(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0009468
(43) 공개일자 2021년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C23C 16/32 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2019-0085729
(22) 출원일자 2019년07월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이지희
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
김준섭
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

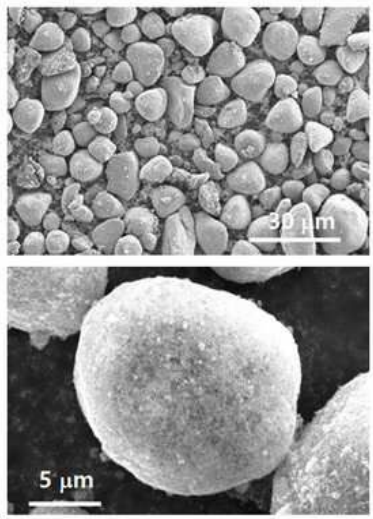
전체 청구항 수 : 총 17 항

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

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 1부피% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C23C 16/325 (2013.01)
C23C 16/4417 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/11 (2013.01)
(72) 발명자
김남형
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이윤광
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이태용
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자; 및

상기 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하고,

전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 1부피% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제 1항에서,

전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 0.5부피% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제 1항에서,

하기 식 1을 만족하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[식 1]

$(D_v90-D_v10)/D_v50 < 1.6$

(상기 식 1에서, D_v90은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 90%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v50은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v10은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 10%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미한다.)

청구항 4

제 1항에서,

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 탄소계 입자에 상기 코팅층을 형성하기 전 대비 상기 코팅층을 형성한 후의 D_v50의 증가율이 50% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

(상기 D_v50은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경을 의미한다.)

청구항 5

제 4항에서,

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 탄소계 입자에 상기 코팅층을 형성하기 전 대비 상기 코팅층을 형성한 후의 D_v50의 증가율이 20% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

(상기 D_v50은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경을 의미한다.)

청구항 6

제 1항에서,

탭밀도(tab density)가 0.700g/cm^3 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제 1항에서,

상기 탄소계 입자는 내부 및 표면에 기공을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제 1항에서,

상기 탄소계 입자의 기공의 평균 직경이 30nm 이상 900nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제 1항에서,

상기 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제 1항에서,

상기 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

(a) 탄소계 물질 및 기공 형성용 세라믹 입자를 교반기에 투입하는 단계;

(b) 상기 교반기에서 건식으로 교반하여 상기 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체를 제조하는 단계;

(c) 상기 전구체를 소성하는 단계;

(d) 상기 소성된 전구체에 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 다공성 탄소계 입자를 수득하는 단계; 및

(e) 상기 다공성 탄소계 입자 상에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 전(全) 공정에서 분쇄를 수행하지 않는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제 11항에서,

상기 교반기는 블레이드 및 교반실린더 간에 간극이 존재하는 블레이드 믹서인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제 11항에서,

상기 (e) 단계는, 불활성 분위기 하에서 화학기상증착을 통해 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제 11항에서,

상기 기공 형성용 세라믹 입자의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제 11항에서,

상기 (c) 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 1000℃ 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제 1항에서,

상기 (e) 단계 이후, (f) 탄소계 물질을 혼합 및 교반한 뒤 소성하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제 1항의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 모바일 기기 등 전자기기의 수요가 증가함에 따라 모바일 기기에 대한 기술 개발이 확대되고 있다. 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 리튬 전지, 리튬 이온 전지, 및 리튬 이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬이차전지의 수요가 크게 증가하고 있다. 또한, 전세계적으로 자동차 연비 및 배기가스 관련 규제가 강화되는 추세임에 따라 전기차 시장의 성장이 가속화되고 있으며, 이와 함께 전기차(EV)용 이차전지, 에너지저장장치(ESS)용 이차전지 등 중대형 이차전지에 대한 수요가 급등할 것으로 예상되고 있다.

[0003] 한편, 이차전지의 음극 소재로서 우수한 싸이클(cycle) 특성과 372 mAh/g의 이론 용량을 갖는 탄소계 음극 소재가 일반적으로 사용되었다. 그러나 중대형 이차전지 등 점차 이차전지의 고용량화가 요구됨에 따라, 탄소계 음극 소재의 이론 용량을 대체할 수 있는 500 mAh/g 이상의 용량을 갖는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 주석(Sn) 또는 안티몬(Sb) 등과 같은 무기물계 음극 소재가 주목을 받고 있다.

[0004] 이러한 무기물계 음극 소재 중 실리콘계 음극 소재는 매우 큰 리튬 결합량을 나타낸다. 하지만, 실리콘계 음극 소재는 리튬의 삽입/탈리, 즉, 전지의 충방전 시 큰 부피 변화를 야기하여 분쇄화(pulverization)가 나타날 수 있다. 그 결과, 분쇄화 된 입자가 응집되는 현상이 발생하여, 음극 활물질이 전류 집전체로부터 전기적으로 탈리될 수 있고, 이는 긴 싸이클 하에서 가역 용량의 손실을 가져올 수 있다. 이 때문에, 실리콘계 음극 소재 및 이를 포함하는 이차 전지는 높은 전하 용량에 따른 장점에도 불구하고 낮은 싸이클 수명 특성 및 용량 유지율을 나타내는 단점으로 그 실용화에 장벽이 있다.

[0005] 이와 같은 실리콘계 음극 소재의 문제점을 해결하기 위해 탄소/실리콘 복합체 등 실리콘 기반 복합 음극 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 이러한 복합 음극 소재 또한, 실리콘이 많아 질수록 이차전지의 충방전시 더욱 극심한 부피 팽창이 일어난다. 이로 인해 복합 음극 소재 내 실리콘의 새로운 표면이 계속해서 전해액에 노출되면서 SEI(solid electrolyte interface) 층을 끊임 없이 생성하여 두꺼운 부반응 층을 형성하며, 전해액 고갈 및 전지 저항 증가를 초래한다. 또한 이러한 두꺼운 부반응 층은 실리콘뿐만 아니라 흑연에도 영향을 주며, 음극 활물질 입자 간 또는 집전체로부터의 전기적 단락 현상(peel off)을 일으켜 싸이클 수명 특성 등 이차 전지의 성능을 급격하게 저하시키는 문제가 있다.

[0006] 또한, 실리콘/탄소 복합소재의 경우 해당 음극소재의 미분량이 많고 입도 분포가 고르지 못한 경우, 미분간 또는 거분 중심의 입자 응집이 발생할 수 있는데, 이러한 응집이 발생하는 경우 전지의 충방전 과정에서 실리콘이 탄소로부터 탈리되어 전해액에 노출되는 문제가 발생할 수 있다.

[0007] 이에 따라 과도한 전해액과의 부반응이 발생하여 리튬이 고갈되고 전기저항이 증가하여 전지의 수명이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 양태는, 미분이 적고 입도 분포가 균일하여, 입자의 응집에 의해 야기되는 리튬 이차 전지의 수명 특성 저하 문제를 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극활물질을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 일 양태는, 상기와 같은 미분이 적고 입도 분포가 균일한 음극활물질을 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 일 양태는, 상기와 같은 음극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 양태는, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 1부피% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0012] 구체적으로는, 전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 0.5부피% 이하일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0014] [식 1]

[0015] $(D_v90-D_v10)/D_v50 < 1.6$

[0016] 상기 식 1에서, D_v90은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 90%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v50은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v10은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 10%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미한다.

[0017] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 탄소계 입자에 상기 코팅층을 형성하기 전 대비 상기 코팅층을 형성한 후의 D_v50의 증가율이 50% 이하일 수 있다.

[0018] 구체적으로는, 상기 탄소계 입자에 상기 코팅층을 형성하기 전 대비 상기 코팅층을 형성한 후의 D_v50의 증가율이 20% 이하일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 탭밀도(tab density)가 0.700g/cm^3 이하일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 탄소계 입자는 내부 및 표면에 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 탄소계 입자의 기공의 평균 직경이 30nm 이상 900nm 이하일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태는, (a) 탄소계 물질 및 기공 형성용 세라믹 입자를 교반기에 투입하는 단계; (b) 상기 교반기에서 건식으로 교반하여 상기 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체를 제조하는 단계; (c) 상기 전구체를 소성하는 단계; (d) 상기 소성된 전구체에 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 다공성 탄소계 입자를 수득하는 단계; 및 (e) 상기 다공성 탄소계 입자 상에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 전(全) 공정에서 분쇄를 수행하지 않는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법에서, 상기 교반기는 블레이드 및 교반실린더 간에 간극이 존재하는 블레이드 믹서일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법에서, 상기 (e) 단계는, 불활성 분위기 하에서 화학기상증착을 통해 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법에서, 상기 기공 형성용 세라믹 입자의 평균 입경이 30㎚ 이상 900㎚ 이하일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법에서, 상기 (c) 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 1000℃ 이하일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은, 상기 (e) 단계 이후, (f) 탄소계 물질을 혼합 및 교반한 뒤 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태는, 상기 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 미분이 적고 입도 분포가 균일하여, 입자의 응집에 의해 야기되는 리튬 이차 전지의 수명 특성 저하 문제가 방지될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법에 의하면, 간단한 공정으로 상기와 같은 음극 활물질을 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지는, 상기 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함함으로써, 우수한 수명특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 양태의 음극 활물질을 제조하는 데 사용한 블레이드 믹서의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 탄소계 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1에서 제조된 탄소계 입자의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 100회 충방전 이후의 본 발명의 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 단면의 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 100회 충방전 이후의 본 발명의 비교예 1에서 제조된 음극 활물질 단면의 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0036] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0037] 또한, 본 명세서에서 “~위에", “~상에”라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0039] 본 발명은 미분이 적고 입도 분포가 균일하여, 입자의 응집에 의해 야기되는 리튬 이차 전지의 수명 특성 저하 문제를 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극활물질에 관한 것으로, 본 발명의 일 양태는, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 전체 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 1부피% 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0040] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 전체 입자중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 1부

피% 이하임으로써, 미분의 존재에 따른 미분간 또는 거분 중심의 입자 응집이 방지될 수 있다.

[0041] 미분이 다량 존재하는 경우 미분간 또는 거분 중심의 입자 응집이 일어나고, 이는 탄소계 입자와 실리콘계 물질의 결합을 약화시켜 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서 실리콘계 물질이 탈리되어 전해액에 다량 노출되는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라 전해액과의 과도한 부반응에 의한 부반응층의 형성으로 리튬이 고갈되고 전극저항이 증가하여 리튬 이차 전지의 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 전체 입자중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량이 매우 적어서, 이러한 문제가 발생하지 않아 리튬 이차 전지의 수명 특성이 획기적으로 향상될 수 있다.

[0043] 여기서 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 함량은 예를 들어, 음극 활물질 1g을 에탄올에 분산시켜 입도분석기(제조사 : Cilas, 모델명 : Cilas 1090)을 이용하여 측정된 것일 수 있다.

[0044] 미분의 함량은 보다 구체적으로는 0.5부피% 이하, 0.4부피% 이하, 0.3부피% 이하, 0.2부피% 이하, 또는 0.1부피% 이하일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0046] [식 1]

[0047] $(D_v90-D_v10)/D_v50 < 1.6$

[0048] 상기 식 1에서, D_v90은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 90%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v50은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미하고, D_v10은 상기 음극 활물질에 대한 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 10%가 될 때의 입자 직경(㎛)을 의미할 수 있다.

[0049] 상기 식 1은 음극 활물질의 입도 균일도를 반영하는 것으로서, 값이 작을수록 균일도가 우수한 것을 의미한다.

[0050] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질은 상술한 바와 같이 미분이 적고, 입도 분포가 균일하여, 입자의 응집에 의해 야기되는 리튬 이차 전지의 수명 특성 저하가 방지될 수 있다.

[0051] 상기 식 1의 상한은 보다 구체적으로는 1.5 이하일 수 있고, 하한은 0 이상, 0.2 이상, 0.4 이상, 또는 0.6 이상일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 탄소계 입자에 코팅층을 형성하기 전 대비 코팅층을 형성한 후의 D_v50의 증가율이 50% 이하일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 탄소계 입자에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 경우에도 입자 응집이 발생하지 않아 입경 증가율이 작을 수 있다.

[0054] 이는 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질이 제조될 때, 실리콘계 물질이 코팅되는 다공성 탄소계 입자 자체의 미분 함유량이 작음에서 유래할 수 있는 결과일 수 있으며, 미분 함유량이 작기 때문에 실리콘계 물질을 코팅할 때 미분간 또는 거분 중심의 응집의 발생이 억제되어 실리콘계 물질의 코팅 전/후의 입경 증가율이 작을 수 있다.

[0055] 이에, 미분간 또는 거분 중심의 입자 응집에 의한 충방전 과정에서의 실리콘계 물질의 탈리문제가 해결될 수 있고, 전해액과의 과도한 부반응에 의한 부반응층의 형성으로 리튬이 고갈되고 전극저항이 증가하여 리튬 이차 전지의 수명이 저하되는 문제가 억제될 수 있다.

[0056] 이러한 코팅 전후의 D_v50의 증가율은 보다 구체적으로는 40% 이하, 30% 이하, 또는 20% 이하일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 D_v10은 2㎛ 이상 10㎛ 이하, D_v50은 12㎛ 이상 20㎛ 이하, D_v90은 25㎛ 이상 40㎛ 이하 일 수 있다. 다만 이에 반드시 제한되지 않는다.

[0058] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 탭밀도(Tab density)가 0.700g/cm^3 이하일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 균일한 입도를 가지기 때문에 탭밀도 측정 시 입자의 충

진 특성이 좋지 않고, 입자 내부에 잔존하는 마이크로기공의 영향으로 작은 탭밀도를 보일 수 있다.

[0060] 이러한 탭밀도를 가짐으로써, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0061] 여기서 탭밀도는, 예를 들어, 음극 활물질 1g에 대하여 탭밀도측정기(Tap density meter, 나노인텍社)를 이용하여 용기를 진동시키며(tapping) 입자들을 충진시켜 부피가 일정하게 유지 될 때 분말의 겉보기 밀도를 측정하는 방식으로 측정될 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 의하면, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층이 위치함으로써, 넓은 표면적을 갖는 탄소계 입자 상에 실리콘 코팅층이 얇게 위치할 수 있기 때문에 많은 양의 실리콘을 포함할 수 있다.

[0063] 이에, 음극 활물질의 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 실리콘의 집전체로부터의 전기적 단락 발생 등의 문제점이 완화될 수 있고, 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질에서, 실리콘계 물질은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 실리콘(Si), 실리콘 산화물(SiO_x, $0<x<2$), 또는 실리콘 카바이드(SiC)계 물질을 포함할 수 있다.

[0065] 보다 구체적으로는 실리콘 카바이드계 물질을 포함할 수 있는데, 이러한 코팅층은 SiC 매트릭스 내에 Si 입자가 포함된 형태일 수 있다. 여기서 SiC 매트릭스는 비정질일 수 있고, Si 입자는 SiC 매트릭스 내 불규칙적으로 분산되어 위치할 수 있다.

[0066] 이러한 경우, Si만을 코팅층에 포함하는 경우에 비하여, 충방전에 따른 Si 입자의 팽창에 대한 완충작용을 가질 수 있고, 음극 활물질의 분쇄 또는 음극의 제조 공정 등에서 음극 활물질이 공기 중에 노출될 때 SiC 코팅층 표면에서 발생하는 실리콘 산화 피막의 발생이 억제될 수 있다.

[0067] 이에, Si 입자의 팽창에 따른 전지의 수명 저하가 방지되고, 실리콘 산화 피막의 형성에 따른 음극 활물질의 용량 저하가 방지될 수 있고, 전지 구동시 산화 피막이 전해액과 반응하여 녹아나가고 다시 표면에 산화막이 형성되는 과정이 반복되면서 전해액이 고갈되는 문제가 방지될 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 SiC 매트릭스 내에 Si 입자를 포함하는 SiC 코팅층을 포함할 수 있는데 제조시 소성 과정에서 SiC 매트릭스에 의해 Si 입자의 결정화도 조절되어, SiC 코팅층 내 Si 입자의 결정성이 낮아질 수 있다.

[0069] 통상적으로 실리콘 코팅층의 결정성이 높은 경우, 특정 결정면에서의 선택적인 반응이 유도되어, 실리콘 코팅층의 비등방적 팽창이 발생하며, 이에 따라 큰 응력을 받게 되어 음극 활물질의 열화 및 전지 특성의 저하가 발생한다.

[0070] 반면 비정질 실리콘은 리튬과 비선택적인 합금화 반응 및 등방성 팽창을 하기 때문에, 충방전시 받는 응력이 작아지고, 전지 특성이 향상될 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 SiC 코팅층은 SiC 매트릭스 내에 Si 입자를 포함할 수 있으며, 이러한 SiC 코팅층 내 Si 입자의 결정화도는 5% 이상 40% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 10% 이상 30% 이하, 20% 이상 30% 이하, 또는 20% 이상 25% 이하일 수 있다.

[0072] 결정화도는 SiC 코팅층에 대한 라만 스펙트럼으로부터 계산될 수 있으며, 구체적으로 SiC 코팅층 내 결정질 Si 입자의 피크 면적을 결정질 및 비정질상의 Si 입자 전체의 피크 면적으로 나누어 계산할 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 SiC 매트릭스 내에 Si 입자가 포함된 SiC 코팅층을 포함할 수 있는데, 제조시 소성 과정에서 SiC 매트릭스에 의해 Si 입자의 성장이 조절되어, SiC 코팅층 내 Si 결정입자의 결정립 크기가 작아질 수 있고, 구체적으로는 SiC 코팅층은 평균 결정립 직경이 5nm 이상 10nm 이하인 Si 입자를 포함할 수 있다.

[0074] 여기서 평균 결정립 직경은, 예를 들어, 제조된 음극 활물질의 표면 투과전자현미경 사진의 임의의 다섯 지점에서 고속 퓨리에 변환(FFT) 패턴으로부터 측정한 평균 값을 의미할 수 있다.

[0075] 이러한 작은 결정립 직경의 Si 입자를 포함함으로써, 전지의 충방전에 따른 실리콘의 부피팽창이 억제될 수 있고, 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0076] 한편, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 SiC 코팅층 상에 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이 경우, SiC층의 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 최소화하여 전해액 부반응을 줄일 수 있으며, 이차전지의 충방전시 부피팽창이 완화될 수 있어, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것일 수 있다.

[0078] 종래와 같이 기공이 없는 탄소계 입자 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 함유 코팅층을 형성하는 경우, 많은 양의 실리콘을 코팅하기 위해서는 코팅층의 두께가 두꺼워질 수 밖에 없기 때문에 리튬 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 실리콘의 부피팽창에 따른 응력이 큰 문제가 있었다.

[0079] 다공성의 탄소계 입자를 포함하는 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 이러한 종래의 문제점을 해결할 수 있으며, 구체적으로 실리콘 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 많은 양의 실리콘을 균일하고 얇게 코팅할 수 있어 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 실리콘의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0080] 상기 기공을 포함하는 탄소계 입자는, 보다 구체적으로 내부 및 표면에 기공을 포함할 수 있다. 탄소계 입자의 표면 뿐 아니라 내부에도 기공을 포함하고, 탄소계 입자의 내부 및 표면 기공과 기공이 없는 표면에 실리콘이 증착됨으로써 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 많은 양의 실리콘을 얇은 두께로 포함할 수 있다.

[0081] 또한, 탄소계 입자의 내부 기공에도 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층이 위치함으로써, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘의 부피팽창 및 일부 실리콘의 박리에도 불구하고, 내부 기공의 공간에 실리콘이 잔존하여 유실되지 않을 수 있고, 전해액과의 접촉도 방지됨에 따라 충방전이 거듭되더라도 높은 용량이 유지될 수 있다.

[0082] 상기 탄소계 입자의 기공의 평균 직경이 30nm 이상 900nm 이하일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다. 보다 구체적으로는 50nm 이상 700nm 이하, 50nm 이상 600nm 이하, 50nm 이상 500nm 이하, 100nm 이상 400nm 이하, 150nm 이상 350nm 이하, 또는 200nm 이상 300nm 이하일 수 있으며, 이 경우, 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.

[0083] 그 이유를 부연 설명하면, 탄소계 입자의 기공의 평균직경이 상대적으로 작은 경우, 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층이 탄소계 입자의 내부 공간을 채우는 비율이 높아져, 충방전에 따른 응력 감소 효과가 상대적으로 작아, 부피 팽창 및 박리에 따른 용량 손실이 일부 발생할 수 있다. 한편 탄소계 입자의 기공의 평균직경이 상대적으로 큰 경우, 탄소계 입자 표면에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층이 견고하게 코팅되지 못하는 부분이 발생하여 충방전에 따른 부피 팽창 및 박리에 의한 실리콘 손실로 용량 손실이 일부 발생할 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 음극 활물질 총량에 대하여, 탄소계 입자 50중량% 이상 80중량% 이하, 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층 20중량% 이상 50중량% 이하를 포함할 수 있고, 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층 상에 탄소 코팅층을 더 포함하는 경우, 탄소 코팅층을 상기 탄소계 입자 및 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층 총량 100중량부에 대하여 5 내지 20중량부로 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 기공을 포함하는 탄소계 입자의 BET 비표면적은 50 m^2/g 이상 100 m^2/g 이하일 수 있다. 이러한 높은 비표면적의 탄소계 입자를 포함함으로써, 많은 양의 실리콘이 얇은 두께로 코팅될 수 있어, 전지의 용량이 향상될 수 있다. 다만, 본 발명을 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0086] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 5nm 이상 100nm 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 5nm 이상 80nm 이하, 5nm 이상 50nm 이하, 5nm 이상 40nm 이하, 또는 5nm 이상 30nm 이하일 수 있다.

[0087] 이러한 범위는 종래 대비 매우 얇은 두께로, 다량의 실리콘을 코팅할 수 있음에 따른 결과일 수 있다. 이에, 많은 양이 실리콘이 기공을 포함하는 탄소계 입자 표면에 얇게 코팅될 수 있음에 따라 우수한 용량 특성과 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0088] 한편, 탄소계 입자와 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층의 경계, 및 최외각에 탄소 코팅층을 더 포함하는 경우

실리콘계 물질을 포함하는 코팅층과 탄소 코팅층의 경계는, 예를 들어 단면 주사전자현미경 사진을 통해 확인이 가능하며, 이로부터 각 층의 두께를 측정할 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질이 최외각에 탄소 코팅층을 더 포함하는 경우, 탄소 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.01㎛ 이상 10㎛ 이하, 구체적으로는 0.1㎛ 이상 5㎛ 이하, 보다 구체적으로는 0.1㎛ 이상 1㎛ 이하인 것일 수 있다. 탄소 코팅층이 이러한 두께를 가짐으로써, 실리콘 코팅층이 전해액과 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자는, 인위적으로 기공을 형성한 흑연 입자일 수도 있고, 피치 등 탄소 전구체로부터 기공이 형성되도록 소성되어 제조된 탄소체일 수 있으며, 특정 양태에 한정되지 않는다.

[0091] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자의 평균 입경은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 1㎛ 이상 100㎛ 이하, 구체적으로는 3㎛ 이상 40㎛ 이하, 보다 구체적으로는 3㎛ 이상 20㎛ 이하일 수 있다.

[0092] 한편, 탄소계 입자의 평균 입경이란 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D_v50(즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경)으로서 측정한 값을 의미할 수 있다.

[0095] 본 발명의 다른 일 양태는, (a) 탄소계 물질 및 기공 형성용 세라믹 입자를 교반기에 투입하는 단계; (b) 상기 교반기에서 건식으로 교반하여 상기 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체를 제조하는 단계; (c) 상기 전구체를 소성하는 단계; (d) 상기 소성된 전구체에 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 다공성 탄소계 입자를 수득하는 단계; 및 (e) 상기 다공성 탄소계 입자 상에 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 전(全) 공정에서 분쇄를 수행하지 않는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0096] 이는, 전술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 제조할 수 있는 방법일 수 있다. 이러한 방법은 탄소 전구체의 소성, 기공 형성용 세라믹 입자의 식각, 및 화학 기상 증착에 의한 실리콘계 물질의 코팅만으로 매우 간소한 공정으로 본 발명의 음극 활물질을 대량 생산할 수 있는 이점이 있다.

[0097] 또한, 전(全) 공정에서 분쇄를 수행하지 않고, 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체를 제조할 때 용매를 사용하지 않는 건식 공정을 채택함으로써, 탄소계 물질의 미분 발생이 현저히 줄어들고, 나아가 실리콘계 물질이 코팅된 음극 활물질의 미분 함유량이 현저히 줄어들 수 있다.

[0098] 이에, 미분이 다량 존재하는 경우 미분간 또는 거분 중심의 입자 응집이 일어나 탄소계 입자와 실리콘계 물질의 결합이 약화되어 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서 실리콘계 물질이 탈리되어 전해액에 다량 노출되는 문제가 억제될 수 있다. 이에 따라 전해액과의 과도한 부반응에 의한 부반응층의 형성으로 리튬이 고갈되고 전극저항이 증가하여 리튬 이차 전지의 수명이 저하되는 문제가 억제될 수 있다.

[0099] 또한, 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에 따라 음극 활물질의 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있어, 리튬 이차 전지의 고용량 및 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0101] 이하, 상기 제조방법에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0103] 먼저, (a) 탄소계 물질 및 기공 형성용 세라믹 입자를 교반기에 투입한 뒤 (b) 상기 교반기에서 건식으로 교반하여 상기 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체를 제조할 수 있다.

[0104] 여기서 건식으로 교반한다 함은, 용매를 사용하지 않는 것을 의미할 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 건식 교반과정에서 탄소계 물질과 세라믹 입자간의 균일한 혼합 및 2차 입자 조립이 이루어질 수 있으며, 균일한 크기의 전구체의 수득이 가능할 수 있다.

[0106] 여기서 상기 교반기는 구체적으로 블레이드 및 교반실린더를 포함하며, 상기 블레이드 및 교반실린더 간의 간극

을 포함하는 블레이드 믹서를 이용하여 수행될 수 있다.

[0107] 이 경우, 교반 과정에서 블레이드 및 교반실린더간의 간극을 탄소계 물질과 세라믹 입자가 통과하는 과정에서 입자간의 균일한 혼합 및 2차 입자 조립이 이루어지며, 균일한 크기를 가지며 미분의 함량이 적은 전구체를 수득할 수 있다.

[0108] 이 과정에서 용매를 사용하는 경우 용매의 휘발과정에서 탄소계 물질과 세라믹 입자의 응집이 시작되며 계속된 휘발 과정에서 미분간 또는 거분 중심의 응집이 발생하여 미분 자체의 함량이 많을 뿐 아니라 입도분포가 불균일해질 수 있다.

[0109] 또한, 용매를 사용하는 경우 입도분포가 불균일하고 거분을 줄이기 위해 분쇄 공정이 필수적인데, 이 경우 미분이 다량 발생할 수 있다.

[0110] 반면, 본 발명의 일 양태와 같이 블레이드 및 교반실린더 간의 간극을 포함하는 블레이드 믹서를 사용하는 경우, 상기 간극을 통해 탄소계 물질의 매트릭스 내 기공 형성용 세라믹 입자가 분산된 전구체인 2차 입자의 조립이 조절되어 균일한 크기의 전구체의 제조가 가능할 수 있다.

[0111] 더하여, 균일한 크기의 전구체의 제조가 가능하여 추가적인 분쇄 공정을 수행할 필요가 없고, 이에 따라 분쇄 공정에서 발생하는 다량의 미분이 발생하지 않을 수 있다.

[0112] 탄소계 물질은 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0113] 이러한 전구체 제조 후 (c) 상기 전구체를 고온에서 소성함으로써 기공 형성용 세라믹 입자가 내부 및/또는 표면에 분산된 탄소체를 수득할 수 있다.

[0114] 상기 소성은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2) 분위기에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0115] 또한 소성 온도는, 특별히 제한하는 것은 아니나 600℃ 이상 1000℃ 이하일 수 있다. 소성 압력 및 소성 시간은 필요에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 특정 범위에 제한되지 않는다.

[0116] 이후, (d) 상기 소성된 전구체에 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여, 내부 및/또는 표면에 기공을 포함하는 다공성 탄소를 수득할 수 있다.

[0117] 본 단계에서 탄소체 내부 및/또는 표면에 분산되어 있는 기공 형성용 세라믹 입자가 식각 용액에 의해 식각됨으로써, 탄소체의 내부 및/또는 표면에 기공이 형성될 수 있다. 이에, 높은 비표면적을 갖는 다공성의 탄소체의 형성이 가능하고, 후공정인 화학 기상 증착을 통해 다량의 실리콘계 물질을 얇은 두께로 증착하는 것이 가능할 수 있다.

[0118] 상기 기공 형성용 세라믹 입자와 식각 용액은 특정 재료에 한정되지 않으며, 식각이 가능한 세라믹 입자와 이를 식각할 수 있는 식각 용액이라면, 제한 없이 채용이 가능하다. 비한정적인 예시로, 기공 형성용 세라믹 입자로 실리카(SiO_2)를 채용하고, 식각 용액으로 수산화나트륨(NaOH) 용액을 채용할 수 있다.

[0119] 상기 기공 형성용 세라믹 입자의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다. 보다 구체적으로는 50nm 이상 700nm 이하, 50nm 이상 600nm 이하, 50nm 이상 500nm 이하, 100nm 이상 400nm 이하, 150nm 이상 350nm 이하, 또는 200nm 이상 300nm 이하일 수 있으며, 이 경우, 제조된 음극 활물질을 채용한 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.

[0120] 이후, (e) 상기 다공성 탄소계 입자의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 형성한다. 화학 기상 증착은 아르곤(Ar), 질소(N_2) 등의 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0121] 본 단계를 통해 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘계 물질을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에, 다공성의 탄소계 입자 상에 많은 양의 실리콘계 입자를 균일하게 코팅할 수 있어 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0122] 본 단계에서 실리콘계 물질이 실리콘 카바이드 물질인 경우, 실리콘 전구체 가스 및 탄소 전구체 가스를 동시에

주입하면서 형성될 수 있다. 실리콘 전구체 가스로서 실란 가스(SiH_4)를 사용할 수 있고 탄소 전구체 가스는 아세틸렌 가스(C_2H_2)를 사용할 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.

[0123] 이러한 양태에서 실리콘 전구체 가스 및 탄소 전구체 가스를 동시에 주입하면서, SiC 매트릭스 및 Si를 포함하는 SiC층이 형성될 수 있다.

[0124] 또한, 실리콘 전구체 가스 및 탄소 전구체 가스의 주입 속도, 증착 시간은 특정 범위에 제한되지 않으나, 양자의 주입 속도는 1:5 내지 5:1로 하는 것이 좋을 수 있다.

[0125] 일 예로, (e) 단계에서, SiC 코팅층을 5nm 이상 100nm 이하의 두께로 증착할 수 있다. 보다 구체적으로는 5nm 이상 80nm 이하, 5nm 이상 50nm 이하, 5nm 이상 40nm 이하, 또는 5nm 이상 30nm 이하로 증착할 수 있다.

[0126] 이러한 범위는 종래 대비 매우 얇은 두께로, 다공성의 탄소계 입자를 포함함으로써 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있음에 따른 결과일 수 있다. 이에, 많은 양이 실리콘이 탄소계 입자 표면에 얇게 코팅될 수 있음에 따라 우수한 용량 특성과 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0127] 이후, 추가적으로 (f) 탄소계 물질을 혼합 및 교반한 뒤 소성하는 단계를 더 수행할 수 있다. 이에, 실리콘계 물질을 포함하는 코팅층을 탄소 코팅층으로 덮음으로써 실리콘계 물질이 표면에 노출되지 않도록 할 수 있다. 그 결과, 최종적으로 제조된 음극 활물질 표면에 노출된 실리콘 입자가 최소화됨으로써, 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0128] 또한, 일 예로, 본 발명의 일 양태의 제조방법에서 상기 (f) 단계의 소성시 SiC 코팅층 내 Si 입자의 결정화가 이루어지는데, 비정질의 SiC 매트릭스로 인해 Si 입자의 결정화도 및 결정립 크기가 과도해지는 것이 조절될 수 있다. 이에, 상술한 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 특성이 구현될 수 있다.

[0129] 본 단계에서의 교반 방식은 기계적 교반일 수 있으며, 입자 혼합기를 통해 수행될 수 있다. 입자 혼합기로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 자전 교반기, 공전 교반기, 블레이드 믹서, 또는 입자 융합기를 통해 수행될 수 있다.

[0130] (f) 단계의 탄소계 물질은 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0131] 또한, (a) 단계에서의 탄소계 물질과 (f) 단계에서의 탄소계 물질은 상호간 동일한 물질일 수도 있고, 상이한 물질일 수도 있다.

[0132] (f) 단계에서 교반시에는, 보다 원활한 분산을 위해, 유기 용매를 분사(spray)할 수 있다. 이 경우, 보다 원활한 분산을 통해 탄소 코팅층의 치밀성이 향상되고, 전지 특성의 향상을 기대할 수 있다.

[0133] (f) 단계에서의 소성은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2) 분위기에서 수행될 수 있다.

[0134] (f) 단계에서의 소성 온도는, 특별히 제한하는 것은 아니나 600℃ 이상 1000℃ 이하일 수 있다. 소성 압력 및 소성 시간은 필요에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 특정 범위에 제한되지 않는다.

[0136] 본 발명의 다른 일 양태는, 상술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0137] 이는, 상술한 특성을 가진 음극 활물질을 음극에 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 안정성이 보장되고, 부피 팽창을 완화할 수 있고, 리튬 이차 전지의 고용량화 및 수명 특성 등 전지 특성이 개선된 리튬 이차 전지이다.

[0138] 상기 리튬 이차 전지는, 본 발명의 일 양태의 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 및 전해질을 포함할 수 있으며, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0139] 상기 음극은, 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 음극 바인더 및 도전재를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여, 상기 집전체에 음극 활물질 층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

[0140] 이하, 상기 집전체, 음극 바인더, 및 도전재에 대해 보다 자세히 설명한다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다.

[0141] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0142] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0143] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0144] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로오스 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로오스 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.

[0145] 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, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0146] 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.

[0147] 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함할 수 있다. 상기 집전체로는 Al, 또는 Cu를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0148] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할수 있다. 구체적으로는 리튬 금속 산화물로서, 예를 들어 당업계에서 알려진 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 특별히 특정 조성에 제한되지는 않는다.

[0149] 상기 양극 활물질 층은 양극 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0150] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0151] 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, 탄소나노튜브, 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 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0152] 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

[0153] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0154] 상기 비수성 유기 용매와 리튬염은 리튬 이차 전지 기술분야에서 통상적으로 사용되는 물질의 채용이 가능하며, 특정 물질에 한정되지 않는다.

[0155] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 분리막이 존재할 수도 있다. 상기 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 분리막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 분리막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 분리막 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이며, 특별히 제한되지 않는다.

[0157] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0159] **평가 방법**

[0161] **(1) 미분량**

[0162] 실시예 및 비교예에서 제조된 탄소계 입자 또는 음극 활물질 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 입자의 부피비율을 측정하였다.

[0163] 구체적으로, 시료 1g을 에탄올이 담긴 용기에 담아 초음파 분산기를 통해 분산시킨 뒤, 입도분석기(제조사 : Cilas, 모델명 : Cilas 1090)의 레이저 회절 입도 측정 방법으로 탄소계 입자 또는 음극 활물질 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 입자의 부피비율을 측정하였다.

[0165] **(2) 탭밀도(Tab density)**

[0166] 실시예 및 비교예에서 제조된 음극 활물질의 탭밀도를 측정하였다.

[0167] 구체적으로, 시료 1g을 용기에 담고, 탭밀도측정기(Tap density meter, 나노인텍社)를 이용하여 일정 속도로 용기를 진동시키며(tapping) 입자들을 효율적으로 충진시켜 부피가 일정하게 유지 될 때 분말의 겉보기 밀도를 측정하는 방식으로 음극 활물질의 탭밀도를 측정하였다.

[0169] **(3) 수명특성**

[0170] 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류를 인가하여 충전하였고 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이르면 전류가 0.01C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5V에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0172] **[실시예 1]**

[0173] 평균 입경이 250 ㎚인 실리카(SiO_2) 입자 70 중량%와 피치(25℃ 점도: ≥ 10^5 cP) 30 중량%를 용매 없이 분산시킨 후, 고 에너지 기반의 기계적 교반 과정을 통해 전구체를 수득하였다.

[0174] 상기의 교반기는 도 1과 같이 블레이드 및 교반 실린더 사이에 일정한 간극을 포함하며 고속 교반 과정에서 블레이드 및 실린더 간극을 구형의 실리카 및 피치 매트릭스가 통과하는 과정에서 구성 입자간의 균일한 혼합 및 2차 입자 조립이 이루어지며, 균일한 크기의 전구체를 수득할 수 있다.

[0175] 상기의 전구체 합성에 이용된 피치는 열·운동 에너지 등 고 에너지 환경에서 입자의 형태가 변화하고 점성을 갖게 되어 이종 이상의 입자를 응집시킨다. 이러한 물성을 이용하여 블레이드 타입의 교반기로 고속 교반하여 점성의 피치 매트릭스의 내부 및 표면에 실리카 입자가 분산된 형태로 위치하는 전구체를 수득하였다.

[0176] 상기 전구체를 900℃의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성한 뒤, 3M 농도의 NaOH 용액과 혼합 및 6시간 동안 교반하여 실리카 입자를 식각하였다.

[0177] 상기 소성된 탄소계 2차 입자는 평균 입경이 10㎛이며 피치 매트릭스의 내부 및 표면에 실리카가 분포하고 있었

으며 NaOH 용액에 의한 식각 공정에서 구형 실리카의 공간이 공극으로 남아 내부 및 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자를 수득하였다.

[0178] 이렇게 얻어진 다공성 탄소계 입자의 주사전자현미경 사진(Scanning Electron Microscopy, SEM, 모델명: Verios 460, 제조사: FEI)은 도 2와 같으며, 이중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 비율은 0.32부피% 이었다.

[0179] 상기 탄소계 입자에 불활성 분위기(N_2) 및 600℃에서 SiH_4(g)를 100 sccm의 속도로, C_2H_2(g)를 20 sccm의 속도로 1 시간 동안 주입하면서 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 SiC 코팅층을 형성시켜 음극 활물질을 제조하였다.

[0180] 얻어진 음극 활물질은 내부 및 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자의 기공 및 기공이 없는 표면 상에 SiC 코팅층이 위치하는 형태였다.

[0182] **[실시예 2]**

[0183] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였으며, 소성된 탄소계 2차 입자의 평균 입경이 12㎛이었고, 다공성 탄소계 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 비율은 0.87부피% 이었다.

[0185] **[비교예 1]**

[0186] 평균 입경이 250 nm인 실리카(SiO_2) 입자 70 중량%와 피치(25℃ 점도: ≥ 10^5 cP) 30 중량%를 테트로하이드로퓨란 용매와 함께 기계적 교반을 통해 구형 실리카 및 피치 매트릭스를 균일하게 분산 시킨다. 균질 혼합된 구형 실리카와 피치를 지속적 교반 및 발열 과정을 통해 혼합된 용매를 휘발 시켜 전구체를 수득하였다.

[0187] 상기 전구체는 용매의 휘발과정에서 구성 입자간의 응집이 시작되며 추가적인 휘발로 입자의 성장을 일으켜 거분을 포함하며 불균일한 입도분포를 갖는 전구체를 수득하였다.

[0188] 상기 전구체를 900℃의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성한 뒤, 에탄올 용매와 혼합하여 습식 조건에서 기계적으로 분쇄함으로서 거분의 크기를 감소시켜 평균 입경이 5㎛인 전구체를 합성하였다.

[0189] 이를 3M 농도의 NaOH 용액과 혼합 및 6시간 동안 교반하여 실리카 입자를 식각하였고 이후, 원심분리 및 세척하여 잔여 NaOH를 제거하여 내부 및 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자를 수득하였다.

[0190] 다공성 탄소계 입자의 주사전자현미경 사진(Scanning Electron Microscopy, SEM, 모델명: Verios 460, 제조사: FEI)은 도 3과 같으며, 이와 같이 상기 다공성 탄소 입자를 형성시키는 과정에 분쇄 공정이 들어가는 경우, 거대 입자와 미세 입자 모두 균열이 생겨 피치 매트릭스의 강도를 낮추며 분쇄 및 식각 과정에서 미분이 과량 발생하였고, 얻어진 탄소계 입자 중 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분의 비율은 16.1부피% 이었다.

[0191] 상기 탄소계 입자에 불활성 분위기(N_2) 및 600℃에서 SiH_4(g)를 100 sccm의 속도로, C_2H_2(g)를 20 sccm의 속도로 1 시간 동안 주입하면서 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 SiC 코팅층을 형성시켜 음극 활물질을 제조하였다.

[0192] 얻어진 음극 활물질은 내부 및 표면에 기공을 포함하는 탄소계 입자의 기공 및 기공이 없는 표면 상에 SiC 코팅층이 위치하는 형태였다.

[0194] 표 1은 실시예 및 비교예에서 제조된 SiC 코팅 전의 다공성 탄소계 입자의 미분량 및 입도분포를 정리한 것이고, 표 2는 실시예 및 비교예에서 제조된 음극 활물질의 미분량, 입도분포, 및 탭밀도를 정리한 것이다.

표 1

[0196]

구분	미분량	입도분포		
		체적기준(㎛)		
		D_v10	D_v50	D_v90
실시예 1	0.32부피%	8.63	14.3	28.1
실시예 2	0.87부피%	8.85	16.41	32.1
비교예 1	16.10부피%	0.25	4.05	10.68

표 2

[0198]

구분	미분량	입도분포			SiC 코팅 전/후 D_v50 증가율(%)	탭밀도(g/cm^3)	A ($(D_v90-D_v10)/D_v50$)
		체적기준(㎛)					
		D_v10	D_v50	D_v90			
실시예 1	0.00부피%	8.63	16.81	30.88	17.55	0.692	1.324
실시예 2	0.15부피%	8.99	18.10	37.55	10.30	0.688	1.578
비교예 1	1.20부피%	4.4	11.5	23.8	183.95	0.796	1.697

[0200] 표 2에서, 실시예 1 및 실시예 2의 음극 활물질의 경우 1㎛ 미만의 입경을 갖는 미분이 존재하지 않거나, 매우 적었다.

[0201] 또한, A 값은 균일도를 알 수 있는 팩터로서, 값이 작을수록 균일함을 의미하는데, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 음극 활물질이 보다 균일한 입도로 제조되어 탭밀도 측정 시 입자의 충진 특성이 좋지 않고, 입자 내부에 잔존하는 마이크로기공의 영향으로 작은 탭밀도를 보인다.

[0203] **[실시예 3]**

[0204] 상기 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 95 : 1 : 4 의 비율로 증류수에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 도전재는 카본블랙(super-P)를 사용하였고, 바인더는 sodium carboxymethyl celluose와 styrene butadiene rubber를 1:1의 중량비로 사용하였다.

[0205] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 2시간 가량 건조 후, 50㎛로 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다.

[0206] 상기 제조된 음극판, 상대 전극으로 리튬 호일, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 에틸린카보네이트(ethylene carbonate)와 디에틸카보네이트(diethyl carbonate; DEC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 $LiPF_6$가 1.3M 농도로 녹아 있고 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)가 10 중량%가 함유된 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2016 코인형 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0208] **[실시예 4]**

[0209] 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 대신에 실시예 2에서 제조한 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

[0211] **[비교예 2]**

[0212] 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 대신에 비교예 1에서 제조한 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예

1과 동일하게 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

[0214] 표 3은 실시예 3, 실시예 4, 및 비교예 2의 반쪽 셀에 대한 수명특성 평가 데이터이다.

표 3

[0216]

구분	100 싸이클 후 용량 유지율(%)
실시예 3	91.5
실시예 4	86.8
비교예 2	78.3

[0218] 도 4 및 도 5는 각각, 100회 충방전 이후의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.

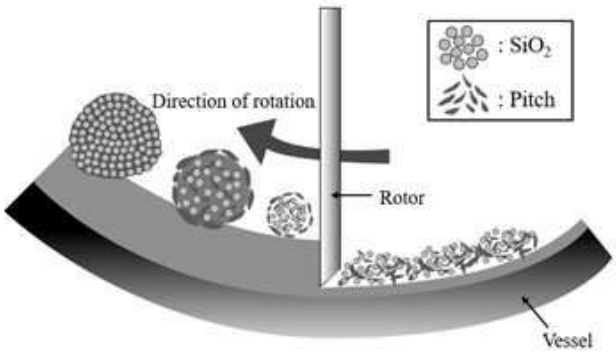
[0219] 실시예 1의 음극 활물질의 경우 다공성 구조가 잘 유지되고, 실리콘의 열화가 억제된 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1의 음극 활물질의 경우 다공성 구조가 붕괴되고, 실리콘의 열화가 극심한 것을 확인할 수 있다.

[0220] 이러한 영향으로, 표 3과 같이, 실시예 3 및 실시예 4의 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하가 적으며 개선된 수명 특성이 나타나나, 비교예 2의 전지의 경우 수명 특성이 매우 열위한 것을 알 수 있다.

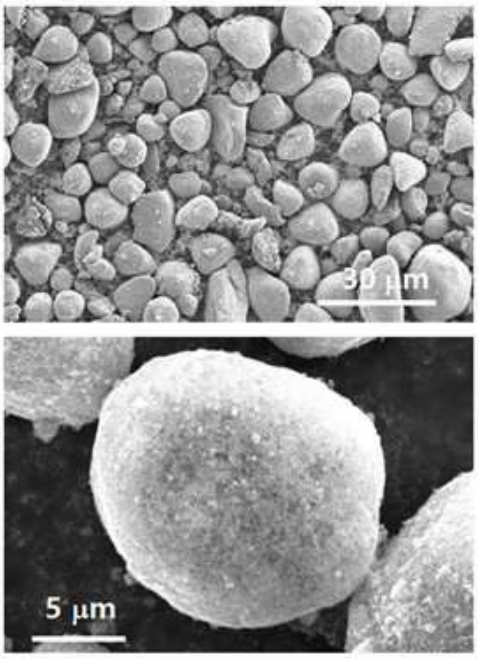
[0221] 또한, 미분량이 1부피% 이하임과 동시에, A 값이 1.5 이하인 실시예 1의 경우 가장 우수한 수명 특성을 나타냈다.

도면

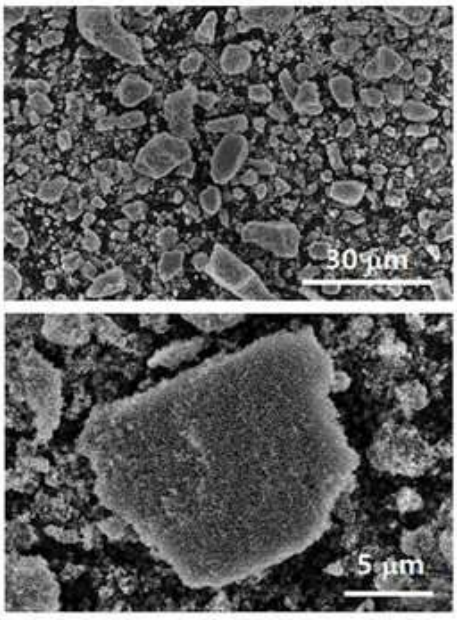
도면1



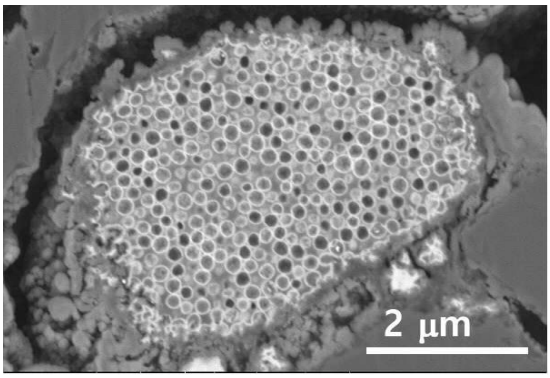
도면2



도면3



도면4



도면5

