(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0042028
(43) 공개일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/113 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/113 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0121456
(22) 출원일자 2018년10월12일
심사청구일자 2018년10월12일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김선재
서울특별시 광진구 아차산로 262 더샵스타시티 D동 401호
양현우
인천광역시 계양구 용종로 123 학마을서원아파트 128동 1401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

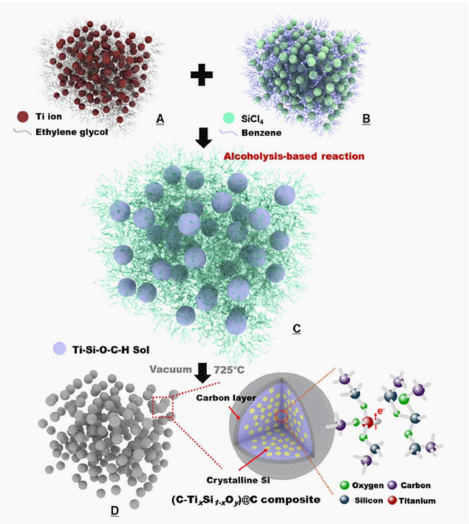
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 에너지 저장소자**

(57) 요 약

Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 에너지 저장소자를 제공한다. 상기 복합체는 실리콘 산화물 비정질 매트릭스를 구비하는 입자를 포함한다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 티타늄이 도핑된다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 탄소가 분산된다. 상기 입자의 적어도 일부 표면 상에 탄소층이 코팅된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
C01P 2002/02 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
강나영
서울특별시 광진구 아차산로70길 62 광장현대3단지 아파트 308동 1402호

이대인
서울특별시 관악구 행운1길 52-4 (봉천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016R1A2B4014521
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 용액 반응법을 이용한 리튬 이차전지 음극재용 높은 가역성과 고용량을 갖는 SiOx 활물질 합성기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 세종대학교
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M3D1A1069713
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원사업
연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율 1/2
주관기관 세종대학교
연구기간 2015.12.04 ~ 2021.12.03

명 세 서

청구범위

청구항 1

다가 알코올(polyol) 내에 Ti 염이 함유된 제1 용액을 준비하는 단계;

방향족 화합물 내에 Si 염이 함유된 제2 용액을 준비하는 단계;

상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 상기 Ti 염, 상기 Si 염 및 상기 다가 알코올의 졸-겔 반응에 의해 슬러리를 형성하는 단계;

상기 슬러리를 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 용액는 상기 다가 알코올 내에 상기 Ti 염이 용해되어 형성된 Ti 이온이 균질하게 분포하는 균질용액인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Ti 염은 Ti 할라이드인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다가 알코올은 하기 화학식 1로 표시되는 2 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법:

[화학식 1]

$R^2(OH)_m$

상기 화학식 1에서, R^2은 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C18의 아릴기, 또는 C6 내지 C18의 알킬아릴기이고, m은 2 내지 4의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 용액는 상기 방향족 화합물 내에 상기 Si 염이 균질하게 분포하는 균질용액인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 벤젠인 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 용액는 상기 다가 알코올과 Ti 할라이드의 혼합액이고, 상기 제2 용액는 상기 방향족 화합물과 Si 할라이드의 혼합액이고,

상기 방향족 화합물 100㎖ 당 상기 다가알코올은 20 내지 40㎖, 상기 Si 할라이드는 30 내지 50㎖, 그리고 상기 Ti 할라이드는 0.05 내지 4㎖로 함유되는 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열처리는 진공분위기에서 600 ℃ 내지 900 ℃의 온도로 수행하는 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법.

청구항 10

실리콘 산화물 비정질 매트릭스를 구비하는 입자;

상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 도핑된 티타늄;

상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 탄소; 및

상기 입자의 적어도 일부 표면 상에 코팅된 탄소층을 구비하는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 티타늄은 Ti^{4+}와 더불어 Ti^{3+}로 존재하는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 티타늄은 0.1 내지 4wt%로 함유되는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 티타늄은 0.15 내지 0.5wt%로 함유되는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 티타늄은 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에서 균일한 분포를 나타내는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 탄소는 비정질 탄소인 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 탄소층은 나노미터 두께의 비정질 탄소층인 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 Si 나노결정들을 더 포함하는 실리콘 산화물/탄소 복합체.

청구항 18

제10항 내지 제17항 중 어느 한 항의 실리콘 산화물/탄소 복합체를 구비하는 제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 에너지 저장소자.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 에너지 저장 소자는 리튬 이차 전지이고,

상기 제1 전극은 음극인 에너지 저장소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학 에너지 저장소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0003] 최근에는 흑연과 같은 탄소계 음극활물질이 많이 사용되고 있으나, 흑연과 같은 탄소계 음극활물질은 이론용량의 상한이 약 372 mAh/g로 제한되어 있어, 고용량을 요구하는 모바일 디지털융합기기에 부응하는 음극소재로는 미흡하다. 이를 해결하기 위해, 실리콘계 음극활물질을 사용하여 이론용량을 향상시키고자 하는 시도가 있다.

[0004] 그러나, 실리콘계 음극활물질은 리튬을 흡수 저장할 때에 결정구조의 변화가 야기되어 300% 이상의 큰 부피변화가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 부피변화로 인해 구성품의 온전한 상태(integrity)가 붕괴됨에 따라 용량 유지율이 크게 떨어지는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 공개 2009-0034045

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 용량 유지율이 향상되면서도 전도성이 우수한 음극 활물질을 제공함에 있다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법을 제공한다. 먼저, 다가 알코올(polyol) 내에 Ti 염이 함유된 제1 용액을 준비한다. 방향족 화합물 내에 Si 염이 함유된 제2 용액을 준비한다. 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 상기 Ti 염, 상기 Si 염 및 상기 다가 알코올의 졸-겔 반응에 의해 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리를 건조 및 열처리하여 실리콘 산화물/탄소 복합체를 제조

한다.

[0009] 상기 제1 용액는 상기 다가 알코올 내에 상기 Ti 염이 용해되어 형성된 Ti 이온이 균질하게 분포하는 균질용액일 수 있다. 상기 Ti 염은 Ti 할라이드일 수 있다.

[0010] 상기 다가 알코올은 하기 화학식 1로 표시되는 2 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물일 수 있다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $R^2(OH)_m$

[0013] 상기 화학식 1에서, R^2은 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C18의 아릴기, 또는 C6 내지 C18의 알킬아릴기이고, m은 2 내지 4의 정수일 수 있다.

[0014] 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜일 수 있다.

[0015] 상기 제2 용액는 상기 방향족 화합물 내에 상기 Si 염이 균질하게 분포하는 균질용액인일 수 있다. 상기 방향족 화합물은 벤젠일 수 있다.

[0016] 상기 제1 용액는 상기 다가 알코올과 Ti 할라이드의 혼합액이고, 상기 제2 용액는 상기 방향족 화합물과 Si 할라이드의 혼합액이고, 상기 방향족 화합물 100㎖ 당 상기 다가알코올은 20 내지 40㎖, 상기 Si 할라이드는 30 내지 50㎖, 그리고 상기 Ti 할라이드는 0.05 내지 4㎖로 함유될 수 있다.

[0017] 상기 열처리는 진공분위기에서 600 ℃ 내지 900 ℃의 온도로 수행할 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 실리콘 산화물/탄소 복합체를 제공한다. 상기 복합체는 실리콘 산화물 비정질 매트릭스를 구비하는 입자를 포함한다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 티타늄이 도핑된다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 탄소가 분산된다. 상기 입자의 적어도 일부 표면 상에 탄소층이 코팅된다.

[0019] 상기 티타늄은 Ti^{4+}와 더불어 Ti^{3+}로 존재할 수 있다. 상기 티타늄은 0.1 내지 4wt%로 함유될 수 있다. 상기 티타늄은 0.15 내지 0.5wt%로 함유될 수 있다. 상기 티타늄은 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에서 균일한 분포를 나타낼 수 있다.

[0020] 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 탄소는 비정질 탄소일 수 있다. 상기 탄소층은 나노미터 두께의 비정질 탄소층일 수 있다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 Si 나노결정들을 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 에너지 저장소자를 제공한다. 상기 에너지 저장소자는 상기 실리콘 산화물/탄소 복합체를 구비하는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함한다. 상기 에너지 저장 소자는 리튬 이차 전지이고, 상기 제1 전극은 음극일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 용량 유지율이 향상되면서도 전도성이 우수한 음극 활물질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ti 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.

도 3은 음극 활물질 제조예의 진행과정 중 에틸렌 글리콜 (EG) 자체(a), 그리고 이에 $TiCl_4$을 넣고 혼합한 혼합용액(b)에 레이저를 투과시킨 사진들을 나타내고, 도 4는 벤젠 자체(a), 그리고 이에 $TiCl_4$을 넣고 혼합한 혼합용액(b)에 레이저를 투과시킨 사진들을 나타낸다.

도 5은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 분말(c), $C\text{-}SiO_x$ 분말(a), 및 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체 분말(b)을 촬영한 SEM 이미지들을 나타낸다.

도 6은 음극 활물질 비교예 2에서 얻어진 (C-SiO_x)@C 복합체 입자의 표면을 확대하여 나타낸 SEM 이미지이다.

도 7은 음극 활물질 제조예 3 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말(b) 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말(a)에 대한 질소 흡/탈착 등온선들을 나타낸다.

도 8은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말에 대한 XRD (X-ray diffraction) 패턴(a)과 라만 스펙트럼(b)을 나타낸다.

도 9는 음극 활물질 제조예 3에 따라 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말의 TEM 원소 매핑 이미지 (Transmission Electron Microscopy elemental mapping images) (a), 배율을 달리하여 촬영한 TEM 이미지들 (b, c)을 보여준다.

도 10은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다.

도 11은 음극 활물질 제조예 9에 따라 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다.

도 12는 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지의 2 내지 100번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프(a), 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프(b), 전류 밀도 특성을 보여주는 그래프(c), 그리고 1A/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프(d)를 나타낸다.

도 13은 이차전지 제조예들 3 및 10에 따른 이차전지의 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.

도 14는 이차전지 제조예들 3 및 9, 그리고 이차전지 비교예 2에 따른 이차전지들의 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.

도 15는 이차전지 제조예들 1 내지 9, 그리고 이차전지 비교예 2에 따른 이차전지들의 음극 활물질 내 Ti 함량에 따른 첫번째 사이클에서의 방전용량을 보여주는 그래프이다.

도 16은 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지를 100 mA/g의 전류밀도로 50 사이클 구동한 후에 얻어진, 10 mV의 ac 진폭을 갖는 1 MHz ~ 1 mHz의 주파수 범위에 걸친 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)에 따른 나이키스트 플롯(Nyquist plot)(a) 및 저주파 범위에서의 Z_{re}-$\omega^{-1/2}$ 플롯이다.

도 17은 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지를 1 A/g의 전류밀도로 300 사이클 구동한 후에 이차전지들의 음극으로부터 취하여진 음극활물질들을 촬영한 TEM 이미지들을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0026] Ti 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ti 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 제조방법을 나타낸 개략도이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 다가 알코올(polyol) 내에 Ti 염이 함유된 용액(A)과 방향족 화합물 내에 Si 염이 함유된 용액(B)을 혼합할 수 있다. 용액(A) 내에서 Ti 염은 상기 다가 알코올 내에서 용해됨에 따라, 용액(A) 내에서 상기 Ti 염 구체적으로 Ti 이온은 균질하게 분포할 수 있고, 이에 따라 상기 용액(A)은 균질 용액일 수 있다. 한편, Si 염은 방향족 화합물의 비극성 특성으로 인한 분산력으로 용액(B) 내에서 균질하게 분포하여, 상기 용액(B) 또한 균질 용액일 수 있다. 상기 용액(A)와 상기 용액(B)의 혼합은 실온 및 대기압 하에서 진행될 수 있다.

[0029] 상기 Ti 염은 Ti 할라이드일 수 있고, 상기 Ti 할라이드는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, 또는 TiI_4 일 수 있다. 일 예로서, Ti 할라이드는 $TiCl_4$일 수 있다.

[0030] 상기 다가 알코올(polyol)은 하기 화학식 1로 표시될 수 있는 2 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물일 수 있다.

[0031] [화학식 1]

[0032] $R^2(OH)_m$

[0033] 상기 화학식 1에서, R^2은 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C18의 아릴기, 또는 C6 내지 C18의 알킬아릴기일 수 있다. m은 2 내지 4의 정수일 수 있다.

[0034] 상기 다가 알코올(polyol)은 예를 들어 다이올(diol, m=2), 트라이올(triol, m=3), 또는 테트롤(tetrol, m=4)일 수 있다. 다이올은 일 예로서, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(예를 들어, 1, 2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올), 부틸렌글리콜(예를 들어, 1, 2-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 2,3-부탄다이올), 피나콜(pinacol), 레조르시놀(resorcinol), 또는 비스페놀 A(bisphenol A)일 수 있다. 트라이올은 일 예로서, 글리세롤 또는 벤젠 트라이올일 수 있다.

[0036] 상기 Si 염은 실리콘 할라이드일 수 있다. 다시 말해서, 상기 용액(B)는 방향족 화합물과 실리콘 할라이드의 혼합액일 수 있다. 상기 실리콘 할라이드는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0037] [화학식 2]

[0038] $SiR^1_nX_{4-n}$

[0039] 상기 화학식 2에서,

[0040] X는 Cl, Br, 또는 I일 수 있고, R^1은 수소, 메틸, 에틸, 또는 프로필일 수 있고, n은 0, 1, 또는 2일 수 있다. n이 2인 경우에, 두 개의 R^1은 같거나 서로 다를 수 있다. 상기 실리콘 할라이드는 일 예로서, $SiCl_4$일 수 있다.

[0041] 상기 방향족 화합물은 탄소수 6 내지 12개인 방향족 화합물로서, 탄소 전구체일 수 있다. 일 예로서, 상기 방향족 화합물은 비치환 또는 치환된 벤젠, 비치환 또는 치환된 바이페닐, 비치환 또는 치환된 나프탈렌, 비치환 또는 치환된 안트라센, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 치환기로는 하이드록실기, 메틸기, 또는 니트로기일 수 있다. 일 예로서, 상기 치환된 벤젠은 톨루엔, 크실렌(xylene), 또는 니트로벤젠일 수 있다.

[0043] 상기 용액 (A)와 상기 용액 (B)의 혼합액 내에서 상기 방향족 화합물 100㎖ 당 상기 다가알코올은 20 내지 40㎖, 상기 Si 할라이드는 30 내지 50㎖, 그리고 Ti 염은 0.05 내지 4㎖로 함유될 수 있다. 상기 Ti 염은 일 예로서, 0.06 내지 2㎖, 0.06 내지 1㎖, 0.08 내지 0.5㎖, 또는 0.1 내지 0.2㎖로 함유될 수 있다.

[0044] 상기 용액 (A)와 상기 용액 (B)의 혼합액 내에서 Ti 염, Si 할라이드, 및 다가 알코올(polyol)은 알코올 첨가에 의해 분해(alcoholysis)에 기반한 반응을 진행하여 슬러리화 또는 겔화될 수 있다.

[0045] 구체적으로, 상기 Ti 염이 $TiCl_4$이고, Si 할라이드가 $SiCl_4$이고, 다가 알코올이 에틸렌글리콜(EG)일 때, 하기 반응식 1과 같은 반응이 일어날 수 있다.

[0046] [반응식 1]

[0047] $xTiCl_4+(1-x)SiCl_4+yC_2H_4(OH)_2+zC_6H_6 \rightarrow Ti_xSi_{1-x}(O_2C_2H_4)_y+ zC_6H_6+ \alpha HCl \uparrow$ (단계 1)

[0048] $Ti_xSi_{1-x}(O_2C_2H_4)_y+zC_6H_6$(열처리)$\rightarrow Ti_xSi_{1-x}(OC)_y+6zC+yCO \uparrow + (2y + 3z)H_2\uparrow$ (단계 2)

[0049] $Ti_xSi_{1-x}(OC)_y+6zC \rightarrow (C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 (단계 3)

[0050] 상기 반응식 1의 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체에서 x는 0 이상 1 미만일 수 있고, y는 1 이상 2 미만일 수 있다. 나머지 변수들은 각 물질의 양들로 다양하게 조절될 수 있다.

[0051] 반응식 1을 참조하면, $TiCl_4$, $SiCl_4$, 및 EG가 알코올 첨가에 의해 분해되어 $Ti_xSi_{1-x}(O_2C_2H_4)_y$ 즉, Ti-Si-O-C-H 졸 또는 겔(C)을 형성할 수 있다. 이 때, Ti-Si-O-C-H 졸 또는 겔(C)은 벤젠 내에 분산된 상태로 존재 즉, 혼합액은 슬러리화될 수 있다. 이 때 슬러리는 황색 미네랄-유사 고체의 형태를 가질 수 있다.

[0052] 이 후, 상기 슬러리를 건조시킨 후 열처리할 수 있다. 상기 열처리를 통해 Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체(D)를 얻을 수 있다.

[0053] 상기 열처리는 450℃ 내지 1000 ℃의 온도, 바람직하게는 550 ℃ 내지 950 ℃, 더 바람직하게는 600 ℃ 내지 900 ℃에서 수행될 수 있으며, 진공, 불활성 분위기, 또는 환원성 분위기에서 수행될 수 있다. 일 예로서, 상기 열처리는 진공에서 수행할 수 있다.

[0054] 상기 열처리 과정에서 상기 반응식 1의 단계 2 및 단계 3이 진행되면서 Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 분말(D) 즉, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체가 생성될 수 있다.

[0055] Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 분말(D) 내의 입자들은 Ti가 균일하게 도핑된 실리콘 산화물 비정질 매트릭스를 구비하며, 상기 매트릭스 내에 다가 알코올의 알킬기 또는 벤젠로부터 비롯된 비정질 탄소가 균일하게 분포할 수 있고, 또한 상기 비정질 매트릭스의 일부 영역 내에 Si 나노결정들이 분포할 수 있으며, 상기 입자의 적어도 일부 표면 상에 비정질 탄소층이 코팅될 수 있다.

[0057] 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 도핑된 Ti는 Ti^{4+}와 더불어 Ti^{3+}로 존재할 수 있다. 다시 말해서, Ti는 TiO_x (x는 1.5 이상 2 미만)으로 존재하여 Ti가 균일하게 도핑된 실리콘 산화물 비정질 매트릭스는 산소공공으로 인해 전도성이 향상될 수 있다. 한편, Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체(D)는 4.75wt% 미만, 구체적으로는 0.1 내지 4wt% 또는 0.1 내지 1.5wt%, 나아가 0.1 내지 0.8, 더 나아가 0.15 내지 0.5wt%, 일 예로서, 0.2 내지 0.4wt%의 Ti를 함유할 수 있다. 이러한 범위 내에서 Ti의 적어도 일부는 실리콘 산화물/탄소 복합체(D) 내에서 Ti^{3+}로 도핑될 수 있다. 상기 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 도핑된 Ti는 균일하게 분포할 수 있는데, 이는 Ti 염과 다가 알코올(polyol)의 혼합액(A) 내에서 Ti가 균질하게 분포하는 균질 용액을 형성한 후 Si 할라이드와 방향족 화합물의 혼합액(B)과 혼합하였기 때문일 수 있다.

[0058] 또한, 실리콘 산화물 비정질 매트릭스 내에 분산된 비정질 탄소 또한 전도성 경로로서 이용될 수 있어 복합체 분말의 전도성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0059] 한편, 입자 표면 상에 코팅된 비정질 탄소층은 복합체 내에 리튬 이온이 충전 또는 방전되는 과정에서의 부피변화를 억제할 수 있어 이를 활물질로 사용한 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다. 상기 비정질 탄소층은 나노미터의 두께를 가질 수 있는데, 구체적으로 5 내지 50nm의 두께를 가질 수 있다.

[0060] 상기 Si 나노결정들은 1 내지 20 nm의 크기를 가질 수 있다.

[0061] Ti가 도핑된 실리콘 산화물/탄소 복합체 입자들은 100 nm 내지 10 um의 사이즈를 가질 수 있다.

[0062]

[0063] 에너지 저장소자

[0064] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.

[0065] 본 실시예에서, 에너지 저장소자는 전기화학 에너지 저장소자로서, 전기화학 캐패시터 또는 이차전지일 수 있다. 전기화학 캐패시터는 슈퍼캐패시터 또는 리튬 이온 캐패시터일 수 있다. 이차전지는 리튬이차전지, 나트륨이차전지, 또는 리튬공기전지일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 도 2를 참조하면, 에너지 저장소자는 음극 활물질층(120), 양극 활물질층(140), 및 이들 사이에 개재된 분리막(130)을 포함한다. 음극 활물질층(120)과 분리막(130) 사이, 및 양극 활물질층(140)과 분리막(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.

[0067] 분리막(130)은 절연성의 다공체로서 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 필름 적층체나 셀룰로오스, 폴리에스테르, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 섬유부직포일 수 있다.

[0068] 전해질(160)은 수계 또는 비수계의 전해질 용액일 수 있으나, 소자의 동작전압을 높이기 위해서는 비수계 전해질 용액이 바람직하다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전해질(160)은 고체 전해질일 수도 있다. 비수계 전해질 용액은 전해질과 매질을 구비하는데, 전해질은 리튬염, 구리염 또는 암모늄염일 수 있다. 리튬염은 리튬퍼클로로레이트($LiClO_4$), 리튬테트라플루오르보레이트($LiBF_4$), 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$), 리튬트리플루오르메탄셀포네이트($LiCF_3SO_3$), 리튬헥사플루오르아세네이트($LiAsF_6$), 또는 리튬트리플루오르메탄설포닐이미드($Li(CF_3SO_2)_2N$)일 수 있다. 구리염은 싸이오사이안산 구리(I) (copper (I) thiocyanate), 트리플레이트 구리(II) (copper (II) triflate) 등일 수 있다. 암모늄염은 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEABF_4$), 트라이에틸모노메틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, N, N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄(DEME)염일 수 있다. 상기 매질는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트. 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 아크릴로니트릴 또는 γ-카프로락톤일 수 있다.

[0069] 음극 활물질층(120)은 도 1, 도 2a, 및 도 2b를 참조하여 설명한 금속산화막 캡핑된 금속/카본 결정 입자 복합체(도 1 또는 도 2a의 CX)를 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 금속산화막 캡핑된 금속/카본 결정 입자 복합체를 고분자 바인더 및 용매와 섞어 슬러리를 형성한 후, 슬러리를 음극 집전체(110) 상에 도포 및 건조하여 음극 활물질층(120)을 형성할 수도 있다. 상기 복합체 내의 카본 결정 입자가 도전재의 역할을 수행할 수도 있으므로 상기 슬러리에서 도전재는 생략할 수 있다.

[0070] 상기 음극 집전체는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다. 일 실시예서, 음극 집전체는 구리 또는 스테인레스강일 수 있다. 이러한 음극 집전체의 상부면은 상기 음극 활물질층(120)과의 접착강도 향상을 위해 조면화된(roughened) 것일 수 있다.

[0071] 한편, 양극(140)은 양극 활물질, 고분자 바인더, 및 용매를 혼합한 슬러리를 양극 집전체(150) 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 양극 활물질은 코발트, 망간, 니켈, 철, 또는 이들의 조합과 리튬과의 복합산화물 또는 복합인산화물중 1종 이상을 함유할 수 있다. 일 예로서, 양극 활물질은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li(Co_xNi_{1-x})O_2(0.5\leq x<1)$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_5O_{12}$, 또는 $Li_{1+x}(Ni_{1-y-z}Co_yMn_z)_{1-x}O_2(0\leq x\leq 0.2,\ 0.1\leq y\leq 0.5,\ 0.1\leq z\leq 0.5,\ 0<y+z<1)$일 수 있다.

[0072] 상기 음극 활물질층 및 양극 활물질층을 형성함에 있어서 사용되는 고분자 바인더는 서로에 상관없이 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지; 카복시메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스를 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층 및 양극 활물질층을 형성함에 있어서 사용되는 용매는 유기 용매일 수 있고, 일 예로서, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다.

[0073] 상기 양극 집전체(150)는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다. 일 실시예서, 양극 집전체는 알루미늄 또는 스테인레스강일 수 있다. 이러한 양극 집전체(150)의 상부면 또한 상기 양극 활물질층(140)과의 접착강도 향상을 위해 조면화된(roughened) 것일 수 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0076] <음극 활물질 제조예들 1 내지 9: $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 분말>

[0077] 하기 표 1에 기재된 양의 $TiCl_4$ (99.9 % SHOWA)를 에틸렌 글리콜 (EG, 99.9 %, Samchun Co.)(13 mL)에 1일 동안 교반하여 분산시켰다. 하기 표 1에 기재된 양의 비극성 $SiCl_4$ (99 %, Wako Co.)를 50 mL의 벤젠 (99.5 %, Daejung Co.)에 30 분 동안 균일하게 분산시켰다. EG 및 $TiCl_4$의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 벤젠과 $SiCl_4$의 혼합물을 첨가함에 따라, 용액-상태 혼합물은 Si, Ti, O 및 C 원소를 함유하는 황색 미네랄-유사 고체로 빠

르게 변형되었다. 상기 황색 미네랄-유사 고체를 상온에서 건조시킨 후, 마지막으로 진공 분위기의 튜브 노(tube furnace)에서 상기 황색 미네랄-유사 고체를 725℃에서 1 시간 동안 열처리함으로써, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 분말을 얻었다.

표 1

[0079]

음극활물질 제조예 #	$SiCl_4$: $TiCl_4$ (v/v)	$SiCl_4$ (mL)	$TiCl_4$ (mL)	ICP 질량 분석법에 따른 Ti 함량 (mg/kg)	Ti (wt.%)	Ti 몰랄농도 (mol/kg)
1	600 : 1	20	0.033	1124.271	0.11	0.023
2	500 : 1	20	0.04	1580.974	0.16	0.025
3	**400 : 1**	**20**	**0.05**	**2100.01**	**0.21**	**0.044**
4	300 : 1	20	0.067	2518.305	0.25	0.053
5	200 : 1	20	0.1	3109.432	0.31	0.065
6	100 : 1	20	0.2	4862.671	0.49	0.102
7	50 : 1	20	0.4	7160.522	0.72	0.150
8	25 : 1	20	0.8	12952.131	1.30	0.271
9	10 : 1	20	2	47527.41	4.75	0.993

[0081] <음극 활물질 제조예 10: $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$복합체 분말>

[0082] 음극 활물질 제조예 3과 동일한 양의 $TiCl_4$,EG,$SiCl_4$ 및 벤젠을 이용하되, $TiCl_4$(0.05mL)와 $SiCl_4$ (20 mL)를 50 mL의 벤젠에 30 분 동안 균일하게 분산시켰다. $TiCl_4$,$SiCl_4$,벤젠의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 EG 를 첨가함에 따라, 용액-상태 혼합물은 Si, Ti, O 및 C 원소를 함유하는 황색 미네랄-유사 고체로 빠르게 변형되었다. 혼합하여 용액 내에 황색 미네랄-유사 고체를 형성하고, 이를 상온에서 건조시킨 후 진공 분위기의 튜브 노(tube furnace)에서 725℃에서 1 시간 동안 열처리함으로써, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$복합체 분말을 얻었다.

[0084] <음극 활물질 비교예 1 : $C\text{-}SiO_x$ 분말>

[0085] $SiCl_4$ (20 mL)과 EG (13 mL)를 혼합 및 교반하여 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 상온에서 건조시킨 후 진공 분위기의 튜브 노(tube furnace)에서 725℃에서 1 시간 동안 열처리하여 미세 분말 형태의 $C\text{-}SiO_x$을 얻었다.

[0087] <음극 활물질 비교예 2 : $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체 분말>

[0088] $SiCl_4$ (20 mL)과 EG (13 mL)를 50 mL의 벤젠에 넣어 혼합 및 교반하여 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 상온에서 건조시킨 후 진공 분위기의 튜브 노(tube furnace)에서 725℃에서 1 시간 동안 열처리하여 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체 분말을 얻었다.

[0090] 도 3은 음극 활물질 제조예의 진행과정 중 에틸렌 글리콜 (EG) 자체(a), 그리고 이에 $TiCl_4$을 넣고 혼합한 혼합용액(b)에 레이저를 투과시킨 사진들을 나타내고, 도 4는 벤젠 자체(a), 그리고 이에 $TiCl_4$을 넣고 혼합한 혼합용액(b), 그리고 이에 추가적으로 벤젠 용액을 첨가하여 희석 시킨 용액(c)에 레이저를 투과시킨 사진들을 나타낸다. 이 때, 용액 내에 입자들이 존재하는 경우 레이저 광이 입자에 의해 산란되어 용액 내에 레이저 광의 경로가 보이게 된다.

[0091] 도 3을 참조하면, $TiCl_4$와 EG의 반응시 입자가 생기지 않았기 때문에 산란이 발생하지 않았다. 이는 EG와 $TiCl_4$

가 졸-겔반응을 일으키지 않고, $TiCl_4$가 EG 내에 균질하게 용해됨을 의미할 수 있다. 이 때, $TiCl_4$는 공기중의 물보다는 EG와 먼저 반응하면서 EG 내에 균질하게 용해되는 것으로 이해되었다.

[0092] 반면 도 4를 참조하면, $TiCl_4$와 벤젠을 반응 시킨 용액에서는 $TiCl_4$가 공기중의 물과 반응하여 수산화물이 형성됨에 따라 불투명한 용액을 관찰할 수 있다. 그리고 이에 벤젠 용액을 첨가하여 희석시킨 용액에서도 입자의 산란에 의해 레이저 광의 경로를 확인할 수 있다.

[0093] 이로부터, $TiCl_4$와 EG를 섞은 후 $SiCl_4$ 및 벤젠의 혼합용액과 혼합하는 경우, EG 내에 균질하게 분산된 $TiCl_4$가 $SiCl_4$와 반응하여 $Si_{1-x}Ti_xCl_4$를 형성하고 이와 EG와의 졸-겔 반응을 통해 실리콘 산화물 매트릭스 내에 균질하게 Ti가 도핑된 $Si_{1-x}Ti_xO_{2-y}$를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0095] 도 5은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말(c), C-SiO_x 분말(a), 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말(b)을 촬영한 SEM 이미지들을 나타낸다. 도 6은 음극 활물질 비교예 2에서 얻어진 (C-SiO_x)@C 복합체 입자의 표면을 확대하여 나타낸 SEM 이미지이다. 이 때, 사용된 장비는 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy) (S-4700, Hitachi Co.)였다.

[0097] 도 5 및 도 6을 참조하면, 입자의 형태와 크기가 벤젠과 Ti 기반 공급원의 첨가에 영향을 받지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 음극 활물질 비교예 2에서 얻어진 (C-SiO_x)@C 복합체 입자의 표면은 미세한 요철들을 가지는 것으로 나타났고, 이는 음극 활물질 제조예 3에서 얻어진 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 입자의 표면 또한 미세한 요철들을 가질 것으로 추정되었다.

[0099] 도 7은 음극 활물질 제조예 3 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말(b) 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말(a)에 대한 질소 흡/탈착 등온선들을 나타낸다.

[0100] 도 7을 참조하면, 음극 활물질 비교예 2에 따른 (C-SiO_x)@C 복합체 분말(a)과 음극 활물질 제조예 3에 따른 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말(b)은 각각 34.01 m^2/g과 56.01 m^2/g의 비표면적 값을 나타냄에 따라 이들 비표면적 값은 도 6에 나타낸 바와 같이 입자 표면의 미세한 요철들에 기인한 것으로 추정될 뿐, 입자들이 내부에 다공성 구조를 갖지는 못하는 것으로 추정되었다.

[0102] 도 8은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말에 대한 XRD (X-ray diffraction) 패턴(a)과 라만 스펙트럼(b)을 나타낸다. 이 때, XRD 그래프는 Rigaku 사의 D/max-2500을 사용하여 얻었고, 라만 그래프는 532 nm 파장의 입사 레이저 광을 갖는 공 초점 라만 마이크로스코피 (FEX, Nost Co., Ltd.)를 사용하여 얻었다.

[0103] 도 8을 참조하면, XRD 그래프(a)는 모든 샘플이 전형적인 비정질 구조를 나타냄을 보여준다. 이는 종래 비정질 SiO_x의 결정 구조와 유사하다.

[0104] 또한, 라만 스펙트럼(b)은 각 샘플 내에 탄소가 존재함을 보여준다. 여기서, 무질서한 탄소 밴드 (disordered carbon band, D 밴드)와 흑연 탄소 밴드 (graphitic carbon band, G 밴드)에 각각 해당하는 1350과 1690 cm^{-1}에서의 피크들이 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말 모두에서 관찰됨을 알 수 있다. 그러나 I_G/I_D 비를 살펴보면, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체와 (C-SiO_x)@C 복합체의 I_G/I_D 비는 C-SiO_x의 I_G/I_D 비 대비 높으며, 이는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체가 전도성 탄소로 인해 C-SiO_x 대비 향상된 전기 전도성을 나타낼 수 있음을 의미한다. 한편, 이러한 전도성 탄소는 벤젠에서 유래된 것으로 추정할 수 있다.

[0106] 도 9는 음극 활물질 제조예 3에 따라 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말의 TEM 원소 매핑 이미지(Transmission Electron Microscopy elemental mapping images) (a), 배율을 달리하여 촬영한 TEM 이미지들(b, c)을 보여준다.

[0107] 도 9을 참조하면, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말은 대체적으로 균일하게 분포하는 C, Ti, Si 및 O 원소들을 구비하며 (a), 입자는 대체적으로 C와 $Ti_xSi_{1-x}O_y$가 혼합된 비정질 매트릭스를 구비하고 입자 표면 상에는 탄소층이 약 20nm의 두께로 코팅되었음을 알 수 있다 (b). 또한 상기 $Ti_xSi_{1-x}O_y$ 비정질 매트릭스 내에 약 3.1Å의 면간거리를 갖는 (111)면들을 구비하는 나노사이즈 일 예로서, ~15 nm 크기의 Si 나노결정들이 분포된 것이 확인되었다 (c).

[0108] 이로부터, 입자는 Ti가 균일하게 도핑된 SiO_y 비정질 매트릭스 내에 비정질 탄소가 균일하게 분포하고 상기 Ti가 균일하게 도핑된 SiO_y 비정질 매트릭스의 일부 영역 내에 Si 나노결정들이 분포하며, 상기 입자의 적어도 일부 표면 상에 비정질 탄소층이 코팅된 것으로 이해할 수 있다. 한편, 제조된 복합체는 다공성 구조를 갖지 않는 것으로 판단되었다.

[0110] 도 10은 음극 활물질 제조예 3, 비교예 1, 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다. X선 광전자 분광법은 Thermo Scientific Inc.의 K-alpha를 사용하여 수행하였다. 구체적으로, 도 8은 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C복합체 분말, C-SiO_x 분말, 및 (C-SiO_x)@C 복합체 분말의 Si 2p 피크들(a), O 1s 피크들(b), 및 C 1s 피크들(c), 그리고 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말의 Ti 2p 피크들(d)을 나타낸다.

[0111] 도 10을 참조하면, 모든 샘플의 Si2p 스펙트럼에서 103.8 및 104.4 eV에서 2 개의 특징적인 피크가 나타났는데, 이는 SiO_x 중의 Si^{4+} 이온에 해당한다. 한편, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체는 Ti^{3+}/Ti^{4+} 상태 또는 산소 공공 내에 트랩된 전자에 의해 유도된 Si^{3+} 이온에 해당하는 102.0 및 103.1eV 에서 피크를 보였다(a). 또한, O1s 스펙트럼에서 SiO_x의 O^{2-} 결합이 모든 샘플에 대해 검출되었다(b). 또한, 모든 시료의 C1s 스펙트럼에서 특성 피크가 검출되어 모든 복합체에서 탄소 매트릭스의 존재를 나타내었으며 이는 라만 분석과 잘 일치함을 알 수 있다(c). 다만, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C와 (C-SiO_x)@C 복합체에서 C-C 결합의 강도는 초기 C-SiO_x의 그것보다 높았는데, 이는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체에 벤젠 첨가에 따른 탄소 구조체(carbon framework)가 추가로 형성되었음을 의미할 수 있다. 또한, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체의 Ti2p 스펙트럼에서 Ti 존재를 분명하게 확인할 수 있는 4 개의 피크가 나타났다(d). 약 464.4와 약 458.5 eV에서의 특성 피크는 Ti^{3+} 이온의 2p1/2와 2p3/2 피크에 각각 해당하며 이는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체가 Ti^{3+} 이온의 존재로 인해 다른 재료와 비교하여 향상된 전기 전도도를 가질 수 있음을 의미한다.

[0113] 도 11은 음극 활물질 제조예 9에 따라 제조된 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체 분말에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 스펙트럼을 나타낸다. 구체적으로, 도 11은 4.75 wt%의 Ti를 함유하는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C복합체 분말의 Si 2p 피크들(a), O 1s 피크들 (b), 및 C 1s 피크들(c), 그리고 Ti 2p 피크들(d)을 나타낸다.

[0114] 도 11을 참조하면, 4.75 wt%의 Ti를 함유하는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C의 Si2p 및 C1s 스펙트럼은 음극 활물질 제조예 3에 따른 0.21 wt%의 Ti를 함유하는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C (도 10)의 것과 유사하지만, 0.21 wt%의 Ti를 함유하는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C (도 10)의 O1s 및 Ti2p 스펙트럼에서 차이가 관찰되었다. 구체적으로, O1s 스펙트럼에서 Ti-O에 해당하는 피크가 검출되었고 Ti2p 스펙트럼에서는 Ti^{3+} 의 피크가 검출되지 않았다. 이는 Ti의 양을 증가시키면 SiO_x 구조에서 Ti^{3+} 이온의 도핑보다 TiO_2의 형성이 지배적이라는 것을 의미한다. 따라서, 더 많은 Ti 첨가제의

사용에도 불구하고 SiO_x의 전기 전도성의 추가 향상은 달성되지 않을 수 있다.

[0117] <이차전지 제조예들 1 내지 10: $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용한 이차 전지>

[0118] 음극 활물질 제조예들 1 내지 10 중 어느 하나를 제조된 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 5mm 지르코니아 볼을 갖는 3D 혼합기 (Turbula mixer, DM-T2, 대명)를 사용하여 50rpm, 24 시간 동안 분쇄하여 균일한 입자 분포를 얻을 수 있다. 이 후, 분쇄된 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 70 wt%, 수퍼 P (SP, TIMCAL, Super P Li) 20 wt%, 나트륨 카르복시 메틸 셀룰로오스 (Na-CMC) (Sigma Aldrich Co.) 10 wt% 및 적당한 양의 물을 사용하여 균일한 슬러리를 형성하였다. 상기 슬러리를 구리 집전체 상에 닥터블레이드법을 사용하여 50 ㎛로 코팅하고, 80 ℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 음극을 형성하였다. 이 후, Ar으로 채운 글로브 박스 내에서 상기 음극, 금속 리튬인 양극, 전해질 1.2M $LiPF_6$, 유기용매인 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트 (부피비 3:7), 및 첨가제인 비닐렌카보네이트 (3 wt%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 CR2032 형 코인셀을 제조하였다.

[0119] 상기 음극 활물질 제조예들 1 내지 10에 따른 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질들로 사용한 이차전지들은 각각 이차전지 제조예들 1 내지 10에 따른 이차전지들로 명명될 수 있다.

[0120]

[0121] <이차전지 비교예 1 : $C\text{-}SiO_x$를 음극 활물질로 사용한 이차전지>

[0122] 음극 활물질 제조예를 통해 제조된 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 대신에 음극 활물질 비교예 1을 통해 제조된 $C\text{-}SiO_x$을 사용한 것을 제외하고는 상기 이차전지 제조예와 동일한 방법을 사용하여 CR2032 형 코인셀을 제조하였다.

[0124] <이차전지 비교예 2 : $(C\text{-}SiO_x)@C$를 음극 활물질로 사용한 이차전지>

[0125] 음극 활물질 제조예를 통해 제조된 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 대신에 음극 활물질 비교예 2를 통해 제조된 $(C\text{-}SiO_x)@C$를 사용한 것을 제외하고는 상기 이차전지 제조예와 동일한 방법을 사용하여 CR2032 형 코인셀을 제조하였다.

[0127] 도 12는 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지의 2 내지 100번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프(a), 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프(b), 전류 밀도 특성을 보여주는 그래프(c), 그리고 1A/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프(d)를 나타낸다. 이 때, 이차전지들은 25 ℃에서 0.01 내지 1.5V (Li / Li + 대비) 범위에서 충전 및 방전시켰다.

[0128] 도 12를 참조하면, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 $C\text{-}SiO_x$ 또는 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체와 비교하여 뛰어난 전기 화학 성능을 나타냈는 것을 알 수 있다. 특히, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 100mA/g로 100 사이클을 구동한 후에도 약 1304 mAh/g의 용량을 나타냈으며(b), 이는 흑연 기반 물질의 이론 용량(약 372 mAh/g)의 약 3.5 배에 해당한다. 또한, 0.1 A/g에서 5 사이클을 진행한 후 1 A/g에서 595 사이클을 총 600 사이클을 진행한 후에, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 약 99%의 쿨롱 효율로 약 985 mAh/g의 방전용량을 유지하였는데, 이는 같은 조건에서 $C\text{-}SiO_x$의 방전 용량보다 약 5 배 높은 것이다(d). 또한 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 600 사이클에서 약 88.9%의 용량 유지율을 나타내었는데, 같은 조건에서 $C\text{-}SiO_x$ 또는 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체를 사용한 이차전지가 58.9%와 86.8%의 용량 유지율을 나타낸 것 대비 매우 우수한 용량 유지율을 보여줌을 알 수 있다.

[0130] 도 13은 이차전지 제조예들 3 및 10에 따른 이차전지의 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다. 상기 이차전지 제조예들 3 및 10은 서로 방법을 달리하여 형성한 음극 활물질 제조예들 3 및 10에 따른 음극 활물질들을 각각 사용하였다.

[0131] 도 13을 참조하면, 음극 활물질 제조예 3에 따른 음극 활물질 즉, $TiCl_4$와 EG의 혼합액 내에 $SiCl_4$와 벤젠의 혼합액을 섞어 형성한 음극 활물질(1 Method)을 음극으로 사용한 이차전지의 경우, 음극 활물질 제조예 10에 따른 음극 활물질 즉, $TiCl_4$, EG, $SiCl_4$, 및 벤젠을 단순 혼합하여 형성한 음극 활물질(2 Method)을 음극으로 사용한 이차전지에 비하여 사이클 특성이 더 우수함을 알 수 있습니다.

[0132] 음극 활물질 제조예 3에 따른 음극 활물질은 $TiCl_4$와 EG의 혼합액을 먼저 만들어 Ti를 혼합액 내에 균질하게 분포시킨 후 여기에 $SiCl_4$와 벤젠의 혼합액을 섞어 복합체를 형성함에 따라 복합체 내에 Ti가 균일하게 분포할 수 있는 반면, 음극 활물질 제조예 10에 따른 음극 활물질은 $TiCl_4$, EG, $SiCl_4$, 및 벤젠을 단순 혼합함에 따라 혼합액 내에서 Ti가 균질하게 분포하지 않을 수 있고(도 4 참고) 이에 따라 복합체 내에 Ti가 균질하게 분포하지 않을 수 있다. 이러한 Ti의 분포의 균일성으로 인해 음극 활물질 제조예 3에 따른 음극 활물질을 사용한 이차전지의 사이클 특성이 더 향상된 것으로 추정할 수 있다.

[0134] 도 14는 이차전지 제조예들 3 및 9, 그리고 이차전지 비교예 2에 따른 이차전지들의 100mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.

[0135] 도 14를 참조하면, 0.21wt%의 Ti를 함유하는 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지와 비교하여 뛰어난 사이클 성능을 나타내나, 4.75wt%의 Ti를 함유하는 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지는 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지와 유사한 사이클 성능을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 내의 Ti의 함량이 4.75wt% 미만인 경우가 바람직함을 알 수 있다.

[0136] 이는 도 11을 참조하여 설명한 바와 같이, 4.75wt%의 Ti를 함유하는 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체 내에는 Ti의 양의 증가에 의해 Ti가 TiO_{2-x}(즉, Ti^{3+})로 존재하기 보다는 TiO_2(즉, Ti^{4+})로 존재하기 때문인 것으로 추정할 수 있다.

[0138] 도 15는 이차전지 제조예들 1 내지 9, 그리고 이차전지 비교예 2에 따른 이차전지들의 음극 활물질 내 Ti 함량에 따른 첫번째 사이클에서의 방전용량을 보여주는 그래프이다.

[0139] 도 15를 참조하면, Ti의 함량이 4.75wt% 미만, 구체적으로는 0.11wt% (음극 활물질 제조예 1, 이차전지 제조예 1) 내지 1.3wt% (음극 활물질 제조예 8, 이차전지 제조예 8), 나아가 0.11wt% 내지 0.72wt% (음극 활물질 제조예 7, 이차전지 제조예 7), 더 나아가 0.16wt% (음극 활물질 제조예 2, 이차전지 제조예 2) 내지 0.49wt% (음극 활물질 제조예 6, 이차전지 제조예 6), 일 예로서, 0.21wt% (음극 활물질 제조예 3, 이차전지 제조예 3) 내지 0.31wt% (음극 활물질 제조예 5, 이차전지 제조예 5)인 $(C\text{-}Ti_xSi_{1-x}O_y)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용한 이차전지가 $(C\text{-}SiO_x)@C$ 복합체를 음극 활물질로 사용한 비교예 2에 따른 이차전지 대비 우수한 방전용량을 나타냄을 알 수 있다.

[0141] 도 16은 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지를 100 mA/g의 전류밀도로 50 사이클 구동한 후에 얻어진, 10 mV의 ac 진폭을 갖는 1 MHz ~ 1 mHz의 주파수 범위에 걸친 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)에 따른 나이키스트 플롯(Nyquist plot)(a) 및 저주파 범위에서의 $Z_{re}\text{-}\omega^{-1/2}$ 플롯이다.

[0142] 도 16으로부터 얻어진 값들과 이를 사용하여 계산된 파라미터값들을 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0143]

	이차전지 비교예 1 C-SiO_x	이차전지 비교예 2 (C-SiO_x)@C	이차전지 제조예 3 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C
R_{el} (Ω)	1.023	1.045	1.124
R_{ct} (Ω)	230.7	204.9	134.9
σ_w ($\Omega\ s^{-1/2}$)	70.7	49.7	35.2
D_{Li}^+ ($cm^2 s^{-1}$)	5.06×10^{-14}	1.02×10^{-13}	2.04×10^{-13}

R_{el} : 전해액 저항 (electrolyte solution resistance)

R_{ct} : 전극-전해액 계면에서의 전하 전달 저항 (charge transfer resistance)

σ_w : 워버그 임피던스 계수 (Warburg impedance coefficient)

D_{Li}^+ : 리튬-이온 확산 계수(Li-ion diffusion coefficient)

[0144] (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지의 계산된 D_{Li}^+ 값은 2.04×10^{-13} $cm^2 s^{-1}$이었으며, 이는 C-SiO_x를 음극 활물질로 사용하는 이차전지의 D_{Li}^+ 값인 5.06×10^{-14} $cm^2 s^{-1}$ 보다 약 4 배 빠름을 알 수 있다. 또한 C-SiO_x와 (C-SiO_x)@C 복합체를 음극 활물질들로 사용하는 이차전지들의 R_{ct}값은 각각 230.7Ω과 204.9Ω로 이들 대비, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체를 음극 활물질로 사용하는 이차전지의 R_{ct}값는 134.9Ω로 훨씬 낮은 전극-전해액 계면에서의 전하전달저항을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 Ti 도핑 및 탄소 코팅으로 인한 다중 구조 변형으로 인해, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체는 음극 활물질로 사용될 때 높은 D_{Li}^+ 및 낮은 R_{ct}를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0146] 도 17은 이차전지 제조예 3, 이차전지 비교예들 1 및 2에 따른 리튬이차전지를 1 A/g의 전류밀도로 300 사이클 구동한 후에 이차전지들의 음극으로부터 취하여진 음극활물질들을 촬영한 TEM 이미지들을 나타낸다.

[0147] 도 17을 참조하면, C-SiO_x를 음극 활물질로 사용한 이차전지 비교예 1에 따른 이차전지로부터 취해진 C-SiO_x(a)은 심각한 입자 파괴가 나타남을 알 수 있다. 사이클링 중에 입자가 파손되면 전기 접촉이 손실되고 전하 이동 저항이 증가하여 사이클링 중에 점진적으로 용량이 감소할 수 있다. 반면, (C-SiO_x)@C 복합체와 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체를 음극 활물질로 사용한 이차전지 비교예 2 및 이차전지 제조예 3에 이차전지로부터 취해진 (C-SiO_x)@C (b)와 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C (c)은 높은 구조 안정성을 보여줌을 알 수 있다. 나아가, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C (c)가 (C-SiO_x)@C (b) 대비 구조 변화가 더 적어 구조적 안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0148] 이는 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C (c)가 입자 표면 상에 탄소 코팅층을 구비함에 따라, 리튬 이온의 반복적인 탈삽입에도 불구하고 구조적 안정성을 유지할 수 있음을 의미한다. 또한 이로 인해 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체를 음극 활물질로 구비하는 이차전지의 수명특성이 크게 향상될 수 있음을 의미할 수 있다.

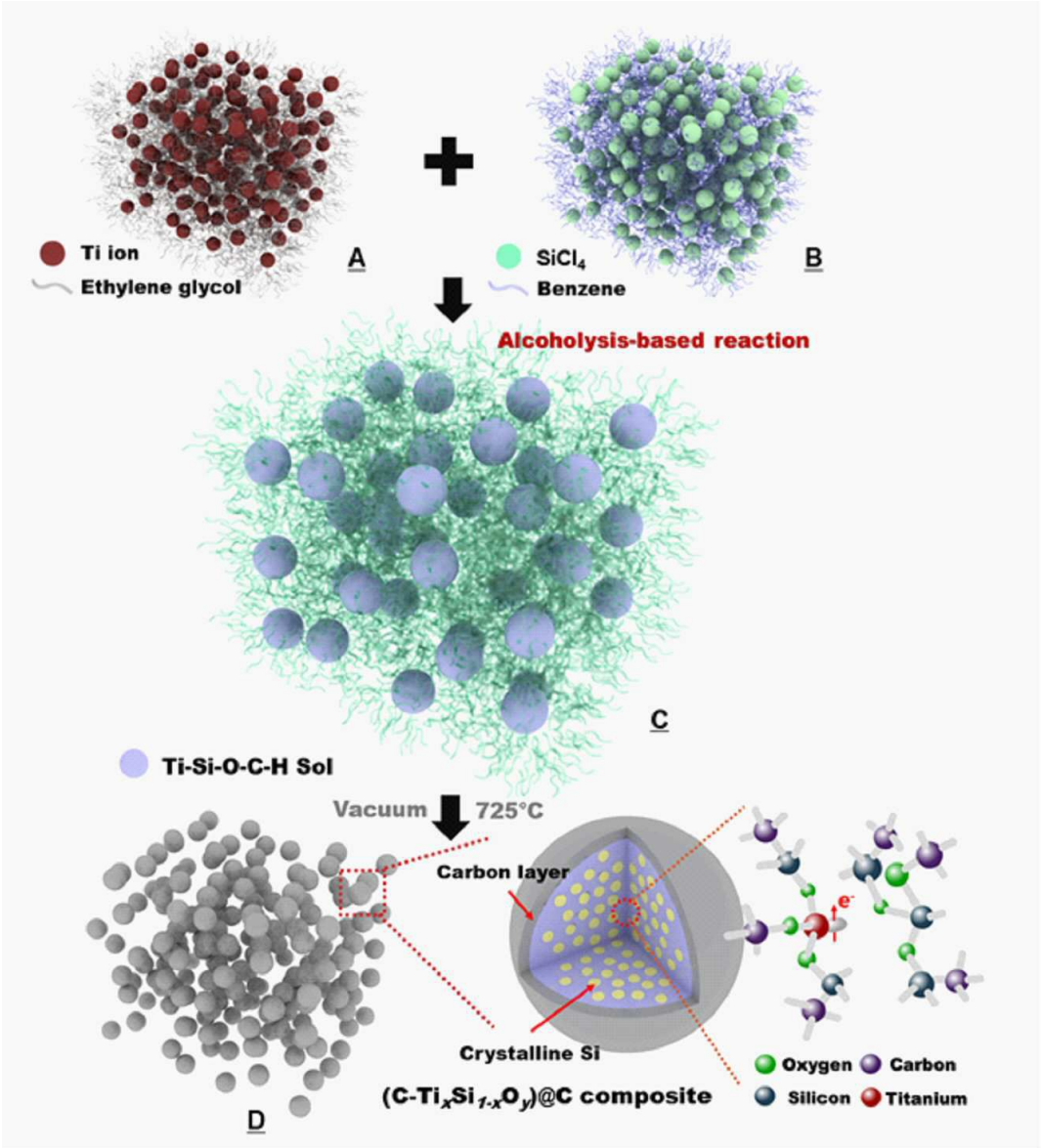
[0150] 이와 같이, $SiCl_4$, $TiCl_4$ 및 EG을 벤젠과 함께 사용하고 선택적인 알코올 분해-기반 반응을 이용하여 (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체를 제조할 수 있다. 구체적으로, EG와 $TiCl_4$를 먼저 혼합한 후 $SiCl_4$와 벤젠의 혼합액을 추가함에 따라, 복합체 내에 Ti^{3+} 도핑뿐만 아니라 Ti의 균질한 분포를 가져올 수 있다. 상기 선택적 알코올 분해 반응 동안, Ti-Si-O-C-H 졸은 $Ti_xSi_{1-x}O_y$ 매트릭스로 변형되고 열처리에 의해 벤젠은 분해되어 $Ti_xSi_{1-x}O_y$ 매트릭스 내에 전도성을 갖는 비정질 탄소로서 분산되고 또한 $Ti_xSi_{1-x}O_y$ 매트릭스를 구비하는 입자 표면 상에 비정질 탄소층을 형성할 수 있다. 이와 같이, Ti 도핑, 전도성 탄소의 분산, 및 탄소 코팅의 조합은 실리콘 산화물의 전도성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 탄소 코팅은 효과적인 버퍼로서 작용하여 부피 팽창과 수축에 따른 구조적

붕괴를 방지할 수 있다. 따라서, (C-$Ti_xSi_{1-x}O_y$)@C 복합체는 높은 Li-ion 확산 계수와 낮은 전하 이동 저항을 나타내어 약 99%의 높은 쿨롱 효율과 더불어 1 A/g의 높은 전류 밀도에서 600 사이클을 진행하더라도 약 88.9 %의 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

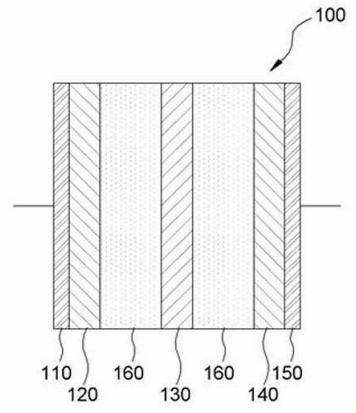
[0152] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

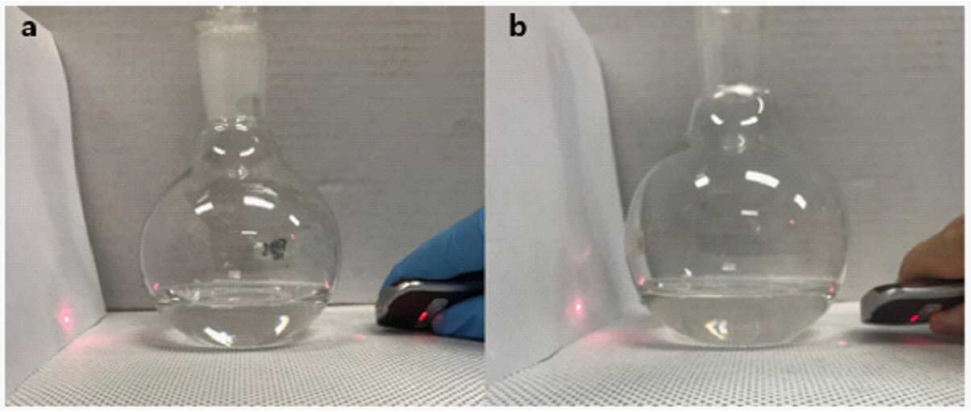
도면1



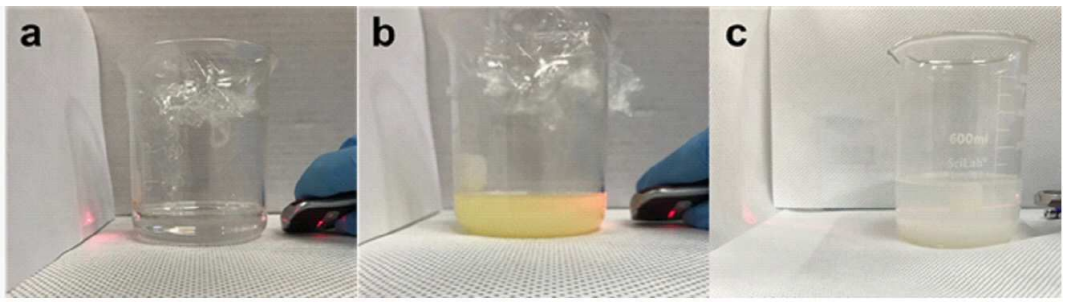
도면2



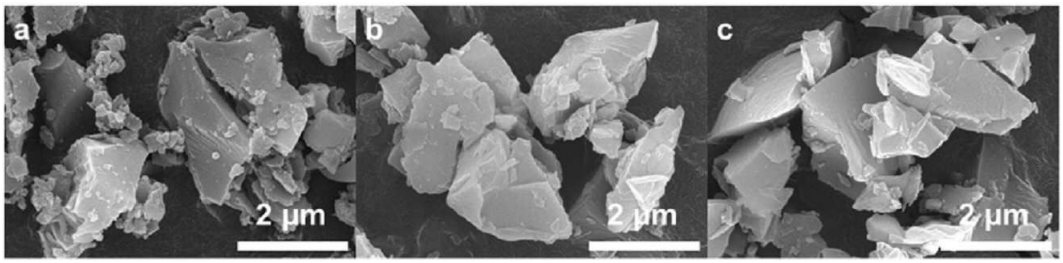
도면3



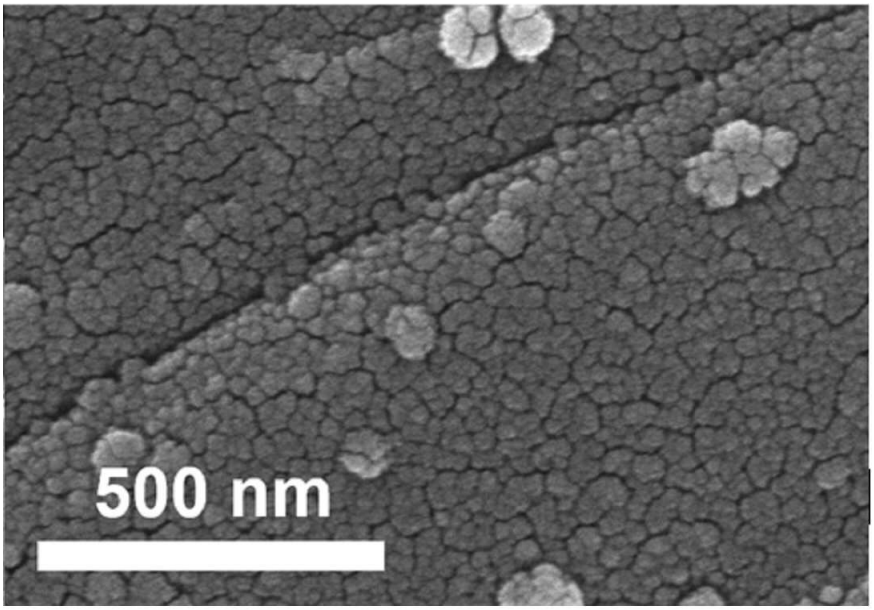
도면4



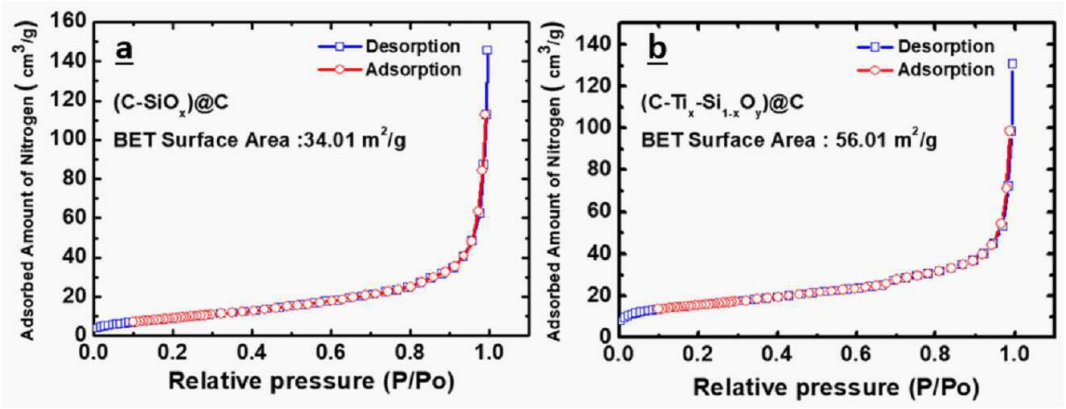
도면5



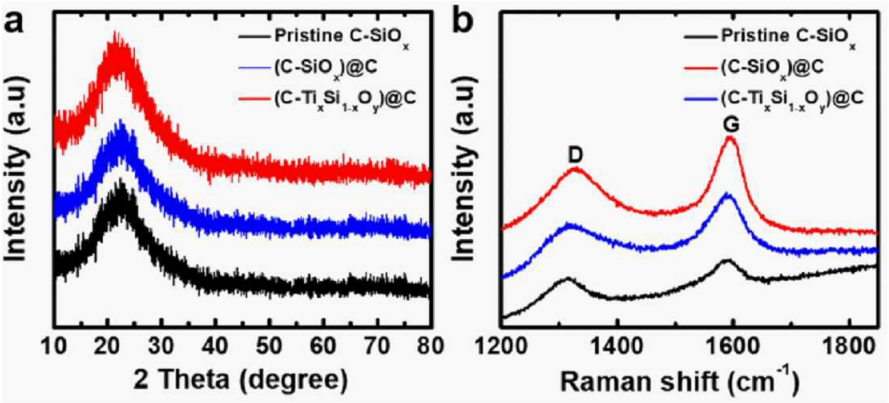
도면6


500 nm

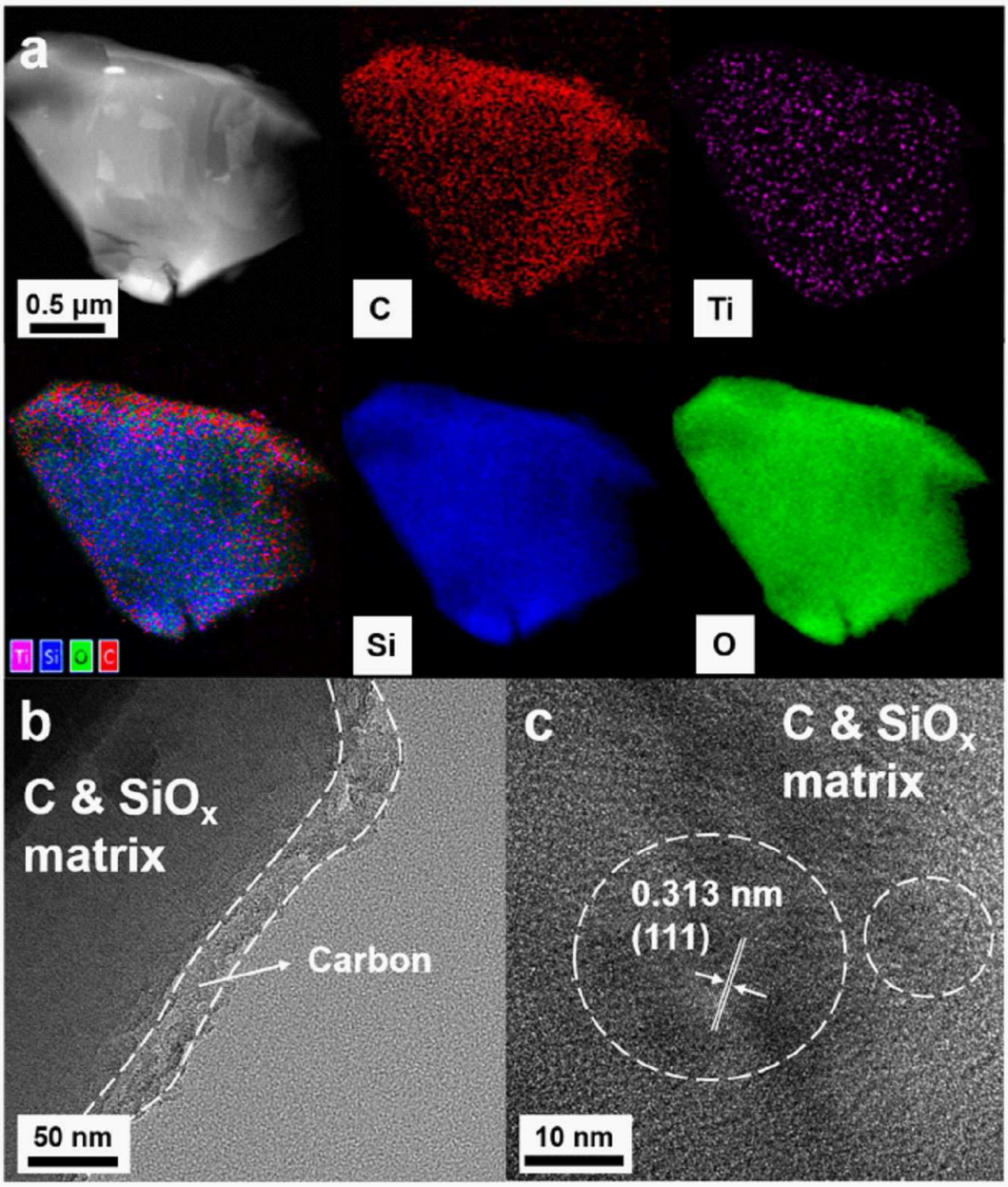
도면7


a
Desorption
Adsorption
(C-SiOx)@C
BET Surface Area :34.01 m2/g
Adsorbed Amount of Nitrogen (cm3/g)
Relative pressure (P/Po)
b
Desorption
Adsorption
(C-Tix-Si1-xOy)@C
BET Surface Area : 56.01 m2/g
Adsorbed Amount of Nitrogen (cm3/g)
Relative pressure (P/Po)

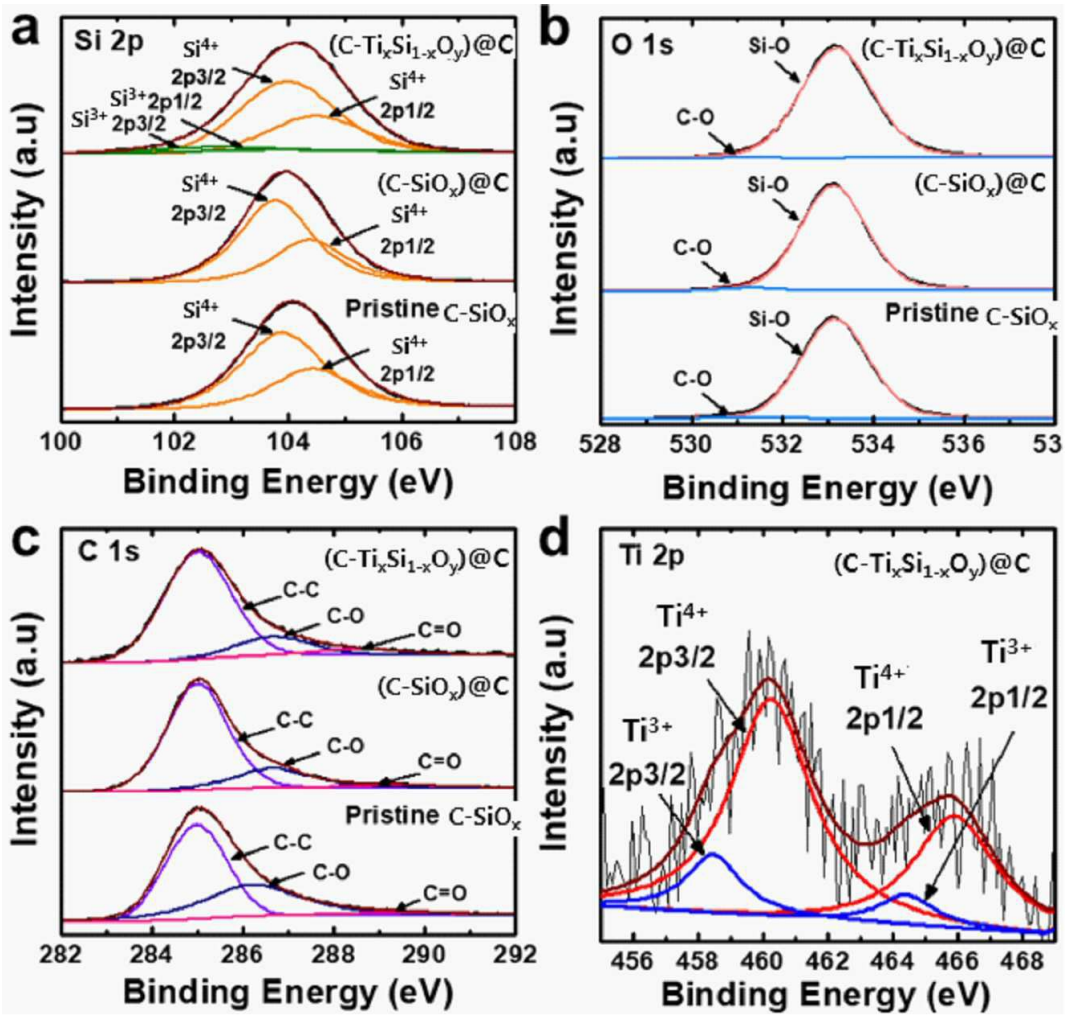
도면8


a
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
Intensity (a.u)
2 Theta (degree)
b
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
D
G
Intensity (a.u)
Raman shift (cm-1)

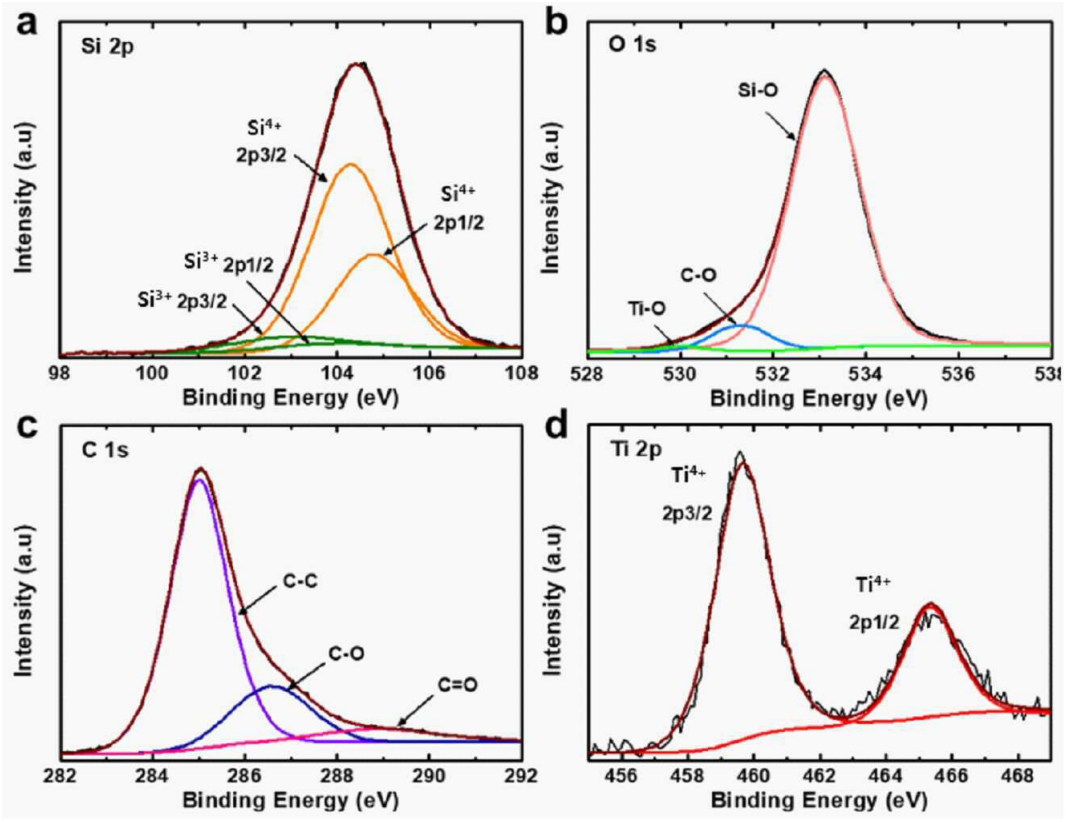
도면9


a
0.5 μm
C
Ti
Si
O
Ti Si O C
b
C & SiOx matrix
Carbon
50 nm
c
C & SiOx matrix
0.313 nm
(111)
10 nm

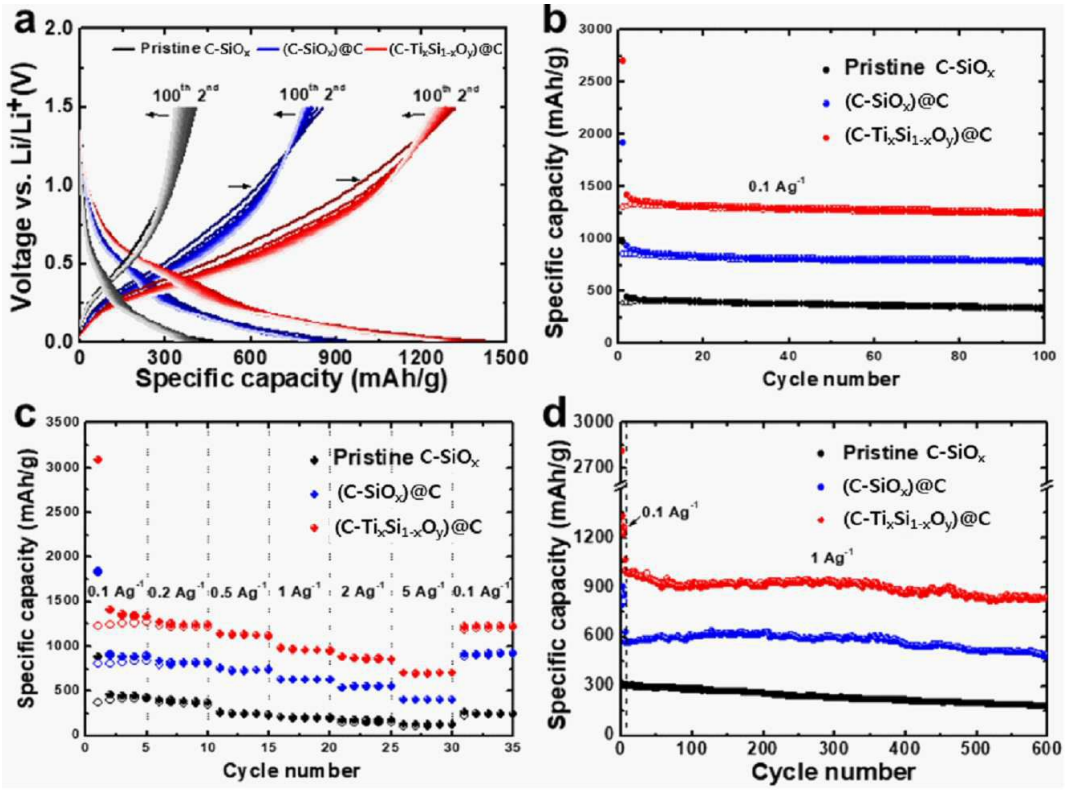
도면10


a
Si 2p
Si4+ 2p3/2
Si3+ 2p1/2
Si3+ 2p3/2
Si4+ 2p1/2
(C-TixSi1-xOy)@C
(C-SiOx)@C
Pristine C-SiOx
Intensity (a.u)
100 102 104 106 108
Binding Energy (eV)
b
O 1s
Si-O
C-O
(C-TixSi1-xOy)@C
(C-SiOx)@C
Pristine C-SiOx
Intensity (a.u)
528 530 532 534 536 53
Binding Energy (eV)
c
C 1s
C-C
C-O
C=O
(C-TixSi1-xOy)@C
(C-SiOx)@C
Pristine C-SiOx
Intensity (a.u)
282 284 286 288 290 292
Binding Energy (eV)
d
Ti 2p
(C-TixSi1-xOy)@C
Ti4+ 2p3/2
Ti3+ 2p3/2
Ti4+ 2p1/2
Ti3+ 2p1/2
Intensity (a.u)
456 458 460 462 464 466 468
Binding Energy (eV)

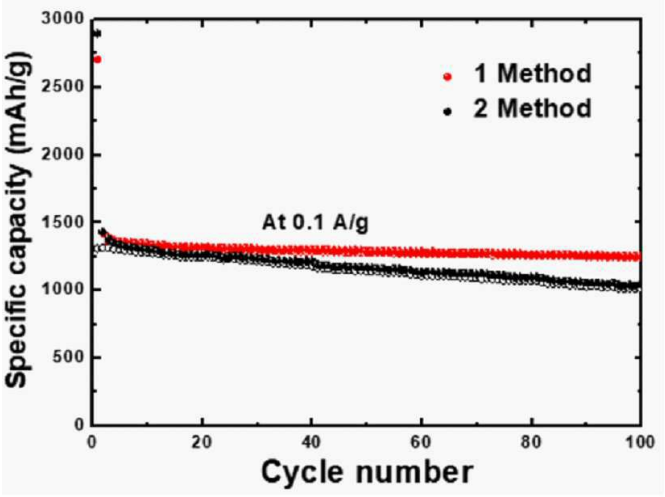
도면11


a
Si 2p
Intensity (a.u)
Si4+ 2p3/2
Si4+ 2p1/2
Si3+ 2p1/2
Si3+ 2p3/2
Binding Energy (eV)
b
O 1s
Si-O
C-O
Ti-O
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
c
C 1s
C-C
C-O
C=O
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
d
Ti 2p
Ti4+ 2p3/2
Ti4+ 2p1/2
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

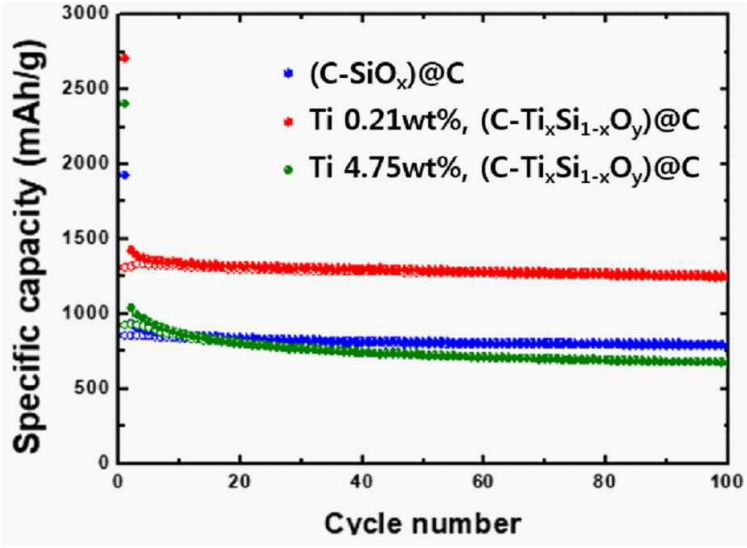
도면12


a
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
100th 2nd
Voltage vs. Li/Li+(V)
Specific capacity (mAh/g)
b
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
0.1 Ag-1
Specific capacity (mAh/g)
Cycle number
c
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
0.1 Ag-1 0.2 Ag-1 0.5 Ag-1 1 Ag-1 2 Ag-1 5 Ag-1 0.1 Ag-1
Specific capacity (mAh/g)
Cycle number
d
Pristine C-SiOx
(C-SiOx)@C
(C-TixSi1-xOy)@C
0.1 Ag-1
1 Ag-1
Specific capacity (mAh/g)
Cycle number

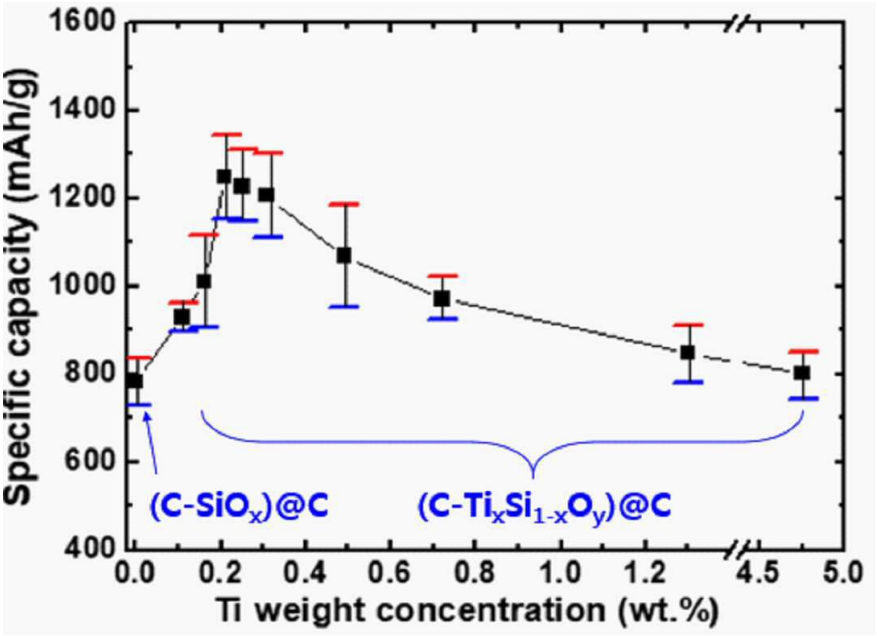
도면13


Specific capacity (mAh/g)
Cycle number
1 Method
2 Method
At 0.1 A/g
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
20
40
60
80
100

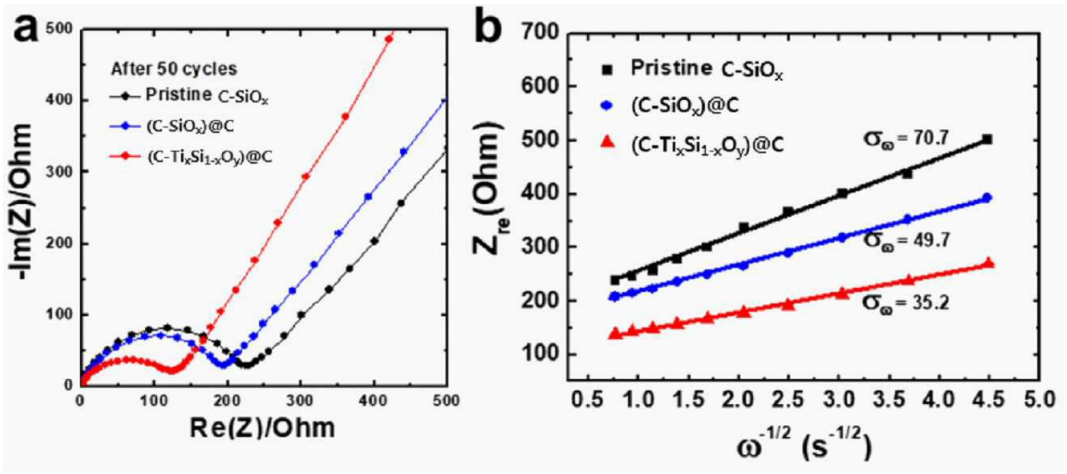
도면14


Specific capacity (mAh/g)
Cycle number
(C-SiOx)@C
Ti 0.21wt%, (C-TixSi1-xOy)@C
Ti 4.75wt%, (C-TixSi1-xOy)@C
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
20
40
60
80
100

도면15



도면16



도면17

