



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010751

(43) 공개일자 2016년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/021 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

C01B 33/025 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0090641

(22) 출원일자 2014년07월17일

심사청구일자 2014년07월17일

(71) 출원인

오씨아이 주식회사

서울특별시 중구 소공로 94 (소공동)

(72) 발명자

정은혜

경기 성남시 중원구 사기막골로62번길 61, 오씨아이(주) 중앙연구소 (상대원동)

김요섭

경기 성남시 중원구 사기막골로62번길 61, 오씨아이(주) 중앙연구소 (상대원동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

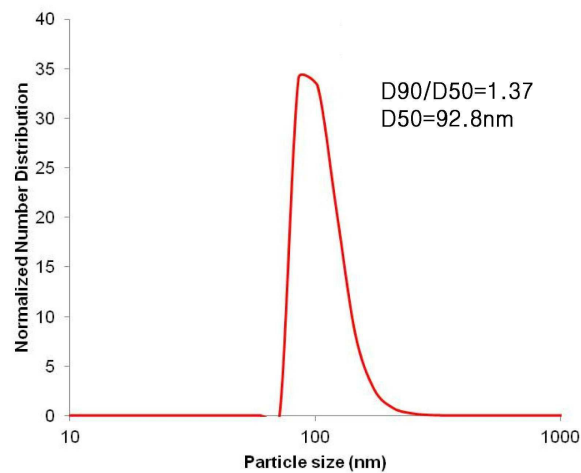
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 탄소-실리콘 복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계; (b) 탄소 원료와 상기 슬러리 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 혼합 용액에 대하여 1차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 1차 탄화물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 1차 탄화물에 대하여 2차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 2차 탄화물을 제조하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘 복합체 및 이의 제조방법, 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정성호

경기 성남시 중원구 사기막골로62번길 61, 오씨아
이(주) 중앙연구소 (상대원동)

하정현

경기 성남시 중원구 사기막골로62번길 61, 오씨아
이(주) 중앙연구소 (상대원동)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계;
- (b) 탄소 원료와 상기 슬러리 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
- (c) 상기 혼합 용액에 대하여 1차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 1차 탄화물을 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 1차 탄화물에 대하여 2차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 2차 탄화물을 제조하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 (d) 단계에서 2차 탄화 공정은 상기 1차 탄화 공정 보다 높은 온도에서 수행되는 것인
탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 (c) 및 (d) 단계에서 분쇄는 밀링(milling) 방법에 의해 수행되는 것인
탄화-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의, 상기 슬러리 용액 내 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 1.5$ 이고, $2\text{nm} < D50 < 160\text{nm}$ 인
탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서
상기 (b) 단계에서 탄소 원료는 천연 흑연, 인조 흑연, 소프트카본, 하드카본, 피치, 소성된 코크스, 그래핀(graphene), 탄소나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는
탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서

상기 피치는 불용분(QI)이 0 중량% 내지 20 중량%이고, 연화점(SP)이 10℃ 내지 120℃인 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 1차 탄화 공정은 1~20bar 하에 400~600℃에서 1~24시간 동안 수행되는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 분쇄 후 1차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2.5$ 이고, $3\mu\text{m} < D50 < 10\mu\text{m}$ 인 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 2차 탄화 공정은 0.5~20bar 하에 900~1400℃에서 0.5~24시간 동안 수행되는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 분쇄 후 2차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2$ 이고, $3\mu\text{m} < D50 < 10\mu\text{m}$ 인 탄소-실리콘 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 탄소-실리콘 복합체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탄소-실리콘 복합체는 Si 대 C의 질량비를 1:99 내지 10:90로 포함하는 탄소-실리콘 복합체.

청구항 13

제12항에 따른 탄소-실리콘 복합체; 도전재; 결합재; 및 증점제를 포함하는 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅

한

이차전지용 음극.

청구항 14

제13항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는
이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소-실리콘 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IT 기기 및 자동차 배터리 용도로서 사용되기 위해서는 고용량, 고출력을 구현할 수 있는 이차전지의 음극활물질을 필요로 한다. 그에 따라 고용량의 이차전지의 음극활물질로서 실리콘이 주목 받고 있다. 예를 들어 순수한 실리콘은 4200 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0003] 그러나, 탄소계 재료와 비교하여 사이클 특성이 저하되므로 아직 실용화에 걸림돌이 되고 있으며, 그 이유는 음극활물질로서 상기 실리콘과 같은 무기질 입자를 그대로 리튬 흡장 및 방출 물질로서 사용한 경우에 충방전 과정에서 부피 변화로 인해 음극활물질 사이의 도전성이 저하되거나, 음극 집전체로부터 음극활물질이 박리되기 때문이다. 즉, 음극활물질에 포함된 실리콘과 같은 무기질 입자는 충전에 의하여 리튬을 흡장하여 그 부피가 약 300 내지 400%에 이를 정도로 팽창한다. 그리고 방전에 의하여 리튬이 방출되면 상기 무기질 입자는 수축하게 되며, 이와 같은 충방전 사이클을 반복하게 되면 무기질 입자와 음극활물질 사이에 발생하는 빈 공간으로 인해 전기적 절연이 발생할 수 있어 수명이 급격히 저하되는 특성을 갖게 되므로, 이차전지에 사용하기에 심각한 문제점을 가지고 있다.

[0004] 또한, 초기효율 측면에서 처음 충전시 흡장되는 리튬에 비해 방전시 방출되는 리튬의 양을 나눈 값이 높을수록 초기 충방전 사이클이 진행될 때 소모되는 양극의 양이 작으므로 유리한데, 기존의 실리콘계 음극활물질의 경우 초기효율이 낮다는 문제점이 있다.

[0005] 이와 더불어 차량용 이차전지의 경우 가혹한 충방전 조건에서도 용량을 유지할 수 있는 고출력을 요하는데 기존의 흑연계 및 실리콘계 음극활물질의 경우 가혹한 조건에서 고출력을 발휘하지 못하는 경우가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 이차전지의 초기효율, 수명 및 출력 특성을 보다 향상시키고자, 나노 크기의 Si-블록 공중합체 코어-셸 탄화 입자들을 잘 분산시켜 1차 및 2차 탄화 공정 후 각각 분쇄를 수행한 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법 등을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 (a) Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계; (b) 탄소 원료와 상기 슬러리 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 혼합 용액에 대하여 1차 탄화 공정 후 분쇄를 수

행하여 1차 탄화물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 1차 탄화물에 대하여 2차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 2차 탄화물을 제조하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

- [0009] 상기 (d) 단계에서 2차 탄화 공정은 상기 1차 탄화 공정 보다 높은 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0010] 상기 (c) 및 (d) 단계에서 분쇄는 밀링(milling) 방법에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 (a) 단계에서 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의, 상기 슬러리 용액 내 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 1.5$ 이고, $2nm < D50 < 160nm$ 일 수 있다.
- [0012] 상기 (b) 단계에서 탄소 원료는 천연 흑연, 인조 흑연, 소프트카본, 하드카본, 피치, 소성된 코크스, 그래핀(graphene), 탄소나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 피치는 불용분(QI)이 0 중량% 내지 20 중량%이고, 연화점(SP)이 10℃ 내지 120℃일 수 있다.
- [0014] 상기 (c) 단계에서 1차 탄화 공정은 1~20bar 하에 400~600℃에서 1~24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0015] 상기 (c) 단계에서 분쇄 후 1차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2.5$ 이고, $3\mu m < D50 < 10\mu m$ 일 수 있다.
- [0016] 상기 (d) 단계에서 2차 탄화 공정은 0.5~20bar 하에 900~1400℃에서 0.5~24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0017] 상기 (d) 단계에서 분쇄 후 2차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2$ 이고, $3\mu m < D50 < 10\mu m$ 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예로, 상기 방법으로 제조된 탄소-실리콘 복합체를 제공한다.
- [0019] 상기 탄소-실리콘 복합체는 Si 대 C의 질량비를 1:99 내지 10:90로 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 탄소-실리콘 복합체; 도전재; 결합재; 및 증점제를 포함하는 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅한 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 또다른 구현예로, 상기 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은 1차 및 2차 탄화 공정 후 각각 분쇄를 수행하여 탄소-실리콘 복합체를 제조한 것으로, 제조된 탄소-실리콘 복합체는 나노 크기의 Si-블록 공중합체 코어-셸 탄화 입자가 매우 균일하게 분산되어 포함된 것을 특징으로 하는바, 이를 이차전지용 음극활물질로 사용시 이차전지의 초기효율, 수명 및 출력 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 1에서 제조된 슬러리 용액에 대하여 동적광산란법에 의해 측정된 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 비교예 3(A) 및 실시예 1(B)에서 제조된 최종 탄화물에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 3는 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 이차전지에 대하여 방전율별 용량을 측정하여 각 방전율에 따른 용량 유지율 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0025] 탄소-실리콘 복합체 및 이의 제조방법

- [0026] 본 발명은 (a) Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계; (b) 탄소 원료와 상기 슬러리 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 혼합 용액에 대하여 1차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 1차 탄화물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 1차 탄화물에 대하여 2차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 2차 탄화물을 제조하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 상기 (a) 단계는 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포함하는 슬러리 용액을 준비하는 단계이다.
- [0028] 상기 슬러리 용액은 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자 및 분산매를 포함하는 것으로, 상기 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자는 Si 코어를 중심으로, Si 코어의 표면에 Si와 친화도가 높은 블록 및 Si와 친화도가 낮은 블록으로 이루어진 블록 공중합체 셸이 코팅된 구조이다. 이때, 상기 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의 블록 공중합체 셸은 반데르발스(van der Waals) 힘 등에 의해서 Si와 친화도가 높은 블록은 Si 코어의 표면을 향해 회합되고, Si와 친화도가 낮은 블록은 외측을 향해 회합되는 구형 미셀(micelle) 구조를 형성한다.
- [0029] 상기 Si 코어와 상기 블록 공중합체 셸의 중량비는 2:1 내지 1000:1인 것이 바람직하고, 상기 Si 코어와 상기 블록 공중합체 셸의 중량비는 4:1 내지 20:1인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, Si 코어와 상기 블록 공중합체 셸의 중량비가 2:1 미만이면 음극 활물질 내에서 실제로 리튬과 합금화할 수 있는 Si 코어의 함량이 낮아지게 되어, 음극 활물질의 용량이 낮아지고 리튬 이차전지의 효율이 떨어지는 문제점이 있다. 한편, Si 코어와 상기 블록 공중합체 셸의 중량비가 1000:1을 초과하면 블록 공중합체 셸의 함량이 낮아지게 되어, 슬러리 용액 내 분산성 및 안정성이 저하되는데, 음극 활물질 내에서 코어-셸 탄화 입자의 블록 공중합체 셸이 완충작용을 제대로 수행할 수 없는 문제점이 있다.
- [0030] 상기 Si와 친화도가 높은 블록은 반데르발스(van der Waals) 힘 등에 의해서 Si 코어의 표면을 향해 회합되는데, 이때, 상기 Si와 친화도가 높은 블록은 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 폴리아크릴레이트(poly acrylate), 폴리메타크릴산(poly methyl methacrylic acid), 폴리메틸메타크릴레이트(poly methyl methacrylate), 폴리아크릴아미드(poly acryamide), 카복시메틸셀룰로스(carboxymethyl cellulose), 폴리비닐 아세테이트(poly vinyl acetate), 또는 폴리말레인산(polymaleic acid)인 것이 바람직하고, 폴리아크릴산(poly acrylic acid)인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0031] 상기 Si와 친화도가 낮은 블록은 반데르발스(van der Waals) 힘 등에 의해서 외측을 향해 회합되는데, 이때, 상기 Si와 친화도가 낮은 블록은 폴리스티렌(poly styrene), 폴리아크릴로니트릴(poly acrylonitrile), 폴리페놀(poly phenol), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 폴리라우릴메타크릴레이트(Poly lauryl acrylate) 또는 폴리비닐디플루라이드(poly vinyl difluoride) 인 것이 바람직하고, 폴리아크릴로니트릴(poly acrylonitrile)인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, Si와 친화도가 낮은 블록은 Si와 친화도가 높은 블록에 비해, 탄화시 탄화 수율이 높은 특징이 있다.
- [0032] 상기 블록 공중합체 셸은 폴리아크릴산-폴리스티렌 블록 공중합체 셸인 것 가장 바람직하다. 이때, 상기 폴리아크릴산의 수평균 분자량(Mn)은 100g/mol 내지 100,000g/mol인 것이 바람직하고, 상기 폴리스티렌은 수평균 분자량(Mn)은 100g/mol 내지 100,000g/mol인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 상기 슬러리 용액은 실리콘 입자를 고함량으로 포함하면서도, 상기 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의, 슬러리 용액 내 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 1.5$ 이고, $2\text{nm} < D50 < 160\text{nm}$ 인 것이 바람직하고, $1 \leq D90/D50 \leq 1.4$ 이고, $2\text{nm} < D50 < 120\text{nm}$ 인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의 블록 공중합체 셸이 Si 코어를 중심으로 구형 미셀(micelle) 구조를 형성함으로써, 별도의 블록 공중합체를 포함하지 않는 Si 입자에 비해, 슬러리 용액 내 분산성이 뛰어나므로, 입자 간의 뭉침 현상이 줄어들어 슬러리 용액 내 D50이 작으면서 입자간 크기 편차가 작은 균일한 분포를 가지게 되는 것이고, Si-블록 공중합체 코어-셸 탄화 입자가 탄소질 매트릭스 내에서 보다 고르게 잘 분산될 수 있다.
- [0034] 전술한 분산 조건, 약 $1 \leq D90/D50 \leq 1.5$ 및 약 $2\text{nm} < D50 < 160\text{nm}$ 를 만족하는 슬러리 용액을 구현하기 위하여 분산을 향상시키는 다양한 방법을 사용할 수 있다. 특히 비교적 평균 입경이 큰 실리콘 분말을 사용하여 상기 분산 조건을 만족하는 슬러리 용액을 구현하기 위해서는 다양한 방법을 복합적으로 수행하거나 적용시킬 수 있다.
- [0035] 분산을 향상시키기 위한 방법을 예시적으로 설명하면, 분산매의 종류를 조절하거나, 분산을 개선시키기 위한 첨가제를 슬러리 용액에 첨가하거나, 슬러리 용액을 초음파 처리하는 방법 등을 사용할 수 있다. 분산을 향상시

키기 위한 방법으로 상기 예시된 방법 이외에도 공지된 다양한 방법을 적용할 수 있고, 또한 복합적으로 적용할 수도 있다.

- [0036] 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 물, 에탄올, 메탄올, 시클로헥산을, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 에틸렌글라이콜, 옥탄, 디에틸카보네이트, 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 분산매를 사용함으로써, 상기 슬러리 용액이 잘 분산되도록 도와줄 수 있다.
- [0038] 상기 슬러리 용액은 분산 특성이 구현하기 위하여, 초음파 처리, 파인밀(fine mill) 처리, 볼밀(ball mill) 처리, 삼단롤밀(three roll mill) 처리, 스탬프밀(stamp mill) 처리, 에디 밀(eddy mill) 처리, 호모믹서(homomixer) 처리, 원심혼합기(planetary centrifugal mixer) 처리, 균질기(homogenizer) 처리 또는 가진기(vibration shaker) 처리 등 다양한 처리 방법을 수행하는 것이 바람직하고, 초음파 처리되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0039] 구체적으로, 상기 초음파 처리는 상기 슬러리 용액 전체를 동시에 배치(batch) 타입으로 초음파 처리하는 방법으로 수행되거나, 상기 슬러리 용액을 연속적으로 순환시켜 상기 슬러리 용액의 일부가 연속적으로 초음파 처리되는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0040] 초음파 공정을 수행하는 기기에는 통상적으로 팁(tip)이 형성되어 있어, 팁 끝에서 나오는 초음파 에너지를 이용하여 실리콘 입자를 분산시키게 되어 이러한 초음파 에너지가 전달되는 면적에 한계가 있다. 따라서, 대량의 슬러리 용액에 대하여 초음파 처리를 수행하고자 한다면, 배치 타입보다는 상기 슬러리 용액을 연속적으로 순환시켜 상기 슬러리 용액의 일부가 연속적으로 초음파 처리되도록 하는 연속순환 타입으로서 초음파 처리를 수행하여 그 효율을 높일 수 있다. 즉, 동일한 전력에 대하여 같은 시간 내에 연속순환 타입으로 초음파 처리하여 더 많은 양의 슬러리 용액을 처리할 수 있다.
- [0041] 구체적인 공정 조건의 예를 들면, 초음파 처리를 배치 타입으로 수행하는 경우 슬러리 용액 1000ml 이하에 대하여 100 내지 500Watt 전력을 공급하여 30초 내지 1 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0042] 다른 구체적인 공정 조건의 예를 들면, 초음파 처리를 연속순환 타입으로 수행하는 경우 500Watt 전력을 공급하여 30초 내지 1 시간 동안 초음파 처리하여 슬러리 용액 3600ml/hr 정도의 양을 처리할 수 있다.
- [0043] 또 다른 구체적인 공정 조건의 예를 들면, 초음파 처리는 10kHz 내지 100kHz의 초음파를 사용할 수 있고, 이에 한정되지 않는다.
- [0044] 단순히 분산매에 실리콘 분말을 혼합하여 제조된 슬러리 용액은 실리콘 입자들이 뭉쳐서 덩어리를 형성하기 때문에, 슬러리 용액을 구성하는 실리콘 입자들의 평균 입경이 증가하고, 실리콘 입자들이 균일하게 분산되지 않은 상태의 슬러리가 된다.
- [0045] 반면, 상기 슬러리 용액은 전술한 바와 같이, 예를 들어, 적절한 종류의 분산매를 선택하거나, 초음파 처리 등과 같은 분산을 개선하기 위한 추가 공정에 의해 분산이 잘 되도록 함으로써 실리콘 입자를 사용하여 슬러리 용액 내에서 약 $1 \leq D_{90}/D_{50} \leq 1.5$, 약 $2\text{nm} < D_{50} < 160\text{nm}$ 의 분포 특성을 구현할 수 있다. 즉, 실리콘 분말로 평균 입경이 약 2nm 내지 약 200nm, 구체적으로 약 60nm 내지 약 150nm인 분말을 사용하더라도 분산매에 균일하게 분산된 상태의 슬러리 용액을 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 (b) 단계는 탄소 원료와 상기 슬러리 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계이다.
- [0047] 상기 슬러리 용액의 분산매는 상기 탄소 원료를 용해시킬 수 있다. 따라서, 상기 탄소 원료를 상기 슬러리 용액 중에 용해시켜 혼합 용액을 준비할 수 있다.
- [0048] 상기 탄소 원료를 상기 실리콘 슬러리 용액 중에 용해되기 때문에 이후에 탄화 공정에서 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자를 포획한 채로 탄화되어 탄소질 매트릭스 내에 포획되어 분산된 Si-블록 공중합체 코어-셸 탄화 입자를 포함한 탄소-실리콘 복합체를 형성할 수 있다.
- [0049] 상기 탄소 원료는 탄소질 매트릭스를 형성하기 위한 출발물질로서, 전도성 및 비전도성인 경우를 구별하지 않고 모두 사용될 수 있고, 천연 흑연, 인조 흑연, 소프트카본, 하드카본, 피치, 코크스, 그래핀(graphene), 탄소나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소

원료는 일반적으로 석탄계 콜타르 피치 또는 석유계 피치를 상업적으로 입수하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 탄소 원료로 불용분(QI)이 0 중량% 내지 20 중량%이고, 연화점(SP)이 10℃ 내지 120℃인 피치를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0050] 상기 탄소 원료는 이어서 진행되는 탄화 공정에 의해 탄화되어 결정성 탄소, 비결정성 탄소 또는 이들 모두를 포함하는 탄소질 매트릭스로서 형성된다.

[0051] 상기 (c) 단계는 상기 혼합 용액에 대하여 1차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 1차 탄화물을 제조하는 단계이다.

[0052] 본 발명에서, '탄화 공정(Carbonization Process)'은 탄소 원료를 고온에서 소성하여 무기물을 제거하고 탄소를 잔존시키는 공정을 의미한다.

[0053] 상기 1차 탄화 공정은 상기 2차 탄화 공정 보다 낮은 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 1~20bar 하에 400~600℃에서 1~24시간 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 1차 탄화 공정에서 온도가 400℃ 미만에서 수행되는 경우, 탄소원료 내 탄소 이외의 불순물이 제거되지 않는 문제점이 있고, 600℃를 초과하여 수행되는 경우, 한꺼번에 많은 양의 불순물이 날아가기 때문에 처리공정에 어려움이 있다.

[0054] 이때, 상기 1차 탄화 공정에서의 탄화 수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 1차 탄화 공정에서의 탄화 수율을 높임으로써 휘발분의 발생을 줄일 수 있고 그 처리가 용이해져서 친환경적인 공정이 될 수 있다.

[0055] 상기 1차 탄화 공정 후 분쇄는 공지의 방법에 의해 수행될 수 있고, 그라인딩, 믹싱 및 밀링(milling)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법에 의해 수행되는 것이 바람직하고, 밀링 방법에 의해 수행되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 구체적인 밀링 방법으로는 파인밀(fine mill), 볼밀(ball mill), 삼단 롤밀(three roll mill), 스탬프밀(stamp mill), 에디밀(eddy mill) 또는 제트 밀(jet mill)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법을 사용하는 것이 바람직하고, 제트밀 방법을 사용하는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0056] 본 발명의 비교예 2 및 3에서 확인할 수 있듯이, 제트밀 방법에 의해 분쇄한 결과, 볼밀 방법에 의해 분쇄한 결과에 비해, 이차전지의 초기효율이 보다 우수하다.

[0057] 이때, 분쇄 후 1차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2.5$ 이고, $3\mu m < D50 < 10\mu m$ 일 수 있다.

[0058] 이와 같은 1차 탄화 공정 후 분쇄를 통해, 탄화물의 상태가 다소 유연할 때 분쇄를 함으로써 분쇄 효율을 높일 수 있고 고른 입자를 형성함으로써 이차전지의 초기효율 및 출력 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 (d) 단계는 상기 1차 탄화물에 대하여 2차 탄화 공정 후 분쇄를 수행하여 2차 탄화물을 제조하는 단계이다.

[0060] 상기 2차 탄화 공정은 상기 1차 탄화 공정 보다 높은 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 1~20bar 하에 900~1400℃에서 1~24시간 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 2차 탄화 공정에서 온도가 900℃ 미만에서 수행되는 경우, 탄소원료 내 탄소 이외의 불순물 또는 작용기가 완전히 제거되지 않는 문제점이 있고, 1400℃를 초과하여 수행되는 경우, 실리콘-탄소 입자의 생성 및 실리콘의 용융이 일어나는 문제점이 있다.

[0061] 이때, 상기 2차 탄화 공정에서의 탄화 수율은 80 중량% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 더욱 바람직하나 이에 한정하지 않는다. 즉, 2차 탄화 공정에서 탄화 수율은 1차 탄화 공정에서 탄화 수율보다 높은 것을 특징으로 한다.

[0062] 상기 2차 탄화 공정 후 분쇄 방법은 1차 탄화 공정 후 분쇄 방법에서 진술한 바와 같다.

[0063] 즉, 본 발명의 비교예 2 및 3에서 확인할 수 있듯이, 제트밀 방법에 의해 분쇄한 결과, 볼밀 방법에 의해 분쇄한 결과에 비해, 이차전지의 초기효율이 보다 우수하다.

[0064] 이때, 분쇄 후 2차 탄화물의, 입자 분포에서 90% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D90이라 하고, 50% 누적질량 입자크기 분포 직경을 D50이라 할 때, $1 \leq D90/D50 \leq 2$ 이고, $3\mu m < D50 < 10\mu m$ 일 수 있다.

- [0065] 이와 같은 1차 탄화 공정 후 분쇄를 통해, 고른 입자를 형성함으로써 이차전지의 초기효율 및 출력 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0066] 즉, 본 발명에 따른 탄소-실리콘 복합체의 제조방법과 같이 1차 및 2차 탄화 공정 후 각각 분쇄를 수행하면, 미분을 없애고 입자 크기가 고르며 표면이 둥근 입자를 얻을 수 있다. 이를 통해 초기 충방전시에 거친 표면을 가진 입자나 미분에서 일어나는 부반응을 줄일 수 있기 때문에 초기효율을 높일 수 있다. 아울러 입자가 구형에 가까워 지고 표면의 굴곡이 감소할 경우 리튬의 흡장/방출이 빠르게 이루어지기 때문에 출력 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 탄소-실리콘 복합체를 제공한다.
- [0068] 상기 탄소-실리콘 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 상기 탄소-실리콘 복합체는 Si-블록 공중합체 코어-셀 탄화 입자가 탄소질 매트릭스와 함께 복합체를 형성하는 제조과정 중 Si-블록 공중합체 코어-셀 탄화 입자가 뭉쳐지지 않게 하여, Si-블록 공중합체 코어-셀 탄화 입자가 크게 뭉쳐져 형성되지 않으면서 탄소질 매트릭스 내에 고르게 잘 분산되도록 형성된 것이다. 이와 같이, 상기 Si-블록 공중합체 코어-셀 탄화 입자는 상기 탄소-실리콘 복합체의 탄소질 매트릭스 전체에 걸쳐 고르게 분산되어 형성될 수 있다. 이러한 탄소-실리콘 복합체는 리튬 이차전지의 음극 활물질 용도로 적용시 고용량의 실리콘 특성을 효과적으로 발휘시키면서도 초기효율을 높이고 충방전시 부피 팽창 문제를 완화함으로써 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 가혹한 방전조건, 즉 방전율이 높은 경우에도 고용량을 발현할 수 있는 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] Si-블록 공중합체 코어-셀 탄화 입자가 보다 더 고르게 잘 분산된 탄소-실리콘 복합체는 동일 함량의 실리콘을 포함하더라도 보다 더 우수한 용량을 구현할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 이론 용량의 약 80% 이상으로서 구현될 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 상기 탄소-실리콘 복합체는 구형 또는 구형에 가까운 입자로서 형성될 수 있고, 상기 탄소-실리콘 복합체의 입자 직경이 0.5 μ m 내지 50 μ m 일 수 있다. 상기 범위의 입자 크기를 갖는 탄소-실리콘 복합체는 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 적용시 고용량의 실리콘 특성으로 인한 충전 용량을 효과적으로 발휘시키면서도 초기효율을 높이고 충방전시 부피 팽창 문제를 완화함으로써 리튬 이차전지의 수명 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 상기 탄소-실리콘 복합체는 Si 대 C의 질량비를 1:99 내지 10:90로 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 상기 탄소-실리콘 복합체는 상기 수치 범위 내에서도 고함량으로 실리콘을 함유할 수 있다는 이점이 있고, 고함량의 실리콘을 함유하면서도 실리콘 입자가 잘 분산되어 있으므로, 실리콘을 음극활물질로 사용하는 경우 문제되는 충방전시 부피 팽창 문제를 개선할 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 탄소-실리콘 복합체는 이차전지의 성능을 떨어뜨릴 수 있는 산화물을 거의 포함하지 않기 때문에 산소(O)의 함량이 매우 낮다. 구체적으로, 상기 코어층은 산소(O)의 함량이 0 중량% 내지 1 중량% 일 수 있다. 또한, 상기 탄소질 매트릭스는 다른 불순물 및 부산물 화합물을 거의 포함하지 않고, 대부분 탄소로 구성되며, 구체적으로 상기 탄소질 매트릭스 중 C의 함량이 70 중량% 내지 100 중량%일 수 있다.
- [0073] 이차전지용 음극
- [0074] 본 발명은 상기 탄소-실리콘 복합체; 도전재; 결합재; 및 증점제를 포함하는 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅한 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0075] 상기 이차전지용 음극은 상기 탄소-실리콘 복합체; 도전재; 결합재; 및 증점제를 포함하는 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 형성된다.
- [0076] 상기 도전재로는 탄소계 물질, 금속 물질, 금속 산화물 및 전기 전도성 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 사용될 수 있고, 구체적으로, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 펄버 블랙, 카본 파이버, 플러렌, 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 산화 코발트, 산화 티탄, 폴리페닐렌 유도체, 폴리티오펜, 폴리아센, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 및 폴리아닐린 등이 사용될 수 있다.

- [0077] 상기 결합재로는 스티렌-부타디엔 고무(SBR, Styrene-Butadiene Rubber), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC, Carboxymethyl Cellulose), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있고, 상기 증점제는 점도 조절을 위한 것으로, 카르복시메틸셀룰로스, 하이드록시메틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스 및 하이드록시프로필셀룰로스 등이 사용될 수 있다.
- [0078] 상기 음극 집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄, 또는 이들의 합금 등이 사용될 수 있고, 이들 중 구리 또는 구리합금이 가장 바람직하다.
- [0079] 상기 탄소-실리콘 복합체; 도전재; 결합재; 및 증점제의 중량비는 70~91:5~10:2~10:2~10일 수 있다.
- [0080] 이차전지
- [0081] 본 발명은 상기 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0082] 상기 이차전지는 이차전지용 음극활물질로 나노 크기의 Si-블록 공중합체 코어-셸 탄화 입자가 매우 균일하게 분산되어 포함된 탄소-실리콘 복합체를 사용하였는바, 충전 용량 및 수명 특성이 보다 향상된 것을 특징으로 한다.
- [0083] 상기 이차전지는 상기 이차전지용 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 분리막; 및 전해액을 포함하여 형성된다.
- [0084] 상기 양극 활물질로 사용되는 재료로는 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 등 리튬을 흡장, 방출할 수 있는 화합물 등이 사용될 수 있다.
- [0085] 상기 음극과 양극 사이에서 상기 전극들을 절연시키는 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 다공성 필름이 사용될 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 전해액으로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세트니트릴, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 디프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 또는 디메틸에테르 등의 하나 이상의 비양자성 용매에 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x}+\text{ISO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y}+\text{ISO}_2)$ (단, x,y는 자연수), LiCl , LiI 등의 리튬염으로 이루어지는 하나 이상의 전해질을 혼합하여 용해한 것이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 이차전지 다수를 전기적으로 연결하여 포함하는 중대형 전지모듈 또는 전지팩을 제공할 수 있는데, 상기 중대형 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [0088] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0089] **[실시예]**
- [0090] 실시예 1
- [0091] 이차전지용 음극활물질의 제조
- [0092] 폴리아크릴산과 폴리아크릴로니트릴을 가역적 첨가-분열 연쇄이동(reversible addition fragmentation chain

transfer) 방법으로 폴리아크릴산-폴리아크릴로니트릴 블록 공중합체를 합성하였다. 이때, 폴리아크릴산의 수평균 분자량(M_n)은 4090g/mol이고, 폴리아크릴로니트릴의 수평균 분자량(M_n)은 29370g/mol이다. 폴리아크릴산-폴리아크릴로니트릴 블록 공중합체 0.25g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 분산매 44.75g에 혼합하였다. 혼합된 용액 45g에 평균 입경이 50nm인 Si 입자 5g을 첨가하였다. Si 입자가 첨가된 용액을 음파 호른(sonic horn)에 의해 20kHz의 초음파로 30분간 처리함으로써 슬러리 용액을 제조하였다. 이때, 슬러리 용액에 대하여 동적광산란법(Dynamic light scattering)(측정 기기: ELS-Z2, Otsuka Electronics 제조)에 의해 Si-블록 공중합체 코어-셸 입자의 분포 특성을 측정한 결과, D90/D50=1.37이고, D50=92.8nm이다.

[0093] 탄소 원료로서 피치(QI:4 중량%, SP:30℃) 120g과 상기 슬러리 용액 34g을 혼합 및 분산한 후, 증류하여 NMP를 제거하였다. 이후, 7bar 하에 500℃에서 6시간 동안 1차 탄화시킨 후, 제트밀(jet-mill) 방법에 의해 1차 분쇄하여 D90/D50=2.15이고, D50=7.7 μ m의 입자 분포를 가지는 1차 탄화물을 제조하였다. 이후, 1bar 하에 1000℃에서 1시간 동안 2차 탄화시킨 후, 제트밀(jet-mill) 방법에 의해 2차 분쇄하여 분쇄 수득률이 90% 이상이고, D90/D50=1.76이며, D50=7 μ m의 입자 분포를 가지는 2차 탄화물을 제조함으로써, 탄소-실리콘 복합체를 제조하였다. 이때, 탄소-실리콘 복합체는 Si 대 C의 질량비를 4:96으로 포함한다.

[0094] 이차전지용 음극의 제조

[0095] 상기 탄소-실리콘 복합체 : 카본블랙(CB) : 카복실메틸셀룰로스(CMC) : 스티렌부타디엔(SBR) = 91:5:2:2의 중량비로 물에 혼합하여 음극 슬러리용 조성물을 제조하였다. 이를 구리 집전체에 코팅하고, 110℃ 오븐에서 약 1시간 동안 건조 및 압연하여 이차전지용 음극을 제조하였다.

[0096] 이차전지의 제조

[0097] 상기 이차전지용 음극, 분리막, 전해액 (에틸렌카보네이트:디메틸카보네이트 (1:1 중량비)의 혼합 용매로서, 1.0M LiPF₆ 첨가됨), 리튬 전극 순으로 적층하여 코인 셀(coin cell) 형태의 이차전지를 제조하였다.

[0098] 실시예 2

[0099] 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하되, 1100℃에서 1시간 동안 2차 탄화시켜 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다.

[0100] 실시예 3

[0101] 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하되, 탄소 원료로서 피치(QI:0 중량%, SP:110℃)를 사용하여 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다.

[0102] 비교예 1

[0103] 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하되, 850℃에서 1시간 동안 2차 탄화시켜 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다.

[0104] 비교예 2

[0105] 비교예 1과 동일한 조건에서 수행하되, 1차 탄화 공정 후 1차 분쇄를 생략하고, 2차 탄화공정 후 볼밀(ball-milling) 방법에 의해 분쇄하여 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다. 이때, 2차 탄화물의 입자 분포는 50 μ m 이하이고 분쇄 수득율은 60% 이하이다.

[0106] 비교예 3

[0107] 비교예 1과 동일한 조건에서 수행하되, 1차 탄화 공정 후 1차 분쇄를 생략하고, 2차 탄화공정 후 제트밀(jet-milling) 방법에 의해 분쇄하여 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다. 이때, 2차 탄화물의 입자 분포는 D50=7.9 μ m이고 분쇄 수득율은 30% 이하이다.

비교예 4

비교예 1과 동일한 조건으로 수행하되, 1차 탄화 공정을 생략하여 탄소-실리콘 복합체 및 이를 적용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제조하였다.

실험예 1

실시에 1~3 및 비교예 1~4에서 제조된 이차전지에 대하여 하기 조건으로 충방전 실험하였다.

1g 중량당 300mA를 1C라고 가정할 때, 충전 조건은 0.2C로 0.01V까지 정전류와 0.01V에서 0.01C까지 정전압으로 제어하였으며, 방전 조건은 0.2C로 1.5V까지 정전류로 측정하였다.

초기 방전 용량을 초기 충전 용량으로 나눈 초기효율 및 초기 방전 용량 대비 25 사이클 후 방전 용량 유지율을 %로 환산한 25 사이클 후 방전 용량 유지율(%) 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

	초기효율(%)	25 사이클 후 방전 용량 유지율(%)
실시에 1	84.7	100
실시에 2	83.5	92
실시에 3	79.8	93
비교예 1	76.0	92
비교예 2	69.2	93
비교예 3	72.9	92
비교예 4	74.0	78

표 1에서 보듯이, 실시에 1~3에서 제조된 이차전지는 1차 탄화 공정 후 제트밀(jet-mill) 방법에 의해 1차 분쇄를 수행하고, 1000℃ 이상에서 2차 탄화 공정을 수행하여 제조된 탄소-실리콘 복합체를 음극 활물질로 사용한 결과, 초기효율이 크게 향상되었음을 확인할 수 있는데 반하여, 비교예 1과 같이 1000℃ 미만에서 2차 탄화 공정을 수행한 경우 탄소의 결정화도가 낮아 불안정성이 높으므로 초기효율이 떨어지는 결과를 보인다.

비교예 2~3에서 제조된 이차전지는 2차 탄화 공정에서 온도의 영향과 더불어 1차 분쇄를 생략하였는바, 최종 탄화물의 입자 분포가 고르지 않고 미분의 입자가 많이 존재하므로 비교예 1보다도 초기효율이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

도 2는 비교예 3(A) 및 실시에 1(B)에서 제조된 최종 탄화물에 대한 SEM 이미지이다. 도 2에서 보듯이, 비교예 3(A)에서 제조된 최종 탄화물은 실시에 1(B)에서 제조된 최종 탄화물에 비해 입자 분포가 고르지 않고 미분의 입자가 많이 존재함을 확인할 수 있다.

또한, 비교예 1~3에서 제조된 이차전지는 1차 및 2차 탄화 공정을 모두 수행한 결과 25 사이클 후에도 방전 용량 저하 문제를 현저히 개선하였음을 확인할 수 있는데 반하여, 1차 탄화 공정은 생략하고 2차 탄화 공정만 수행하여 제조된 비교예 4는 25 사이클 후 방전 용량이 크게 저하되어 전형적으로 실리콘 사용시 발생하는 용량 저하 문제를 나타내었다.

한편, 탄소원료로서 피치의 경우 불용분(QI)의 함량과 연화점(SP)에 따라 충방전 결과의 차이를 보이는데, 불용분(QI)이 0~4중량%이고, 연화점(SP)이 30~110℃일때, 이차전지의 초기효율 및 수명 특성은 향상된 결과를 보인다.

특히, 실시에 1에서 제조된 이차전지는 불용분(QI)이 4중량%이고, 연화점(SP)이 20℃인 피치를 사용하여 1차 탄화 공정 후 1차 분쇄를 수행하고, 1000℃에서 2차 탄화 공정 후 2차 분쇄를 수행하여 제조된 탄소-실리콘 복합체를 음극 활물질로 사용하였는바 이차전지의 초기효율 및 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0121]

실험예 2

[0122]

실시에 1~2 및 비교예 1에서 제조된 이차전지에 대하여 하기 조건으로 방전율별 특성 평가를 하였다. 1g 중량당 300mA를 1C 라고 가정할 때, 충전조건은 0.2C로 0.01V까지 정전류와 0.01V에서 0.01C까지 정전압으로 제어하였으며, 방전조건은 0.2C, 0.5C, 1C, 2C로 각 5사이클씩 1.5V까지 정전류로 측정하였다.

[0123]

도 3는 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 이차전지에 대하여 방전율별 용량을 측정하여 각 방전율에 따른 용량 유지율 결과를 나타낸 그래프이다.

[0124]

도 3에서 보듯이, 실시예 1~2에서 제조된 이차전지는 방전율이 0.2C에서 2C로 점차 가혹한 조건으로 방전할 경우에도 용량 유지율이 높은데 반해, 비교예 1로 제조된 이차전지는 0.2C부터 용량 유지율의 저하가 일어나고, 2C에서는 급격한 용량 유지율의 저하를 나타내었다.

[0125]

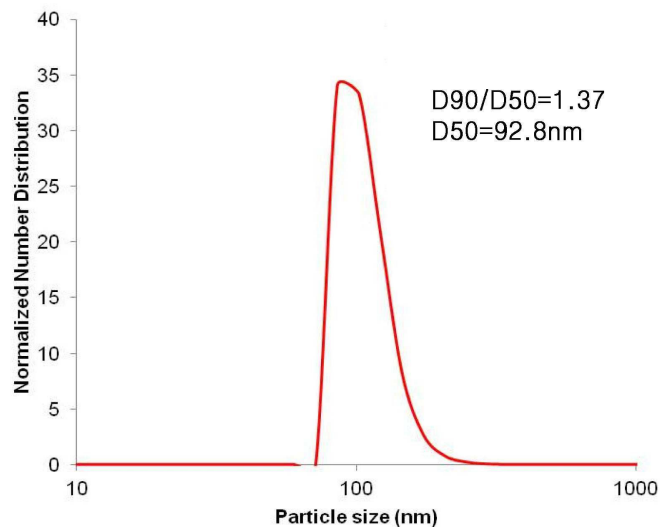
즉, 1000℃ 이상의 높은 온도에서 2차 탄화공정을 수행하는 경우, 이차전지의 출력특성을 보다 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0126]

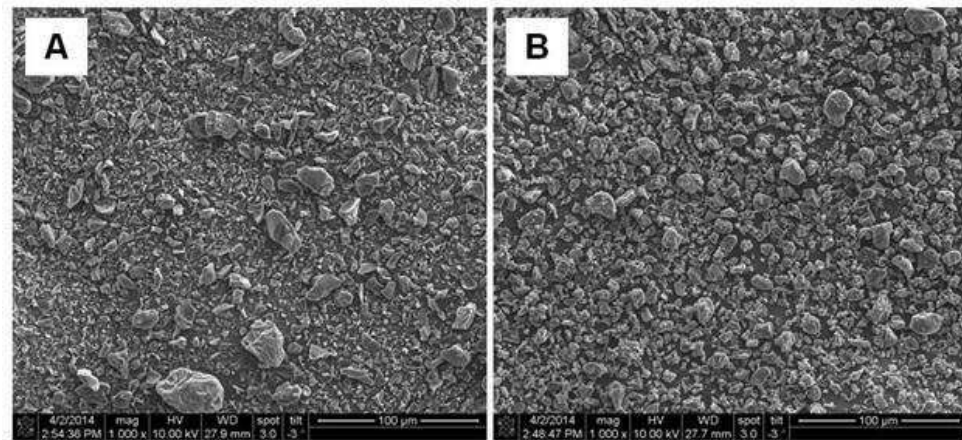
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

