



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0078397
(43) 공개일자 2020년07월01일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>C01B 32/05</i> (2017.01)
 <i>C01B 32/158</i> (2017.01) <i>C01B 33/027</i> (2006.01)
 <i>C23C 16/24</i> (2006.01) <i>D06M 11/74</i> (2006.01)
 <i>D06M 11/79</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/587</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/366</i> (2013.01)
 <i>C01B 32/05</i> (2017.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0172206
 (22) 출원일자 2019년12월20일
 심사청구일자 2019년12월20일
 (30) 우선권주장
 1020180167898 2018년12월21일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 조재필
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김남형
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이태용
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 리엔목특허법인</p> |
|--|---|

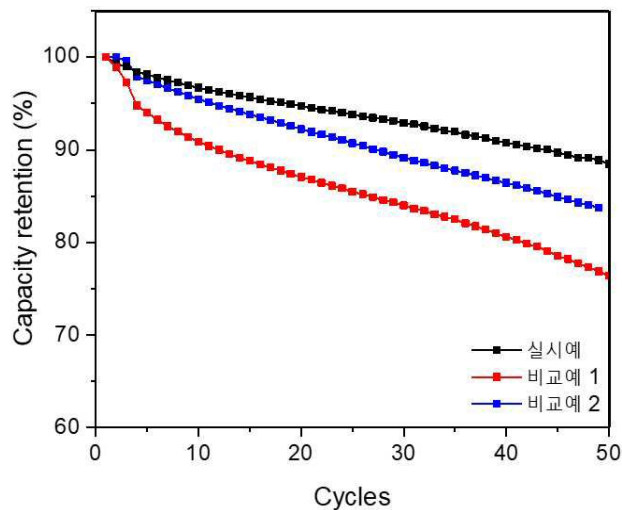
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **복합음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함한 음극을 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요약

탄소계 입자; 탄소계 입자에서 성장된 섬유탄소; 상기 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 상에 형성된 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 복합음극활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01B 32/158 (2017.08)

C01B 33/027 (2013.01)

C23C 16/24 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 입자; 탄소계 입자에서 성장된 섬유탄소; 상기 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 상에 형성된 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 입자는 천연 흑연, 인조 흑연, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 5 내지 50 μm 인 복합음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 섬유탄소는 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함하는 복합음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 섬유탄소는 상기 탄소계 입자 내부로부터 성장된 복합음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 섬유탄소의 직경은 1 nm 내지 200 nm 이고, 길이가 100 nm 내지 100 μm 인 복합음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 섬유탄소는 상기 탄소계 입자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 포함하는 복합음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층이 상기 탄소계 입자 및/또는 상기 섬유탄소 표면을 덮는 복합음극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 재료를 포함하는 복합음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 두께는 2 nm 내지 5 μm 인 복합음극활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 복합음극활물질의 비표면적은 $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인 복합음극활물질.

청구항 12

탄소계 입자 표면에 금속 전구체를 제공하여 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 얻는 단계;

상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 열처리하여 금속 전구체를 환원하는 단계;

탄소 함유 가스를 포함하는 분위기 중에서, 섬유상 탄소를 성장시키는 단계;

상기 탄소계 입자 및 섬유상 탄소 상에 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;

를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금속, 전이금속, 또는 이들의 조합의 탄산화물, 질화물, 수산화물, 산화물, 염화물, 및 아세트산염 중에서 선택된 하나 이상인, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체의 평균 입경(D_{50})은 10 내지 500nm인, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 금속 전구체를 환원하는 단계는 상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 수소 분위기 하에서 500 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 열처리하는 단계에 의하여 환원된 금속이 상기 탄소계 입자 내로 침투하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 섬유상 탄소를 성장시키는 단계 이후에, 산으로 세척하는 단계를 더 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 섬유상 탄소를 성장시키는 단계는 400 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 단계를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계는 실란 가스의 화학 기상 증착법에 의하여 실리콘 나노입자를 증착하는 것인 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 탄소 전구체를 첨가하고 열처리하여 형성되는 복합음극활물질의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 복합음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함한 음극을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도로 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV)에는 고온에서 장시간 구동가능하고, 충전 및 방전 출력특성이 우수한 고용량의 리튬전지가 요구된다.

[0003] 과거로부터 주로 사용되는 음극활물질인 탄소계 재료는 다공성으로서 충방전 시의 부피 변화가 사이클 특성이 우수한 반면에, 일반적으로 탄소의 다공성 구조로 인해 전지 용량은 낮다. 예를 들어, 결정성이 높은 흑연의 이론적인 용량은 LiC_6 조성에서 372mAh/g 이다. 뿐만 아니라, 탄소계 음극활물질의 경우 탄소 층간 삽입 및 탈리 메커니즘으로 인해 고속충전에서 출력 특성이 현저히 저하된다는 문제점이 지적되어 왔다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 탄소계 재료에 비하여 전기 용량이 높은 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속 또는 준금속이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속 또는 준금속은 Si, Sn, Al 등이 있다. 그러나, 상기 리튬과 합금 가능한 금속 또는 준금속들은 높은 방전용량을 가지나 충방전시 부피 변화가 커서 열화되기 쉬우므로 수명특성이 낮다는 한계점이 존재하는 실정이다.

[0005] 따라서, 고용량을 가지며, 고속충전 및 방전시에 출력 특성이 우수하고, 사이클 특성이 우수한 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 산업계의 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0006] 본원의 목적은 고용량, 우수한 고율 특성, 우수한 사이클 특성을 갖는 복합음극활물질, 이의 제조방법, 및 상기 복합음극활물질을 포함한 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따라, 탄소계 입자; 탄소계 입자로부터 성장된 섬유탄소; 상기 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 상에 형성된 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 복합음극활물질이 제공된다.

[0008] 다른 측면에 따라, 탄소계 입자 표면에 금속 전구체를 제공하여 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 얻는 단계;

[0009] 상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 열처리하여 금속 전구체를 환원하는 단계;

[0010] 탄소 함유 가스를 포함하는 분위기 중에서, 섬유탄소를 성장시키는 단계;

[0011] 상기 탄소계 입자 및 섬유탄소 상에 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및

[0012] 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;

[0013] 를 포함하는, 복합음극활물질의 제조방법이 제공된다.

[0014] 또 다른 측면에 따라, 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공

된다.

발명의 효과

[0015] 일 측면에 따른 복합음극활물질은 포함하는 리튬이차전지는 고용량, 고율에서의 우수한 출력특성, 및 우수한 사이클 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이다.
 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 하프셀의 초기 충방전 그래프이다.
 도 3은 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 하프셀의 수명 특성 그래프이다.
 도 4은 그래파이트 표면에 카본나노튜브를 성장시키기 전/후의 SEM 사진이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 리튬전지 2: 음극
 3: 양극 4: 세퍼레이터
 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정된 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.

[0019] 도면에서 여러 구성요소, 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 직경, 길이, 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 도면에서 구성요소의 일부가 생략될 수 있으나, 이는 발명의 특징에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서 생략된 구성요소를 배제하려는 의도가 아니다.

[0020] 본 명세서에서 "복합"은 서로 다른 성질을 가지는 복수의 구성요소가 단순히 혼합되어 물리적으로 접촉하는 상태가 아니라, 단순한 혼합으로 도달할 수 없는 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응 등을 통하여 구성요소간에 일정한 결합관계를 가지는 상태를 의미한다. 예를 들어, "복합음극활물질"은 상기 기계화학적, 전기화학적 및/또는 화학적 반응을 통하여 얻어진 결과물인 음극활물질을 의미한다.

[0021] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지, 및 상기 복합음극활물질의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0022] 일 구현예에 따른 복합음극활물질은 탄소계 입자; 탄소계 입자에서 성장된 섬유탄소; 상기 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 상에 형성된 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 형성된 탄소 코팅층을 포함한다.

[0023] 탄소계 입자에서 성장된 섬유탄소는 탄소계 입자에 추가적인 비표면적을 제공하고, 인접한 탄소계 입자와의

도전 통로로 기능하여 전기 전도성이 향상될 뿐만 아니라, 고열에서의 충전 및 방전이 가능하게 한다.

- [0024] 상기 섬유형 탄소의 도입으로 인해 비표면적이 증대되고, 그 결과 동일한 양의 실리콘 입자를 증착하는 경우에, 더 얇은 코팅층을 형성할 수 있다. 따라서, 동일 용량을 갖는 구형탄소 상에 실리콘 나노와이어 또는 실리콘 코팅층을 도입한 복합음극활물질 대비, 충전 및 방전시에 부피 변화를 줄일 수 있고, 그 결과 사이클 특성이 향상된다.
- [0025] 또한, 섬유형 탄소에서 외부로 노출된 부분(edge site)은 실리콘 입자와의 높은 반응성을 가짐으로써, 화학적인 Si-C 결합을 형성하고, 그 결과 섬유형 탄소 상에 견고하게 결합된 실리콘 층이 배치된다. 이러한 견고한 Si-C 결합은 부피 변화로 인한 실리콘 코팅층과 섬유형 탄소의 분리 및 탈리를 막을 수 있다.
- [0026] 다른 관점에서 보면, 섬유형 탄소의 도입으로 인하여, 복합음극활물질의 사이클 특성을 저하시키지 않으면서도 더 많은 양의 실리콘 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 증착시킬 수 있고, 그 결과 사이클 특성이 저하되지 않는 범위에서 복합음극활물질의 용량을 증대시키는 것이 가능하다.
- [0027] 또한, 상기 실리콘 입자를 포함하는 실리콘 코팅층은 복합음극활물질의 충전 및 방전에 의해 팽창과 수축을 반복하게 되고, 이 과정에서 실리콘 코팅층과 섬유형 탄소 사이에 균열을 방지하기 위하여, 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층이 제공된다. 이러한 탄소 코팅층은 실리콘 코팅층이 섬유형 탄소로부터 분리되어 전해액과의 직접적인 접촉을 방지함으로써, 복합음극활물질의 용량 저하를 막을 수 있다. 또한, 실리콘 입자를 포함하는 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층을 제공함으로써 실리콘 코팅층과 섬유형 탄소의 표면간의 결합력을 더욱 증가시켜, 실리콘 입자의 부피 팽창에 의해 야기될 수 실리콘 입자의 탈리를 막을 수 있다. 또한, 탄소 코팅층을 도입함으로써, Li⁺ 이온의 선택적 통과로 인하여 실리콘 입자가 전해액 등과 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층은 충방전시의 부피 팽창을 억제하고, 복합음극활물질 내의 전자 이동 통로 역할을 수행하여 전기 전도도의 향상에 기여한다.
- [0028] 상기 탄소계 입자는 천연 흑연, 인조 흑연, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 입자는 인조 흑연일 수 있다. 상기 인조 흑연은 일반적으로, 석유계 또는 석탄계 코크스 분말을 피치나 수지 등의 바인더에 균일하게 혼합하여 성형한 후 탄화하여 제조된다. 탄화 과정에서 바인더는 휘발되어 인조 흑연에 기공이 형성되고, 이러한 기공은 피치 또는 수지 등을 함침하거나, 탄소 함유 가스 분위기 중에서 화학 기상 증착을 수행함에 의하여 기공의 면적이 제어될 수 있다.
- [0029] 상기 탄소계 입자는 구형, 튜브형, 또는 판상형일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 입자는 구형일 수 있다.
- [0030] 상기 탄소계 입자의 평균 입경(D₅₀)은 5 내지 50μm 일 수 있다. 여기서, 평균 입경(D₅₀)은 입도분포곡선에서 누적중량의 50%가 통과하는 입자의 직경을 의미한다. 또한, 탄소계 입자가 튜브형 또는 판상형일 경우에 입경은 동일한 질량을 갖는 구형 입자의 평균 입경을 튜브형 입자 또는 판상형 입자의 평균 입경으로 하였다.
- [0031] 상기 섬유형 탄소는 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니고, 중형비가 1 내지 1000인 임의의 탄소 재료를 모두 포함한다. 여기서 중형비란 직경 대 길이의 비를 의미한다. 상기 섬유형 탄소는 선형 또는 예를 들어, 전체 길이 또는 그 일부분에 걸쳐 만곡 또는 굴곡될 수 있는 형태 모두를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 섬유형 탄소는 상기 탄소계 입자 내부로부터 성장된 것일 수 있다. 상기 섬유형 탄소의 길이 중 일부는 탄소계 입자 표면으로부터 탄소계 입자 내부로 침투하여 결합될 수 있다. 상기 섬유형 탄소의 일부가 탄소계 입자 내부로 침투된 구조를 형성하는 것에 의하여, 섬유형 탄소와 탄소계 입자가 견고하게 결합되어 슬러리화와 같은 물리적인 혼합에서의 작업성이 향상될 수 있다. 또한, 섬유형 탄소와 탄소계 입자가 접촉하는 면적이 더 넓어지므로, 전도도가 향상될 수 있다.
- [0033] 상기 섬유형 탄소의 직경은 1 nm 내지 200 nm 이고, 길이는 100 nm 내지 100 μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 섬유형 탄소의 직경은 1 nm 내지 190 nm, 1 nm 내지 180 nm, 1 nm 내지 170 nm, 1 nm 내지 160 nm, 1 nm 내지 150 nm, 1 nm 내지 140 nm, 1 nm 내지 130 nm, 1 nm 내지 120 nm, 1 nm 내지 110 nm, 1 nm 내지 100 nm, 1 nm 내지 90 nm, 1 nm 내지 80 nm, 1 nm 내지 70 nm, 1 nm 내지 60 nm, 1 nm 내지 50 nm, 1 nm 내지 40 nm, 1 nm 내지 30 nm, 1 nm 내지 20 nm, 1 nm 내지 10 nm, 또는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 섬유형 탄소의 길이는 100 nm 내지 100 μm, 100 nm 내지 95 μm, 100 nm 내지 90 μm, 100 nm 내지 85 μm, 100 nm 내지 80 μm, 100 nm 내지 75 μm, 100 nm 내지 70 μm, 100 nm 내지 65 μm, 100 nm 내지 60 μm, 100 nm 내지 55 μm, 100 nm 내지 50 μm, 100 nm 내지 45 μm, 100 nm 내지 40 μm, 100 nm 내지 35 μm, 100 nm 내지 30 μm, 100 nm 내지

25 μm , 100 nm 내지 20 μm , 100 nm 내지 15 μm , 100 nm 내지 10 μm , 100 nm 내지 5 μm , 100 nm 내지 1 μm , 100 nm 내지 950 nm, 100 nm 내지 900 nm, 100 nm 내지 850 nm, 100 nm 내지 800 nm, 100 nm 내지 750 nm, 100 nm 내지 700 nm, 100 nm 내지 650 nm, 100 nm 내지 600 nm, 100 nm 내지 550 nm, 100 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 450 nm, 100 nm 내지 400 nm, 100 nm 내지 350 nm, 100 nm 내지 300 nm, 100 nm 내지 250 nm, 100 nm 내지 200 nm, 또는 100 nm 내지 150 nm일 수 있다.

[0034] 상기 섬유탄소는 상기 탄소계 입자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 섬유탄소는 상기 탄소계 입자 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 1 내지 20 중량부, 2 내지 20 중량부, 1 내지 19 중량부, 1 내지 18 중량부, 1 내지 17 중량부, 1 내지 16 중량부, 1 내지 15 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 섬유탄소가 상기 탄소계 입자 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우, 비표면적 증가 및 전도도 상승 효과가 미미할 수 있다. 상기 섬유탄소가 상기 탄소계 입자 100 중량부에 대하여 20 중량부를 초과하는 경우 리튬이온의 이동에 장애가 되어 저항이 증가하고, 섬유탄소의 중첩으로 인하여 비표면적이 감소할 수 있다.

[0035] 상기 실리콘 코팅층은 상기 탄소계 입자 및/또는 상기 섬유탄소 표면을 덮을 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 코팅층은 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 표면을 모두 덮을 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 실리콘 코팅층은 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 표면의 일부를 덮을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 코팅층은 탄소계 입자 및 상기 섬유탄소 표면에서 아일랜드 형태로 존재할 수 있다.

[0036] 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층에 포함된 카본은 탄소 전구체의 소성물일 수 있다. 상기 탄소 전구체는 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것으로서 소성에 의하여 탄소계 재료가 얻어지는 것이라면 모두 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 탄소 전구체는 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 복합음극활물질 최외각에 탄소 코팅층이 형성됨으로써 SEI를 형성하게 되고 Li^+ 이온의 선택적 통과로 인하여 금속 입자가 전해액 등과 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층은 충방전시의 부피 팽창을 억제하고, 복합음극활물질 내의 전자 이동 통로 역할을 수행하여 전기 전도도의 향상에 기여한다.

[0037] 상기 탄소 코팅층의 두께는 2 nm 내지 5 μm 일 수 있고, 상기 범위 내에서 선택된 2개의 임의의 값으로 표현되는 임의의 범위일 수 있다. 탄소 코팅층의 두께가 상기 범위 내에 있는 경우, 전기 전도도가 향상되고, 이와 동시에 부피 팽창도 충분히 억제될 수 있다. 탄소 코팅층의 두께가 2 nm 미만인 경우 충분한 전기 전도도의 향상 및 실리콘의 부피팽창을 수용할 수 있는 버퍼층의 역할을 기대할 수 없고, 탄소 코팅층의 두께가 5 μm 를 초과하는 경우, 충방전시에 리튬 흡수 및 방출시에 탄소 코팅층이 저항으로 작용하여 율속 저하가 야기된다.

[0038] 상기 복합음극활물질의 비표면적은 $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합음극활물질의 비표면적은 $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 또는 $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 복합음극활물질이 상기 비표면적을 가짐으로써, 우수한 초기 효율 및 우수한 출력 특성을 갖는 리튬이차전지의 구현이 가능하다.

[0039] 이하, 일 구현예에 따른 복합음극활물질의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0040] 일 구현예에 따른 복합음극활물질의 제조 방법은, 탄소계 입자 표면에 금속 전구체를 제공하여 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 얻는 단계; 상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 열처리하여 금속 전구체를 환원하는 단계; 탄소 함유 가스를 포함하는 분위기 중에서, 섬유탄소를 성장시키는 단계; 상기 탄소계 입자 및 섬유탄소 상에 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0041] 상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 얻는 단계는 상기 금속 전구체를 졸-겔법, 침전법, 수열반응법, 분무 열분해법, 분부건조법, 또는 불밀법으로 탄소계 입자 표면에 담지시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0042] 상기 금속 전구체는 금속, 전이금속, 또는 이들의 조합의 탄산화물, 질화물, 수산화물, 산화물, 염화물, 및 아세트산염 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 금속은 2족 원소에서 선택된 1종 이상의 금속이고, 전이금속은 3족 내지 12족에서 선택된 1종 이상의 전이금속이다.
- [0044] 상기 금속 전구체의 평균 입경(D_{50})은 10 내지 500nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 탄소계 입자 내에 담지 가능한 입경을 가질 수 있다.
- [0045] 상기 금속 전구체를 환원하는 단계는 상기 금속 전구체가 담지된 탄소계 입자를 수소 분위기 하에서 500 내지 700 °C에서 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 열처리하는 단계에 의하여 환원된 금속이 상기 탄소계 입자 내로 침투한다. 상기 금속 전구체는 환원되는 과정에서 탄소계 입자와 반응하여 탄소-함유 가스(예를 들어, 메탄가스)를 생성하면서, 탄소계 입자를 식각하는 방식으로 탄소계 입자 내에 담지 된다.
- [0046] 이후에, 탄소 함유 가스를 포함하는 분위기 중에서, 섬유상 탄소를 성장시키는 것에 의하여, 섬유상 탄소가 탄소계 입자의 내부로부터 성장될 수 있다. 섬유상 탄소가 탄소계 입자의 내부로부터 성장됨으로써, 탄소계 입자와 섬유상 탄소의 접촉 면적 및 결합 면적이 증가되어, 결합력 및 전도도가 향상된다.
- [0047] 상기 섬유상 탄소를 성장시키는 단계는 400 내지 800°C에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 섬유상 탄소를 성장시키는 단계는 400 내지 800°C에서, 일산화탄소, 메탄, 아세틸렌, 에틸렌 등의 탄소 함유 가스 분위기 중에서 화학적 기상 증착법에 의하여 성장될 수 있다.
- [0049] 상기 섬유상 탄소를 성장시키는 단계 이후에, 산으로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세척하는 단계에 의하여, 섬유상 탄소의 성장시에 촉매 역할을 한 금속이 제거될 수 있다.
- [0050] 이와 같이 섬유상 탄소를 탄소계 입자 표면에 성장시킨 예가 도 4에서 보여진다. 도 4를 참조하면, 탄소계 입자(좌측) 표면에 카본나노튜브가 성장된 탄소계 입자(우측)를 확인할 수 있다. 또한, 탄소계 입자 자체는 4.75 m^2/g 의 BET(비표면적) 값을 가졌으나, 카본나노튜브를 탄소계 입자 표면에 성장시킨 경우 25.2 m^2/g 의 비표면적을 가짐을 확인하였다. 즉, 탄소계 입자 표면에 카본나노튜브를 성장시킴에 따라 비표면적이 약 6배 증가하였음을 확인하였다.
- [0051] 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계는 실란 가스의 화학 기상 증착법에 의하여 실리콘 나노입자를 증착하는 것일 수 있다. 화학 기상 증착법에 의하여, 실리콘 나노입자를 섬유형 탄소 및 탄소계 입자의 표면에 균일하게 증착할 수 있다.
- [0052] 상기 실란 가스는 실레인(silane, SiH_4), 다이클로로실레인(Dichlorosilane, SiH_2Cl_2), 실리콘 테트라플루오라이드(Silicon Tetrafluoride, SiF_4), 실리콘 테트라클로라이드(Silicon Tetrachloride, $SiCl_4$), 메틸실레인(Methylsilane, CH_3SiH_3), 다이실레인(Disilane, Si_2H_6), 또는 이들의 조합인 실리콘계 전구체일 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 코팅층을 제공하는 단계는 400°C 내지 900°C의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 코팅층을 제공하는 단계는 500°C 내지 900°C, 600°C 내지 900°C, 또는 700°C 내지 900°C의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 원하는 코팅층의 조성 및 두께에 따라 선택될 수 있다.
- [0054] 상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 탄소 전구체를 첨가하고 열처리하여 형성된다.
- [0055] 상기 탄소 전구체는 예를 들어, 고분자, 콜타르 피치, 석유 피치, 메조-페이즈 피치, 코크스, 저분자 중질유, 석탄계 피치 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0056] 상기 열처리는 800°C 내지 1100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 800°C 미만인 경우 열분해가 충분히 일어나지 못하고, 1100°C를 초과하는 경우 실리콘 코팅층의 실리콘 나노입자와 탄소 전구체의 카본의 부반응으로 인하여 SiC가 형성되어, 용량 감소가 발생한다. 반면에, 상기 범위내에서의 열처리를 통하여 실리콘 코팅층의 실리콘 나노입자와 섬유형 탄소의 탄소 원자 사이에 견고한 Si-C 결합이 형성됨으로써, 실리콘 코팅층의 충방전에 따른 부피 변화에도 실리콘 입자의 탈리를 방지할 수 있다.
- [0057] 상기 열처리는 1시간 이상 수행될 수 있다. 상기 열처리가 1시간 미만 수행되는 경우, 탄소 전구체의 충분한 열분해가 이루어지지 않아 균일한 탄소 코팅층이 형성되기 어렵다.
- [0058] 상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 아르곤 또는 질소분위기 하에서 수행될 수 있다. 이를 통해, 균일한 탄소 코팅층의 도입이 가능하다.

- [0059] 다른 구현예에 따른 음극은 상기 복합음극활물질을 포함한다. 상기 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 상술한 복합음극활물질을 포함하는 음극활물질층을 포함한다.
- [0060] 상기 음극은, 상기 음극 집전체와 복합음극활물질층 사이 또는 복합음극활물질층 내에 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더에 대해서는 후술하는 바를 참조한다.
- [0061] 상기 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0062] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 복합음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 복합음극활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0063] 상기 복합음극활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 복합음극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 음극 집전체와 복합음극활물질층 사이 또는 복합음극활물질층 내에 포함될 수 있으며, 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어, 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다.
- [0064] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테라이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 음극은 상술한 복합음극활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 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.
- [0066] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 복합음극활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0067] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 상기 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0068] 제조된 복합음극활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 복합음극활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0069] 상기 복합음극활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기판 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.
- [0070] 다음으로 양극이 준비된다.
- [0071] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0072] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될

수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 또 다른 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b^1\text{D}_2^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b^1\text{O}_{2-c}\text{D}_c^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b^1\text{O}_{4-c}\text{D}_c^1$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c^1\text{D}_a^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c^1\text{O}_{2-a}\text{F}_a^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c^1\text{D}_a^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c^1\text{O}_{2-a}\text{F}_a^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c^1\text{O}_{2-a}\text{F}_2^1$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiCoG_bO_2 (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiMnG_bO_2 (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{LiMn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiI^1O_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 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0073] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B^1 는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D^1 는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F^1 는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0074] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이다.

[0075] 물론 상기 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, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 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 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0076] 상기 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0077] 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0078] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.

[0079] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터

터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

- [0080] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0081] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0083] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0084] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0085] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0086] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0087] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0088] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0089] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 리튬 이차전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.
- [0091] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0092] (복합음극활물질의 제조)
- [0093] **제조예 1**
- [0094] 기계적 교반기를 사용하여 그래파이트 50g과 금속 전구체 (흑연 대비 전이금속 2wt%)를 넣어 그래파이트 표면에 균일하게 금속 전구체를 부착시킨다. 700℃의 온도 조건 하에서, $\text{H}_2(\text{g})$ 를 1.5L/min의 속도로 제공하여 금속 전

구체를 환원 시킴으로써 그래파이트의 표면을 식각하였다. 식각 된 그래파이트를 900℃의 온도 조건 하에서, $C_2H_4(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 열분해하여 촉매 금속 입자 표면으로부터 CNT/CNF를 성장시켰다. CNT/CNF가 성장한 그래파이트를 550℃의 온도 조건 하에서, $SiH_4(g)$ 를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 그래파이트 상에 실리콘 코팅층을 형성하였다. 상기 실리콘 코팅층을 포함한 그래파이트를 900℃의 온도 조건 하에서, $C_2H_2(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 열분해하여 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극 활물질을 제조하였다.

[0095] 제조예 2

반응기 내에 그래파이트 50g 및 그 표면에 금(Au)을 배치시키고, 약 400℃ 온도 조건에서 아르곤(Ar) 분위기 하에서 반응가스로 SiH_4 를 흘려주는 것에 의하여, 표면에 실리콘 나노 와이어가 성장된 그래파이트를 얻었다. 이후에, 900℃의 온도 조건 하에서, $C_2H_2(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 열분해하여 최외각에 탄소층이 코팅된 복합음극 활물질을 제조하였다.

[0097] 제조예 3

그래파이트 50g을 550℃의 온도 조건 하에서, $SiH_4(g)$ 를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 그래파이트 상에 실리콘 코팅층이 형성된 음극 활물질을 제조하였다. 상기 음극 활물질을 900℃의 온도 조건 하에서, $C_2H_2(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 복합음극 활물질을 제조하였다.

이 때, 음극활물질 총량에 대해 그래파이트는 95 중량%, 실리콘은 4 중량%, 최외각의 탄소는 1 중량%로 포함된다.

(하프셀의 제작)

[0101] 실시예 1

상기 제조예 1에서 얻은 복합음극활물질:도전재:바인더를 95.8:1:3.2의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 여기서, 상기 도전재로는 Super P를 사용하였고, 상기 바인더로는 카복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌-부타디엔-고무(SBR)를 사용하였다.

상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 2시간 동안 건조한 후, 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극을 제조하였다.

상기 제조된 음극을 작업 전극으로 사용하고, 리튬 호일을 상대 전극으로 사용하고, 음극 및 상대 전극 사이에 세퍼레이터로 폴리에틸렌막을 삽입하고, EC/EMC/DEC를 3/5/2의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 10.0 중량%의 FEC를 첨가하고 리튬염으로 $LiPF_6$ 를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 공정에 따라 CR2016 하프셀을 제작하였다.

[0105] 비교예 1 및 2

제조예 1에서 제조한 복합음극활물질 대신에 제조예 2 및 3에서 제조한 복합음극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 CR2016 하프셀을 제작하였다.

[0107] 평가예 1: 전기 화학적 특성 평가

실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 하프 셀을 25℃에서 0.1C-rate의 충전율로 충전을 시작하고, 전압은 0.005V까지 충전하며, 이때 일정 전류로 일정 전압을 갖도록 충전한 후 일정 전압으로 일정 전류 이하 0.01C가 될 때까지 충전한다. 이후, 0.1C-rate의 방전율로 1.5V에 이를 때까지 정전류로 방전시켰다.

초기 충방전 곡선을 도 2에 나타내었으며, 방전 용량 및 초기 충방전 효율은 하기 표 1에 나타내었다.

이어서, 추가적인 2회의 충○방전 사이클을 거친 후, 0.5C-rate의 충○방전율로 전압 구간은 0.005V 내지 1.5V로 하여 연속적으로 50회 충○방전 사이클을 반복한다. 반복적인 충○방전에 따른 용량 유지율은 도 3으로부터 알 수 있다.

초기효율은 하기 수학적 식 1로부터 각각 계산되었다.

<수학적 식 1>

[0113] 초기효율 [%] = $[1^{\text{st}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] x 100

표 1

[0114]

	용량 [mAh/g]	초기효율 [%]
실시예 1	668	91.2
비교예 1	642.5	89.1
비교예 2	616.6	89.9

[0115]

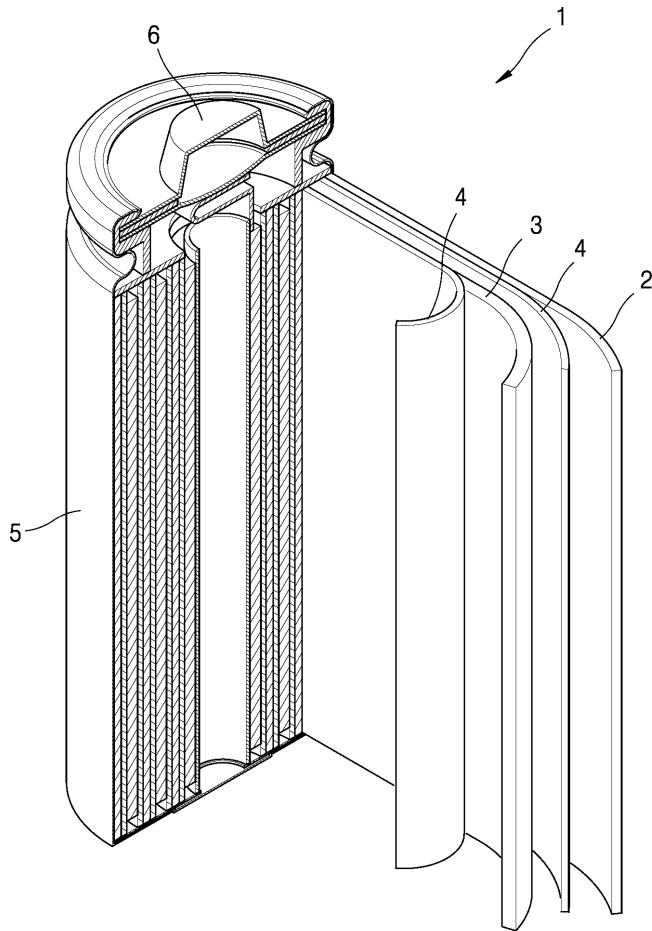
상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1 내지 2는 초기효율이 유사하였다. 하지만, 반복되는 충전 및 방전 과정에서 비교예 1의 하프셀은 실시예 1의 하프셀에 비해 급격한 용량 유지율의 감소가 관찰되었다. 50회 충전 및 방전 사이클 이후에는 약 10% 이상의 용량 유지율 감소를 보였다. 또한, 비교예 2의 하프셀은 실시예 1의 하프셀에 비해 50회 충전 및 방전 사이클 이후에 약 5% 이상의 용량 유지율 감소를 보였다. 이러한 용량 유지율의 차이는 실시예 1의 음극활물질 표면에 성장된 탄소 섬유와 그 위에 박막의 실리콘 코팅층이 증착된 구조에 기인한 것으로 생각된다. 박막 실리콘 코팅층은 탄소 섬유들 사이에 존재하는 공간에 의하여 부피 변화에 따른 균열을 야기하지 않을 뿐만 아니라, 탄소 섬유와 실리콘 코팅층이 견고하게 결합됨으로써 반복적 충방전에도 음극활물질의 균열에 의한 탈리가 억제되기 때문이라고 생각된다.

[0116]

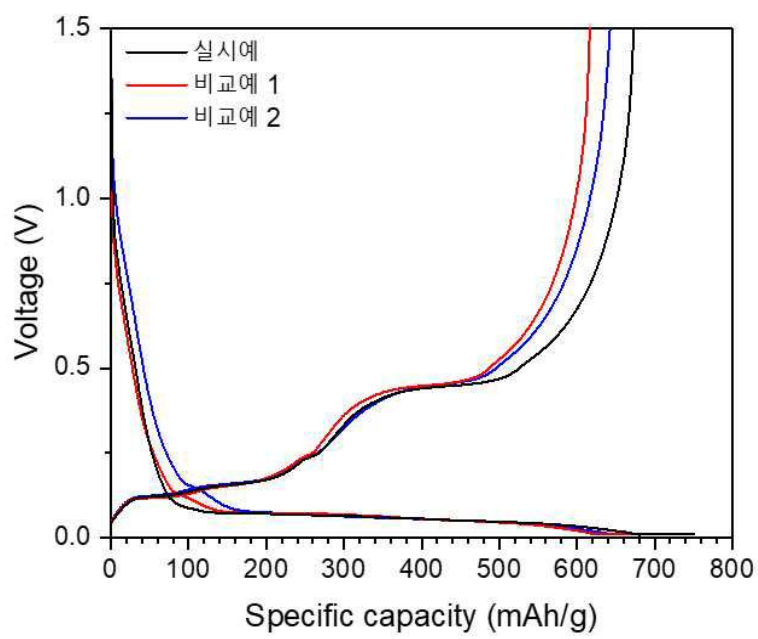
이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

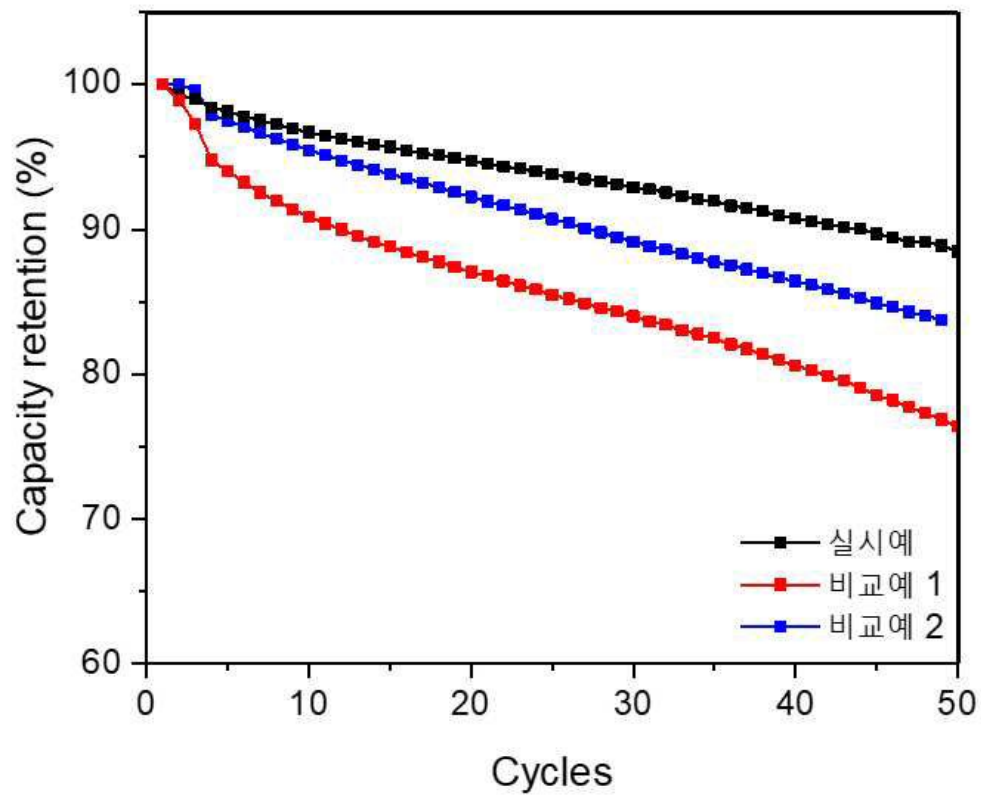
도면1



도면2



도면3



도면4

