



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0080043  
(43) 공개일자 2020년07월06일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <math>H01M\ 4/36</math> (2006.01) <math>C01B\ 32/05</math> (2017.01)<br/> <math>C01B\ 32/956</math> (2017.01) <math>C01B\ 33/02</math> (2006.01)<br/> <math>H01M\ 10/052</math> (2010.01) <math>H01M\ 4/38</math> (2006.01)<br/> <math>H01M\ 4/587</math> (2010.01) <math>H01M\ 4/62</math> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <math>H01M\ 4/362</math> (2013.01)<br/> <math>C01B\ 32/05</math> (2017.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0169903<br/> (22) 출원일자 2018년12월26일<br/> 심사청구일자 2018년12월26일</p> | <p>(71) 출원인<br/> 울산과학기술원<br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자<br/> 조재필<br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50<br/> 성재경<br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인<br/> 리엔목특허법인</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

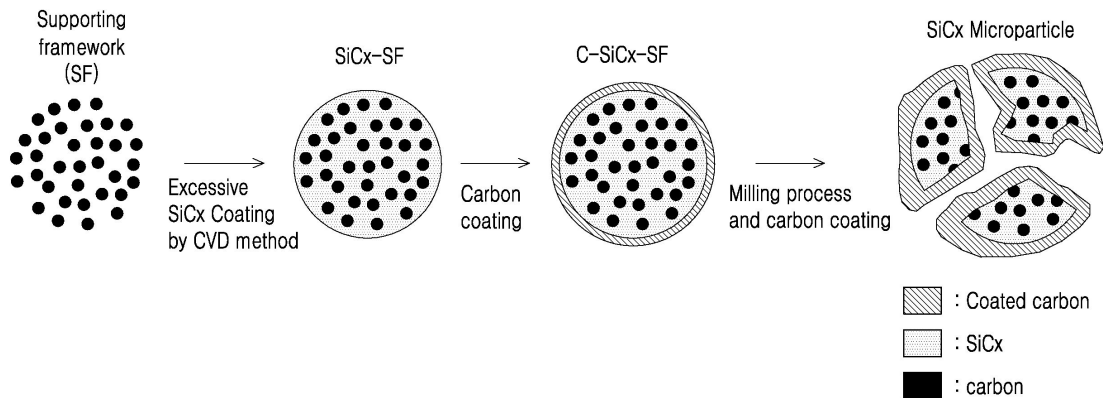
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 복합 음극활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함한 음극을 구비한 리튬 이차 전지

(57) 요약

$SiC^x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스; 상기 매트릭스 내에 포함된 복수의 탄소계 입자; 및 상기 비정질 매트릭스 표면에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하고, 상기  $SiC^x$  중  $x$ 는  $0.1 < x < 0.6$ 이고, 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 입경이 5 nm 이하인 실리콘 입자를 포함하는 복합 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C01B 32/956* (2017.08)

*C01B 33/02* (2013.01)

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/386* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

SiC<sub>x</sub>로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스;

상기 매트릭스 내에 포함된 복수의 탄소계 입자; 및

상기 비정질 매트릭스 표면에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하고,

상기 SiC<sub>x</sub> 중 x는 0.1<x<0.6이고,

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 입경이 5 nm 이하인 실리콘 입자를 포함하는, 복합 음극활물질

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 탄소계 입자는 리튬 이온에 대하여 비활성인, 복합 음극활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 탄소계 입자는 전자 전도성을 갖는, 복합 음극활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 탄소계 입자의 입경(D<sub>50</sub>)은 1 nm 내지 100 nm인, 복합 음극활물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 SiC<sub>x</sub> 중 x는 0.2<x<0.5인, 복합 음극활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 실리콘 나노입자를 포함하는, 복합 음극활물질.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 시차용량분석(dQ/dV)에서 0.43 V에서 피크를 나타내지 않는, 복합 음극활물질.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자의 입경은 3 내지 5 nm인, 복합 음극활물질.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 및 탄소계 입자 전체 100 중량부 대비 탄소계 입자가 10 내지 25 중량부 포함됨, 복합 음극활물질.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소계 재료를 포함하는, 복합 음극활물질.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 20 nm 내지 4,000 nm의 두께를 갖는, 복합 음극활물질.

#### 청구항 12

복수의 탄소계 입자가 분산된  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 준비하는 단계; 및

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 표면에 탄소 코팅층을 제공하는 단계;를 포함하는, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 준비하는 단계는:

복수의 탄소계 입자를 준비하는 단계; 및

실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 제공하는 단계;를 포함하는, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스의 부피비는 100:10 내지 100:50인, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서,

상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스는 순차적으로 또는 동시에 제공되는, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 16

제12항에 있어서,

상기 탄소 코팅층을 제공하는 단계는:

상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 상에 제1 탄소 코팅층을 제공하여 제1복합 음극활물질을 얻는 단계;

상기 제1복합 음극활물질을 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 제1복합 음극활물질의 표면에 제2 탄소 코팅층을 제공하여 최종 복합 음극활물질을 얻는 단계;

를 포함하는, 복합 음극활물질의 제조 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 분쇄하는 단계는 기계적 분쇄법에 의해 수행되는, 복합 음극활물질의 제조 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서,

상기 탄소 코팅층을 제공하는 단계는, 탄소 전구체를 제공한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 열처리는 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 수행되는, 복합 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 복합 음극활물질을 포함하는 음극,

양극, 및

전해질을 포함하는 리튬이차전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 복합 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함한 음극을 구비한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 충방전 효율 및 용량이 우수하고, 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자연방전이 일어나는 정도가 적어 상용화 이후, 휴대용 전자기기의 핵심부품으로 사용되고 있다. 최근 리튬 이차 전지는 그 용도가 청소기, 전동공구와 같은 중소형 전지가 사용되는 분야에서 전기자동차, 에너지 저장 장치 및 각종 로봇과 같은 중대형 전지가 사용되는 분야까지 확장되고 있다.

[0003] 탄소계 음극 재료를 사용하는 리튬 이차 전지는 높은 가격 경쟁력 및 우수한 에너지수명 특성으로 인하여 주로 사용되고 있다. 하지만, 여전히 밀도 및 방전 용량이 낮다는 한계점을 갖고 있다. 따라서, 향상된 에너지 밀도 및 용량을 제공하는 리튬 이차 전지용 음극이 시도되어 왔다.

[0004] 에너지 밀도 및 용량의 향상 견지에서, 3600 mAh/g의 이론적 에너지 밀도를 갖는 실리콘을 음극활물질로 사용하는 연구가 시도되어 왔고, SiO<sub>x</sub>, Si-금속 합금, Si-탄소 복합체들이 후보군으로서 연구되고 있다.

[0005] 이러한 후보군들 중, Si-탄소 복합체가 용량 증대의 관점에서 주목 받고 있으나, 충방전시 Si의 부피 팽창으로 인하여 음극활물질의 수명특성이 현저히 저하되는 한계점이 존재하였다.

[0006] 이에 따라, 고용량 및 수명특성이 개선된 Si-탄소 복합체 기반의 음극활물질에 관한 요구가 존재한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 일 측면에 따라 고용량 및 수명특성이 개선된 Si-탄소 복합체 기반의 음극활물질을 제공한다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에 따르면,

[0009] SiC<sub>x</sub>로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스;

[0010] 상기 매트릭스 내에 포함된 복수의 탄소계 입자; 및

[0011] 상기 비정질 매트릭스 표면에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하고,

[0012] 상기 SiC<sub>x</sub> 중 x는 0.1<x<0.6이고,

[0013] 상기 실리콘 함유 비정질 코팅층은 입경이 5 nm 이하인 실리콘 입자를 포함하는, 복합 음극활물질이 제공된다.

- [0014] 다른 측면에 따르면, 복수의 탄소계 입자가 분산된  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 준비하는 단계; 및
- [0015] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 표면에 탄소 코팅층을 제공하는 단계;를 포함하는, 복합 음극 활물질의 제조 방법이 제공된다.
- [0016] 또 다른 측면에 따르면, 상기 복합 음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

### 발명의 효과

- [0017] 일 측면에 따른 복합 음극활물질은  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 5 nm 이하의 실리콘 나노입자를 포함함에 의하여 고용량을 달성하고, 비정질 매트릭스에 포함된 비정질 탄소 재료 및 최외각에 배치된 탄소 코팅층에 의해 Si 입자의 부피 팽창을 완하시킬 수 있으므로, 고용량 및 장수명특성을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 음극활물질의 제조 단계를 간략히 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 음극활물질의 제조 단계에서 얻어진 물질의 SEM 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 하프셀에 대한 초기 충방전 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 하프셀에 대한 전기화학 데이터이다.
- 도 5는 일 구현예에 따른 리튬이차전지의 개략도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 1: 리튬전지    2: 음극
- 3: 양극    4: 세퍼레이터
- 5: 전지케이스    6: 캡 어셈블리

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.
- [0021] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0022] 본 명세서에서 "복합 음극활물질(composite anode active material)"는 2종 이상의 물질이 물리적 및/또는 화학적으로 혼합되어 이루어진 단일 물질을 의미한다. 본 명세서에서 "비활성"은 특정 물질에 대해 반응하지 않는 것을 의미한다.

- [0023] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0024] 일 구현예에 따른 복합 음극활물질은  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스; 상기 매트릭스 내에 포함된 복수의 탄소계 입자; 및 상기 비정질 매트릭스 표면에 배치된 탄소 코팅층;을 포함하고, 상기  $\text{SiC}_x$  중  $x$ 는  $0.1 < x < 0.6$ 이고, 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 입경이 5 nm 이하인 실리콘 입자를 포함한다.
- [0025] 복합 음극활물질은 복수의 탄소계 입자가  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 박혀서  $\text{SiC}_x$  매트릭스의 지지체 역할을 함으로써, 더 많은 양의  $\text{SiC}_x$ 를 복합 음극활물질 내에 포함시킬 수 있다. 따라서, 복합 음극활물질의 용량이 현저하게 증가할 수 있다. 또한,  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 비정질 탄소계 재료를 포함함으로써, 부피 팽창에 따른 응력을 효과적으로 완화시킬 수 있는 장점을 갖는다. 더 나아가, 비정질 매트릭스 표면에 배치된 탄소 코팅층은 부피 팽창에 따른 응력을 추가적으로 완화시키는 기능을 가짐으로써, 수명 특성이 현저히 향상될 수 있다.
- [0026] 상기 복수의 탄소계 입자는 리튬 이온에 대하여 비활성일 수 있다. 상기 복수의 탄소계 입자는 리튬 이차전지의 가역 용량에 직접 기여하지 않으나,  $\text{SiC}_x$  비정질 매트릭스의 부피 변화에 따른 응력을 완화하고 분산시켜줄 수 있으므로, 리튬 이차전지의 수명특성을 개선하는 효과를 갖는다.
- [0027] 상기 복수의 탄소계 입자는 전자 전도성을 가질 수 있다. 상기 복수의 탄소계 입자가 전자 전도성을 가짐으로써,  $\text{SiC}_x$  비정질 매트릭스의 내부 저항을 낮출 수 있다. 그 결과, 이러한 복합 음극활물질을 포함하는 음극을 포함한 리튬 이차전지의 전지 성능이 향상된다.
- [0028] 상기 탄소계 입자는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 나노로드, 나노펠트 및 이들의 조합 중 1종 이상을 포함한다. 예를 들어, 상기 탄소계 입자는 카본 블랙을 포함한다.
- [0029] 상기 복수의 탄소계 입자의 입경( $D_{50}$ )은 1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 여기서, 입경( $D_{50}$ )은 전체중량을 100%하여 입도 분포의 누적곡선을 구할 때 이 누적 곡선이 50%로 되는 점의 입경을 의미한다. 상기 복수의 탄소계 입자의 입경은, 예를 들어, 수나노미터 내지 수십나노미터일 수 있다. 예를 들어, 상기 복수의 탄소계 입자의 입경은 1nm 내지 95 nm, 1nm 내지 90 nm, 1nm 내지 85 nm, 1nm 내지 80 nm, 1nm 내지 75 nm, 1nm 내지 70 nm, 1nm 내지 65 nm, 1nm 내지 60 nm, 1nm 내지 55 nm, 1nm 내지 50 nm, 5nm 내지 100 nm, 10nm 내지 100 nm, 15nm 내지 100 nm, 20nm 내지 100 nm, 25nm 내지 100 nm, 30nm 내지 100 nm, 35nm 내지 100 nm, 40nm 내지 100 nm, 45nm 내지 100 nm, 또는 50nm 내지 100 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 최종 복합 음극활물질의 입경 및  $\text{SiC}_x$  매트릭스의 함량 등을 고려하여 적절한 범위가 선택될 수 있다.
- [0030] 상기 탄소계 입자의 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 매우 작은 입자 크기로 인해서 높은 표면적을 보유할 수 있기 때문에, 기존의 흑연을 코어로 사용하는 경우와 다르게 더 많은 양의  $\text{SiC}_x$  코팅이 가능하여 매우 높은 용량 구현이 가능하다.
- [0031] 상기  $\text{SiC}_x$  중  $x$ 는  $0.2 < x < 0.5$ 일 수 있다. 예를 들어,  $x$ 는 0.2 내지 0.3일 수 있다. 예를 들어,  $x$ 는 0.25일 수 있다.
- [0032] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는, 후술하겠지만, 실리콘 원료 및 탄화수소 원료의 기상 공중착에 의해 형성된다. 따라서,  $x$  값의 증가는 수득된 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 탄소가 차지하는 부피의 증가를 의미하고, 그 결과 실리콘이 차지하는 부피 및 실리콘 입자의 크기는 상대적으로 작아진다.
- [0033] 이러한 현상은 실리콘 원료 및 탄화수소 원료의 기상 공중착에 의한 특유의 결과로서, 다른 박막 형성 공정, 예를 들어, 스퍼터링 방법 등과 같은 방법에 의하는 경우, 박막화 과정에서 실리콘 입자의 크기를 조절하는 것은 어렵다.
- [0034] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자는 결정형 실리콘 입자를 포함할 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 시차용량분석( $dQ/dV$ )에서 0.43 V에서 피크를 나타내지 않는다. 일반적으로, 마이크로 실리콘 입자를 포함하는 경우 시차용량분석에 0.43 V에서 피크를 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만, 상기 실리콘 함유 비정질 코팅층은 이러한 피크를 나타내지 않으므로, 마이크로 크기의 입경을 갖는 실리콘 입자를 포함하지 않는 것이다.

- [0036] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 나노입자의 입경은 3 내지 5 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 나노입자의 입경은 4 내지 5nm일 수 있다.
- [0037] 상기 실리콘 나노입자의 입경이 작으면 작을수록 부피 팽창에 따른 응력의 크기가 작아지게 되므로, 활물질의 수명특성이 향상될 수 있다.
- [0038] 한편, 실리콘 입자의 크기가 5 nm를 초과하는 경우에 실리콘 입자의 부피 변화가 커지게 되어, 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 빈 공간이 발생될 수 있다. 또한, 실리콘 입자의 크기가 3 nm 미만인 경우에는 실리콘 함유 비정질 매트릭스에 포함된 비정질 탄소의 양이 지나치게 많아지고, Li이온의 통과가 어려워짐으로써, 충전 및 방전시에 비정질 매트릭스가 저항층이 되어, 전지 성능이 열화된다.
- [0039] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 탄소 매트릭스에 실리콘 나노입자가 포함된 구조를 가질 수 있다. 상기 탄소 매트릭스는 비정질 탄소일 수 있다. 상기 비정질 탄소 매트릭스는 충전시 실리콘 입자의 팽창을 완충하는 역할을 할 수 있고, 등방성 부피 팽창하여 일 방향으로 팽창되는 경우에 비해 코팅층에 인가되는 응력이 줄어들므로써, 코팅층의 균열이 효과적으로 억제될 수 있다.
- [0040] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 및 탄소계 입자 전체 100 중량부 대비 탄소계 입자는 10 내지 25 중량부 포함될 수 있다. 상기 탄소계 입자가 상기 함량(중량부)으로 포함되는 경우에, 실리콘 함유 비정질 매트릭스의 형성이 용이하고, 실리콘의 부피 팽창에 따른 복합 음극활물질의 탈리를 방지할 수 있다.
- [0041] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 상에 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소계 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 코팅층에 포함된 탄소계 재료는 탄소 전구체의 소성물일 수 있다. 상기 탄소 전구체는 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것으로서 소성에 의하여 탄소계 재료가 얻어지는 것이라면 모두 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 탄소 전구체는 고분자, 폴타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 복합음극활물질 최외각에 탄소 코팅층이 형성됨으로써 SEI를 형성하게 되고  $\text{Li}^+$  이온의 선택적 통과로 인하여 금속 입자가 전해액 등과 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층은 충방전시의 부피 팽창을 억제하고, 복합음극활물질 내의 전자 이동 통로 역할을 수행하여 전기 전도도의 향상에 기여한다.
- [0042] 상기 탄소 코팅층은 20 nm 내지 4,000 nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 코팅층은 예를 들어, 상기 실리콘 함유 비정질 코팅층의 두께는 5 nm 내지 3,000 nm, 5 nm 내지 2,000 nm, 5 nm 내지 1,000 nm, 5 nm 내지 500 nm, 5 nm 내지 400 nm, 5 nm 내지 300 nm, 5 nm 내지 200 nm, 5 nm 내지 100 nm, 5 nm 내지 90 nm, 5 nm 내지 80 nm, 5 nm 내지 70 nm, 5 nm 내지 60 nm, 또는 5 nm 내지 50 nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 전지 성능을 저해하지 않는 범위에서 적절한 두께의 탄소 코팅층을 적용할 수 있다. 탄소 코팅층의 두께가 상기 범위 내에 있는 경우, 전기 전도도가 향상되고, 이와 동시에 부피 팽창도 충분히 억제될 수 있다. 탄소 코팅층의 두께가 20 nm 미만인 경우 충분한 전기 전도도의 향상 및 실리콘의 부피팽창을 수용할 수 있는 버퍼층의 역할을 기대할 수 없고, 탄소 코팅층의 두께가 4,000 nm를 초과하는 경우, 충방전시에 리튬 흡수 및 방출시에 탄소 코팅층이 저항으로 작용하여 율속 저하가 야기된다.
- [0043] 이론에 구속되는 것은 아니지만, 탄소 코팅층의 증착은 900℃와 같은 고온에서 수행되는데, 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 실리콘과 비정질 탄소의 혼합물로 존재하기 때문에 탄소 코팅층 형성시에도 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에서 탄소의 결정화가 이루어 지지 않음으로써, 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 비정질 탄소로 유지된 것으로 생각된다. 또한, 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스에 포함된 비정질 탄소는 리튬 이온에 대하여 비활성이며, 리튬 이온의 흡장 방출에 관여하지 않는다.
- [0044] 상기 비정질 상태의 탄소 매트릭스는 충전시에 실리콘 나노입자의 팽창을 수용하여, 실리콘 함유 비정질 매트릭스에 인가되는 응력을 완충하는 기능을 갖는다. 이에 따라, 실리콘 나노입자의 부피 변화가 억제되고, 그 결과 음극활물질의 내구성이 향상되고 수명특성이 현저히 개선될 수 있다.
- [0045] 일 측면에 따른 복합 음극활물질의 제조방법은 도 1에서 개략적으로 보여진다.
- [0046] 구체적으로, 일 측면에 따른 복합 음극활물질의 제조방법은 복수의 탄소계 입자가 분산된  $\text{SiC}_x$ 로 표현되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 준비하는 단계; 및 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 표면에 탄소 코팅층을 제공하는 단계;를 포함한다.
- [0047] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 준비하는 단계는:

- [0048] 복수의 탄소계 입자를 준비하는 단계; 및 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 제공하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 탄소계 입자는 전술한 바를 참조한다.
- [0050] 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 제공하는 단계는 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 화학 기상 증착법 (Chemical Vapour Deposition; CVD)에 의하여 탄소계 입자 표면에 증착하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 복수의 탄소계 입자는 지지체로서, 실란계 가스 및 탄화수소계 가스의 증착 표면을 제공하고, 탄소계 입자의 표면으로부터 성장하는 기상 증착된 실리콘-탄소 복합층은 인접한 실리콘-탄소 복합층과 서로 중첩되고 및/또는 서로 연결되어 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 형성한다. 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내부에 지지체로서 탄소계 입자를 포함함으로써, 견고한 매트릭스를 형성할 수 있다.
- [0051] 일 구현예에 따르면, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스는 순차적으로 또는 동시에 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스는 동시에 제공될 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따르면, 상기 실란계 가스는 실레인(silane,  $\text{SiH}_4$ ), 다이클로로실레인(Dichlorosilane,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), 실리콘 테트라플루오라이드 (Silicon Tetrafluoride,  $\text{SiF}_4$ ), 실리콘 테트라클로라이드(Silicon Tetrachloride,  $\text{SiCl}_4$ ), 메틸실레인(Methylsilane,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ), 다이실레인(Disilane,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), 또는 이들의 조합인 실리콘계 전구체일 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 탄화수소계 가스는 탄소 및 수소로 이루어진 직쇄 또는 분지쇄 유기 화합물을 모두 포함한다. 상기 탄화수소계 가스의 제한되지 않는 예로는, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 아세틸렌 등이 있다.
- [0054] 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스가 동시에 제공되는 경우, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스의 부피비는 100:10 내지 100:50일 수 있다. 예를 들어, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스의 부피비는 100:10 내지 100:40, 또는 100:10 내지 100:30일 수 있다.
- [0055] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 공증착하여 형성되는 것이므로, 실란계 가스의 양이 증가하면 매트릭스 내에 실리콘 입자의 입경이 커지게 되고, 실란계 가스의 양이 감소하면 매트릭스 내에 실리콘 입자의 입경이 작아지게 되는 경향을 갖는다. 반대로, 탄화수소계 가스의 양을 증가시키면, 상대적으로 실리콘 입자가 존재할 수 있는 공간이 줄어들기 때문에, 실리콘 입자의 입경은 작아질 수 있고, 탄화수소계 가스의 양을 감소시키면 실리콘 입자의 입경은 커질 수 있다. 이렇듯, 상기 방법에 의해 실리콘 함유 비정질 매트릭스내에 포함되는 실리콘 입자의 입경을 조절할 수 있다.
- [0056] 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스의 부피비가 상기 범위를 만족하는 경우, 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 포함된 실리콘 나노입자의 부피 팽창을 최소화할 수 있는 탄소 매트릭스가 실리콘 함유 비정질 매트릭스 내에 포함될 수 있다. 이에 의하여, 충방전시 음극활물질의 부피 변화가 최소화되어 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 제공하는 단계는 400℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 실란계 가스 및 탄화수소계 가스를 제공하는 단계는 500℃ 내지 900℃, 600℃ 내지 900℃, 또는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 원하는 매트릭스 내의 실리콘 및 비정질 탄소의 비율에 따라 선택될 수 있다.
- [0058] 상기 탄소 코팅층을 제공하는 단계는:
- [0059] 상기 실리콘 함유 비정질 매트릭스 상에 제1 탄소 코팅층을 제공하여 제1복합 음극활물질을 얻는 단계; 상기 제1복합 음극활물질을 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 제1복합 음극활물질의 표면에 제2 탄소 코팅층을 제공하여 최종 복합 음극활물질을 얻는 단계;를 포함한다.
- [0060] 상기와 같이 탄소 코팅을 2회에 걸쳐서 진행하는 경우, 밀링을 통해 카본코팅을 하는 경우에 비하여 제1 복합음극활물질 표면에 균일한 탄소 코팅을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 탄소의 뭉침 현상에 따른 입도 크기의 급격한 증가를 억제함으로써 낮은 입도의 음극활물질의 제조가 용이하다.
- [0061] 이러한 방법을 통하여 최종 복합 음극활물질의 표면 전체를 탄소 코팅층으로 커버하여 전도성 향상, 및  $\text{SiC}_x$ 와 전해액의 직접적 접촉 방지가 가능하고, 이와 동시에 활물질 크기를 감소시킬 수 있다. 최종 복합 음극활물질의 크기가 줄어들므로써, 고밀도 및 고용량의 이차전지의 구현이 가능하다.

- [0062] 상기 분쇄는 기계적 분쇄법을 포함할 수 있다. 상기 기계적 분쇄법은 볼 밀링법을 포함할 수 있다. 상기 볼 밀링법은 습식 또는 건식에서 수행될 수 있다.
- [0063] 상기 제1 탄소 코팅층을 제공하는 단계는, 제1 탄소 전구체를 제공한 후 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제2 탄소 코팅층을 제공하는 단계는, 제2 탄소 전구체를 제공한 후 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 제1 탄소 전구체 및 제2 탄소 전구체는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0065] 열처리 온도가 800℃ 미만인 경우 열분해가 충분히 일어나지 못하고, 1100℃를 초과하는 경우 나노입자, 예를 들어 실리콘 나노입자와 탄소 전구체의 부반응으로 인하여 결정형 SiC가 형성되어, 용량 감소가 발생한다.
- [0066] 상기 열처리는 1시간 이상 수행될 수 있다. 상기 열처리가 1시간 미만 수행되는 경우, 탄소 전구체의 충분한 열분해가 이루어지지 않아 균일한 탄소 코팅층이 형성되기 어렵다.
- [0067] 상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 아르곤 또는 질소분위기 하에서 수행될 수 있다. 이를 통해, 균일한 탄소 코팅층의 도입이 가능하다.
- [0068] 일 측면에 따른 리튬이차전지는 전술한 복합 음극활물질을 포함하는 음극; 양극 및 전해질을 포함한다.
- [0069] 상기 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 상술한 복합 음극활물질을 포함하는 복합 음극활물질층을 포함한다.
- [0070] 상기 음극은, 상기 음극 집전체와 복합 음극활물질층 사이 또는 복합 음극활물질층 내에 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더에 대해서는 후술하는 바를 참조한다.
- [0071] 상기 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0072] 상기 음극은 상술한 복합 음극활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 복합 음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 복합 음극활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0073] 상기 복합 음극활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 복합 음극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 음극 집전체와 복합 음극활물질층 사이 또는 복합 음극활물질층 내에 포함될 수 있으며, 음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어, 음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다.
- [0074] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 음극은 상술한 복합 음극활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 탄소섬유) 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 복합 음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 복합 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0077] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 상기 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면

처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 복합 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0078] 제조된 복합 음극활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 복합 음극활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0079] 상기 복합 음극활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기관 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.
- [0080] 다음으로 양극이 준비된다.
- [0081] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0082] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$  ( $x=1, 2$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ),  $\text{LiFePO}_4$  등이 있다.
- [0083] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0084] 상기 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0086] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0087] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0088] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0089] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0090] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0091] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화

물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.

[0092] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0093] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란,  $\gamma$ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0094] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (단 x,y는 자연수),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  또는 이들의 혼합물 등이다.

[0095] 도 5에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[0096] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0097] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0098] 또한, 상기 리튬 이차전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

[0099] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0100] (음극활물질의 제조)

[0101] 제조예 1 (복수의 탄소계 입자/SiCx 비정질 매트릭스/탄소 코팅층)

[0102] 복수의 탄소계 입자를 준비하고, 475℃의 조건하에서,  $\text{SiH}_4(\text{g})$  및 에틸렌을 50:15 SCCM의 비율로 240분간 화학 기상 증착하여, 복수의 탄소계 재료가 매립된 SiCx로 표시되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스를 얻었다. 얻어진 복수의 탄소계 재료가 매립된 SiCx로 표시되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스는 도 2에서 SiCx-SF의 SEM 사진에서 확인된다.

[0103] 복수의 탄소계 재료가 매립된 SiCx로 표시되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스 10 g 및 핏치 카본 소스 4.2 g 을 믹서에 투입하고, 25 ℃ 조건하에서 60분 동안 혼합한 후, 900 ℃에서 120분 동안 열처리하여, 복수의 탄소계 재료가 매립된 SiCx로 표시되는 실리콘 함유 비정질 매트릭스 상에 제1 탄소 코팅층이 형성된 제1복합 음극활물질을 얻었다. 얻어진 제1복합 음극활물질은 도 2에서 C-SiCx-SF의 SEM 사진에서 확인된다.

[0104] 상기 제1복합 음극활물질을 볼밀링 장치에 투입하고, 5분간 밀링하여 마이크로크기로 분쇄된 제1복합 음극활물질을 얻었다. 분쇄된 제1복합 음극활물질 10 g 및 핏치 카본 소스 1.4 g 을 믹서에 투입하고, 25 ℃ 조건하에서 60분 동안 혼합한 후, 900 ℃에서 120분 동안 열처리하여, 분쇄된 제1복합 음극활물질 표면에 제2 탄소 코팅층이 표면에 제공된 최종 복합 음극활물질을 얻었다. 얻어진 최종 복합 음극활물질은 도 2에서 SiCx

Microparticle의 SEM 사진에서 확인된다.

제조예 2 (SiO<sub>x</sub>/탄소 코팅층)

실리콘 옥사이드 마이크로 입자를 환원하여, SiO<sub>x</sub> (x<2)인 마이크로 입자의 표면을 탄소 재료로 코팅하여, 탄소 코팅된 SiO<sub>x</sub> 마이크로 입자를 준비하였다.

(하프셀의 제작)

실시예 1

상기 제조예 1에서 얻은 음극활물질 각각을 음극활물질:도전재:바인더를 95.8:1:3.2의 비율로 슬러리를 제조하였다. 여기서, 상기 도전재로는 Super P를 사용하였고, 상기 바인더로는 카복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌-부타디엔-고무(SBR)를 사용하였다.

상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 2시간 동안 건조한 후, 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극을 제조하였다.

상기 제조된 음극을 작업 전극으로 사용하고, 리튬 호일을 상대 전극으로 사용하고, 음극 및 상대 전극 사이에 세퍼레이터로 폴리에틸렌막을 삽입하고, EC/EMC/DEC를 3/5/2의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 10.0 중량%의 FEC를 첨가하고 리튬염으로 LiPF<sub>6</sub>를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 공정에 따라 CR2016 하프셀을 제작하였다.

비교예 1

제조예 1에서 얻은 음극활물질 대신에 제조예 2에서 얻은 음극활물질을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하프셀을 제작하였다.

평가예 1: 전기 화학적 특성 평가(1)

실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 하프 셀을 25℃에서 0.1C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 0.01V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한 후 일정 전압으로 일정 전류 이하 0.01C가 될 때까지 충전한다. 이후, 0.1C-rate의 방전율로 1.5V에 이를 때까지 정전류로 방전시켰다. 이와 같이 2회의 충○방전 사이클을 거친 후, 0.5C-rate의 충○방전율로 전압 구간은 0.01V 내지 1.5V로 하여 연속적으로 30회 충○방전 사이클을 반복한다. 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었으며, 충방전 실험 결과 그래프는 도 5에서 보여진다.

초기효율은 하기 수학적 식 1로부터 각각 계산되었다.

<수학적 식 1>

$$\text{초기효율} [\%] = \left[ \frac{1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}}{3^{\text{rd}} \text{ 사이클에서의 충전용량}} \right] \times 100$$

**표 1**

|       | 용량<br>[mAh/g] | 초기효율<br>[%] |
|-------|---------------|-------------|
| 실시예 1 | 1520          | 89.5        |
| 비교예 1 | 1650          | 76          |

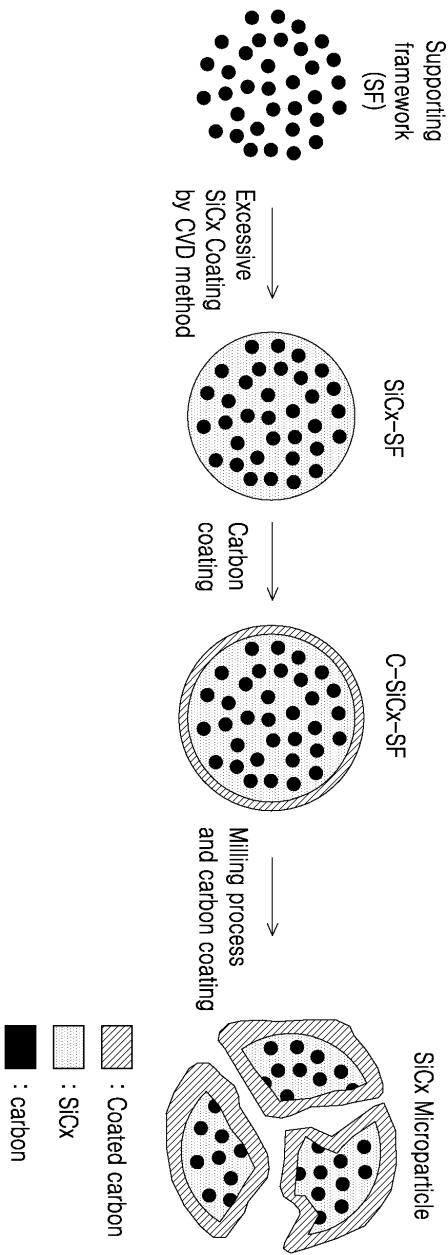
상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1에 비해 비교예 1에 따른 하프셀이 조금 높은 용량을 갖지만, 초기 효율은 실시예 1이 13% 이상 높음을 알 수 있다. 또한, 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예 1의 쿨롱 효율이 비교예 1에 비해 항상 높게 유지되고, 용량 유지율이 높음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1은 비교예 1에 비해 수명 특성이 현저히 개선된 것임을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 경우 비교예 1에 비해 초기 용량은 낮지만, 사이클이 지남에 따라, 쿨롱 효율이 높은 실시예 1이 더 높은 용량을 갖게 될 것으로 예상된다.

이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할

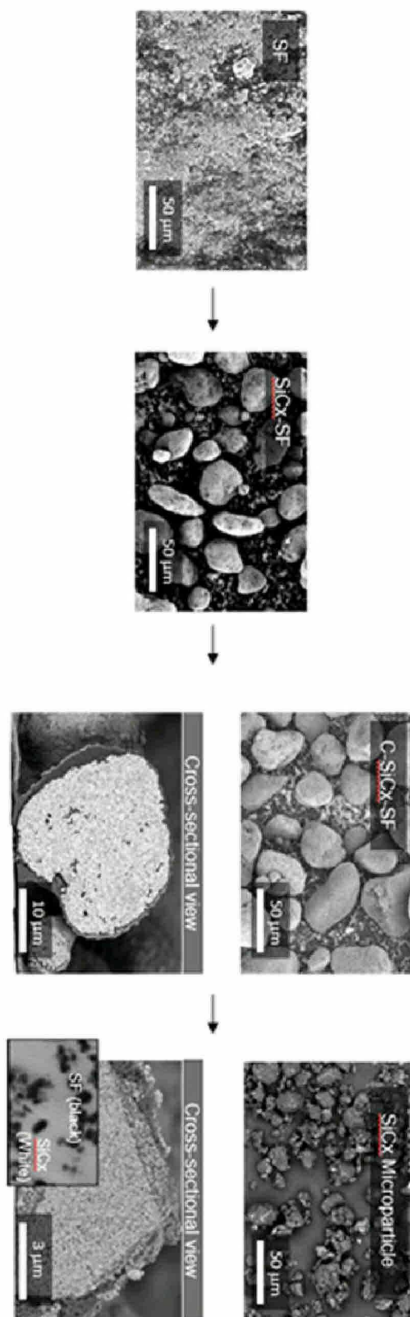
것이다.

도면

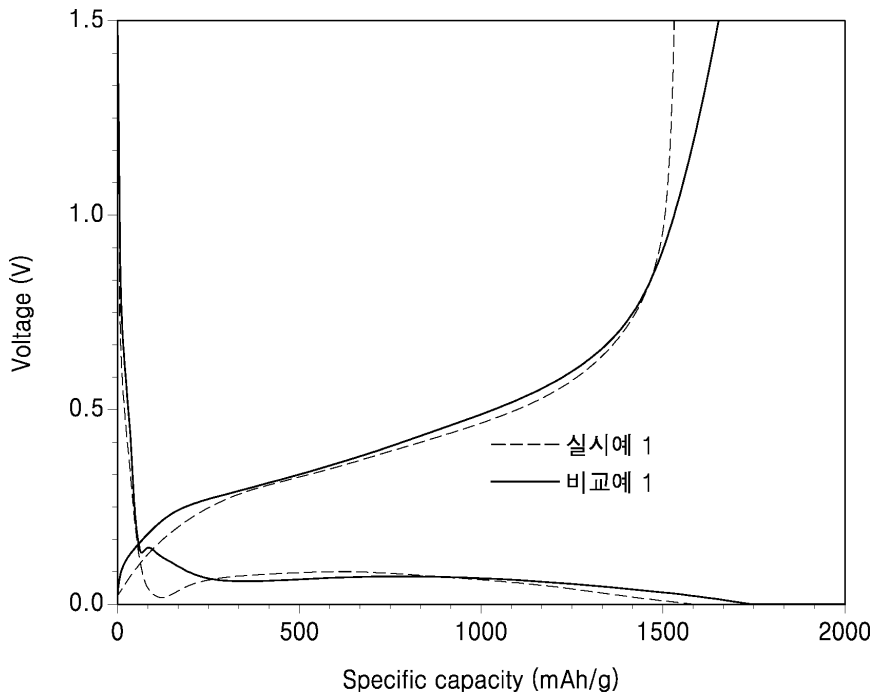
도면1



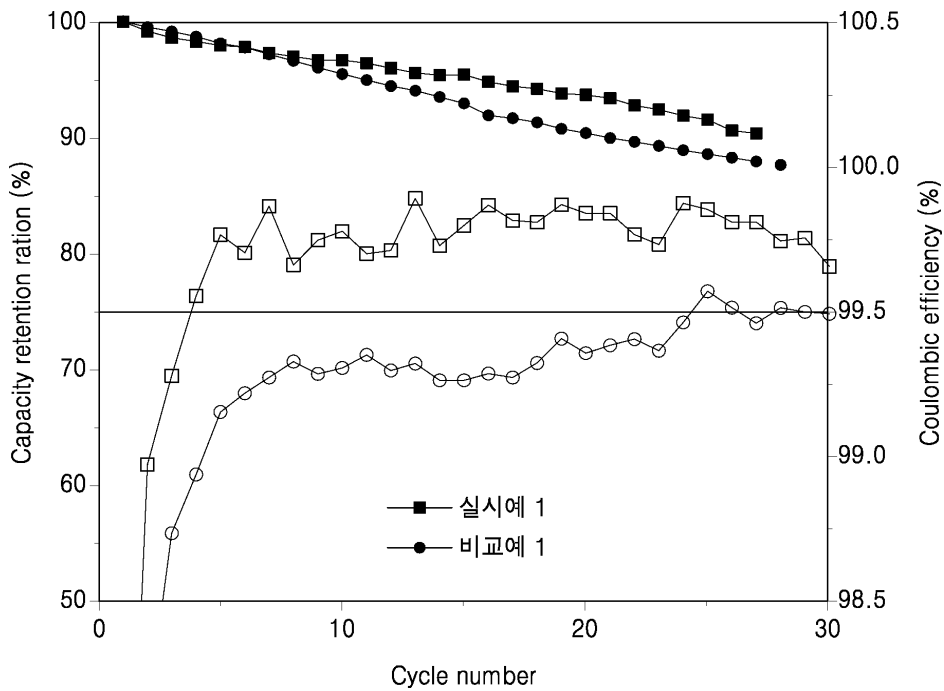
도면2



도면3



도면4



도면5

