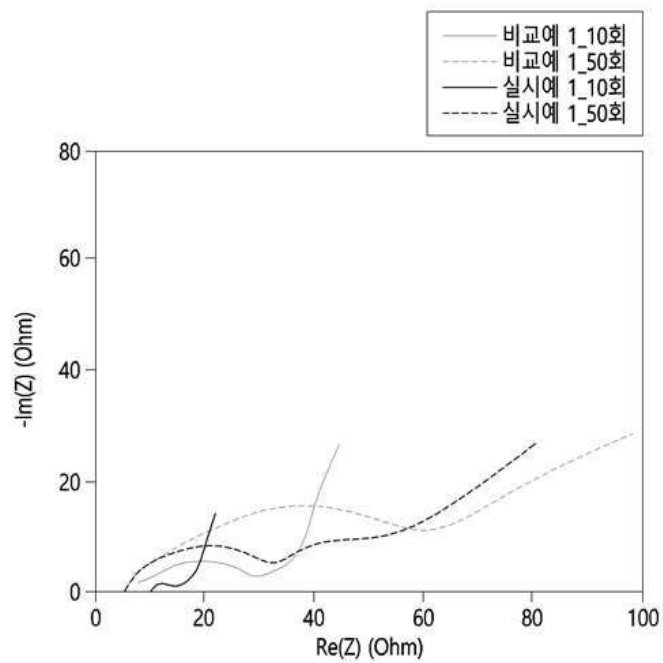
도면4



도면5



도면6



도면7

