



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0141154
(43) 공개일자 2015년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0081230
(22) 출원일자 2015년06월09일
심사청구일자 2015년06월11일
(30) 우선권주장
1020140069466 2014년06월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)
고민성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
채수중
대구광역시 달서구 선원남로 151, 102동 1306호(용산동, 한마음타운)
(74) 대리인
유미특허법인

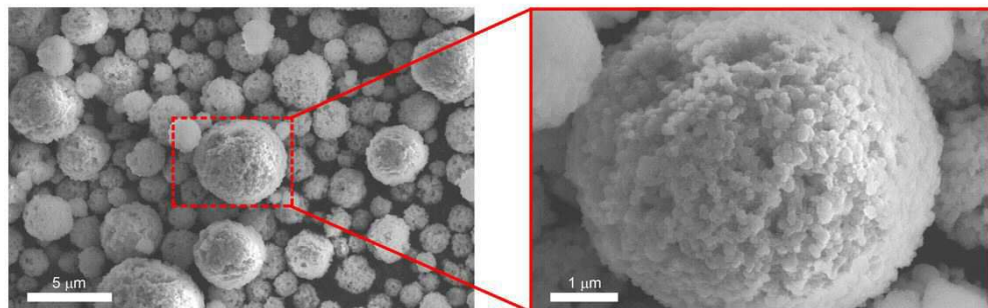
전체 청구항 수 : 총 28 항

(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 것으로, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자; 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046309

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그린에너지 소재기술 개발센터 구축사업

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 LI-RICH계 양극소재(?240 MAH/G) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01~2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자; 및
상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 다수의 금속 입자 중 일부는,
상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성한 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 금속 입자는,
구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(Stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 이들의 조합
인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 입자는,
구리(Cu) 및 철(Fe)의 조합인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 2차 입자의 직경은,
1 내지 10 μm 인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 기공도는,
상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 전체 부피(100 부피%)에서, 상기 공극이 30 내지 60 부피%인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 공극의 직경은,
50 내지 500 nm인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자의 직경은,
50 내지 150 nm인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 2차 입자에 대한 상기 금속 입자의 중량 비율(실리콘 나노 입자: 금속 입자)은,
10:1 내지 1:10인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 2차 입자의 표면에 위치하고, 탄소계 물질, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는,
5 내지 50 nm인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 2차 입자 및 상기 금속 입자의 총 중량 100 중량부에 대해, 상기 코팅층은 5 내지 15 중량부인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제10항에 있어서,
상기 탄소계 물질은,
탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 비정질 탄소(amorphous carbon), 또는 이들의 조합인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 탄소계 물질은,
탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 및 그래핀(graphene)의 조합인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

실리콘 나노 입자를 준비하는 단계;
상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계;
상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계;
및
상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 금속 전구체 물질 내 금속은,
구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(Stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 이들의 조합인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계; 에서,
상기 실리콘 나노 입자에 대한 금속 전구체 물질의 중량비는(금속 전구체 물질: 실리콘 나노 입자),
10:1 내지 1:10인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,
상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계;
는,
150 내지 300 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,
상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내
공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계;는,
350 내지 450 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자를 준비하는 단계;는,
상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질을 열분해(thermal decomposition)하는 단계;인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제10항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질은,
 SiH_4 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제15항에 있어서,
상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계; 이후에,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더

포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는,
탄소계 전구체를 사용하여 화학적 기상 증착법(CVD process)으로 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는,
850 내지 950 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제23항에 있어서,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;에서,
상기 다수의 금속 입자 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제15항에 있어서,
상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계; 이후에,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,
상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는,
졸-겔(sol-gel)법 혹은 스프레이(spray)법으로 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 28

음극;

양극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제14항 중 어느 하나에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 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] 리튬 이차 전지는, 리튬 이온의 산화 환원 반응을 이용하여 충전 및 방전하는 전지로서, 이온 교환막을 사이에 두고 형성된 양극, 음극, 그리고 전해액으로 이루어진다.

[0003] 이와 같은 리튬 이차 전지를 전기 자동차를 비롯한 보다 대용량 전지를 요구하는 시스템을 위해, 음극 활물질의 용량을 늘리고 출력 특성 및 수명 특성을 증가시킬 필요성이 있다. 이를 위해 기존의 탄소계 음극 활물질이 아닌, 대용량을 갖는 합금계 활물질의 안정적인 사용을 위한 개발이 필요하다.

[0004] 종래의 탄소계 음극 활물질의 경우, 이론 용량 372 mAh/g 에 불과하며, 충전 및 방전시 리튬 이온의 탄소 층간 삽입 및 탈리 메커니즘으로 인해 특히 고속충전에서 그 출력 특성은 현저히 떨어진다.

[0005] 또한 현재 연구 개발 중인 합금계 활물질의 경우 전기 전도도가 현저히 낮으며, 충방전 시 상당한 부피 팽창을 하기에 심각한 극판 손상을 가져올 뿐만 아니라 용량이 급속도로 감소하는 결과를 초래한다. 따라서 상용화에 매우 큰 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 진술한 종래의 음극 활물질(낮은 용량 및 출력 특성)을 대체할 수 있는 차세대 물질을 제공하고자 한다.

[0007] 보다 구체적으로, 수명 특성 및 출력 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에서는, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자; 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] 구체적으로, 상기 다수의 금속 입자 중 일부는, 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성한 것일 수 있다.

[0010] 한편, 상기 금속 입자에 관한 설명은 다음과 같다.

[0011] 상기 금속 입자는, 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti),

또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0012] 구체적으로, 상기 금속 입자는, 구리(Cu) 및 철(Fe)의 조합인 것일 수 있다.

[0013] 상기 실리콘 나노 입자의 직경은, 50 내지 150 nm일 수 있다.

[0014] 상기 2차 입자의 직경은, 1 내지 10 μ m일 수 있다.

[0015] 상기 2차 입자에 대한 상기 금속 입자의 중량 비율은(실리콘 나노 입자: 금속 입자), 10:1 내지 1:10일 수 있다.

[0016] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 공극의 직경은, 50 내지 500 nm일 수 있다.

[0017] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 기공도는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 전체 부피(100 부피%)에서, 상기 공극이 30 내지 60 부피%일 수 있다.

[0018] 한편, 상기 음극 활물질은, 상기 2차 입자의 표면에 위치하고, 탄소계 물질, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층;을 더 포함하는 것일 수 있다. 이러한 경우에 관한 설명은 다음과 같다.

[0019] 상기 코팅층의 두께는, 5 내지 50 nm 일 수 있다.

[0020] 이와 독립적으로, 상기 2차 입자 및 상기 금속 입자의 총 중량 100 중량부에 대해, 상기 코팅층은 5 내지 15 중량부인 것일 수 있다.

[0021] 구체적으로, 상기 탄소계 물질은, 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 비정질 탄소(amorphous carbon), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0022] 보다 구체적으로, 상기 탄소계 물질은 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 및 그래핀(graphene)의 조합인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리콘 나노 입자를 준비하는 단계; 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 구체적으로, 상기 금속 전구체 물질 내 금속은, 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(Stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0025] 한편, 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계; 에서, 상기 실리콘 나노 입자에 대한 금속 전구체 물질의 중량비는(금속 전구체 물질: 실리콘 나노 입자), 10:1 내지 1:10인 것일 수 있다.

[0026]

[0027] 상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계;는, 150 내지 300 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0028] 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계;는, 350 내지 450 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

- [0029] 실리콘 나노 입자를 준비하는 단계;는, 상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질을 열분해(thermal decomposition)하는 단계;인 것일 수 있다.
- [0030] 이와 관련하여, 상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질은, SiH_4 인 것일 수 있다.
- [0031]
- [0032] 한편, 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 탄소계 전구체를 사용하여 화학적 기상 증착법(CVD process)으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 850 내지 950 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 다수의 금속 입자 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성하는 것일 수 있다.
- [0036] 이와 독립적으로, 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수도 있다.
- [0037] 상기 수득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸-겔(sol-gel)법 혹은 스프레이(spray)법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0039] 수명 특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 활물질의 외관을 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 3 및 4은, 본 발명의 실시예 2에 따른 음극 활물질의 외관을 촬영한 SEM 사진들이다.
- 도 5은, 본 발명의 실시예 2에 따른 음극 활물질의 TEM 사진이다.
- 도 6 및 7은, 본 발명의 실시예 2에 따른 음극 활물질의 절단면을 촬영한 SEM 사진들이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 2에 따른 음극 활물질의 XRD 분석 결과이다.
- 도 9은, 본 발명의 실시예 2에 따른 음극 활물질의 DSC 분석 결과이다.
- 도 10 및 11은, 본 발명의 실시예들에 따른 각 리튬 이차 전지의 초기 충방전 특성을 평가한 그래프이다.
- 도 12는, 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 이차 전지의 율별 특성을 평가한 그래프이다.

도 13는, 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 이차 전지의 수명 특성을 평가한 그래프이다.

도 14은, 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 이차 전지의 수명 특성을 평가하기 전 음극판의 SEM 사진이다.

도 15은, 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 이차 전지의 수명 특성을 평가한 후 음극판의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 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.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에서는, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자; 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0043] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 구체적인 형태는, 나노 단위의 직경을 가진 실리콘 입자들이 다수 집합되어 상기 2차 입자를 이루고, 상기 2차 입자를 이루는 실리콘 입자들 사이에는 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 금속 입자가 분포된 형태로, 흡사 석류 모양과 유사하다.
- [0044] 구체적으로, 상기 다수의 금속 입자 중 일부는, 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성한 것일 수 있다.
- [0045] 즉, 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자는, 그 주위의 실리콘 입자들과 합금을 이루어 금속 규화물(metal silicide)를 형성할 수 있고, 이를 통해 상기 실리콘 나노 입자를 서로 결속시켜 줄 뿐만 아니라, 상기 실리콘 나노 입자 각각에 대한 전자 전달 경로를 제공하며, 상기 실리콘 나노 입자들의 부피 팽창을 억제하는 견고한(rigid) 틀(frame)로 기능할 수 있다.
- [0046] 종합적으로, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 2차 입자 내부적으로 실리콘 나노 입자들의 부피 변화에 필요한 공간(구체적으로, 상기 2차 입자 내 공극)을 제공하며, 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자는 그 주위의 실리콘 나노 입자들과 합금을 이루어 서로 결속시켜 주므로, 음극판에 적용하여 충방전을 거듭하더라도 안정성이 유지될 수 있고, 이에 따라 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 안정성은, 음극판에 적용하는 양을 증가시키더라도 상당히 유지될 수 있는 바, 전지의 출력 특성을 개선하는 데 기여할 수 있다.
- [0048] 이하, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0049] 상기 2차 입자를 이루는 실리콘 나노 입자는, 비정질인 것일 수 있다.
- [0050] 상기 비정질인 실리콘 나노 입자는, 입자의 무게 당 용량이 크고, 충전(즉, 리튬과의 합금화) 시 부피 팽창에 따른 스트레스가 결정질인 경우에 비해 현저히 적을 뿐만 아니라, 리튬과의 합금화(alloying) 및 비합금화(dealloying) 속도가 빨라 충방전 속도에 유리하다.
- [0051] 또한, 상기 금속 입자는, 상기 실리콘 나노 입자 각각에 대한 전자 전달 경로를 제공할 수 있는 전자 전도성이 있는 금속 입자라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 상기 금속 입자는, 구리(Cu) 및 철(Fe)의 조합일 수 있다. 즉, 상기 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 내 공극에 구리 입자 및 철 입자가 분포된 것일 수 있다.
- [0053] 이와 관련하여, 상기 구리(Cu)는 상기 음극 활물질의 충전 효율(charge efficiency)을 향상시키는 데 기여하며, 상기 철(Fe)은 상기 음극 활물질의 안정성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.
- [0054] 또한, 탄소계 전구체에 대하여, 상기 구리(Cu)는 그래핀(graphene) 성장시키는 촉매로 기능하며, 상기 철(Fe)은 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 성장시키는 촉매로 기능할 수 있다. 이에 따라 상기 구리(Cu) 및 철(Fe)을 포함하는 2차 입자인 금속 입자의 표면에 상기 탄소 나노튜브 및 상기 그래핀을 포함하는 코팅층을 형성하는 것이 가능하며, 보다 자세한 내용은 후술하기로 한다.

- [0055] 한편, 상기 실리콘 나노 입자의 직경은, 50 내지 150 nm일 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 직경을 가진 실리콘 나노 입자가 집합된, 상기 2차 입자의 직경은 1 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0057] 이와 독립적으로, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 공극의 직경은 각각, 50 내지 500 nm일 수 있다. 이는, 상기 2차 입자 내 공극에 상기 다수의 금속 입자가 분포된 상태에서의 직경을 의미한다.
- [0058] 이러한 직경의 공극을 가진 2차 입자에서의 기공도는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 전체 부피(100 부피%)에서, 상기 공극이 30 내지 60 부피%일 수 있다.
- [0059] 상기 2차 입자에 대한 실리콘 나노 입자의 중량 비율은, 10:1 내지 1:10일 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 음극 활물질은, 상기 2차 입자의 표면에 위치하고, 탄소계 물질, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층;을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 후술하겠지만, 상기 탄소계 물질을 포함하는 코팅층은 탄소계 전구체를 이용하여 화학기상 증착법으로 850 내지 950 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 형성될 수 있고, 상기 온도 범위에서는 상기 다수의 금속 입자 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금(즉, 금속 규화물)을 형성할 수 있다. 즉, 상기 탄소계 물질을 포함하는 코팅층과 상기 합금은 동시에 형성되는 것일 수 있다.
- [0062] 이와 독립적으로, 상기 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층은, 코팅시키고자 하는 물질을 사용하여 졸-겔(sol-gel)법 혹은 스프레이(spray)법으로 코팅시킨 뒤 350 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 저온 열처리하여 형성될 수 있다.
- [0063] 한편, 상기 다수의 금속 입자는 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 전기 전도도의 발현에 기여하지만, 그 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성한 경우에는 전기 전도도가 약간 감소할 수 있다.
- [0064] 그러나, 상기 합금과 동시에 형성된 상기 코팅층은, 탄소계 물질, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 것이므로, 상기 감소된 전기 전도도를 회복시킬 수 있다.
- [0065] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 다수의 금속 입자 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성한 경우, 합금을 이루지 않은 경우보다 전기 전도도가 감소될 수 있으나, 상기 탄소계 물질, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 상기 감소된 전기 전도도를 회복할 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 상기 코팅층의 두께는, 5 내지 50 nm일 수 있다.
- [0067] 이와 독립적으로, 상기 2차 입자 및 상기 금속 입자의 총 중량 100 중량부에 대해, 상기 코팅층은 5 내지 15 중량부인 것일 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 상기 탄소계 물질은, 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene), 비정질 탄소(amorphous carbon), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자가 구리(Cu) 입자 및 철(Fe) 입자인 경우, 상기 구리(Cu)는 그래핀(graphene) 성장시키는 촉매로 기능하며, 상기 철(Fe)은 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 성장시키는 촉매로 기능할 수 있다.
- [0070] 이에 따라, 상기 코팅층은, 상기 2차 입자의 표면에 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 그래핀(graphene)이 불규칙하게 성장되어 형성된 것일 수 있다. 즉, 이러한 코팅층의 성장 형태를 고려하면, 상기 코팅층의 두께는 전술한 범위를 만족하되, 그 위치에 따라 두께가 일정하지 않을 수 있다.
- [0071] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리콘 나노 입자를 준비하는 단계; 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입

자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계; 를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

- [0072] 구체적으로, 상기 실리콘 나노 입자를 준비하여 상기 금속 전구체 물질과 혼합한 뒤 열간 분무하면, 상기 실리콘 나노 입자의 다수가 서로 집합되어 내부에 공극을 포함하는 2차 입자를 이루는 한편, 상기 금속 전구체 물질은 산화금속으로 형성되어 상기 2차 입자 내 공극에 분포된다. 이때 수득되는 물질이 바로 상기 산화금속-실리콘 복합체이다.
- [0073] 이를 열처리하면, 상기 산화금속-실리콘 복합체 내 산화금속이 열환원되어 금속-실리콘 복합체, 즉, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 금속 입자를 포함하는 음극 활물질이 수득될 수 있다.
- [0074] 다시 말해, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은, 앞서 설명한 형태의 음극 활물질로 수득하는 일련의 공정이다.
- [0075] 상기 수득된 음극 활물질 및 이를 구성하는 각각의 요소에 관한 설명은 전술한 바와 같으므로, 이하에서는 상기 각 단계에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0076] 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계;에서, 상기 금속 전구체 물질 내 금속은, 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 스테인리스 강(Stainless steel), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 상기 금속 전구체 물질은, 상기 금속의 질화물(nitrate), 아세트산(acetate) 화합물, 또는 염화물(chloride)일 수 있다.
- [0078] 한편, 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계;에서, 상기 실리콘 나노 입자에 대한 금속 전구체 물질의 중량비는(금속 전구체 물질: 실리콘 나노 입자), 10:1 내지 1:10인 것일 수 있다. 이러한 한정 이유의, 전술한 음극 활물질에서 2차 입자에 대한 금속 입자의 중량 비율을 한정된 것과 동일한 이유이다.
- [0079] 구체적으로, 상기 실리콘 나노 입자, 상기 금속 전구체 물질, 및 상기 용매의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 실리콘 나노 입자는 0.5 내지 1 중량% 포함되고, 상기 금속 전구체 물질은 1 내지 2 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 혼합하는 것일 수 있다.
- [0080] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 혼합하는 단계;는, 상기 금속 전구체 물질을 용매에 투입하고, 분산시키는 단계; 및 상기 금속 전구체 물질이 분산된 용매에, 상기 실리콘 나노 입자를 투입하고, 분산시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 이때, 상기 용매는 상기 실리콘 나노 입자와 상기 금속 전구체 물질을 분산시키기에 적합한 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 후술되는 실시예의 경우 증류수(D.I. water)를 사용하였다.
- [0082] 상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 수득하는 단계;는,
- [0083] 150 내지 300 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 온도 범위에서 상기 혼합된 실리콘 나노 입자와 금속 전구체 물질을 열간 분무하면, 앞서 설명한 형태의 산화금속-실리콘 복합체가 형성될 수 있다.
- [0085] 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 단계;는, 350 내지 450 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0086] 상기 온도 범위에서 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하면, 상기 산화금속-실리콘 복합체에 포함된 산화금속이 충분히 열환원되며, 열에 의해 상기 금속 입자가 그 주위의 실리콘 나노 입자와 합금을 형성할 수 있어,

결과적으로는 전술한 형태의 음극 활물질이 형성될 수 있다.

- [0087] 한편, 실리콘 나노 입자를 준비하는 단계;는, 상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질을 열분해(thermal decomposition)하는 단계;인 것일 수 있다.
- [0088] 이와 관련하여, 상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질은, SiH_4 인 것일 수 있다. 상기 SiH_4 를 상기 실리콘 나노 입자의 원료 물질로 사용하여 500 내지 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0089] 아울러, 상기 열분해에 의해 준비된 실리콘 나노 입자에 관한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0090]
- [0091] 다른 한편, 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 및 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 다수의 금속 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 획득하는 단계; 이후에, 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 850 내지 950 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 탄소계 전구체를 사용하여 화학적 기상 증착법(CVD process)으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0094] 이때, 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 금속 입자가 구리(Cu) 입자 및 철(Fe) 입자인 경우, 상기 탄소계 전구체가 상기 탄소 나노튜브 및 상기 그래핀을 포함하는 코팅층으로 성장하는 데 촉매로 기능할 수 있고, 이에 관한 자세한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0095] 한편, 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 다수의 금속 입자 중 일부가 상기 다수의 실리콘 나노 입자 중 일부와 합금을 형성하는 것일 수 있다.
- [0096] 즉, 상기 온도 범위에서 상기 코팅층이 표면에 형성됨과 동시에, 내부적으로는 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 코팅층을 형성시키는 것일 수 있다. 다시 말해, 상기 탄소계 물질을 포함하는 코팅층과 상기 합금은 동시에 형성되는 것일 수 있다.
- [0097] 이와 독립적으로, 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 획득하는 단계; 이후에, 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수도 있다.
- [0098] 상기 획득된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 표면에, 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸-겔(sol-gel)법 혹은 스프레이(spray)법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0099] 구체적으로, 상기 고분자 물질, 금속, 산화금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층은, 코팅시키고자 하는 물질을 사용하여 졸-겔(sol-gel)법 혹은 스프레이(spray)법으로 코팅시킨 뒤 350 내지 450 ℃의 온도 범위에서 저온 열처리하여 형성될 수 있다.
- [0100] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0101] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 설명은 전술한 바와 같고, 이를 제외한 상기 리튬 이차 전지의 구성 요소는 일반적으로 알려진 바에 따를 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지는, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0103] 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 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.
- [0104] 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.
- [0105] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0106] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 물론, 상기 음극 바인더로 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수도 있다.
- [0107] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0108] 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.
- [0109] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 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.
- [0110] 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0113] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c (0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c (0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; 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

- [0114] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0115] 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.
- [0116] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0117] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다.
- [0118] 물론, 상기 양극 바인더로 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, 나일론등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하여야 한다.
- [0119] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 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.
- [0120] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0121] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전재 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.
- [0122] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0123] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0124] 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.
- [0125] 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.

- [0126] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] **실시예 1: 석류 모양의 금속-실리콘 복합체 형태인 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조**
- [0128] **(1) 음극 활물질의 제조**
- [0129] **실리콘 나노 입자의 준비**우선, 비정질인 실리콘 나노 입자를 준비하였다. 구체적으로, 내부 온도가 약 550 °C로 제어되는 열처리 로(furnace) 내에, 실레인(silane, SiH₄) 기체를 100 sccm의 유량으로 10시간 동안 흘려주어, 입자의 평균 직경이 약 100 nm이며 비정질인 실리콘 나노 입자를 제조한 것이다.
- [0130] **산화금속-실리콘 복합체의 제조**상기 실리콘 나노 입자를 금속 전구체 물질과 혼합한 뒤, 열간 분무하여 산화금속-실리콘 복합체를 제조하였다.
- [0131] 구체적으로, 상기 금속 전구체 물질로는 질산철(iron nitrate) 및 질산구리(copper nitrate)이 78 : 22의 중량비(질산철:질산구리)로 혼합된 혼합물을 사용하였고, 이를 용매인 증류수(D.I. water)에 투입하여 분산시켰다.
- [0132] 이후, 상기 금속 전구체 물질이 분산된 용매에, 상기 실리콘 나노 입자를 투입하고 분산시켰다. 이때, 상기 실리콘 나노 입자에 대한 금속 전구체 물질의 중량비는(금속 전구체 물질: 실리콘 나노 입자)가 31 : 69이 되도록 하였다.
- [0133] 종합적으로, 상기 실리콘 나노 입자, 상기 금속 전구체 물질, 및 상기 용매의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 실리콘 나노 입자는 0.7 중량% 포함되고, 상기 금속 전구체 물질은 1.5 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 혼합한 것이다.
- [0134] 이후, 약 200 °C에서 열간 분무 건조(spray drying)하여 상기 산화금속-실리콘 복합체를 수득할 수 있었다. 상기 열간 분무 건조에 의해 상기 실리콘 나노 입자의 다수가 서로 집합되어 내부에 공극을 포함하는 2차 입자를 이루는 한편, 상기 금속 전구체 물질은 산화금속으로 형성되어 상기 2차 입자 내 공극에 분포된 결과, 상기 산화금속-실리콘 복합체로 형성된 것이다.
- [0135] **산화금속-실리콘 복합체의 열처리**리튬 이차 전지용 음극 활물질을 수득하는 최종 공정으로, 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하였다.
- [0136] 구체적으로, 400 °C의 수소(H₂) 기체 분위기에서 360 분 동안 상기 산화금속-실리콘 복합체를 열처리하여, 상기 산화금속-실리콘 복합체 내 산화금속(즉, 구리 산화물 및 철 산화물)을 금속 입자(즉, 구리 입자 및 철 입자)로 환원시킴과 동시에, 상기 금속 입자와 실리콘을 합금시켜, 실시예 1의 음극 활물질로 수득하였다.
- [0137] 이때 수득된 실시예 1의 음극 활물질은, 후술되는 평가예에서 확인되는 바와 같이, 석류 모양의 금속-실리콘 복합체 형태이며, 그 직경은 약 5 μm 인것으로 확인되었다. 상기 석류 모양의 금속-실리콘 복합체 형태는, 다수의 실리콘 나노 입자가 집합된 2차 입자 내 공극에, 구리(Cu) 입자 및 철(Fe) 입자가 분포된 형태이다.
- [0138] **(2) 리튬 이차 전지의 제조**
- [0139] 실시예 1에서 수득된 음극 활물질, 도전재(super P 카본 블랙), 및 바인더 (polyacrylic acide(PAA):carboxymethyl cellulose (CMC)가 1:1의 부피비로 혼합된 것, Sigma-Aldrich)의 중량비가 80: 10: 10(음극 활물질:도전재:바인더)가 되도록 혼합한 뒤, 물에 분산시켜 슬러리 상태로 제조하였다.
- [0140] 상기 슬러리는 블레이드(blade)를 이용하여 구리 호일(두께: 18 μm)의 표면에 12 μm 두께로 도포하였으며, 대극으로는 리튬 메탈(Li metal)을 사용하고, 상기 음극 및 상기 대극 사이에는 두께 20 μm의 폴리에틸렌(polyethylene) 세퍼레이터를 위치시킨 뒤, 전해액을 주입하여 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)로 제작하였다.
- [0141] 이때, 상기 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF₆가 1.3M의 농도가 되도록 용해시킨 것 100 중량부에, 첨가제로 플루오르 에틸렌 카보네이트(FEC)를

10 중량부를 첨가하여 사용하였다.

실시예 2: 실시예 1의 음극 활물질 표면에 탄소계 코팅층이 형성된 형태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조

(1) 음극 활물질의 제조

실시예 1에서 수득된 음극 활물질의 표면에 탄소계 코팅층을 형성시켜, 실시예 2의 음극 활물질로 수득하였다.

구체적으로, 아세틸렌(C_2H_2) 기체를 탄소계 전구체로 사용하여, 900 °C에서 상기 아세틸렌(C_2H_2) 기체를 1 분당 1500 sccm 의 유량으로 5 분간 흘려주어, 상기 실시예 1에서 수득된 음극 활물질의 표면에 탄소계 코팅층을 형성시켰다.

이때, 상기 탄소계 코팅층은, 후술되는 평가예에서 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 그래핀(graphene)을 포함하는 것으로 확인되었다.

(2) 리튬 이차 전지의 제조

실시예 2에서 수득된 음극 활물질을 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

평가예 1: 음극 활물질의 물성 평가

(1) 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진의 관찰

우선, 실시예 1 및 2에서 각각 수득된 음극 활물질의 외관을 관찰하기 위하여, SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 각각 도 2(실시예 1), 도 3 및 4(실시예 2)에 나타내었다.

도 2를 참고하면, 실시예 1의 음극 활물질은 평균 직경이 5 μm 이며, 2차 입자의 형태임을 알 수 있다.

또한, 도 3 및 4를 참고하면, 실시예 2의 음극 활물질은 직경이 5 μm 이며, 실시예 1의 표면에 코팅층이 형성된 형태임을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 코팅층은 탄소 나노튜브(도 3) 및 그래핀(도 4)을 포함하는 탄소계 코팅층으로 파악된다.

(2) 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 사진의 관찰

보다 구체적으로, 실시예 1 및 2에서 공통적으로 포함된 2차 입자를 이루는 물질, 또한 실시예 2의 코팅층을 이루는 물질을 다시금 파악하기 위해, 실시예 2에 대한 TEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5를 참고하면, 실시예 1 및 2에서 공통적으로 포함된 금속 입자는 구리 입자 및 철 입자임을 추론할 수 있고, 실시예 2의 코팅층에 포함된 물질은 탄소 나노튜브 및 그래핀임을 확인할 수 있다.

(3) 집속 이온 빔- 주사 전자 현미경 (Focused ion beam- scanning electron microscopy, FIB-SEM) 사진의 관찰

보다 구체적으로, FIB를 통해 실시예 2의 음극 활물질을 절단하고, 그 절단면에 대한 SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 6 및 7에 나타내었다.

도 5의 확인 결과와 더불어 도 6 및 7을 참고하면, 실시예 2의 음극 활물질은 표면에 코팅층이 형성되어 있고, 상기 코팅층 내부에는 실리콘 나노 입자들이 서로 집합되어 2차 입자를 이루고, 이러한 2차 입자의 내부에는 다수의 공극(기공도: 2차 입자 100 부피%에 대해, 기공의 부피는 50 부피%)이 100 내지 200 nm의 다양한 크기로 형성되어 있고, 상기 공극에 상기 구리 입자 및 상기 철 입자가 불균일하게 분포되어 있음을 파악할 수 있다.

나아가, 상기 구리 입자가 위치하는 부위에서는 그래핀이 성장하고, 상기 철 입자가 위치하는 위치에서는 탄소 나노 튜브가 성장함에 따라, 상기 코팅층의 두께가 일정하지 않음을 확인할 수 있다.

구체적으로, 상기 코팅층에는, 직경이 20 nm이고 길이가 1 내지 2 μm 인 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT), 및 두께가 약 5 nm인 그래핀(graphene)이 포함되어 있다.

아울러, 실시예 1 및 2는 코팅층의 존재 유무에만 차이가 있으므로, 실시예 1의 음극 활물질은 실시예 2의 음극 활물질 코팅층 내부와 동일한 구조임을 추론할 수 있다.

(4) 엑스-레이 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석

나아가, 실시예 2의 결정 구조적 특성을 분석하기 위해, XRD 분석을 실시하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

도 10에서, 실리콘, 구리 규화물(silicide), 및 철 규화물(silicide)에 의한 XRD 피크(peak)들이 확인된다. 따라서, 실시예 2는 실리콘 나노 입자가 구리 및 철과 각각 합금을 이루어 결속된 것임을 알 수 있다.

이로부터, 실시예 2에서 코팅층이 형성되는 900 °C에서, 코팅층 내부의 실리콘 나노 입자는 구리 및 철과 합금을 형성한 것임을 추론할 수 있다.

(5) 시차주사 열량측정법 (differential scanning calorimetry, DSC)에 따른 분석

한편, 실시예 2의 열 안정성을 평가하기 위하여, DSC 분석을 실시하여 그 결과를 도 9에 나타내었다.

도 9를 참고하면, 실시예 2의 음극 활물질에 대해, 400 °C까지 온도를 증가시켰을 때 전체적으로 발산한 열량을 확인할 수 있으며, 700 J/g 이하의 열량을 발현하는 것으로 보아, 우수한 열 안정성을 지니는 것으로 평가할 수 있다.

이러한 열 안정성은, 실시예 2의 표면에 형성된 코팅층에 의해, 코팅층 내부를 보호하는 안정한 피막이 형성되어 전해액의 분해 반응을 억제한 것에 기인한 것임을 추론할 수 있다.

평가에 2: 리튬 이차 전지의 성능 평가

(1) 초기 충방전 특성 평가

실시예 1 및 2의 각 리튬 이차 전지에 대해, 상온(25 °C)에서 0.01 내지 1.5V의 충방전 전위에서 0.1 C의 충방전 전류 밀도로 충방전을 실시하여, 그 결과를 각각 도 10(실시예 1) 및 도 11(실시예 2)에 나타내었다.

도 10를 참고하면, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 83.8 %의 우수한 초기 효율을 발현하고, 비용량(Specific capacity)은 2078 mAh · g⁻¹임을 파악할 수 있으며, 이는 음극 활물질에 포함된 실리콘 나노 입자에 의한 효과임을 알 수 있다.

한편, 도 11을 참고하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지는 85 %로 더욱 향상된 초기 효율을 발현하고, 비용량(Specific capacity)은 1300 mAh · g⁻¹임을 파악할 수 있으며, 이는 실시예 1과 달리 표면에 코팅층이 형성된 음극 활물질(특히, 코팅층 내 그래핀)에 기인한 효과임을 알 수 있다.

(2) 율별 특성 및 수명 특성 평가

실시예 2의 리튬 이차 전지에 대해, 상온(25 °C)에서 충전 속도(즉, 리튬의 삽입 속도)는 0.2 C로 고정하되, 방전 속도(즉, 리튬의 추출 속도)는 매 10 사이클(cycle) 마다 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C, 5 C, 및 7 C로 각각 변화시키고, 0.2 C로 최종적으로 충전하여, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

또한, 실시예 2의 리튬 이차 전지에 대해, 0.5 C rate에서 100 사이클(cycle) 동안 충방전을 실시하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

실시예 2의 리튬 이차 전지는 우수한 율별 특성을 발현하며(도 12), 특히 100 사이클의 충방전 후에도 84 %의 용량을 유지하고 있는 바(도 13), 그 출력 및 수명 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

(4) 음극판의 부피 팽창 정도 평가

실시예 2의 리튬 이차 전지에 대해, 음극판의 부피 팽창 정도를 평가하기 위하여, 상기 수명 특성 평가 전후 음극판의 SEM 사진을 촬영하여, 그 결과를 도 14(수명 특성 평가 전) 및 도 15(수명 특성 평가 후)에 각각 나타내었다.

상기 수명 특성 평가 전 음극판의 두께는 11.8 μm(도 14)이며, 평가 후 음극판의 두께는 16.8 μm(도 15)인 것으로 확인되어, 약 42 %의 두께 변화가 있었음을 알 수 있고, 음극판의 부피 팽창 정도가 적은 것으로 평가할 수 있다.

[0183] 아울러, 실시예 2의 리튬 이차 전지에 관해, 하기 표 1에 전기화학적 거동을 모두 정리해두었다.

표 1

[0184] 물질 조성(Material composition)	Fe:Cu:Si:C=15.84: 8.64 : 65.52 : 10
초기 용량(Initial capacity)	1300 mAh g ⁻¹
재현성(Cyclability)	84 % @ 100 th cycle (@ 0.5C)
초기 충방전 효율(Initial C.E)	85 %
율속 성능(Rate capability)	90 % (@ 7C vs. 0.2C)
열 안정성(Thermal stability via DSC)	676 J g ⁻¹
탭 밀도(Tap density)	0.8226 g cc ⁻¹
전극 부피 팽창(Electrode Volume expansion)	42% after 100 cycles

[0185] 앞서 평가한 바와 같이, 표 1에서 나타나는 실시예 2의 리튬 이차 전지의 우수한 전지 특성은 실시예 2의 음극 활물질에 기인한 것이다.

[0186] 구체적으로, 실시예 2의 리튬 이차 전지는, 2차 입자를 이루는 실리콘 나노 입자에 의하여 탄소계 음극 활물질 보다 높은 초기 용량을 확보한 것이며, 특히 전지의 충방전 시 실리콘 나노 입자의 부피 변화에 필요한 공간을 상기 음극 활물질에 포함된 2차 입자 내 공극에서 제공해주고, 상기 철 입자 및 상기 구리 입자가 그 주위의 실리콘 나노 입자들과 합금되어 결속시켜줌으로써 안정성을 향상시킬 수 있는 바, 수명 특성을 개선할 수 있었으며, 음극판에 위치하는 음극 활물질의 양을 증가시켜 출력 특성 역시 개선할 수 있었던 것임을 확인할 수 있다.

[0187] 나아가, 표면에 형성된 코팅층 내 탄소 나노 튜브 및 그래핀에 의하여 전기 전도도가 개선될 뿐만 아니라 열 안정성이 확보되고, 전지의 초기 충방전 특성, 출력 특성, 수명 특성이 더욱 향상될 수 있었던 것으로 평가된다.

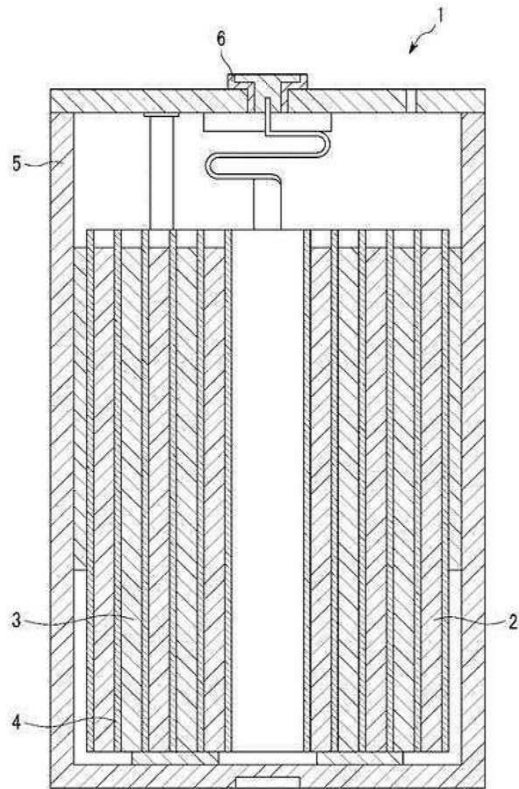
[0188] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

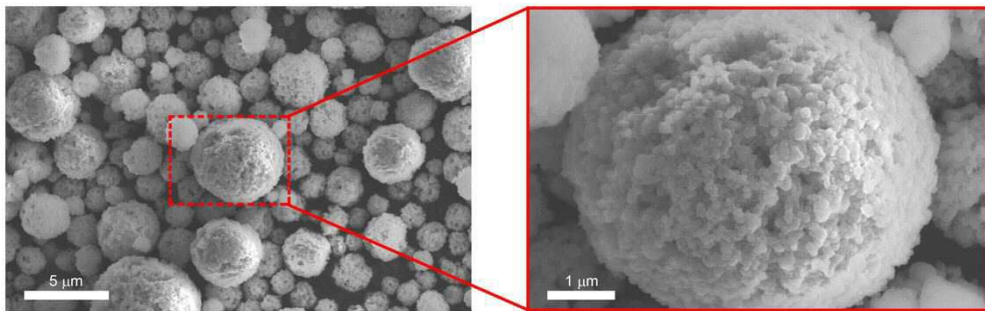
[0189] 1: 리튬 이차 전지 2: 음극
3: 양극 4: 세퍼레이터
5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

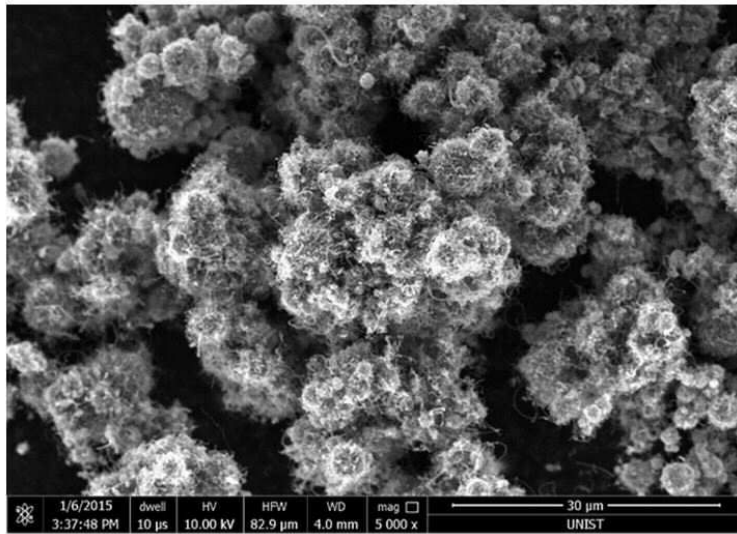
도면1



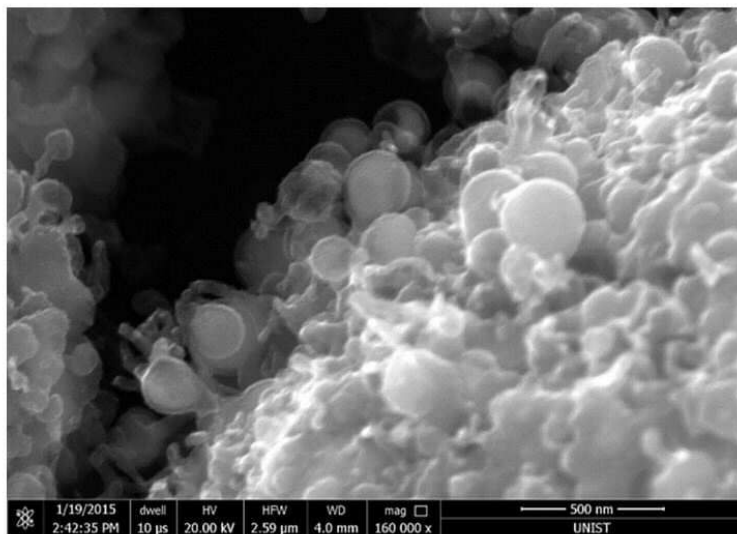
도면2



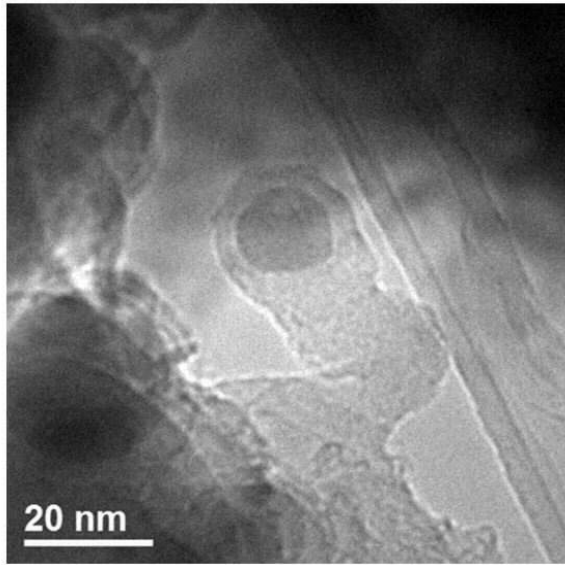
도면3



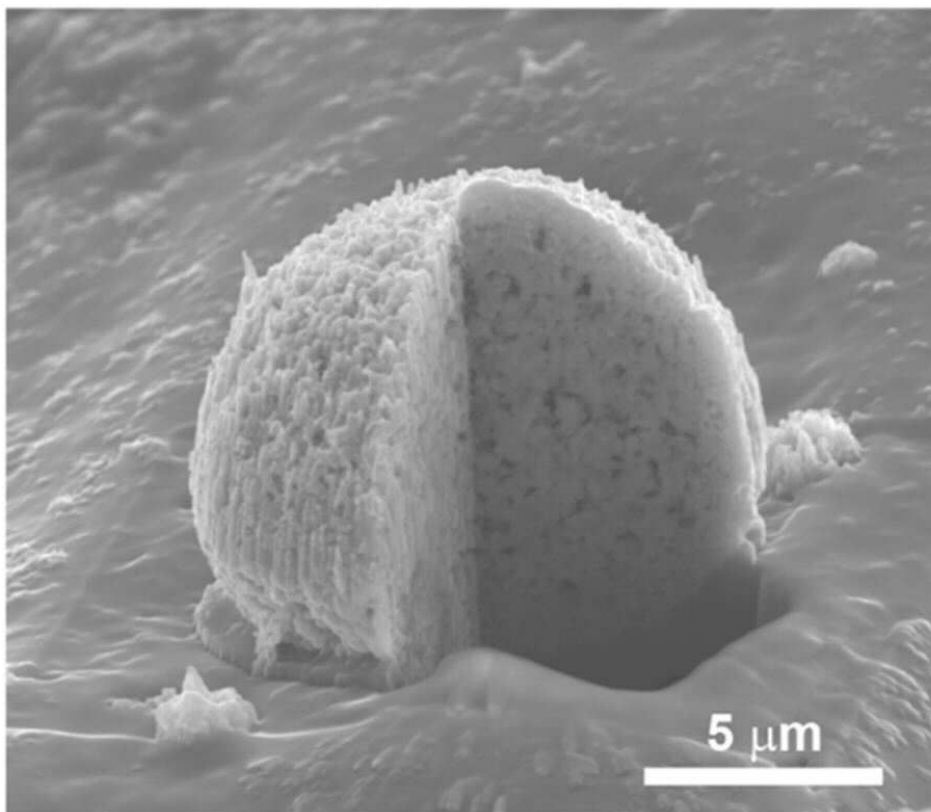
도면4



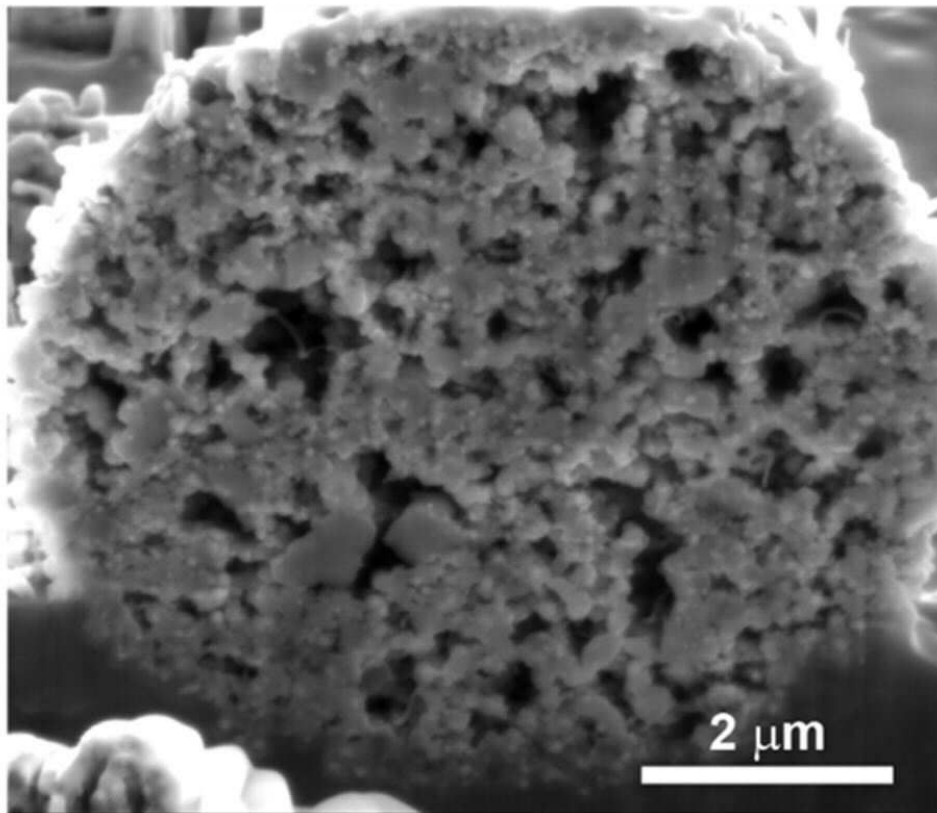
도면5



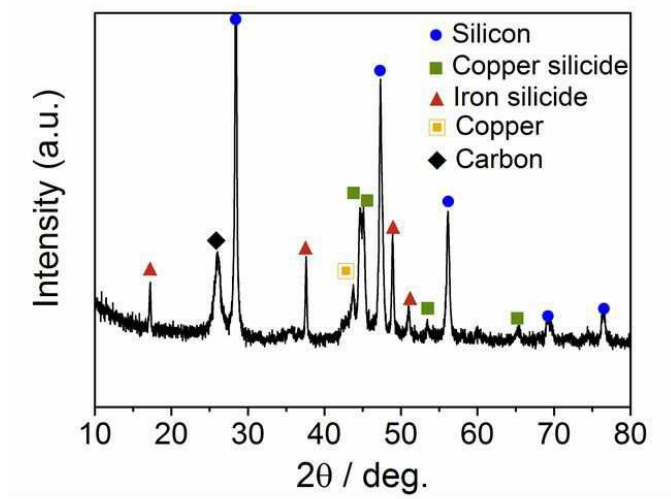
도면6



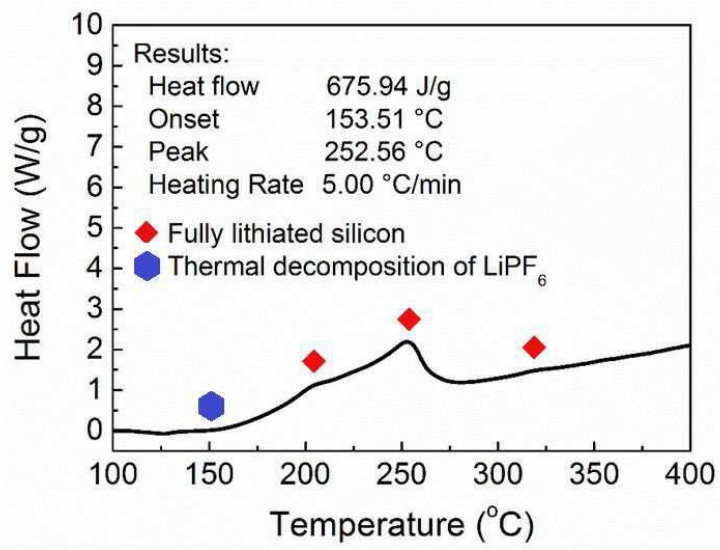
도면7



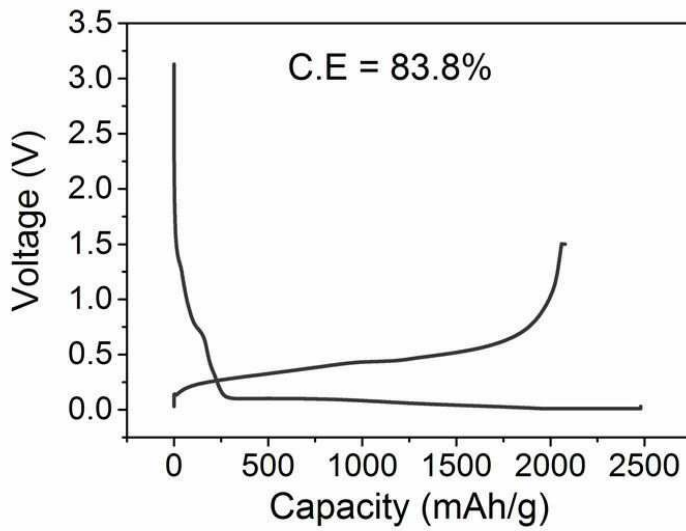
도면8



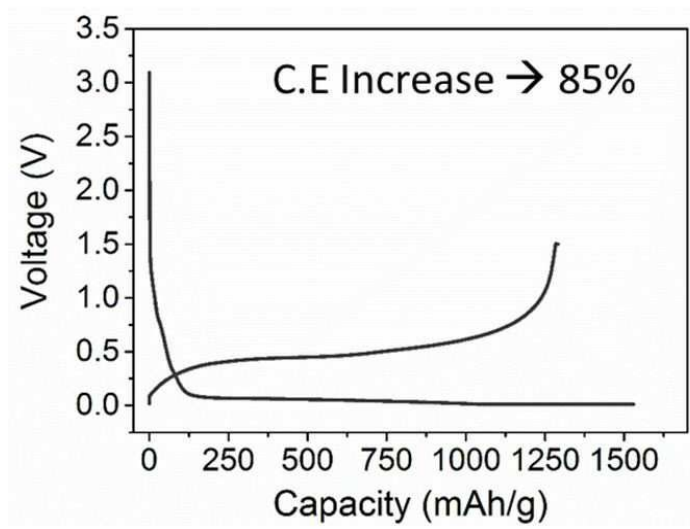
도면9



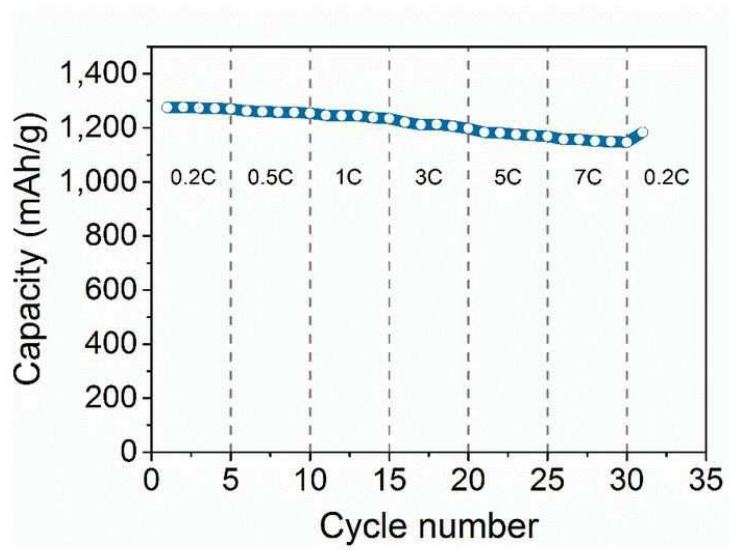
도면10



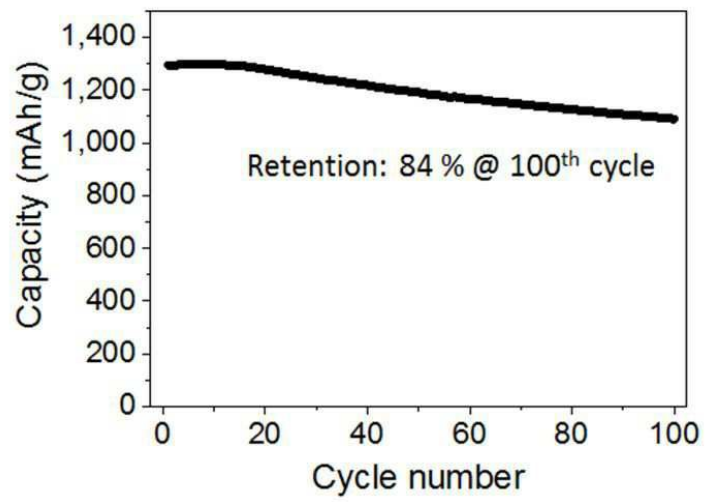
도면11



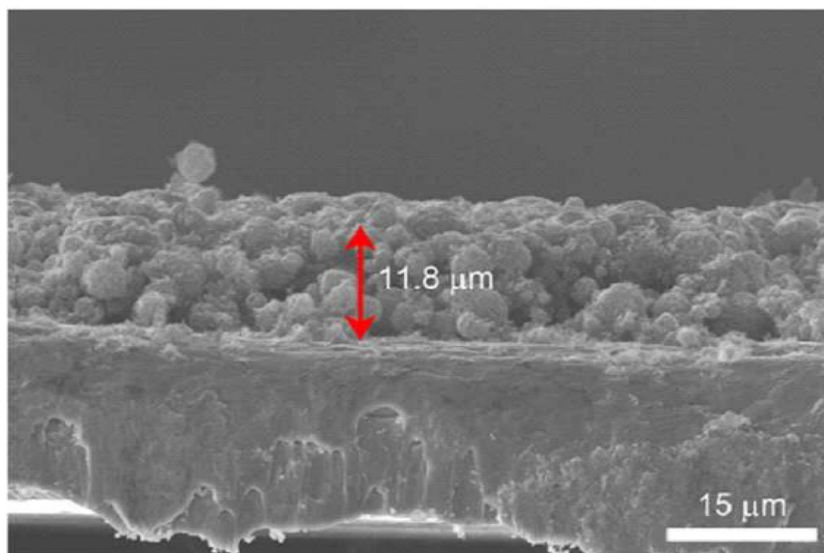
도면12



도면13



도면14



도면15

