



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0044043
(43) 공개일자 2012년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0105406
(22) 출원일자 2010년10월27일
심사청구일자 2010년10월27일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자
이시다스미히토
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
심규윤
경기도 오산시 운암로 89, 주공아파트 208동 902호 (오산동)
송의환
경기도 수원시 권선구 곡선로50번길 73, 삼성래미안아파트 101동 101호 (곡반정동)

(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

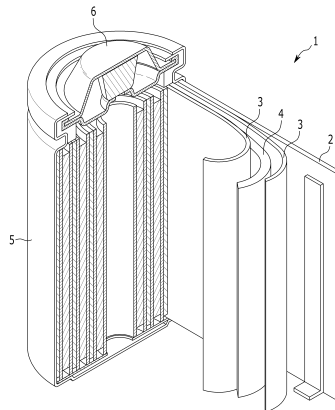
리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 실리콘-함유 화합물을 포함하며, Si이 상기 음극 활물질표면으로부터 중심부 방향으로 농도구배로 존재하는 것이다.

[화학식 1]

SiC_x

(상기 화학식 1에서, $0.05 \leq x \leq 1.5$)

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 실리콘-함유 화합물을 포함하는 음극 활물질로서,
Si이 상기 음극 활물질 표면으로부터 중심 방향으로 농도구배로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0.05 \leq x \leq 1.5$)

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 x는 0.25 내지 0.95 범위인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 실리콘은 상기 음극 활물질 중심부보다 표면부에 더욱 많이 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질의 탄소와 실리콘의 농도 비율은 하기 수학식 1의 관계를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[수학식 1]

$$A \geq B$$

(상기 수학식 1에서,

A는 상기 음극 활물질의 중심부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율(C/Si의 몰비)이고,

B는 상기 음극 활물질의 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율(C/Si 몰비)이다)

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 B는 $0.03 \leq B \leq 0.9$ 이고, 상기 A는 $0.5 \leq A \leq 1.7$ 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1에 있어서,
상기 표면부는 상기 음극 활물질의 직경, 길이 또는 폭에 100%에 대하여, 표면에서 중심부 방향으로 20% 깊이까지의 영역인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 실리콘-함유 화합물은 FT-IR 분석시 740cm^{-1} 내지 780cm^{-1} 에서 피크를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 실리콘-함유 화합물은 비정질인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 실리콘-함유 화합물은 표면에 탄소층을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 탄소층의 함량은 상기 실리콘-함유 화합물과 탄소층의 전체 중량에 대하여 5 내지 20 중량%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극;
양극 활물질을 포함하는 양극; 및
비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬이 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다.

[0005] 또한, 점점 고에너지밀도의 전지가 요구되고 있고, 이론용량밀도가 높은 음극활물질로, 리튬과 합금화하는 Si, Sn, Ge와, 이들 산화물 및 합금이 기대를 모으고 있다. 특히, Si 산화물은 양호한 사이클 특성으로 최근 폭넓게 검토되고 있다. 그러나 Si 산화물은 산소와 Li이 반응해서 Li_2O (산화리튬)을 형성하므로 비가역용량이 크며 실제로 Li 보충을 위해 전지의 에너지밀도를 저하시킨다. 또한, 충방전에 관여하지 않는 Li_2O 의 생성으로 전극의 팽창이 커지는 것도 전지의 에너지 밀도를 저하시키는 원인으로 작용한다. 이로 인해 리튬의 보충이 없으면 에너지밀도를 향상시킬 수 있다. 또한 Li_2O 의 알칼리 성분의 존재로, 특히 고온의 분위기에서 전해액과 반응하여 가스 발생이나 용량 열화 등의 문제를 발생시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예는 에너지 밀도가 높고, 초기 충방전 효율 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표현되는 실리콘-함유 화합물로서, Si이 상기 음극 활물질 표면으로부터 중심 방향으로 농도구배로 존재하는 실리콘-함유 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] SiC_x

[0011] 상기 화학식 1에서, $0.05 \leq x \leq 1.5$ 일 수 있다.

[0012] 상기 x는 0.25 내지 0.95의 범위일 수도 있다.

[0013] 상기 실리콘은 상기 음극 활물질 중심보다 표면에 더욱 많이 존재한다. 상기 음극 활물질에서, 탄소와 실리콘의 농도 비율은 하기 수학식 1의 관계를 갖는 것이다.

[0014] [수학식 1]

[0015] $A \geq B$

[0016] (상기 수학식 1에서,

[0017] A는 상기 음극 활물질 중심부에서, 실리콘에 대한 탄소의 몰농도 비율(C/Si 몰비)이고,

[0018] B는 상기 음극 활물질 표면부에서, 실리콘에 대한 탄소의 몰농도 비율(C/Si 몰비))이다)

[0019] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 $0.5 \leq A \leq 1.7$ 이고, 상기 B는 $0.03 \leq B \leq 0.9$ 일 수 있다.

[0020] 상기 표면부란, 상기 음극 활물질의 직경, 길이 또는 깊이 100%에 대하여, 표면에서 중심부 방향으로 20% 깊이 까지를 나타낸다.

[0021] 상기 실리콘-함유 화합물은 FT-IR 분석시 740cm^{-1} 내지 780cm^{-1} 에서 피크를 갖는 화합물일 수 있다.

[0022] 상기 실리콘-함유 화합물은 비정질일 수 있다.

[0023] 상기 실리콘-함유 화합물은 표면에 탄소층을 더욱 포함할 수 있고, 이때, 상기 탄소층의 함량은 실리콘-함유 화합물과 탄소층의 전체 중량에 대하여 5 중량% 내지 20 중량%일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0025] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 에너지 밀도가 높고, 초기 충방전 효율 및 사이클 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 실시예 5에서 제조된 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전) 및 비교예 5의 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전)의 XRD를 측정하여 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 5에서 제조된 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전) 및 비교예 5의 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전)의 FT-IR을 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0029] 본 명세서에서, 음극 활물질은 입자상 형태의 음극 활물질일 수도 있고, 또한, 기관에 스퍼터링과 같이 물리적인 방법으로 막 형태로 형성되는 막상 형태의 음극 활물질일 수도 있다. 즉, 어떠한 형태로 존재하더라도, 하기 조건을 만족하면, 본 발명에 포함되는 것은 물론이다. 또한, 본 명세서에서, 중심부란, 입자상일 때는 입자 가운데를 의미하며, 막상일 때는, 기관과 접하는 부분을 의미한다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것으로서, 이 음극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 실리콘-함유 화합물을 포함하며, Si이 상기 음극 활물질 표면으로부터 중심부 방향으로 농도구배로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0031] [화학식 1]
- [0032] SiC_x
- [0033] 상기 화학식 1에서, $0.05 \leq x \leq 1.5$ 일 수 있다. 상기 x는 0.25 내지 0.95의 범위일 수도 있다. x 값이 0.05 보다 작은 경우, 실리콘과 탄소의 공유 결합성이 약해져, 입자 깨짐이 생기기 쉬워지므로, 상온 및 고온 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다. 또한 1.5보다 커지면, 비교적 안정한 실리콘-함유 화합물이 형성되지 않고, 리튬을 삽입 및 탈리하는 반응이 일어나지 않아 용량이 저하될 수 있다.
- [0034] 상기 실리콘-함유 화합물은 상기 화학식 1로 표시한 바와 같이, 산소를 포함하지 않고, 상기 실리콘-함유 화합물에 포함된 탄소는 Li과 반응해서 Li_2O 부산물을 생성하지 않으므로, 활물질의 팽창을 제어할 수 있으며, Li_2O 가 생성되지 않으므로 강알카리인 Li_2O 와 전해액과의 부반응도 제어할 수 있다.
- [0035] 상기 실리콘-함유 화합물은 실리콘(Si)과 탄소(C)가 화학적으로 공유결합되어 있는 상태의 화합물로서, 실리콘과 탄소가 물리적으로 혼합되어 있는 상태는 포함되지 않는다. 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 실리콘-함유 화합물에서 실리콘과 탄소가 서로 공유결합되어 있음은 실리콘-함유 화합물을 FT-IR 분석시 $740cm^{-1}$ 내지 $780cm^{-1}$ 에서 피크가 나타나므로 알 수 있다. 상기 실리콘-함유 화합물은 CuK α 로 XRD 측정시 35° 내지 38° 에서 피크가 나타나지 않는다.
- [0036] 이에 반하여, 만약 실리콘과 탄소가 화학적으로 서로 공유결합되어 있지 않고, 물리적으로 결합되어 있는 단순 혼합물 또는 복합체(composite)의 경우에는 FT-IR 분석시 피크가 나타나지 않고, CuK α 로 XRD 측정시 35° 내지 38° 에서 피크가 나타난다. 또한, 일반적으로 Si과 C를 1:1 원소비로 포함하며, 다이아몬드 구조를 갖는 실리콘 카바이드의 경우 결정질 구조를 나타내므로, CuK α 로 XRD 측정시 35° 내지 38° 에서 피크가 나타난다.
- [0037] 이와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 실리콘-함유 화합물은 실리콘과 탄소가 화학적으로 공유결합되어 있는 상태이므로, 입자의 깨어짐을 방지할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 구현예에서 실리콘-함유 화합물을 포함하는, 음극 활물질에 농도구배로 존재하는 실리콘(Si)은 내부보다 표면에 많이 존재할 수 있다. 이를 수학적식으로 나타내면, 상기 음극 활물질에서의 탄소와 실리콘의 농도 비율은 하기 수학적 식 1로 표시될 수 있다.
- [0039] [수학적 식 1]
- [0040] A는 음극 활물질중심부에서, 실리콘에 대한 탄소의 몰농도 비율(C/Si 몰비)이고,
- [0041] B는 음극 활물질 표면부에서, 실리콘에 대한 탄소의 몰농도 비율(C/Si 몰비)이다.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에서, A 는 $0.5 \leq A \leq 1.7$ 일 수 있고, B 는 $0.03 \leq B \leq 0.9$ 일 수 있다.
- [0043] 음극 활물질에서 탄소와 실리콘의 농도 비율이 상기 수학적 식 1을 만족하는 경우, Li이 활물질 내에 삽입되었을 때에 내부의 팽창도가 표면의 팽창도에 비해 적어져, 충방전이 진행되는 동안 음극 활물질 입자가 찌그러짐을 방지할 수 있다.
- [0044] 결과적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 실리콘-함유 화합물은 실리콘과 탄소가 화학적으로 서로 공유결합되어 있고, 입자 내부 및 표면부의 팽창도를 조절할 수 있어, 활물질 입자의 깨짐을 제어할 수 있다. 또한, 실리콘-함유 화합물에 포함되어 있는 탄소 원자는 산소 원자와 달리, Li과 반응하여 Li_2O 부산물을 만들지 않으므로 종래의 활물질보다 팽창이 억제되며, 강알카리인 Li_2O 와 전해액과의 부반응도 억제할 수 있다. 이로 인해 사이

클 수명 특성이 개선될 수 있다.

- [0045] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 표면부란, 상기 음극 활물질의 직경, 길이 또는 두께 100%에 대하여, 표면에서 중심 방향으로 20% 깊이까지를 나타낸다.
- [0046] 상기 실리콘-함유 화합물은 비정질(amorphous)일 수 있다. 실리콘-함유 화합물이 비정질인 경우 사이클 수명 특성, 특히 고온 사이클 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0047] 상기 실리콘-함유 화합물은 표면에 탄소층을 더욱 포함할 수 있고, 이때, 상기 탄소층의 함량은 실리콘-함유 화합물과 탄소층의 전체 중량에 대하여 5 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 실리콘-함유 화합물 표면에 탄소층을 형성하는 경우, 특히 탄소층의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 전기 전도성을 더욱 향상시킬 수 있어, 충방전이 잘 일어나므로 초기 충방전 효율과 사이클 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0048] 상기 탄소층은 10nm 내지 50nm의 두께를 갖는 것이 적절하며, 이 두께 범위에서, 용량은 저하시키지 않으면서, 전도성은 보다 균일하게 확보될 수 있다.
- [0049] 상기 탄소층은 비정질 탄소, 결정질 탄소 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0050] 상기 실리콘-함유 화합물은 Si 타겟 및 C 타겟을 사용하는 스퍼터링 공정으로 제조할 수 있다. 상기 스퍼터링 공정 조건은 상기 화학식 1의 조성이 얻어지도록 적절하게 조절할 수 있으며, 일 예로, C 타겟에 대한 출력은 1500W 내지 100W로 일정하게 유지할 수도 있고, 출력은 1500W 내지 600W에서, 1000W 내지 100W로 일정 속도로 변화시키면서, 출력을 변화시켜 실시할 수 있다. 또한, Si 타겟에 대한 출력 또한, 1500W 내지 100W로 일정하게 유지할 수도 있고, 출력은 1500W 내지 600W에서, 1000W 내지 100W로 일정속도로 변화시키면서, 출력을 변화시켜 실시할 수 있다. 에 대한 출력은 물론 스퍼터링 조건이 상기 조건으로 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 실리콘-함유 화합물은 또한 플라즈마 방식을 이용하여 제조할 수도 있다. 물론, 상기 화학식 1의 조성을 갖는 실리콘-함유 화합물을 제조할 수 있는 방법은 어떠한 방법을 사용하여도 무방함은 물론이다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0053] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 비수 전해질을 포함한다.
- [0055] 상기 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층 및 전류 집전체를 포함한다. 이때, 음극 활물질을 스퍼터링하여 전류 집전체에 박막 형태로 음극 활물질 층을 형성할 수도 있고, 음극 활물질을 용매에 첨가하여 슬러리 형태의 음극 활물질 조성물을 제조하고, 이 음극 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성할 수도 있다.
- [0056] 스퍼터링 공정을 이용하는 경우에는, 음극 활물질을 전류 집전체에 부착시키기 위한 바인더를 별도로 사용할 필요가 없다.
- [0057] 음극 활물질 조성물을 제조하여, 이를 도포하는 경우에는, 음극 활물질 조성물에 바인더를 더욱 첨가할 수 있다. 상기 음극 활물질 조성물에 바인더를 첨가하는 경우, 형성된 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0058] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0060] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0061] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함

할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 양극 활물질 조성물은 용매를 더욱 포함하며, 용매의 대표적인 예로는 N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있고, 또한 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우에는 물을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 전류 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0064] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 양극 활물질의 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_4-cD_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$

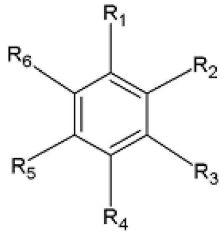
[0065] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0066] 물론 이 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 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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) 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0067] 상기 양극 활물질 층에서 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0068] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

- [0069] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 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.
- [0071] 상기 전류 집전체로는 AI 포일을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 양극 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0074] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0075] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이미, 디글라이미, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0076] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0078] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0079] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.
- [0080] [화학식 2]



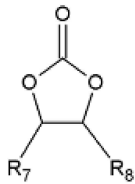
[0081]

[0082] (상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0083] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0084] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 3의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0085] [화학식 3]



[0086]

[0087] (상기 화학식 3에서, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇과 R₈이 모두 수소는 아니다.)

[0088] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0089] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0090] 도 1에 본 발명의 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(4), 음극(2) 및 상기 양극(4)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(3)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

- [0091] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0092] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] (실시예 1)
- [0094] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, 스퍼터링을 실시하여, 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 를 $20\mu\text{m}$ 두께의 Cu 박 위에 두께 $2\mu\text{m}$ 의 막으로 형성하였다. 이때, 상기 Si 타겟에 대한 출력은 400W로 하였고, C 타겟에 대한 출력은 200W로 하였다.
- [0095] 제조된 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 막의 아래부분(Cu 박 부근, 중심부)에서, 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 0.65, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 0.65이었으며, 이는 XPS로 측정하였다. 상기 표면부란 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 막 두께를 100%로 하였을 때, 표면에서 Cu 박 쪽으로 20%까지 깊이의 영역을 의미한다.
- [0096] 얻어진 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 막(음극 활물질 층)이 Cu 박에 형성된 생성물을, 음극으로 사용하였다.
- [0097] (실시예 2)
- [0098] 2원 스퍼터 장치와 Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 400W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 600W에서 100W로 천천히 변화시키는 조건으로, 스퍼터링 공정을 실시하여, 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 를, $20\mu\text{m}$ 두께의 Cu 박 위에 두께 $2\mu\text{m}$ 의 막으로 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 상기 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 막의 아래부분(Cu 박 부근, 중심부)에서, 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 0.95, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 0.2이었다. 상기 표면부란 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.65)$ 막 두께를 100%로 하였을 때, 표면에서 Cu 박 쪽으로 20%까지의 깊이 영역을 의미한다.
- [0099] (실시예 3)
- [0100] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 600W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 100W에서 30W로 천천히 변화시키는 조건으로, 스퍼터링 공정을 실시하여, 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.05)$ 를, $20\mu\text{m}$ 두께의 Cu 박 위에 두께 $2\mu\text{m}$ 의 막으로 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 상기 $\text{SiC}_x(x=0.05)$ 막의 아래부분(Cu 박 부근, 중심부)에서, 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 0.1, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 0.03이었다. 상기 표면부란 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.05)$ 막 두께를 100%로 하였을 때, 표면에서 Cu 박 쪽으로, 20%까지의 깊이 영역을 의미한다.
- [0101] (실시예 4)
- [0102] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 200W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 1200W에서 600W가 되도록 천천히 변화시키는 조건으로, 비정질 $\text{SiC}_x(x=1.5)$ 를, $20\mu\text{m}$ 의 Cu박 위에 만들어 두께 $2\mu\text{m}$ 의 막으로 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0103] 상기 $\text{SiC}_x(x=1.5)$ 막의 아래부분(Cu 박 부근, 중심부)에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 1.7, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 1.0이었다. 상기 표면부란 비정질 $\text{SiC}_x(x=1.5)$ 막의 두께를 100%로 하였을 때, 표면에서 Cu박 쪽으로 20%까지의 깊이 영역을 의미한다.
- [0104] (실시예 5)
- [0105] 플라즈마 스프레이를 이용하여 500mA의 전자빔으로 Si을 증발시키고, 증발된 Si 증기를 아르곤 가스(1L/분)와 함께 Si 분사구로 분사하였다. 이어서, 상기 Si 분사구에서 20cm 간격으로 배치된 3개의 매탄가스 분사구에서 각각 2.0L/분, 1.0L/분, 0.5L/분의 매탄 가스를 분출시켜, Si 분사구로부터 분사된 Si 증발가스와 매탄 가스를 반응시켰다. 그 결과, 약 $5\mu\text{m}$ 이하의 구상 입자인 비정질 $\text{SiC}_x(x=0.7)$ 입자가 제조되었다. 제조된 비정질

SiC_x(x=0.7) 입자의 중심부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 0.92, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 0.25이었다. 상기 표면부란, 비정질 SiC_x(x=0.7) 입자의 입경을 100%로 하였을 때, 표면에서 중심쪽으로 20%까지의 영역을 의미한다.

[0106] 이어서, 상기 비정질 SiC_x(x=0.7) 재료를 석영보드에 올려 튜브로 중앙에 위치시킨 후, 공기를 아르곤 가스로 치환시키고, 이어서, 아르곤 가스를 흘리면서, 500℃까지 온도를 승온시키고, 500℃에 도달하면, 아르곤 가스 대신, 20 부피%의 톨루엔 가스가 포함된 아르곤 가스를 불어넣으면서, 30분간 방치하고, 다시 가스를 아르곤 가스로 변경하고 상온까지 냉각시켜, 전도성 카본이 표면에 코팅된(카본층) 음극 활물질을 제조하였다.

[0107] 이때, 카본층의 두께는 20nm이었고, 카본층의 함량은 상기 비정질 SiC_x(x=0.7)와 카본층의 전체 중량에 대하여 5 중량%이었다.

[0108] (비교예 1)

[0109] 열증착 장치에서 Si 타겟 및 SiO₂ 타겟에 에너지 빔을 조사하여 SiO_x(x=1.0)를 20μm 두께의 Cu 박 위에 막으로 형성하였다.

[0110] 얻어진 SiO_x(x=1.0) 막(음극 활물질 층)이 Cu 박에 형성된 생성물을, 음극으로 사용하였다. 이때, 상기 음극 활물질 층의 두께는 2μm로 하였다. 이 음극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0111] (비교예 2)

[0112] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 200W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 1500W에서 1000W가 되도록 천천히 변화시키는 조건으로, 스퍼터링 공정을 실시하여, SiC_x(x=1.6)를 20μm 두께의 Cu 박 위에 2μm 두께의 막으로 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0113] (비교예 3)

[0114] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 700W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 50W에서 0W가 되도록 천천히 변화시키는 조건으로 스퍼터링을 실시하여, SiC_x(x=0.02)를, 20μm 두께의 Cu 박 위에 2μm 두께의 막으로 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0115] (비교예 4)

[0116] 2원 스퍼터 장치와, Si 타겟 및 C 타겟을 사용하여, Si 타겟에 대한 출력은 400W로 일정하게 하고, C 타겟에 대한 출력은 처음 100W에서 600W가 되도록 천천히 변화시키는 조건으로 스퍼터링을 실시하여, SiC_x(x=0.65)를, Cu 박 위에 2μm 두께의 막으로 제조하였다. 이때, 상기 SiC_x(x=0.65)의 중심부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 A(C/Si 몰비)는 0, 표면부에서 실리콘에 대한 탄소의 농도 비율 B(C/Si 몰비)는 0.95이었다. 상기 표면부란 SiC_x(x=0.65) 막 두께를 100%로 하였을 때, 표면에서 Cu 박 쪽으로 20%까지의 깊이 영역을 의미한다.

[0117] (비교예 5)

[0118] 상기 실시예 5에서 얻어진 비정질 SiC_x(x=0.7) 재료를 아르곤 분위기에서 1200℃로 가열하여, 결정질 SiC_x(x=0.7) 재료를 얻었다.

[0119] 상기 결정질 SiC_x(x=0.7) 재료를 석영보드에 올려 튜브로 중앙에 위치시킨 후, 공기를 아르곤 가스로 치환시키고, 이어서, 아르곤 가스를 흘리면서, 500℃까지 온도를 승온시키고, 500℃에 도달하면, 아르곤 가스 대신, 20 부피%의 톨루엔 가스가 포함된 아르곤 가스를 불어넣으면서, 30분간 방치하고, 다시 가스를 아르곤 가스로 변경하고 상온까지 냉각시켜, 전도성 카본이 표면에 코팅된(카본층) 음극 활물질을 제조하였다.

[0120] 이때, 카본층의 두께는 20nm이었고, 카본층의 함량은 상기 비정질 SiC_x(x=0.7)와 카본층의 전체 중량에 대하여 5 중량%이었다.

[0121] * 반쪽 전지 제조

[0122] 상기 실시예 1 내지 5과 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 음극과, 상기 음극과 리튬 금속 대극을 이용하여 반쪽

전지를 제조하였다. 상기 반쪽 전지의 가역 용량과 초기 효율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0123] 초기 효율은 0.05C로 0V(vs. Li/Li^+)까지 충전하였을 때의 용량을 초기 충전 용량으로, 0.05C로 1.5V(vs. Li/Li^+)까지 방전하였을 때의 용량을 초기 방전 용량으로 하고, 초기 방전 용량/초기 충전 용량으로 계산하여 얻었다.

[0124] * 리튬 이차 전지 제조

[0125] LiCoO_2 양극 활물질 95 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 3 중량% 및 아세틸렌 블랙 2 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여, 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 Al 박에 도포하여 양극을 제조하였다.

[0126] 상기 양극과, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 음극을 이용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1.0M의 LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 혼합 용매(1:1 부피비)를 사용하였다.

[0127] 제조된 리튬 이차 전지를 45°C 분위기에서 0.2C로 4.2V까지 충전을 하고, 1.0C로 3V까지 방전을 300회 반복 실시하였다.

[0128] 1회 충방전을 실시한 후, 방전 용량에 대한 300회 충방전을 실시한 후의 방전 용량에 대한 퍼센트값을 계산하여, 그 결과를 사이클 수명 특성으로 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0129]	음극 활물질	물성	A	B	용량(mAh/g)	효율(%)	300회 사이클 수명(%, 45°C)
실시예 1	$\text{SiC}_x(x=0.65)$	비정질	0.65	0.65	2520	93	82
실시예 2	$\text{SiC}_x(x=0.65)$	비정질	0.95	0.2	2650	95	89
실시예 3	$\text{SiC}_x(x=0.05)$	비정질	0.1	0.03	2820	95	80
실시예 4	$\text{SiC}_x(x=1.5)$	비정질	1.7	1.0	1020	82	93
실시예 5	$\text{SiC}_x(x=0.7) +$ 탄소 코팅층	비정질	0.92	0.25	2050	91	83
비교예 1	$\text{SiO}_x(x=1)$	비정질	1	1	1450	65	25
비교예 2	$\text{SiC}_x(x=1.6)$	비정질	1.8	1.5	310	51	80
비교예 3	$\text{SiC}_x(x=0.02)$	비정질	0.03	0.01	3350	98	5
비교예 4	$\text{SiC}_x(x=0.65)$	비정질	0.2	0.95	2380	90	21
비교예 5	$\text{SiC}_x(x=0.7) +$ 탄소 코팅층	결정질	0.92	0.25	315	61	28

[0130] 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 상기 실시예 1 내지 5의 음극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 용량, 효율 및 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히 활물질 내부 조성 및 외부 조성인 $A > B$ 의 조건을 갖는 실시예 2의 음극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는, 활물질의 팽창-수축으로 인한 스트레스가 개선되고, 우수한 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0131] 또한, 실시예 5의 경우, 집전체와 활물질은 바인더로 인해 접촉되므로, 실시예 1 내지 4의 경우보다 접촉성은 저하되나, 활물질의 도전성을 유지시키기 위해 활물질 표면에 탄소층 코팅을 하여, 입자의 깨짐 및 팽창을 제어할 수 있어 우수한 효율과 사이클 수명 특성을 나타낸다.

[0132] 그에 반하여, 비교예 1, 2 및 5의 음극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 사이클 수명 특성이 열화되었으며, 특히 비교예 2의 경우 현저하게 열화된 사이클 수명 특성을 나타낸다. 또한, 비교예 3 및 4의 경우, 사이클 수명은 다소 적절하나, 용량 및 효율 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이는 비교예 1의 SiO 음극 활물질은 산소와 리튬이 반응하여 Li_2O 가 생성되므로, 초기 효율이 감소하며 또한 강알칼리인 Li_2O 촉매가 원인이 되어 전해액이 분해되고, 이에 따라 저항 성분으로 작용하는 피막이 음극 표면에 형성되기 때문으로 생각된다.

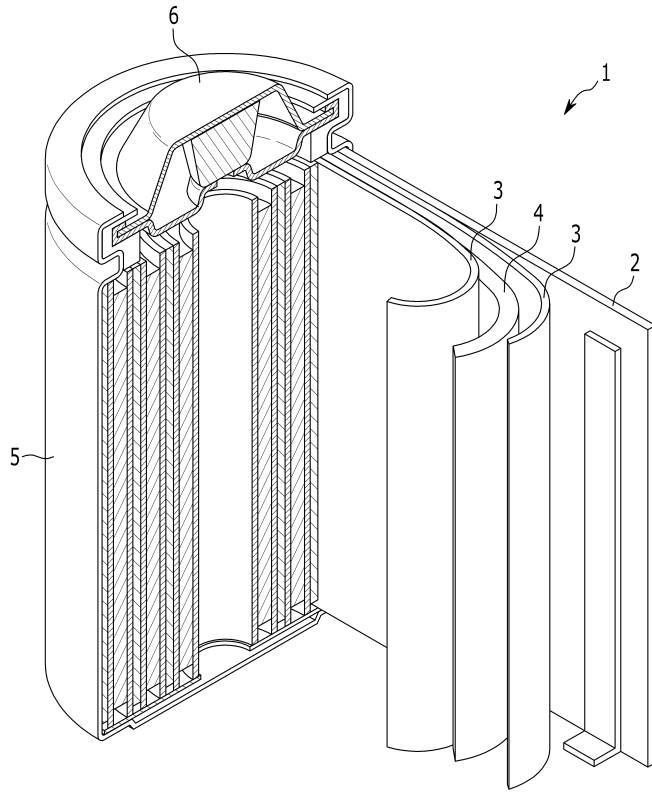
[0133] 또한, x값이 1.6으로, 1.5보다 큰 비교예 2의 음극 활물질의 경우, 전지 용량이 현저하게 저하됨을 알 수 있다.

다.

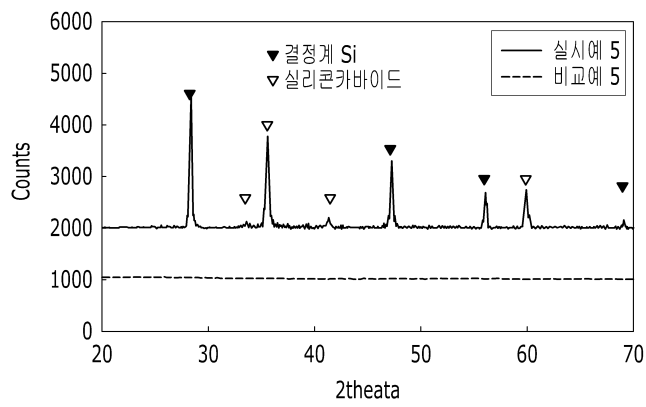
- [0134] x 값이 작을수록 고용량을 나타내나, 비교예 1과 같이, C가 포함되지 않는 경우, 입자 내에 공유결합성이 약해 리튬이 흡장 및 방출할 때의 팽창 및 수축으로 입자가 깨져버린다. 따라서 용량이 큰 전지를 제조하여도 사이클 수명 특성이 나빠져 현실적으로 사용하기가 어렵다.
- [0135] $A < B$ 의 조건을 갖는 비교예 4의 경우, 내부에 표면보다 많은 Li이 흡장되어, 내부가 상당히 팽창할 수 있다. 이 팽창으로 인하여 벌크의 찌그러짐이 완화되지 않고, 방전시에 Li이 빠져 활물질이 수축할 때마다 많은 깨짐 현상이 발생할 수 있다. 또한 이 충방전으로 인한 팽창-수축이 반복되면, Si-C의 공유 결합이 있음에도 깨짐이 발생하여, 집전열화로 사이클 수명 특성이 저하됨을 알 수 있다.
- [0136] 도 2에 실시예 5에서 제조된, 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전) 및 비교예 5의 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전)의 $CuK\alpha$ 를 사용한 XRD 측정 결과를 나타내었다.
- [0137] 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 5의 제조된, 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료에서는 결정계 Si 및 실리콘카바이드 피크가 검출되지 않았으나, 비교예 5의 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료에서는 결정계 Si 및 실리콘카바이드 피크가 검출되었다.
- [0138] 또한, 도 3에 실시예 5에서 제조된, 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전) 및 비교예 5의 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료(탄소 코팅전)의 FT-IR 측정 결과를 나타내었다. 도 3에 나타낸 것과 같이, IR 결과에서 $760cm^{-1}$ 부근에 피크가 확인되었으므로 이는 모두 Si-C의 공유결합이 존재하는 것을 알았다.
- [0139] 도 2 및 도 3의 결과에 따라, 실시예 5에서 제조된 비정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료는 Si와 C가 균일하게 분산되어 결정구조를 갖지 않는 비결정구조인 것과 달리, 비교예 5에서 제조된 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 재료는, 완전히 실리콘과 실리콘카바이드가 분리되어 입자내에 불균일하게 되어 있음을 알 수 있다.
- [0140] 도 3에 나타낸, 비교예 5에서 제조된 결정질 $SiC_x(x=0.7)$ 의 $760cm^{-1}$ 피크는 실리콘 카바이드에서 유래하는 피크라고 결론내릴 수 있다.
- [0141] 도 2 및 도 3에 나타낸 것과 같이, 입자 내에 불균일한 구조를 갖는 경우, 사이클 수명 특성이 저하되는 원인으로 작용한다는 것을 알아내었다.
- [0142] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

도면1



도면2



도면3

