

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0138915 (43) 공개일자 2013년12월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 33/023 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2012-0062428	(72) 발명자 송승완 대전광역시 유성구 반석서로 109 반석마을 109-1002	
(22) 출원일자 2012년06월12일 심사청구일자 2012년06월12일	뉴엔단티엔 대전광역시 유성구 궁동 220 충남대학교 기술사 N4 건물, 109호	
	(74) 대리인 맹성재, 이시근	

전체 청구항 수 : 총 11 항

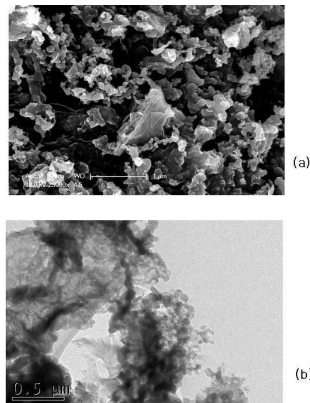
(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법 및 이에 의해 제조된 리튬이차전지의 음극

(57) 요약

본 발명은 리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 제공하는 단계; 상기 리튬 분말과 실리카 (SiO_2) 분말을 불밀을 통하여 실리카의 산소가 리튬 분말로 전달되는 산소 교환반응 (single displacement)이 이루어져 나노 실리콘 (Si) 분말을 형성하는 단계; 상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 나노 실리콘 분말을 제공한다.

본 발명에 의해 얻어지는 나노실리콘 분말은 매우 저가인 실리카를 이용하여 실리콘으로 합성함으로써 경제적인 장점이 있으며 또한 다양한 종류의 실리카를 반응물로 사용함으로써, 제조된 나노 실리콘 분말의 입자크기, 표면적, 기공 정도, 나노구조 등 의 물리화학적 특성을 조절 가능한 장점이 있어 이차전지용 음극에 사용되는 적합한 재료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 제공하는 단계;

상기 리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 불밀을 통하여 실리카의 산소가 리튬으로 전달되는 산소 교환반응(single displacement)이 이루어짐으로써 나노 실리콘(Si) 분말을 형성하는 단계;

상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리카(SiO_2) 분말은 fumed silica, 마이크로포러스 실리카, 메조포러스 실리카, 매크로포러스 실리카 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 분말은 직경 2 nm로부터 30 μm 까지의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리튬과 실리카(SiO_2)의 몰비는 3-6 : 1 인 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 나노 실리콘(Si) 분말을 형성하는 단계는 리튬분말과 실리카 분말을 글러브박스내에서 혼합한 후 1 내지 10시간동안 불밀링을 수행하는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬과 실리카의 불밀을 통한 산소 교환반응 온도는 0 - 300 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계는 산으로 세척한 후, 물, ethanol, isopropanol 또는 이들의 혼합 용매로 세척하여 실리콘 분말을 건조하는 단계를 포함하는, 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는, 리튬이차전지 음극활물질용 나노 실리콘 분말

청구항 9

제8항에 기재된 나노 실리콘 분말을 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 양극활물질로서 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 계, LiMn_2O_4 스피넬계, LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 전해질로서 LiPF_6 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 11

양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 음극은 (i) 금속재질의 집전체 ; 및

(ii) 상기 집전체에 도포되는 음극 활물질로서 제8항에 기재된 나노 실리콘 분말을 포함하는 리튬 이차전지

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극활물질로 사용될 수 있는 다공성 실리콘 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 리튬분말과 실리카(SiO_2)로부터 볼밀을 통해 산소교환반응을 유도함으로써, 실리카의 산소가 환원제인 리튬으로 전달되어 나노 실리콘 분말을 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 나노 실리콘 분말에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 얻어진 나노 실리콘 분말을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리콘은 리튬 이차전지용 음극 재료로서 탄소 재료를 대체할 수 있는 물질로서, 현재 상용화된 흑연질 재료의 이론 용량보다 훨씬 큰 이론용량을 지니고 있다. 그러나 실리콘의 경우 리튬과의 합금화(alloying) 및 비합금화(de-alloying) 과정에서 많은 부피 변화를 겪게 되어 전극이 열화되기 때문에, 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다.

[0003] 이러한 부피변화에 따른 전극의 퇴화를 막을 수 있는 방안으로 실리콘을 다공성을 갖게 하여 부피 변화에 대한 완충효과를 갖게 하는 방안이 검토되고 있다. 또한 입자의 크기를 나노 크기로 제조함으로써 전극의 절대적인 부피 변화를 최소화하려는 노력이 진행되고 있다.

[0004] 상기 실리콘 나노분말을 제조하는 방법으로는 화학적 또는 전기 화학적 방법으로 실리콘 웨이퍼를 식각하는 방법이 보고된 바 있다. 또한 나노 크기의 실리콘 입자를 합성하는 다른 방법으로 유기-금속계 전구체를 이용하여 합성하는 방법 또는 액상의 전구체를 환원하는 방법이 알려져 있다. 그러나 이 경우 유기-금속계 전구체 또는 액상 전구체 들은 반응성이 매우 강하고 독성이 강하여 산소나 수분이 없는 조건에서 합성하여야 한다는 단점이 있다.

[0005] 상기 종래기술에 해당하는 실리콘 나노 분말의 제조방법으로서 등록특허공보 제10-212473호(실리콘 미세결정 제조방법)가 있으나, 상기 방법은 환경에 매우 유해한 불산을 사용하는 전기화학적 식각 방법을 사용하고 있다는 문제점이 있었다.

[0006] 상기 방법 외에도 실리콘 나노입자는 다공성의 실리콘 입자를 초음파 처리하는 방법, 콜로이드 합성법, 진공증착법 등을 이용하여 제조하는 방법이 있으나, 상기 방법들은 모두 비용이 매우 비싼 공정일 뿐만 아니라 전구체 또는 식각 용액이 매우 유독한 물질이라는 문제가 되고 있다.

[0007] 또한 공개특허공보 제10-2004-0082876호(다공성 실리콘 및 나노크기 실리콘 입자의 제조방법과 리튬 이차 전지용 음극 재료로의 응용)에서는 실리콘전구체와 실리카를 이용하여 나노실리콘을 제조하는 방법에 관한

기재되어, 실리콘전구체와 알카리금속 또는 알카리 토금속을 열처리를 통해 실리콘 입자를 제조하고 이를 초음파를 이용하여 실리콘 나노입자를 제조하는 방법이 기재되어 있으나, 이는 고온에서 열처리하게 되어 입자크기가 고르지 않은 불균일한 입자들이 얻어지게 되며, 장시간 초음파처리를 해야만 크고 무거운 입자와 작은 입자가 분리되어 작은 입자만의 현탁액을 얻는 것이 가능한 단점이 있다.

[0008] 따라서 아직까지도 경제적으로 저렴하면서도 상온에서 간편하게 나노실리콘 입자를 제조함으로써 이차전지용 음극 활물질로 응용에 대한 필요성이 지속적으로 요구되고 있으며, 또한 나노 실리콘 분말의 입자크기, 표면적, 기공 정도, 나노구조 등의 물리화학적 특성을 조절 가능한 새로운 방법에 대한 연구개발의 필요성이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-212473호(1999.08.02)
(특허문헌 0002) 공개특허공보 제10-2004-0082876호(2004.09.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 경제적으로 유리한 저가의 실리카를 원료로 하여 나노 실리콘 분말을 합성하여 이를 이차전지용 음극활물질로 사용할 수 있도록 하며, 또한 제조된 나노 실리콘 분말의 입자크기, 표면적, 기공 정도, 나노구조 등의 물리화학적 특성이 조절 가능한 나노 실리콘 분말을 이용하여 새로운 특성의 이차전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 제공하는 단계; 상기 리튬 분말과 실리카(SiO_2) 분말을 볼밀을 통하여 실리카의 산소가 리튬으로 전달되는 산소 교환반응(single displacement)이 이루어짐으로써 나노 실리콘(Si) 분말을 형성하는 단계; 및 상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 나노 실리콘 분말의 제조방법에 의해 얻어지는, 리튬이차전지 음극활물질용 나노 실리콘 분말 및 이를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지를 제공함을 또 다른 특징으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 (i) 금속재질의 집전체 ; 및 (ii) 상기 방법에 의해 얻어지는 나노 실리콘 분말을 상기 집전체에 도포되는 음극 활물질로서 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 리튬이차전지용 음극활물질인 나노 실리콘 분말의 제조방법은 매우 저가인 실리카를 이용하여 실리콘으로 합성함으로써 경제적인 장점이 있으며 또한 볼밀후 세척과정에서 이미 수용액에 균일하게 분산된 실리콘 나노입자의 현탁액을 얻을 수 있음으로써, 반응공정이 단순하여 대량생산이 가능한 장점이 있다.

[0015] 또한 본 발명은 다양한 종류의 실리카를 반응물로 사용할 수 있고, 제조된 나노 실리콘 분말의 입자크기, 표면적, 기공 정도, 나노구조 등의 물리화학적 특성을 조절 가능한 장점이 있어 이차전지용 음극에 사용되는 적합한 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에서 나노 실리카로부터 얻은 실리콘 분말의 SEM 및 TEM 이미지를 보여주는 사진이다.
도 2는 본 발명에서 메조포러스 실리카로부터 얻어진 실리콘 분말의 SEM, TEM 이미지를 보여주는 사진이다.
도 3은 나노 실리카로부터 얻은 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 나노 실리카로부터 얻은 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 음극의 용량 (capacity)을 무게당 용량 (specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 메조포러스 실리카로부터 얻어진 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 메조포러스 실리카로부터 얻어진 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 음극의 용량 (capacity)을 무게당 용량(specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 발명에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0018] 본 출원에서 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 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.
- [0020] 본 발명은 리튬 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 제공하는 단계; 상기 리튬 분말과 실리카(SiO₂) 분말을 불활을 통하여 실리카의 산소가 리튬으로 전달되는 산소 교환반응(single displacement)이 이루어짐으로써 나노 실리콘(Si) 분말을 형성하는 단계; 및 상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계를 포함하는 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 상기 제조방법에서의 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.
- [0022]
$$4 \text{ Li} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{Li}_2\text{O}$$
- [0023] 즉, 리튬금속 분말이 산화리튬으로 산화되면서 실리카를 환원시킴에 의해 본 발명의 나노 실리콘 분말이 생성되는 것이다.
- [0024] 본 발명에서 사용되는 실리카(SiO₂) 분말은 fumed silica, 마이크로포러스 실리카, 메조포러스 실리카, 매크로포러스 실리카 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 본 발명은 실리카의 종류나 사이즈 또는 기공크기에 상관없이 모든 종류의 실리카가 사용될 수 있다.
- [0025] 상기 실리카 분말은 바람직하게는 직경 2 nm로부터 30 μm까지의 크기를 가질 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2 nm 내지 100 nm의 크기를 가진 실리카 분말이 사용될 수 있다.
- [0026] 상기 실리카 분말의 크기가 큰 경우에 직경이 큰 실리콘 입자가 제조될 수 있어 리튬확산이 용이하지 않은 결과를 얻을 수 있고, 크기가 작은 경우 높은 비표면적과 표면에너지로 인해 입자 뭉침 현상이 일어나 음극제조시 요구되는 입자 분산력이 떨어지는 단점이 있고 결국 직경이 큰 실리콘 입자로 변환될 수 있어 리튬 확산이 용이하지 않은 결과를 얻을 수 있다.
- [0027] 또한 리튬과 실리카(SiO₂)의 몰비는 3-6 : 1 일 수 있으며, 상기 리튬이 6보다 큰 비율을 가지게 되면 반응 후 남은 리튬을 제거하기 위해 사용되는 산의 양 증가와 폐수 증가 결과를 얻을 수 있고, 3보다 작은 비율의 경우 비양론 산화물 (SiO_x)가 얻어져 리튬이차전지의 충방전 가역성 및 용량이 감소하는 결과를 얻을 수 있다.

- [0028] 또한 상기 나노 실리콘(Si) 분말을 형성하는 단계는 리튬분말과 실리카 분말을 글러브박스내에서 혼합한 후 1 내지 10시간동안 볼밀링을 수행하는 것일 수 있다.
- [0029] 이 경우 상기 글러브박스는 산소가 없는 질소 또는 아르곤 가스 분위기에서 사용될 수 있고, 상기 리튬과 실리카의 볼밀을 통한 산소 교환반응 온도는 0 - 300 ℃일 수 있다.
- [0030] 상기 반응온도가 300℃ 보다 높은 경우에는 입자크기가 크고 작은 불균일한 입자들이 얻어질 수 있어 바람직하지 않으며, 0 ℃ 보다 낮은 경우에는 산소의 교환반응속도가 낮아질 수 있어 바람직하지 않을 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 상기 나노 실리콘 분말을 리튬산화물로부터 분리, 정제하는 단계는 산처리를 통해 부반응물인 수산화리튬을 중화하는 단계를 포함한다.
- [0032] 얻어진 리튬산화물은 물과 반응하여 수산화리튬(LiOH)이 생성되며, 이는 아래와 같은 반응식으로 나타내진다.
- [0033]
$$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$$
- [0034] 상기 수산화리튬을 중화하기 위해 산처리 공정이 필요하며, 산처리 공정에서 사용되는 산의 종류는 황산, 염산, 인산 등 무기산이 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 산처리 후에 본 발명은 물, 에탄올, 이소프로판올 또는 이들의 혼합 용매로 산처리후의 생성물을 재차 세척하여 최종적으로 얻어지는 실리콘 분말을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0036] 또한 본 발명은 상기 나노 실리콘 분말의 제조방법에 의해 얻어지는, 리튬이차전지 음극활물질용 나노 실리콘 분말 및 이를 음극활물질로서 포함하는 리튬이차전지를 제공함을 또 다른 특징으로 한다.
- [0037] 보다 구체적으로 상기 나노 실리콘 분말을 포함하는 리튬이차전지는 양극활물질로서 Li(Mn, Ni, Co)O₂계, LiMn₂O₄ 스피넬계, LiMPO₄(M=Fe, Mn, Co, Ni) 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있고, 전해질로서 LiPF₆ 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.
- [0038] 또한 본 발명은 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 (i) 금속재질의 집전체 ; 및 (ii) 상기 집전체에 도포되는 음극 활물질로서 상기 방법에 의해 얻어지는 나노 실리콘 분말을 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [0039] 이하 본 발명에 따른 리튬이차전지 음극 활물질용 나노 실리콘 분말의 제조방법을 바람직한 일 실시예를 통해 설명하고자 한다.
- [0040] **실시예 1) 산소 치환 고상반응에 의한 나노 실리카로부터 실리콘 음극활물질의 제조**
- [0041] 10 - 20 nm 직경을 가지는 나노 실리카(SiO₂) 분말과 리튬 분말을 1 : 4 몰비로 아르곤 분위기의 글러브박스내에서 상온(25℃)에서 간단히 혼합한 후, 볼밀로 옮겨 상온에서 3시간동안 볼밀링을 하며 고상(solid-state) 반응시켜 산소 치환반응을 유도한다.
- [0042] 부반응물인 리튬산화물과 합성된 실리콘 분말을 분리해내기 위해 리튬산화물을 염산 용액으로 세척하고, 이후에 에탄올+물 혼합용액으로 순차적으로 씻어낸다.
- [0043] 수산화리튬을 제거하기 위해 pH를 측정해가며 pH = 7 까지 물로 지속적으로 세척하여, 최종적으로 짙은 갈색의 실리콘 분말을 얻은 후 진공오븐에서 건조한다.
- [0044] 도1에서는 본 발명의 나노 실리카로부터 얻은 실리콘 분말의 SEM, TEM 이미지를 보여주고 있다. 도1에서 보여주는 바와 같이 수십 나노미터 직경을 가지는 구상형의 실리콘 분말의 1차 입자가 관찰됨을 알 수 있다.
- [0045] **실시예 2) 산소 치환 고상반응에 의한 메조포러스 실리카로부터 실리콘 음극활물질의 제조**
- [0046] 실시예 1에서 사용된 나노 실리카 대신에 메조포러스 실리카인 MSU-F(cellular foam)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 나노 실리콘 분말을 제조하였다.
- [0047] 도2에서는 메조포러스 실리카로부터 얻어진 나노 실리콘 분말의 SEM, TEM 이미지를 보여주고 있고 실리콘 입자의 모양은 주로 판상형이나 구상형의 입자도 부분적으로 혼재함을 알 수 있다.
- [0048] **실시예 3) 실시예 1의 실리콘 음극활물질로 이루어진 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학적 특성 조사**

- [0049] 실시예 1에서 나노실리카로부터 제조한 실리콘 음극활물질 : 카본 도전재 : polyacrylic acid 바인더의 중량비를 50 : 35 : 15 (wt%)로 혼합하여 음극을 제조하였다. 이 때 polyacrylic acid 바인더를 N-methyl pyrrolidinone (NMC) 용매에 용해하여 바인더 용액을 준비한 후, 여기에 실리콘 음극활물질과 카본 도전재를 추가하여 음극 코팅용 슬러리를 제조하여 구리 집전체 포일위에 코팅하여 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 진공 오븐에서 40-80 °C로 12시간동안 건조하였다. 건조 후 40 kg/cm²의 압력이 유지되는 롤 프레스(roll press)에 통과시켜 최종두께 20 μm (구리 집전체 두께 제외)인 음극을 제작하였다.
- [0050] 리튬셀은 리튬 메탈을 상대전극 및 기준전극으로 하고, 제조된 실리콘 음극을 작업전극으로 사용하고, 전해액으로 1M LiPF₆이 녹아 있는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합용액(혼합액 비율 3:7)과 tris(2-methoxyethoxy) vinylsilane 실란 첨가제 5wt%를 사용하여 제작되었다.
- [0051] 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학 특성을 도3에서 0.05 - 1.5 vs. Li/Li⁺ 전위구의 충방전 프로파일에 나타내었다.
- [0052] 충전시 (cathodic process) 관찰되는 약 0.28 V 의 평탄면 (plateau)는 결정질 실리콘으로 리튬삽입이 일어나며 비정질로 상전이가 일어나는 프로세스에 의한 것이고 낮은 전압 0.067 V의 피크는 비정질 실리콘으로의 리튬 삽입에 의한 것이다 [M. N. Obrovaca, L. J. Krause, J. Electrochem. Soc., 154, A103 (2007).].
- [0053] 방전시 (anodic process) 관찰되는 약 0.3 V의 피크는 Li_xSi 비정질 실리콘으로부터 리튬 탈착에 의한 것이고, 0.45 V의 sharp한 피크는 Li₁₅Si₄ 상으로부터 리튬이 탈착되는 프로세스에 의한 것이다. 전반적으로 broad한 피크모양을 보이는 비정질 실리콘 음극활물질에 비해, broad한 피크와 sharp한 피크 모양이 함께 관찰되는 것으로 보아 제조된 실리콘 분말에는 결정질과 비정질이 혼재함을 알 수 있다.
- [0054] 또한 150 μA/cm² 전류밀도(약 0.02C 에 해당)로 0.1 - 1.5 V vs. Li/Li⁺ 구간에서 정전류-정전압 (CC-CV) 방식으로 충전과 방전을 실시하였다. 음극의 용량 (capacity)을 무게당 용량(specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 도4에 나타내었다.
- [0055] 본 발명에서 상기 나노 실리카로부터 제조된 실리콘 음극은 초기 충전(리튬 삽입) 용량은 1756 mAh/g, 초기 방전(리튬 탈착) 용량은 720 mAh/g로 초기 효율은 약 41 %이나, 2회 사이클은 822 mAh/g 방전용량을 유지하고 효율은 약 66 %이고, 3회 사이클에서 715 mAh/g 방전용량을 유지하고 약 75 % 이상으로 효율이 증가하였다.
- [0056] 각 회차별 구체적인 데이터를 아래 표1에 상세히 기재하였다.

표 1

[0057]

	충전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)	효율(%)
1차	1756	720	41
2차	1240	822	66
3차	958	715	75

[0058]

일반적으로 리튬삽입-탈착 중 일어나는 입자 부서짐 현상이 일어나게 되어 실리콘 입자의 표면적(전해질과 접하는 계면적)이 증가하게 되고, 이로써 전해질 환원분해가 활발히 일어나 추가적인 충전 용량이 발생하므로써 높은 초기 충전 용량이 얻어진다.

[0059]

그러나 방전용량이 충전용량보다 현저히 적는데, 실리콘 입자표면에 부도체성 전해액 분해생성물이 도포될 뿐 아니라, 부서진 입자의 뭉침이 일어나면서 삽입된 리튬이 고립되어 비가역적 용량 손실이 일어나고 입자 부서짐에 의한 입자간 연결성 및 입자-집전체간 연결성이 약화되어 결국 초기 싸이클에 의해 성능이 퇴화되기 때문으로 보고된 바 있다.

[0060]

또한 실시예 2에서 메조포러스 실리카인 MSU-F(cellular foam) 로부터 제조되는 실리콘 음극활물질도 앞서 기재한 바와 마찬가지로의 방법을 이용하여 실리콘음극으로 제조할 수 있다.

[0061] 이에 의해 제작된 실리콘 음극은 초기 충전(리튬 삽입) 용량은 1983 mAh/g, 초기 방전(리튬 탈착) 용량은 632 mAh/g로 초기 효율은 약 32 %이나, 2-5회 사이클에서 728-680 mAh/g 방전용량을 유지하고 2회부터 5회까지 72%로부터 81% 까지 효율이 상당히 개선됨을 볼 수 있다.

[0062] 각 회차별 구체적인 데이터를 표2에 상세히 기재하였다.

표 2

[0063]

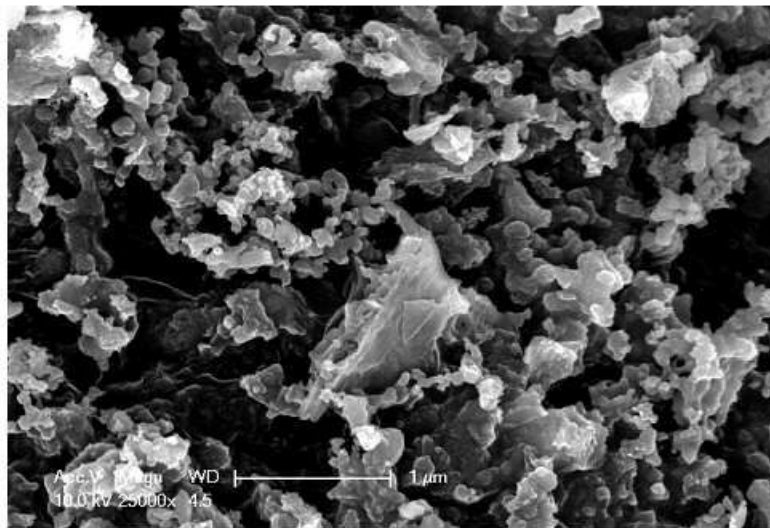
	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	효율(%)
1차	1983	632	32
2차	979	702	72
3차	925	728	79
4차	872	710	81
5차	837	680	81

[0064] 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전기화학 특성을 도5에서 0.05 - 1.5 vs. Li/Li+ 전위구의 충방전 프로파일에 나타내었고, 또한 상기 실리콘 음극의 용량 (capacity)을 무게당 용량(specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과를 도6에 나타내었다.

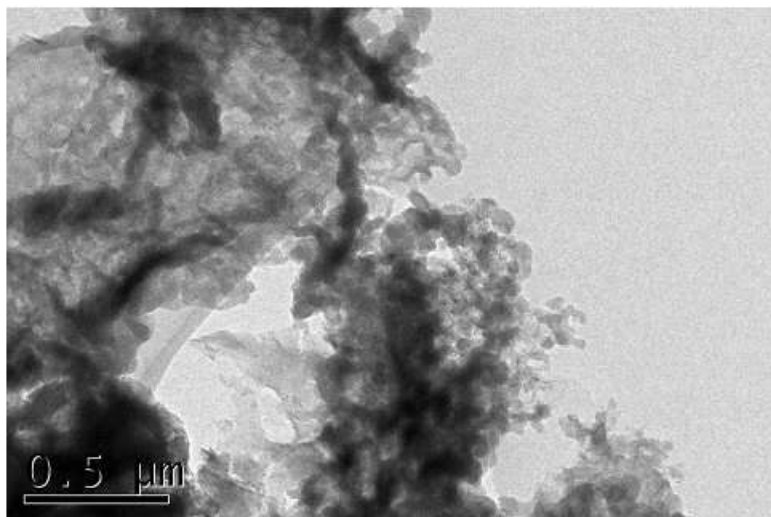
[0065] 이상으로, 본 발명 내용의 특정 예를 상세히 기술하였는 바, 이는 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐으로, 이에 의해 본 발명의 보호받고자 하는 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

도면

도면1

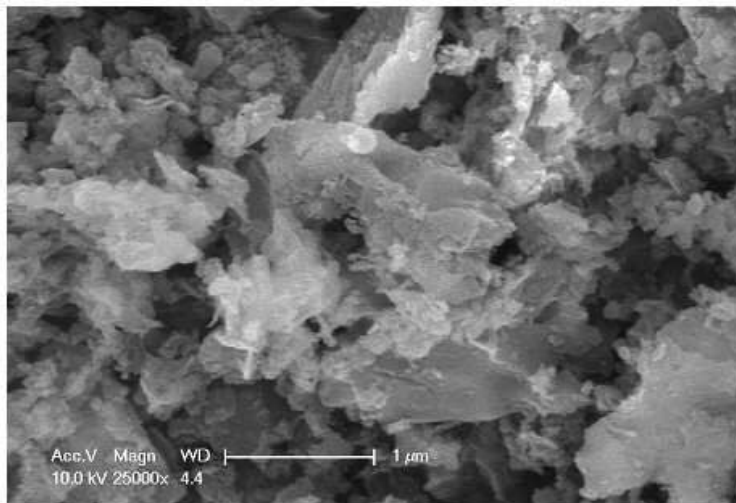


(a)

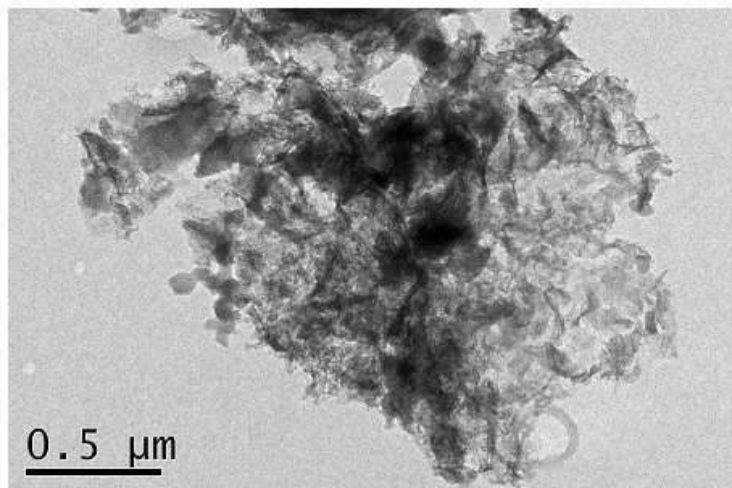


(b)

도면2

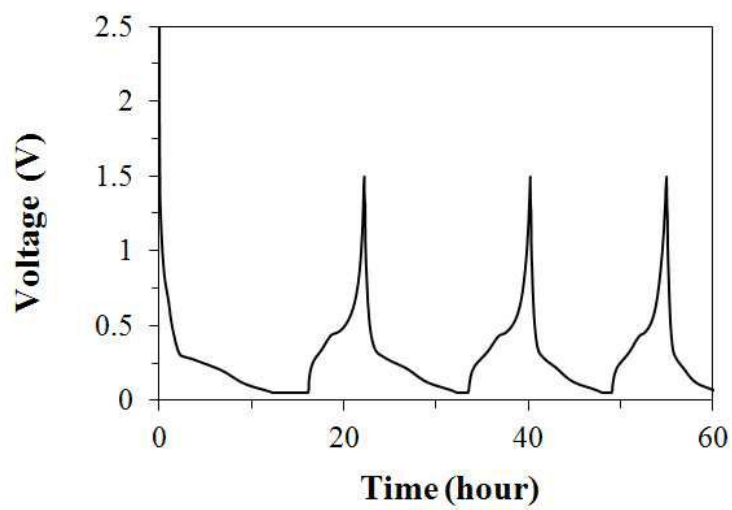


(a)

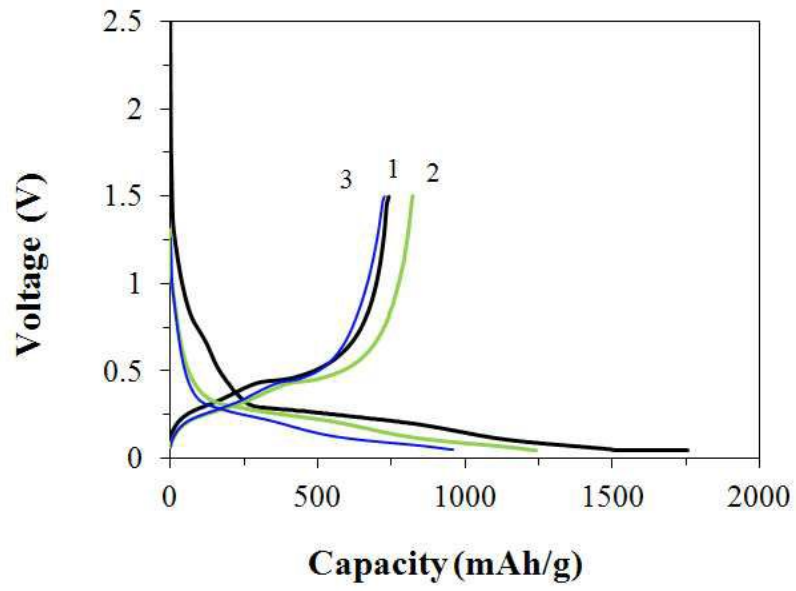


(b)

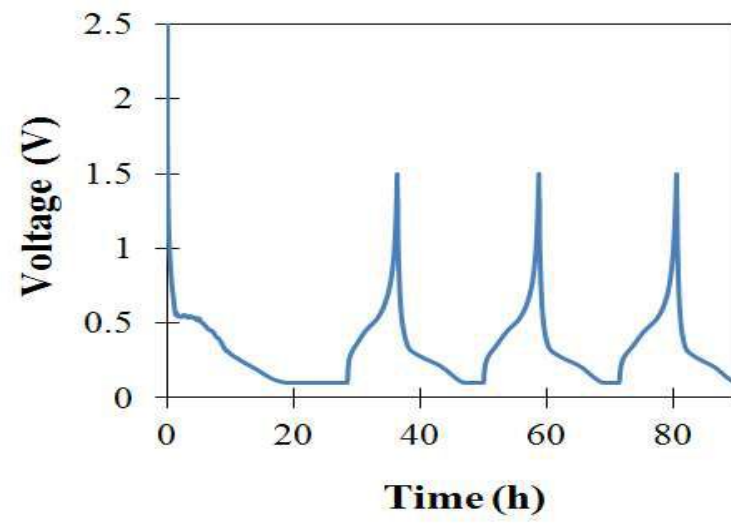
도면3



도면4



도면5



도면6

