

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0044969
(43) 공개일자 2016년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C01B 33/021 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0140138
(22) 출원일자 2014년10월16일
심사청구일자 2014년10월16일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박수진
울산 남구 신정동 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지오)
김찬훈
충남 계룡시 엄사면 엄사중앙로 66, 9동 806호 (성원아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

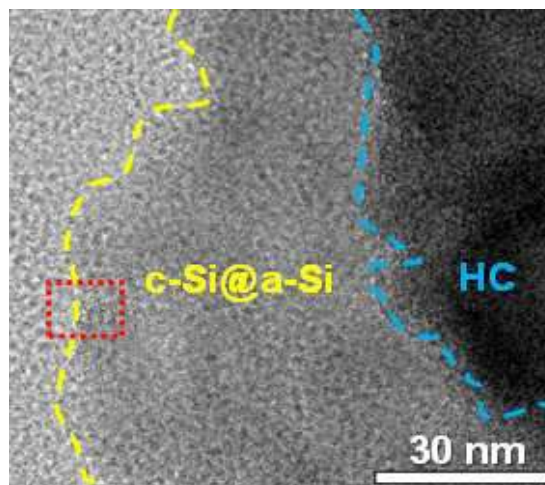
전체 청구항 수 : 총 30 항

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

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 구체적으로, 비정질 탄소로 이루어진 코어; 상기 코어의 표면 상에 위치하고, 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막; 및 상기 실리콘 막의 표면 상에 형성된 탄소계 코팅층;을 포함하 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4a



는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있고, 비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계; 상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계; 상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계; 및 [코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조를 이루는 최종 물질을 수득하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있으며, 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

고민성

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

조재필

울산 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128851

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 2014년 대학 IT 연구센터 육성 지원 사업

연구과제명 휴대전자기기용 리튬이차전지 소재 기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01~2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

비정질 탄소로 이루어진 코어;

상기 코어의 표면 상에 위치하고, 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막; 및

상기 실리콘 막의 표면 상에 형성된 탄소계 코팅층;을 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘 막은,

무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리콘 막은,

무정형(amorphous) 실리콘 막에 대하여, 5 내지 70 중량%의 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리콘 막은,

무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위치하는 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 실리콘 막에 포함된 결정형(Crystalline) 실리콘은,

다결정(Polycrystalline)의 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리콘 막 내 결정형 실리콘의 평균 입경은,
10 내지 200 nm인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 실리콘 막의 두께는,
30 내지 100 nm인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 탄소계 코팅층의 두께는,
1 내지 20 nm인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질 내 코어, 실리콘 막, 및 탄소계 코팅층의 각 함량은,
코어: 실리콘 막: 탄소계 코팅층으로 표시되는 중량 비율로서, 60:39:1 내지 90:5:5인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 코어를 이루는 비정질 탄소는,
하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 탄소계 코팅층은,
하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합

물에서 선택되는 비정질 탄소로 이루어진 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계;

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계; 및

[코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조를 이루는 최종 물질을 수득하는 단계;를 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 최종 물질 내 실리콘 막은,

무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 최종 물질 내 실리콘 막은,

무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위치하는 형태인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;는,

탄화수소의 열분해에 의해 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 탄화수소는,

아세틸렌(C_2H_2), 메탄(CH_4), 톨루엔(C_7H_8), 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;는,

3 분 내지 1시간 동안 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;는,

700 내지 950 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;는,

탄화수소 및 아르곤(Ar)이 혼합된 기체 분위기에서 수행되는 것이고,

상기 혼합된 기체는, 1 내지 20 중량%의 탄화수소 및 80 내지 99 중량%의 아르곤(Ar)이 혼합된 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;는,

탄화수소 및 아르곤(Ar)이 혼합된 기체 분위기에서 수행되는 것이고,

상기 혼합된 기체의 유량은 50 내지 500 sccm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

상기 코어의 표면 상에 실란(Silane)계 화합물을 증착시켜, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는

것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제12항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

상기 코어의 표면 상에 실란(SiH_4)을 증착시켜, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제12항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

디실란(Si_2H_6), 트리실란(Si_3H_8), 테트라실란(Si_4H_{10}), 펜타실란 (Si_5H_{12}), 헥사실란(Si_6H_{14}), 헵타실란(Si_7H_{16}), 옥타실란(Si_8H_{18}), 노나실란(Si_9H_{20}), 데카실란($\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 직쇄 실란(Higher Order Linear Silane) 군;

2-실릴-트리실란($\text{SiH}_3\text{-Si(H)(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,2-디실릴-트리실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2-실릴-테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(H)(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,2-디실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 3-실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2-실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,4-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2-실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_3\text{SiH}_3$), 3-실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_2\text{SiH}_3$), 2,2-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 3,3-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,3-트리실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_4\text{-SiH}_3$), 3-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_3\text{-SiH}_3$), 4-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2,2-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_3\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2,4-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,5-디실릴헥사실란 ($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 3,3-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 3,4-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,3-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,4-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,3,3-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3,4-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,2,3,3-테트라실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 측쇄 실란(Higher Order Side Chain Silane) 군;

시클로트리실란(Si_3H_6), 시클로테트라실란(Si_4H_8), 시클로펜타실란(Si_5H_{10}), 시클로헥사실란(Si_6H_{10}), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 시클릭 실란(Cyclic Silane) 군;

실릴 시클로테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si}_4\text{H}_7$), 1,2-디실릴 시클로펜타실란($(\text{SiH}_3)_2\text{-Si}_5\text{H}_8$), 실릴 시클로헥사실란($\text{SiH}_3\text{-Si}_6\text{H}_{11}$), 1,3-디실릴 시클로헥사실란($(\text{SiH}_3)_2\text{-Si}_6\text{H}_{10}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 시클릭 실란(Silyl-Substituted Cyclic Silane) 군;

2-테트라실렌($\text{SiH}_3\text{-SiH=SiH-SiH}_3$), 2,3-디실릴테트라실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)=Si(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,3-디실릴펜타실-

2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si}(\text{SiH}_3)\text{=Si}(\text{SiH}_3)\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,5-디실릴헥사실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si}(\text{SiH}_3)\text{=SiH-SiH}_2\text{-SiH}(\text{SiH}_3)\text{-SiH}_3$), 2,3,4-트리실릴헥사실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si}(\text{SiH}_3)\text{=Si}(\text{SiH}_3)\text{-SiH}(\text{SiH}_3)\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 실렌(Silyl-Substituted Silylene) 군;

$\text{Si}_w\text{H}_{2w+2-z}\text{X}_z$ (단, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, 또는 I , $1 \leq w \leq 20$, $1 \leq z \leq 2w+2$)로 표시되는 화합물, 또는, $\text{Si}_a\text{H}_{2a-b}\text{X}'_b$ 로 표시되는 화합물 (단, $\text{X}' = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, 또는 I , $2 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 2a$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 실렌 (Halogen-Substituted Silylene) 군; 및

클로로시클로펜타실란($\text{Si}_5\text{H}_9\text{Cl}$), 도데카클로로시클로헥사실란($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$), 1-클로로-1-플루오로시클로펜타실란 ($\text{Si}_5\text{H}_8\text{FCl}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 시클릭 실란(Halogen-Substituted Cyclic Silane) 군;으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 사용하여,

상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제11항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

3 내지 100 중량%의 실란, 0.01 내지 5 중량%의 첨가제, 및 나머지는 수소 및 불가피한 불순물로 이루어진 조성 으로,

상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제12항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD), 저압 화학적 기상 증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition: LPCVD), 열선 화학적 기상 증착(Hot Wire Chemical Vapor Deposition: HWCVD), 이니시에이트드 화학적 기상 증착(Initiated Chemical Vapor Deposition: ICVD) 및 감압 화학적 기상 증착 (SubAtmospheric Chemical Vapor Deposition: SA-CVD) 중 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제12항에 있어서,

상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;는,

300 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

제12항에 있어서,

비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계;는,

전분(starch), 호정(dextrin), 글리코젠(glycogen), 셀룰로오스(cellulose), 펙틴(pectin), 아가로스(agarose), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 천연 다당류 고분자를 이용하여 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 28

제12항에 있어서,

비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계;는,

천연 다당류 고분자를 필름 형태로 형성하는 단계; 및

상기 형성된 필름을 열처리하여, 탄화시키는 단계;를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 29

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는,

리튬 이차 전지.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 양극 및 상기 음극 사이에,

세퍼레이터;를 더 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로서 리튬 이차 전지가 주목 받고 있다.

[0003] 이는, 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.

[0004] 이러한 리튬 이차 전지에 사용되는 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 재료가 활용될 수 있는데, 종래

에는 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 널리 이용되어 왔다.

- [0005] 그 중에서도 흑연 활물질은 리튬 대비 방전 전압이 낮은 특성으로 인하여 리튬 이차 전지의 에너지 밀도 면에서 이점을 제공하면서도, 뛰어난 가역성으로 인하여 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하는 장점에 의하여 현재 상용화 되기에 이르렀다.
- [0006] 그러나, 흑연의 단위질량당의 용량은 372 mAh/g로 낮기 때문에, 리튬 이차 전지의 고용량화를 위해서는 다른 재료, 즉 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 활물질의 사용이 요구된다.
- [0007] 이에 따라, Si, Ge, Sb, Sn, Bi 및 Al 등의 금속, 이들의 산화물 및 리튬으로 이루어진 화합물, 이를 포함하는 합금 등이 상기 흑연을 대체하는 재료로 각광받고 있다. 다만, 이들 재료는 전지의 충전 시 (즉, 리튬의 저장 시) 불가피하게 결정구조의 변화가 일어나, 그 체적이 팽창하는 문제점이 지적된다.
- [0008] 일 예로서, 상기 금속 중에서도 이론 용량이 가장 큰 것으로 알려진 실리콘 또는 이의 합금계 음극 활물질의 경우, 상온에서 리튬을 최대로 흡수하여 저장할 때 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 로 전환되면서, 충전에 의한 부피 팽창이 발생된다. 이때의 부피 팽창률은 충전 전 실리콘의 부피와 대비하여 약 3배인 것으로 알려져 있으며, 이는 흑연의 부피 팽창률이 약 1.2배인 것과 상당한 차이가 있다.
- [0009] 이와 같은 부피 팽창의 문제를 해소하기 위해, 실리콘계 또는 이의 합금계 음극 활물질을 탄소계 물질과 혼합하는 방법 등이 연구되고 있으나, 이러한 방법에도 여전히 한계가 있다.
- [0010] 구체적으로, 실리콘은 종래부터 단독으로 비정질(무정형, amorphous)화하는 것이 어렵다고 알려져 있으며, 이를 주성분으로 하는 합금 역시 비정질화하는 것이 어려운 금속인 것이다.
- [0011] 또한, 실리콘은 결정의 깨짐성(brittle)이 높아, 리튬의 삽입, 탈리 과정이 반복되는 과정에서 음극 활물질 내부에 크랙이 급격하게 발생되며, 이로 인해 전지의 수명 특성이 순식간에 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0012] 따라서, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 고용량 이차 전지를 상용화하기 위하여, 새로운 구조의 실리콘계 음극 활물질을 개발하여 부피 팽창의 문제를 해소할 필요가 있으나, 아직까지 이에 대한 연구가 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 이에, 본 발명자들은 상기 문제를 해소할 수 있는 새로운 구조의 실리콘계 음극 활물질을 제공하고자 한다.
- [0014] 구체적으로, 본 발명의 일 구현 예에서는, [코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조로 이루어진 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 일 구현 예에서는, 상기 코어의 표면에 무정형 실리콘 막을 형성한 뒤, 그 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 결정형 실리콘을 생성하는 방법에 의해, 상기 구조의 활물질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 일 구현 예에서는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 중 어느 하나를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명의 일 구현예에서는, 비정질 탄소로 이루어진 코어; 상기 코어의 표면 상에 위치하고, 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막; 및 상기 실리콘 막의 표면 상에 형성된 탄소계 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0018] 이때 상기 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있고, 구체적으로 무정형(amorphous) 실리콘 막에 대하여 1 내지 99 중량%의 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있다.
- [0019] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위

치하는 형태인 것일 수 있다.

- [0020] 또한, 상기 실리콘 막에 포함된 결정형(Crystalline) 실리콘은, 다결정(Polycrystalline)의 형태인 것일 수 있다.
- [0021] 한편, 상기 실리콘 막 내 결정형 실리콘의 평균 입경은, 5 내지 50 nm인 것일 수 있다.
- [0022] 아울러, 상기 실리콘 막의 두께는, 30 내지 100 nm인 것일 수 있다.
- [0023] 이와 별도로, 상기 탄소계 코팅층의 두께는, 1 내지 20 nm인 것일 수 있다.
- [0024] 다른 한편, 상기 음극 활물질 내 코어, 실리콘 막, 및 탄소계 코팅층의 각 함량은, 코어: 실리콘 막: 탄소계 코팅층으로 표시되는 중량 비율로서, 60:39:1 내지 90:5:5인 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 코어를 이루는 비정질 탄소는, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소인 것일 수 있다.
- [0026] 상기 탄소계 코팅층 역시, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소로 이루어진 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계; 상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계; 상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계; 및 [코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조를 이루는 최종 물질을 수득하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 이때, 상기 최종 물질 내 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있고, 구체적으로는 무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위치하는 형태인 것일 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0030] 우선, 상기 단계는, 탄화수소의 열분해에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 탄화수소는, 아세틸렌(C_2H_2), 메탄(CH_4), 톨루엔(C_7H_8), 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0032] 보다 구체적으로, 3 분 내지 1시간 동안 수행되는 것일 수 있고, 이와 독립적으로, 700 내지 950 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0033] 또한, 탄화수소 및 아르곤(Ar)이 혼합된 기체 분위기에서 수행되는 것이고, 상기 혼합된 기체는 1 내지 20 중량%의 탄화수소 및 80 내지 99 중량%의 아르곤(Ar)이 혼합된 것일 수 있으며, 이와 독립적으로, 상기 혼합된 기체의 유량은 50 내지 500 sccm인 것일 수 있다.
- [0034] 또 다른 한편, 상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0035] 우선, 상기 코어의 표면 상에 실란(Silane)계 화합물, 구체적으로는 실란(SiH_4)을 증착시켜, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0036] 이와 별도로, 디실란(Si_2H_6), 트리실란(Si_3H_8), 테트라실란(Si_4H_{10}), 펜타실란 (Si_5H_{12}), 헥사실란(Si_6H_{14}), 헵타실란(Si_7H_{16}), 옥타실란(Si_8H_{18}), 노나실란(Si_9H_{20}), 데카실란($Si_{10}H_{22}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 직쇄 실란(Higher Order Linear Silane) 군; 2-실릴-트리실란($SiH_3-Si(H)(SiH_3)-SiH_3$), 2,2-디실릴-트리실란($SiH_3-Si(SiH_3)_2-SiH_3$), 2-실릴-테트라실란($SiH_3-Si(H)(SiH_3)-SiH_2-SiH_3$), 2,3-디실릴테트라실란($SiH_3-SiH(SiH_3)-SiH(SiH_3)-SiH_3$), 2,2-디실릴테트라실란($SiH_3-Si(SiH_3)_2-SiH_2-SiH_3$), 3-실릴펜타실란($SiH_3-SiH_2-SiH(SiH_3)-SiH_2-$

SiH₃), 2-실릴펜타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₂-SiH₃), 2,3-디실릴펜타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 2,4-디실릴펜타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH(SiH₃)-SiH₃), 2-실릴헥사실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₃SiH₃), 3-실릴헥사실란(SiH₃-SiH₂-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₂SiH₃), 2,2-디실릴펜타실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-(SiH₂)₂-SiH₃), 3,3-디실릴펜타실란(SiH₃-SiH₂-Si(SiH₃)₂-SiH₂-SiH₃), 2,2,3-트리실릴테트라실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-SiH(SiH₃)-SiH₃), 2-실릴헥타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₄-SiH₃), 3-실릴헥타실란(SiH₃-SiH₂-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₃-SiH₃), 4-실릴헥타실란(SiH₃-(SiH₂)₂-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₂-SiH₃), 2,2-디실릴헥사실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-(SiH₂)₃-SiH₃), 2,3-디실릴헥사실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₂-SiH₃), 2,4-디실릴헥사실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 2,5-디실릴헥사실란 SiH₃-SiH(SiH₃)-(SiH₂)₂-SiH(SiH₃)-SiH₃, 3,3-디실릴헥사실란(SiH₃-SiH₂-Si(SiH₃)₂-(SiH₂)₂-SiH₃), 3,4-디실릴헥사실란(SiH₃-SiH₂-SiH(SiH₃)-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 2,2,3-트리실릴펜타실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 2,2,4-트리실릴펜타실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-SiH₂-SiH(SiH₃)-SiH₃), 2,3,3-트리실릴펜타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-Si(SiH₃)₂-SiH₂-SiH₃), 2,3,4-트리실릴펜타실란(SiH₃-SiH(SiH₃)-SiH(SiH₃)-SiH(SiH₃)-SiH₃), 2,2,3,3-테트라실릴테트라실란(SiH₃-Si(SiH₃)₂-Si(SiH₃)₂-SiH₃), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 측쇄 실란(Higher Order Side Chain Silane) 군; 시클로트리실란(Si₃H₆), 시클로테트라실란(Si₄H₈), 시클로펜타실란(Si₅H₁₀), 시클로헥사실란(Si₆H₁₀), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 시클릭 실란(Cyclic Silane) 군; 실릴 시클로테트라실란(SiH₃-Si₄H₇), 1,2-디실릴 시클로펜타실란((SiH₃)₂-Si₅H₈), 실릴 시클로헥사실란(SiH₃-Si₆H₁₁), 1,3-디실릴 시클로헥사실란((SiH₃)₂-Si₆H₁₀), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 시클릭 실란(Silyl-Substituted Cyclic Silane) 군; 2-테트라실렌(SiH₃-SiH=SiH-SiH₃), 2,3-디실릴테트라실-2-엔(SiH₃-Si(SiH₃)=Si(SiH₃)-SiH₃), 2,3-디실릴펜타실-2-엔(SiH₃-Si(SiH₃)=Si(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 2,5-디실릴헥사실-2-엔(SiH₃-Si(SiH₃)=SiH-SiH₂-SiH(SiH₃)-SiH₃), 2,3,4-트리실릴헥사실-2-엔(SiH₃-Si(SiH₃)=Si(SiH₃)-SiH(SiH₃)-SiH₂-SiH₃), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 실렌(Silyl-Substituted Silylene) 군; Si_wH_{2w+2-z}X_z(단, X= F, Cl, Br, 또는 I, 1≤w≤20, 1≤z≤2w+2)로 표시되는 화합물, 또는, Si_aH_{2a-b}X'_b로 표시되는 화합물(단, X' = F, Cl, Br, 또는 I, 2≤a≤20, 1≤b≤2a), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 실렌(Halogen-Substituted Silylene) 군; 및 클로로시클로펜타실란(Si₅H₉Cl), 도데카클로로시클로헥사실란(Si₆Cl₁₂), 1-클로로-1-플루오로시클로펜타실란(Si₅H₉FCl), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 시클릭 실란(Halogen-Substituted Cyclic Silane) 군;으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 사용하여, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다.

- [0037] 구체적으로, 3 내지 100 중량%의 실란, 0.01 내지 5 중량%의 첨가제, 및 나머지는 수소 및 불가피한 불순물로 이루어진 조성으로, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0038] 이는, 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD), 저압 화학적 기상 증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition: LPCVD), 열선 화학적 기상 증착(Hot Wire Chemical Vapor Deposition: HWCVD), 이니시에이트드 화학적 기상 증착(Initiated Chemical Vapor Deposition: ICVD) 및 감압 화학적 기상 증착(SubAtmospheric Chemical Vapor Deposition: SA-CVD) 중 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0039] 또한, 300 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0040] 또 다른 한편, 비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0041] 우선, 전분(starch), 호정(dextrin), 글리코젠(glycogen), 셀룰로오스(cellulose), 펙틴(pectin), 아가로스(agarose), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 천연 다당류 고분자를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 천연 다당류 고분자를 필름 형태로 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 열처리하여, 탄화시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0044] 이때, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 일 구현 예에 따르면, 기본적으로 실리콘계 음극 활물질로서 리튬 이차 전지의 고용량화 및 율별 특성의 개선에 기여하면서도, 충방전을 거듭하더라도 상기 비정질 탄소로 이루어진 코어에 의하여 상기 실리콘 막의 부피 팽창을 완화할 수 있고, 특히 상기 실리콘 막은 안정적으로 유지될 수 있는 형태인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하나의 공정에 의하여 탄소계 코팅층을 형성하고, 비정질 실리콘 막의 일부에 결정형 실리콘을 생성함으로써, 단순화된 공정에 의하여 원가 및 생산 시간의 단축을 달성하고, 우수한 특성의 음극 활물질을 양산하는 데 기여하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면, 충방전 시 안정성을 유지하면서도, 부피 팽창이 완화되고, 고효율/고용량을 발현하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예 1의 (1)로 제조된 코어에 대한, SEM 사진이다.

도 3a 및 3b는, 본 발명의 실시예 1의 (1) 및 (2)를 거쳐 형성된 실리콘 막에 대한, SEM 사진이다.

도 4a 및 4b는, 본 발명의 실시예 1의 (1) 내지 (3)을 모두 거쳐, 결정형 실리콘이 생성된 무정형 실리콘 막에 대한, TEM 사진이다.

도 5는, 본 발명의 실시예 1에서 수득된 음극 활물질에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 6은, 본 발명의 실시예 1의 (1) 내지 (3)을 모두 거쳐 형성된 탄소계 코팅층에 대한, TEM 사진이다.

도 7은, 본 발명의 실시예 2에서 제작된 전지의 사이클 특성을 분석한 것이다.

도 8은, 본 발명의 비교예 2에서 제작된 전지의 사이클 특성을 분석한 것이다.

도 9는, 본 발명의 실시예 2에서 제작된 전지의 고율 특성을 분석한 것이다.

도 10은, 본 발명의 비교예 2에서 제작된 전지의 고율 특성을 분석한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에서는, 비정질 탄소로 이루어진 코어; 상기 코어의 표면 상에 위치하고, 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막; 및 상기 실리콘 막의 표면 상에 형성된 탄소계 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0051] 이는, [코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조로 이루어진 음극 활물질로서, 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창의 문제를 해소할 수 있는 것이다.

[0052] 이와 달리, 종래 연구에서는 리튬 이차 전지의 고용량을 달성하기 위해 실리콘 또는 이의 합금계 재료를 사용하면서, 그 부피 팽창의 문제를 해소하기 위하여 탄소계 물질과 혼합된 구조를 제시한 바 있다(이하, 종래 실리콘계 음극 활물질).

[0053] 그러나, 실리콘은 단독 또는 합금의 어느 경우라도 비정질(무정형, amorphous)화 하는 것이 어려운 물질일 뿐만 아니라, 결정형(Crystalline)인 상태에서는 깨짐성이 높은 물질이기에, 상기의 종래 실리콘계 음극 활물질을 상

용화 하기에는 문제가 있었다.

- [0054] 구체적으로, 종래 실리콘계 음극 활물질을 실제 전지에 적용할 경우, 실리콘의 부피 팽창으로 인해 결정구조가 깨지기 쉬워, 안정성이 보장될 수 없었던 것이다.
- [0055] 하지만, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질 내 실리콘 막은, 결정형 실리콘뿐만 아니라 무정형 실리콘을 모두 포함함으로써, 종래 실리콘계 음극 활물질과는 차별화된 안정성을 제공할 수 있다.
- [0056] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 기본적으로 실리콘계 음극 활물질로서 리튬 이차 전지의 고용량화 및 율별 특성의 개선에 기여하면서도, 충방전을 거듭하더라도 상기 비정질 탄소로 이루어진 코어에 의하여 상기 실리콘 막의 부피 팽창을 완화할 수 있고, 특히 상기 실리콘 막은 안정적으로 유지될 수 있는 형태인 것이다.
- [0057] 더욱이, 상기 코어 및 상기 실리콘 막은 단순 혼합된 구조가 아닌 결합된 구조이기 때문에, 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 개선할 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대해 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0059] 우선, 상기 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있고, 구체적으로, 무정형(amorphous) 실리콘 막에 대하여 5 내지 70 중량%의 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있다.
- [0060] 이는, 상기 무정형 실리콘 막에 의하여 상기 결정형 실리콘의 깨짐성을 보완할 수 있는 형태인 것이며, 만약 70 중량% 을 초과하는 결정형 실리콘이 상기 무정형 실리콘 막에 분포할 경우에는 그 깨짐성을 보완하기 어렵다.
- [0061] 다만, 5 중량% 미만일 경우에는 전도도의 저하의 문제가 있으므로, 상기와 같이 그 범위를 한정하는 바이다.
- [0062] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위치하는 형태인 것일 수 있다. 이는, 후술할 제조방법에 의하여 뒷받침되는 구조로서, 무정형 실리콘 막에 10 내지 200nm의 결정형(Crystalline) 실리콘들이 상기 무정형 실리콘 막의 표면에 골고루 분포하는 것이다.
- [0063] 특히, 상기 실리콘 막에 포함된 결정형(Crystalline) 실리콘은, 다결정(Polycrystalline)의 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 다결정의 형태는, 단결정(Single-crystalline)의 결정형 실리콘 및 이러한 단결정이 집합된 다결정(Polycrystalline)의 결정형 실리콘이 혼재된 형태일 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 실리콘 막 내 결정형 실리콘의 평균 입경은, 10 내지 200 nm인 것일 수 있다. 이는, 200 nm를 초과하는 경우 결정의 깨짐의 문제가 발생할 수 있고, 5 nm 미만인 경우에는 전도도의 저하의 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0065] 아울러, 상기 실리콘 막의 두께는, 30 내지 100 nm인 것일 수 있다. 이는, 후술할 제조방법에 의하여 그 두께가 제어될 수 있는 것이지만, 100 nm를 초과하는 경우에는 충방전에 따른 부피 팽창으로 인해 코어에서 탈리되는 문제가 발생할 수 있고, 30 nm 미만인 경우에는 용량 저하의 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0066] 이와 별도로, 상기 탄소계 코팅층의 두께는, 1 내지 20 nm, 구체적으로는 3 내지 10 nm인 것일 수 있다. 만약 20 nm를 초과하는 경우에는 계면에서의 부반응의 문제가 발생할 수 있고, 1 nm 미만인 경우에는 활물질에 충분한 전도도를 부여하지 못하는 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0067] 다른 한편, 상기 음극 활물질 내 코어, 실리콘 막, 및 탄소계 코팅층의 각 함량은, 코어: 실리콘 막: 탄소계 코팅층으로 표시되는 중량 비율로서, 60:39:1 내지 90:5:5인 것일 수 있다.
- [0068] 만약 90:5:5를 초과하는 경우에는 용량 저하의 문제가 발생할 수 있고, 60: 39:1 미만인 경우에는 활물질의 내 구성의 저하의 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.

- [0069] 또한, 상기 코어를 이루는 비정질 탄소는, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소인 것일 수 있다.
- [0070] 상기 비정질 탄소는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 물질이라면 그 어떤 것이라도 선택될 수 있다.
- [0071] 상기 탄소계 코팅층 역시, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소로 이루어진 것일 수 있다.
- [0072] 이때의 상기 비정질 탄소는, 상기 실리콘 막의 표면에 코팅되어 전기 전도성을 향상시키고, 전해액과의 계면에서 안정성을 향상시키는 데 기여한다.
- [0073] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계; 상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계; 상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계; 및 [코어 - 무정형(amorphous) 실리콘 및 결정형(Crystalline) 실리콘을 포함하는 실리콘 막 - 탄소계 코팅층]의 구조를 이루는 최종 물질을 수득하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0074] 이는, 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 결정형 실리콘을 생성시키는 단계에 의하여, 종래 실리콘계 음극 활물질과는 차별화된 안정성을 가지는 음극 활물질을 제조할 수 있는 방법이다.
- [0075] 특히, 이러한 과정은 상기 탄소계 코팅층을 형성시키는 과정과 동시에 이루어지는 것이며, 이를 수행하는 시간을 제어함으로써 상기 무정형 실리콘의 생성을 제어할 수 있는 것으로, 공정 상 장점이 있다.
- [0076] 또한, 상기 실리콘 막을 비정질 탄소로 이루어진 코어의 표면 상에 결합시키는 방법은, 상기 실리콘 막의 두께를 제어할 수 있는 것이며, 단순히 탄소와 실리콘계 재료를 혼합하여 제조하는 종래 방법과 구별된다.
- [0077] 이하, 본 발명의 다른 일 구현예에서 제공하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법에 대해 자세히 설명하기로 한다. 다만, 상기 수득된 최종 물질은, 전술한 음극 활물질의 특징을 모두 가지고 있는 것이므로, 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0078] 상기 최종 물질 내 실리콘 막은, 무정형(amorphous) 실리콘 막에 결정형(Crystalline) 실리콘이 분포된 형태인 것일 수 있고, 구체적으로는 무정형(amorphous) 실리콘 막의 표면에 결정형(Crystalline) 실리콘이 위치하는 형태인 것일 수 있다. 이에 대한 자세한 설명은, 앞서 기술한 바와 같다.
- [0079] 한편, 상기 중간체를 열처리하여, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성함과 동시에, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막의 일부에 결정형(Crystalline) 실리콘을 생성하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0080] 이는, 탄화수소의 열분해에 의해 수행되는 것일 수 있으며, 하나의 공정에 의하여 상기 탄소계 코팅층을 형성하고, 상기 무정형 실리콘 막의 일부로부터 결정형 실리콘을 생성할 수 있는 단계인 것이다.
- [0081] 구체적으로, 상기 열분해되는 탄화수소는, 아세틸렌(C_2H_2), 메탄(CH_4), 톨루엔(C_7H_8), 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0082] 예를 들어, 상기 탄화수소로 아세틸렌(C_2H_2)을 사용할 경우, 하기 반응식 1과 같이 열분해된다.
- [0083] [반응식 1] $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$
- [0084] 이때 발생된 탄소는, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성할 수 있는 것이다.
- [0085] 또한, 상기 열분해 반응의 수행 시간을 조절함으로써, 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 생성되는 상기 결정형

실리콘을 제어할 수 있다. 구체적으로, 3 분 내지 1시간 동안 수행되는 것일 수 있고,

- [0086] 만약 1 시간을 초과하는 경우 계면에서의 부반응의 문제가 발생할 수 있고, 3분 미만인 경우에는 활물질에 충분한 전도도를 부여하지 못하는 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 수행 시간을 한정하는 바이다.
- [0087] 이는, 700 내지 950 °C, 구체적으로는 750 내지 900 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으며, 이러한 온도 범위에서 상기 탄화수소의 열분해가 일어날 수 있다.
- [0088] 다만, 950 °C를 초과하는 경우에는 상기 탄화수소의 열분해 속도가 너무 빨라 적절한 두께의 탄소계 코팅층을 형성하기 어려운 문제가 발생할 수 있으며, 750 °C 미만인 경우에는 상기 탄화수소의 열분해가 충분히 일어나지 않는 문제가 발생할 수 있어, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0089] 또한, 탄화수소 및 알곤(Ar)이 혼합된 기체 분위기에서 수행되는 것으로, 상기 혼합된 기체는 1 내지 20 중량%의 탄화수소 및 80 내지 99 중량%의 알곤(Ar)이 혼합된 것일 수 있으며, 이와 독립적으로, 상기 혼합된 기체의 유량은 50 내지 500 sccm인 것일 수 있다.
- [0090] 상기와 같이 혼합된 기체의 중량 비율을 한정하는 것은, 균일한 탄소계 코팅층을 도입하기 위함이다. 이와 독립적으로, 상기 혼합된 기체의 유량을 한정하는 것은, 적절한 두께의 탄소계 코팅층을 도입하기 위함이다.
- [0091] 또 다른 한편, 상기 코어의 표면 상에 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하여, 중간체로 수득하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0092] 우선, 상기 코어의 표면 상에 실란(Silane)계 화합물, 구체적으로는 실란(SiH_4)을 증착시켜, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다. 이는, 상기 실란계 화합물이 실리콘으로 변환되는 반응을 이용한 것이다.
- [0093] 예를 들어, 상기 실란(SiH_4)을 증착시키는 경우, 상기 무정형 실리콘 막이 형성되는 반응은 하기 반응식 2와 같다.
- [0094] [반응식 2] $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$
- [0095] 이와 별도로, 디실란(Si_2H_6), 트리실란(Si_3H_8), 테트라실란(Si_4H_{10}), 펜타실란 (Si_5H_{12}), 헥사실란(Si_6H_{14}), 헵타실란(Si_7H_{16}), 옥타실란(Si_8H_{18}), 노나실란(Si_9H_{20}), 데카실란($\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 직쇄 실란(Higher Order Linear Silane) 군; 2-실릴-트리실란($\text{SiH}_3\text{-Si(H)(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,2-디실릴-트리실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2-실릴-테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(H)(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2-디실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 3-실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2-실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,4-디실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2-실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_3\text{SiH}_3$), 3-실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{SiH}_3$), 2,2-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 3,3-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,3-트리실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_4\text{-SiH}_3$), 3-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_3\text{-SiH}_3$), 4-실릴헵타실란($\text{SiH}_3\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2,2-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_3\text{-SiH}_3$), 2,3-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 2,4-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,5-디실릴헥사실란 $\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$, 3,3-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-(SiH}_2\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 3,4-디실릴헥사실란($\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,3-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,2,4-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,3,3-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,3,4-트리실릴펜타실란($\text{SiH}_3\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,2,3,3-테트라실릴테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-Si(SiH}_3\text{)}_2\text{-SiH}_3$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 고차 측쇄 실란(Higher Order Side Chain Silane) 군; 시클로트리실란(Si_3H_6), 시클로테트라실란(Si_4H_8), 시클로헵타실란(Si_5H_{10}), 시클

로hexa실란(Si_6H_{10}), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 시클릭 실란(Cyclic Silane) 군; 실릴 시클로테트라실란($\text{SiH}_3\text{-Si}_4\text{H}_7$), 1,2-디실릴 시클로펜타실란($(\text{SiH}_3)_2\text{-Si}_5\text{H}_8$), 실릴 시클로hexa실란($\text{SiH}_3\text{-Si}_6\text{H}_{11}$), 1,3-디실릴 시클로hexa실란($(\text{SiH}_3)_2\text{-Si}_6\text{H}_{10}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 시클릭 실란(Silyl-Substituted Cyclic Silane) 군; 2-테트라실렌($\text{SiH}_3\text{-SiH=SiH-SiH}_3$), 2,3-디실릴테트라실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)=Si(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,3-디실릴펜타실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)=Si(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 2,5-디실릴hexa실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)=SiH-SiH}_2\text{-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_3$), 2,3,4-트리실릴hexa실-2-엔($\text{SiH}_3\text{-Si(SiH}_3\text{)=Si(SiH}_3\text{)-SiH(SiH}_3\text{)-SiH}_2\text{-SiH}_3$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 실릴 치환된 실렌(Silyl-Substituted Silylene) 군; $\text{Si}_w\text{H}_{2w+2-z}\text{X}_z$ (단, $\text{X} = \text{F, Cl, Br, 또는 I}$, $1 \leq w \leq 20$, $1 \leq z \leq 2w+2$)로 표시되는 화합물, 또는, $\text{Si}_a\text{H}_{2a-b}\text{X}'_b$ 로 표시되는 화합물(단, $\text{X}' = \text{F, Cl, Br, 또는 I}$, $2 \leq a \leq 20$, $1 \leq b \leq 2a$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 실렌(Halogen-Substituted Silylene) 군; 및 클로로시클로펜타실란($\text{Si}_5\text{H}_9\text{Cl}$), 도데카클로로시클로hexa실란($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$), 1-클로로-1-플루오로시클로펜타실란($\text{Si}_5\text{H}_8\text{FCl}$), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 할로겐 치환된 시클릭 실란(Halogen-Substituted Cyclic Silane) 군;으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 사용하여, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다.

- [0096] 상기 첨가제는 실란계 화합물로서, 이를 증착 시 수소 및 불가피한 불순물과 함께 실리콘으로 변환되는 반응을 이용한 것이다.
- [0097] 구체적으로, 3 내지 100 중량%의 실란, 0.01 내지 5 중량%의 첨가제, 및 나머지는 수소 및 불가피한 불순물로 이루어진 조성으로, 상기 무정형(amorphous) 실리콘 막을 형성하는 것일 수 있다. 상기와 같이 혼합된 기체의 중량 비율을 한정하는 것은, 균일한 실리콘 막을 도입하기 위함이다.
- [0098] 이는, 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD), 저압 화학적 기상 증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition: LPCVD), 열선 화학적 기상 증착(Hot Wire Chemical Vapor Deposition: HWCVD), 이니시에이트드 화학적 기상 증착(Initiated Chemical Vapor Deposition: ICVD) 및 감압 화학적 기상 증착(SubAtmospheric Chemical Vapor Deposition: SA-CVD) 중 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0099] 또한, 300 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이는, 상기 실란계 화합물이 실리콘으로 변환되는 반응이 일어나는 온도 범위이며, 만약 700 °C를 초과하는 경우에는 상기 무정형 실리콘막이 결정성 실리콘막으로 변환될 수 있는 문제가 발생할 수 있고, 300 °C 미만인 경우에는 무정형 실리콘막의 증착이 되지 않는 문제가 발생할 수 있기에, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0100] 또 다른 한편, 비정질 탄소로 이루어진 코어를 제조하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0101] 우선, 전분(starch), 호정(dextrin), 글리코젠(glycogen), 셀룰로오스(cellulose), 펙틴(pectin), 아가로스(agarose), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 천연 다당류 고분자를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 천연 다당류 고분자를 필름 형태로 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 열처리하여, 탄화시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0103] 이로써, 비정질 탄소의 일종인 하드 카본(hard carbon)으로 이루어진 코어를 제조할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0105] 이는, 전술한 특성을 가진 음극 활물질에 의하여, 충방전을 거듭하더라도 안정성이 보장되고, 부피 팽창을 완화할 수 있고, 리튬 이차 전지의 고용량화 및 율별 특성의 개선에 기여할 수 있는 것이다.
- [0106] 이때, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0107] 상기 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 널

리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.

- [0108] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 전술한 것 중 어느 하나의 음극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0109] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0110] 상기 음극 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 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 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0114] 또한, 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, 아세틸렌블랙, 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.
- [0115] 이와 더불어, 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0116] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0117] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); LiCoG_bO_2 ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); LiMnG_bO_2 ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4
- [0118] 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 조

합으로 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.

[0119] 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.

[0120] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전제를 포함한다.

[0121] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 상기 도전제는 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, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0123] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0124] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 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.

[0125] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

[0126] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0127] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 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.

[0128] 도 1은, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

[0129] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] **실시예 1: 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조**

[0131] **(1) 코어의 제조**

[0132] 천연 다당류 고분자로서, 아가로즈(Sigma-aldrich)를 4 wt.% 농도로 포함된 수용액을 100℃에서 1시간 동안 가열하여 완전히 녹인 뒤, 상온에서 냉각시켜 하이드로겔로 제조하였다.

[0133] 이를 24시간 동안 70℃ 강제대류 오븐(Biotechnical Services)에서 건조하여, 고분자 필름을 형성시켰다.

[0134] 상기 고분자 필름을 900 ℃에서 1 시간에서 열처리하여, 탄화시켰다.

[0135] 상기 탄화에 의하여, 하드 카본(hard carbon)으로 이루어진 코어를 획득할 수 있었다.

[0136] **(2) 무정형 실리콘 막의 형성**

[0137] 상기 획득된 코어의 표면에, 500 ℃에서 실란(SiH_4 , OCI)을 이용하여 무정형 실리콘 막을 형성시킨 뒤, 이를 중간체로 획득하였다. 이는, 전술한 반응식 2에 따라 일어나는 과정이다.

[0138] **(3) 탄소계 코팅층의 형성과 동시에, 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 결정형 실리콘의 생성**

[0139] 상기 획득된 중간체는 튜브 퍼니스(tube furnace)에서, 아세틸렌:알곤($\text{C}_2\text{H}_2:\text{Ar}$)이 10:90의 중량 비율로 혼합된 기체를 150 sccm의 유량으로 흘려줌으로써, 상기 중간체의 표면에 탄소계 코팅층을 형성시킴과 동시에 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 결정형 실리콘을 생성시킬 수 있었다.

[0140] 이는, 900 ℃에서 2 분간 동안 수행되었다.

[0141] **비교예 1: 종래 실리콘계 음극 활물질의 제조**

[0142] Alfa aesar로부터 구입한 결정성 실리콘 분말 (평균 입자크기 = 100 마이크로미터)을 사용하였다.

[0143] 몰탈을 이용하여, 실시예 1에서 합성된 하드 카본(코어)을 상기 결정성 실리콘 분말과 혼합해주었다.

[0144] **실시예 2: 실시예 1에서 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**

[0145] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질, 카본 블랙 도전제, 및 폴리아크릴산과 카르복시메틸셀룰로오스(중량 비율: 50 : 50) 바인더의 중량 비율이 80:10:10가 되도록 노멀 메탈 피로리돈 용매에서 균일하게 혼합하였다.

[0146] 상기 혼합에 의한 슬러리를 알루미늄 호일에 고르게 도포한 후 롤프레스에서 압착하고, 150 ℃ 진공오븐에서 2 시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다.

[0147] 양극으로는 리튬 금속 박막을 사용하였고, 상기 전극들은 두께 20 μm 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 합체 및 압축한 다음, 전해액을 주입하여 코인 타입(2016R-Type) 셀을 제작하였다.

[0148] 이때 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF_6 가 1.3M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0149] **비교예 2: 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**

[0150] 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 사용하고, 전해액 중 LiPF_6 가 1M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 제외하고, 실시예 2와 모두 동일한 방법에 의하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0151] **실험예 1: 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 특성 평가**

[0152] **(1) 주사전자현미경(SEM) 분석 1 - 코어의 관찰**

[0153] 실시예 1의 (1)로 제조된 코어의 표면 특성을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진을 촬영하여 도 2에 나타내었다.

[0154] 도 2에 따르면, 20 마이크론 이하의 입경을 가진 하드 카본이 천연 다당류 고분자로부터 잘 합성된 것을 확인할 수 있다.

[0155] **(2) 주사전자현미경(SEM) 분석 2 - 실리콘 막의 관찰**

[0156] 실시예 1의 (1) 및 (2)를 거쳐 형성된 실리콘 막에 대해, 그 표면 특성을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진도 촬영하여 도 3a 및 3b에 나타내었다.

[0157] 도 3a 및 3b에 따르면, 상기 실리콘 막은 약 50 nm의 두께로 형성되었고, 이는 상기 코어를 균일하게 둘러싸고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0158] **(3) 투사전자현미경(TEM) 분석 1 - 결정형 실리콘이 생성된 무정형 실리콘 막의 관찰**

[0159] 실시예 1의 (1) 내지 (3)을 모두 거쳐, 결정형 실리콘이 생성된 무정형 실리콘 막의 특성을 관찰하고자, TEM 사진을 촬영하여 도 4a 및 4b에 나타내었다.

[0160] 구체적으로, 도 4a에서는 ~ 30 nm 입径의 결정형 실리콘이 무정형 실리콘 막에 분포되어 있고, 이는 코어를 둘러싸고 있는 형태임을 확인할 수 있다.

[0161] 또한, 도 4b는 상기 실리콘 막의 일부를 확대한 사진으로, 상기 결정형 실리콘은 상기 무정형 실리콘 막의 표면에 위치하는 것임을 확인할 수 있다.

[0162] **(4) 엑스레이 회절 분석(XRD)**

[0163] 실시예 1에서 수득된 음극 활물질의 구조적 특성을 파악하고자, Rigaku D/MAX를 이용하여 XRD 분석을 실시하였다. 구체적으로, $\text{CuK}\alpha$ 광원을 이용하여 2500V에서 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0164] 참고로, 도 5의 X축은 임의의 스케일이라 단위의 의미는 없으며, 상대적인 피크의 위치가 의미를 가질 수 있다.

[0165] 구체적으로, 도 5는 실시예 1의 XRD 회절패턴을 나타낸 것이며, 이로부터 실시예 1은 무정형 카본 및 결정형 실리콘의 두 가지 성분으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0166] 이로써 상기 무정형 실리콘 막의 일부에 상기 결정형 실리콘이 생성된 것을 추론할 수 있다.

[0167] **(5) 투사전자현미경(TEM) 분석 2 - 탄소계 코팅층의 관찰**

[0168] 실시예 1의 (1) 내지 (3)을 모두 거쳐 형성된 탄소계 코팅층을 관찰하기 위해, TEM 사진을 촬영하여 도 6으로 나타내었다.

[0169] 도 6에 따르면, 상기 탄소계 코팅층은 약 10 nm의 두께로 형성되었고, 이는 상기 실리콘 막을 균일하게 둘러싸는 형태임을 확인할 수 있다.

[0170] 실험예 2: 실시예 2 및 비교예 2에서 제작된 각 전지의 전기화학적 특성 대비

[0171] (1) 사이클 특성의 대비

[0172] 실시예 2 및 비교예 2에서 제작된 각 전지의 사이클 특성을 대비하고자, 전기 배터리 충방전 장치(원아테크)를 이용하여, 1C rate에서 200사이클 동안 각 전지의 충방전을 실시하여, 그 결과를 도 7 및 8에 각각 나타내었다.

[0173] 도 8에 따르면, 비교예 3의 전지는 200사이클 이후의 용량이 첫 싸이클에 비하여 약 81%까지 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0174] 이에 반해, 도 7에 따르면, 실시예 2의 전지는 200사이클 이후에도 첫 싸이클에 비하여 약 98%의 용량을 구현할 수 있는 것으로 확인된다.

[0175] 이로써, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은 거듭된 충방전에도 불구하고 안정적으로 구조를 유지함으로써, 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 방지하고, 궁극적으로는 전지의 우수한 사이클 특성에 기여하는 것으로 평가할 수 있다.

[0176] (2) 고율 특성의 대비

[0177] 실시예 2 및 비교예 2에서 제작된 각 전지의 고율 충방전 특성을 대비하고자, 초기 충방전 특성을 측정하여, 각각의 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.

[0178] 이를 위해, 상기 전기 배터리 충방전 장치(원아테크)를 이용하였으며, 0.2 C에서 20 C까지 전류 밀도에 따른 충방전 실험을 실시하였다.

[0179] 도 10에 따르면, 비교예 2의 전지는 10 C rate에서 용량이 첫 싸이클에 비하여 약 30%까지 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0180] 이에 반해, 도 9에 따르면, 실시예 2의 전지는 10 C rate에서도 첫 싸이클에 비하여 약 50%의 용량을 구현할 수 있는 것으로 확인된다.

[0181] 이로써, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 상기 실험예 2의 (1)에서 언급한 특성으로 인해, 고율 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것임을 알 수 있다.

[0182] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

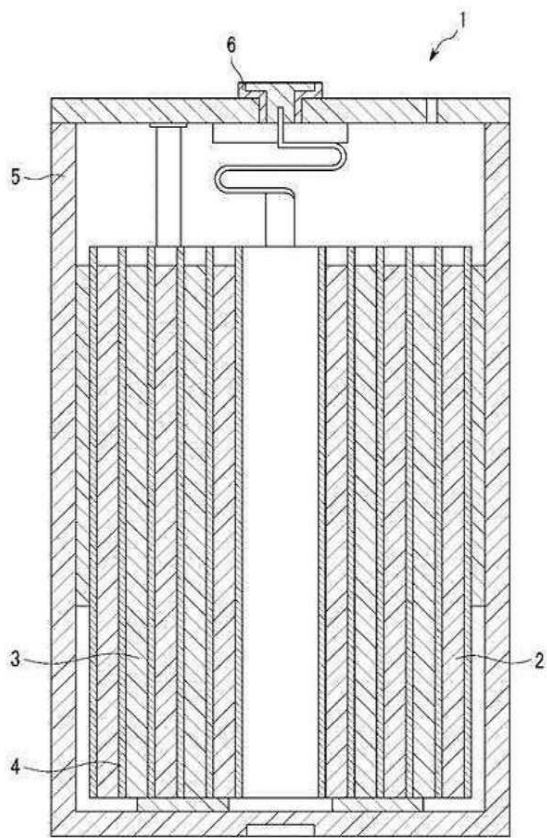
[0183] 리튬 이차 전지(1) 음극(2)

양극(3) 세퍼레이터(4)

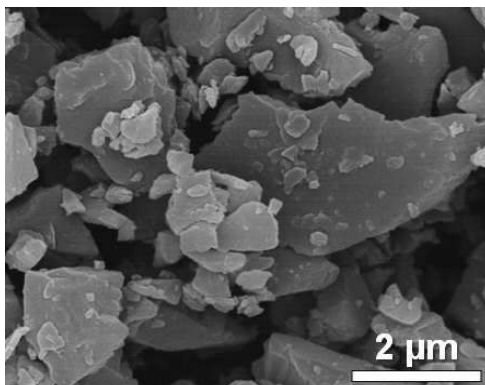
전지 용기(5) 봉입 부재(6)

도면

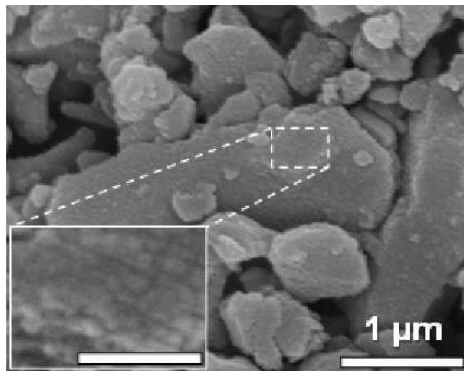
도면1



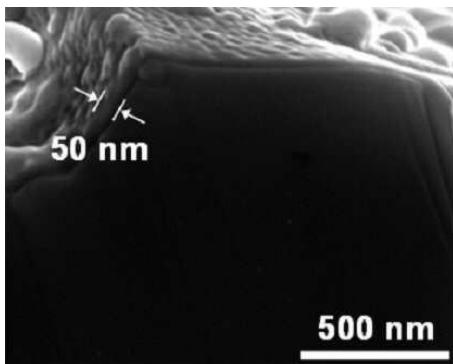
도면2



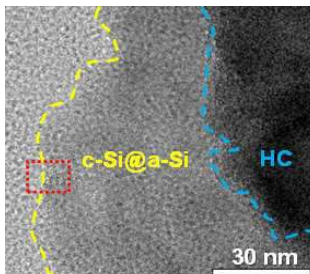
도면3a



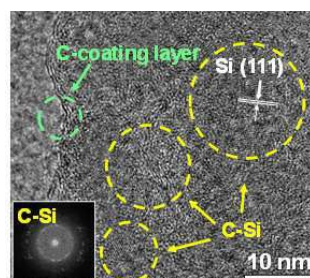
도면3b



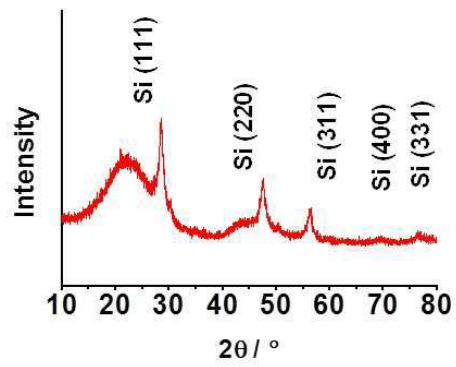
도면4a



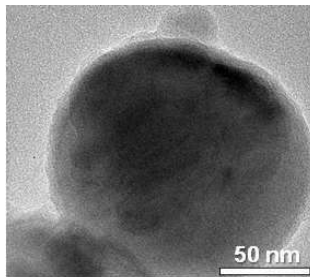
도면4b



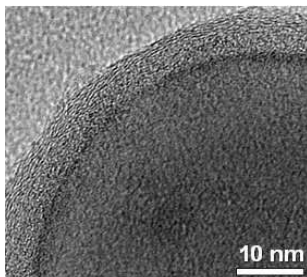
도면5



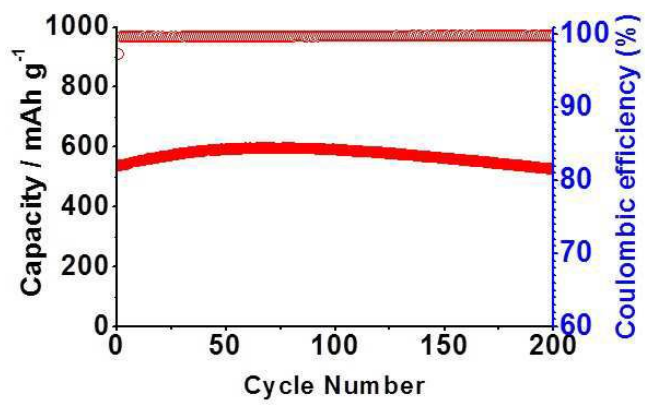
도면6a



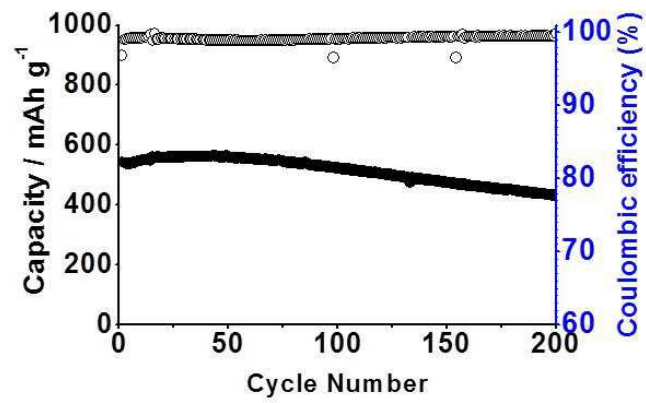
도면6b



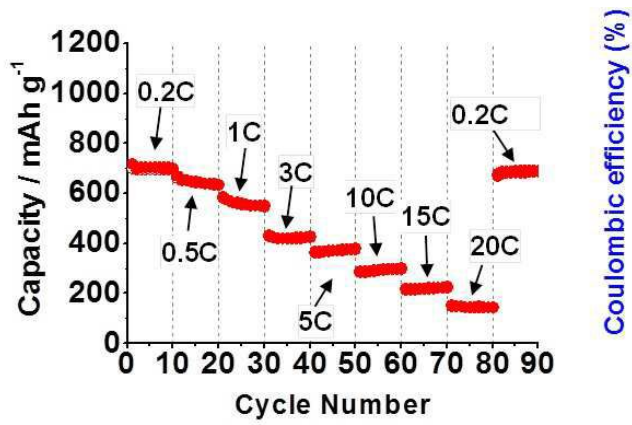
도면7



도면8



도면9



도면10

