



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0063781
(43) 공개일자 2022년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) B05D 1/18 (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) C01B 33/113 (2006.01)
C23C 14/12 (2006.01) C23C 14/22 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
B05D 1/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0148477

(22) 출원일자 2020년11월09일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호
(송도풍림아이원1단지아파트)
김익규
경기도 광명시 오리로 801, 107동 2501호 (이편한
세상센트레빌아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신세기

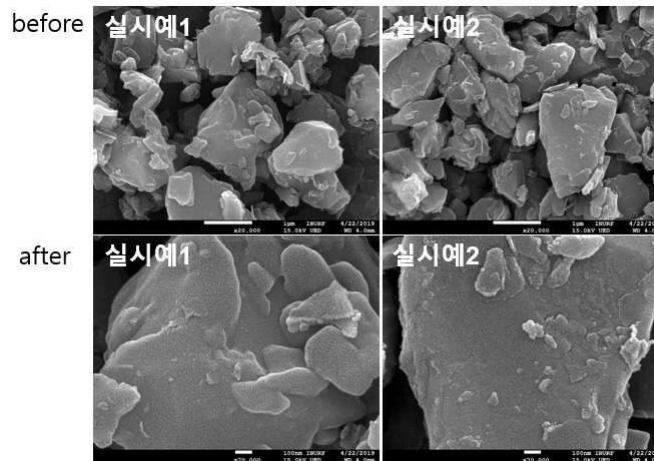
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극소재 및 그 제조방법

(57) 요약

Si계 음극 활물질과; 상기 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체가 순차적으로 결합하여 형성된 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재 및 제조방법이 소개된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 3/0272 (2013.01)
C01B 33/113 (2013.01)
C23C 14/12 (2013.01)
C23C 14/223 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/628 (2013.01)

(72) 발명자

여열매

경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38, 101동 305호 (현대아파트)

이윤성

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)

이지은

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 206동 304호

김사흠

경기도 수원시 팔달구 수성로101번길 20, 121동 1504호 (꽃피양지마을(대우아파트))

김동준

경기도 성남시 분당구 장미로 101, 809동 704호 (장미마을)

김남형

경상북도 김천시 시청로 46, 101동 604호 (현대아파트)

문준영

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77, 903동 1204호 (더샵엑스포)

박영돈

서울특별시 강동구 동남로79길 26, 101동 1903호 (고덕아이파크)

이수현

인천광역시 미추홀구 경원대로 717, 104동 2006호 (인천관교한신희플러스)

박준화

인천광역시 연수구 원인재로 56, 120동 405호 (현대아파트)

홍미화

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 공과대학8호관 A동 508호 (인천대학교)

명세서

청구범위

청구항 1

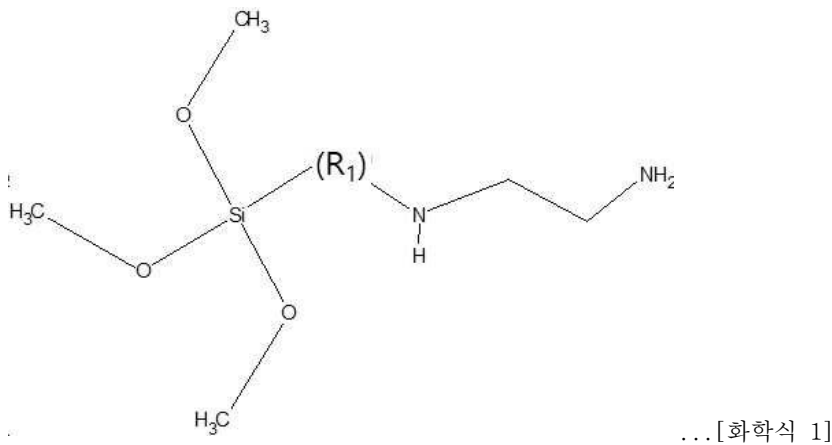
Si계 음극 활물질과;

상기 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체가 순차적으로 결합하여 형성된 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 ATS SAM 전구체는 하기의 [화학식 1]로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재.



상기 화학식 1에 있어서,

R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 음극소재의 표면에서의 접촉각(contact angle)은 61.56° 보다 작은 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재.

청구항 5

Si계 음극 활물질, ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체

를 준비하는 준비단계; 및

준비된 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 순차적으로 결합시켜 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 피막층을 형성하는 피막형성단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.

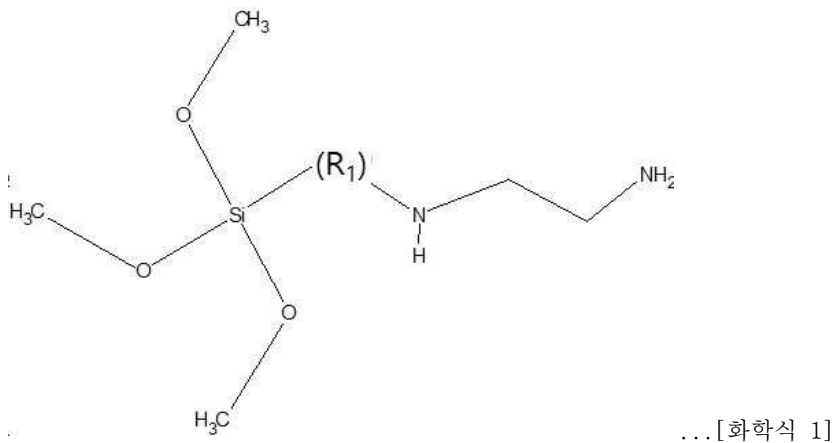
청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 준비단계에서,

상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상이고,

ATS SAM 전구체는 [화학식 1] 로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.



상기 화학식 1에 있어서,

R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 피막형성단계는 dip coating방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 피막형성단계는,

톨루엔(Toluene)에 Si계 음극 활물질을 혼합하고 교반하는 제 1 교반과정과;

상기 제 1 교반과정에서 교반된 교반물에 ATS SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 2 교반과정과;

상기 제 2 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 1 여과과정과;

과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정과;

표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물과 톨루엔(Toluene)을 혼합하고 교반하는 제 3 교반과정과;

상기 제 3 교반과정에서 교반된 교반물에 FEC SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 4 교반과정과;

상기 제 4 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 2 여과과정과;

과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분이 결합되어 피막을 형성하는 제 2 열처리과정을 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 피막형성단계는 Vapor deposition방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 피막형성단계는,

진공 조건에서 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 1 증착과정과;

표면에 ATS SAM 전구체 성분이 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정과;

진공 조건에서 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 2 증착과정과;

표면에 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분과 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 피막을 형성하는 제 2 열처리과정을 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극소재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 ATS(Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체의 1차 결합 후 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체의 2차 결합하여 이중 자기조립 단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층이 형성되는 리튬 이차전지용 음극소재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차전지는 스마트폰, 노트북, 하이브리드 혹은 전기자동차의 전력 공급원으로 사용된다. 리튬 이차전지는 재충전이 가능하며, 기존의 납전지, 니켈수소전지 등과 비교하여 에너지 밀도가 높고, 높은 출력, 고속으로 충전이 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 충전 시 리튬을 제공하는 양극, 리튬을 받아들이는 음극, 리튬이온의 전달통로인 전해질, 양극과 음극을 분리하여 접촉을 차단하는 분리막으로 이루어진다.

[0005] 방전 시에는 리튬이온이 음극에서 디인터칼레이션(deintercalation)되어 양극에 인터칼레이션(intercalation)될 때의 화학전위의 변화에 의하여 전기에너지를 생성한다.

[0006] 그런데, 리튬 이차전지의 충/방전을 반복하면 양극, 음극 소재의 수축, 팽창이 반복되어 양극, 음극의 구조가

초기상태와 달라지게되며, 이에 따라 전지의 용량 및 출력과 같은 전기화학적인 특성이 초기상태를 유지할 수 없게된다.

[0007] 따라서, 업계가 당면한 주요한 과제는 양극과 음극을 보호하여 전기화학적인 특성을 증대하고 충/방전이 반복되어도 최대한 초기의 상태를 유지할 수 있게하는 것이다.

[0009] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) KR 10-1510715 B

발명의 내용

해결하려는 과제

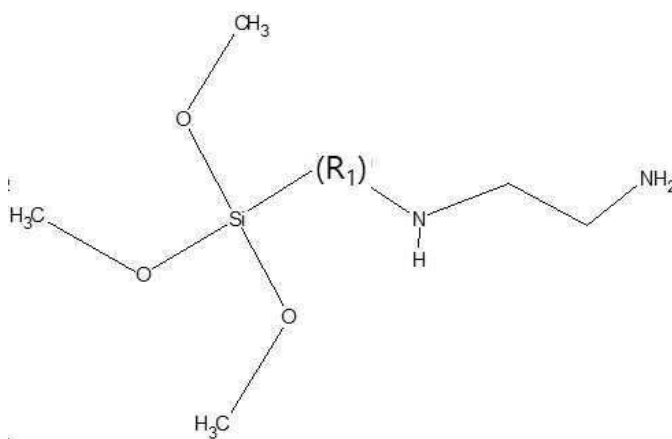
[0012] 본 발명은 리튬 이차전지의 전기화학적인 특성을 개선하기 위한 리튬 이차전지용 음극소재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 음극은 Si계 음극 활물질과;

[0015] 상기 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체가 순차적으로 결합하여 형성된 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층을 포함한다.

[0016] 상기 ATS SAM 전구체는 하기의 [화학식 1]로 표현된다.



[0017] ...[화학식 1]

[0018] 여기서, R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

[0019] 상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상인 것이다.

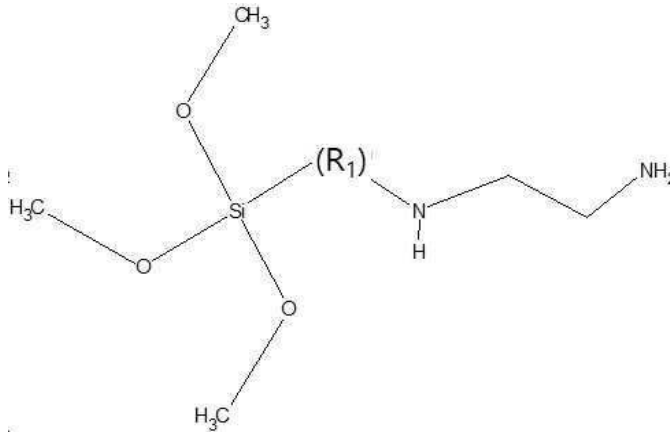
[0020] 상기 음극소재의 표면에서의 접촉각(contact angle)은 61.56° 보다 작은 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법은 Si계 음극 활물질, ATS (Amino

Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체를 준비하는 준비단계; 및 준비된 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 순차적으로 결합시켜 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 피막층을 형성하는 피막형성단계;를 포함한다.

[0023] 상기 준비단계에서,

[0024] 상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상이고, ATS SAM 전구체는 [화학식 1]로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 한다.



[0026] 상기 화학식 1에 있어서, R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

[0027] 상기 피막형성단계는 dip coating 방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시키는 것을 특징으로 한다.

[0028] 구체적으로 상기 dip coating 방식으로 피막을 형성하는 단계는, 톨루엔(Toluene)에 Si계 음극 활물질을 혼합하고 교반하는 제 1 교반과정과; 상기 제 1 교반과정에서 교반된 교반물에 ATS SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 2 교반과정과; 상기 제 2 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 1 여과과정과; 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정과; 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질과 톨루엔(Toluene)을 혼합하고 교반하는 제 3 교반과정과; 상기 제 3 교반과정에서 교반된 교반물에 FEC SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 4 교반과정과; 상기 제 4 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 2 여과과정과; 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분이 결합되어 피막을 형성하는 제 2 열처리과정을 포함한다.

[0029] 한편, 상기 피막형성단계는 Vapor deposition 방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0030] 상기 Vapor deposition 으로 피막을 형성하는 단계는, 진공 조건에서 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 1 증착과정과; 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정과; 진공 조건에서 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 2 증착과정과; 표면에 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분과 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 피막을 형성하는 제 2 열처리과정을 포함한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 실시예에 따르면, FEC가 음극의 ATS SAM과 결합하여 FEC가 양극에서 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있고, 이에 따라 이차전지의 수명과 효율이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

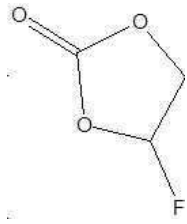
도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 표면 SEM 촬영 전과 후를 비교한 사진이다.
 도 2는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질 표면에서 SAM의 접촉각을 나타낸 그림이다.
 도 3은 XPS 분석법으로 비교예1과 실시예1의 음극활물질 표면을 분석한 그래프를 나타낸 것이다.
 도 4a 및 4b는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이다.
 도 5a 및 5b는 비교예1과 비교예2에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이다.
 도 6은 dip coating 방식 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이다.
 도 7은 vapor deposition 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0037] 도 1은 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 표면 SEM 촬영 전과 후를 비교한 사진이며, 도 2는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질 표면에서 SAM의 접촉각을 나타낸 그림이고, 도 3은 XPS 분석법으로 비교예1과 실시예1의 음극활물질 표면을 분석한 그래프를 나타낸 것이며, 도 4a 및 4b는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이고, 도 5a 및 5b는 비교예1과 비교예2에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이며, 도 6은 dip coating 방식 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이고, 도 7은 vapor deposition 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이다.
- [0039] 리튬 이차전지를 구성하는 음극은 방전시 리튬이온의 디인터칼레이션(탈리)이 일어난다. 리튬 이차전지의 개발 초기에는 음극재료로 리튬 메탈이 많이 사용되었으나, 리튬금속은 수분과 반응성이 매우 커 안정성 문제가 대두되었고, 이에 따라, 탄소계 재료가 개발되어 리튬 이차전지의 상용화를 이끌었다. 탄소계 재료는 특히, 리튬이온이 내부로 인터칼레이션될 수 있고, 전기적인 준위가 리튬이온과 매우 비슷하며, 안정한 구조로 리튬이온의 인터칼레이션(삽입), 디인터칼레이션이 반복적으로 일어나도 그 구조를 잘 유지할 수 있다는 장점이 있다.
- [0040] 또 다른 음극재료로는 주기율표상 탄소와 같은 14족에 해당하는 실리콘(Si)이 있다. Si는 탄소와는 다른 금속계로, 탄소계 재료보다 높은 이론용량(약 3배~5배)을 가진다. 자동차와 같은 주행이 필요한 장치는 한번 충전시 500km 이상을 주행할 수 있는 성능이 요구되기 때문에, 높은 이론용량을 가지는 Si는 음극 재료로서 주목을 받았다.
- [0041] 그러나, 실리콘을 음극 재료로 사용했을 때 인터칼레이션된 리튬이 실리콘과 화학반응(Lithiation of Si)하여 방전시 디인터칼레이션되지 못하는 현상이 발생해 실리콘계 재료는 탄소계 재료에 비해 초기효율이 낮고, 리튬이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션이 반복되면 구조가 변형되어 수명이 낮다는 문제가 있다.
- [0042] 따라서 실리콘계 재료를 음극재로 활용하기 위한 기술개발, 연구 등이 활발하게 진행되고 있는 실정이다.
- [0043] 본 발명은 Si계 음극 활물질의 표면에 Self Assembly Monolayer(SAM)를 형성하여 Si계 음극소재의 전기화학적 특성을 개선하기 위한 것이다.
- [0045] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 음극은 Si계 음극 활물질과;
- [0046] 상기 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체가 순차적으로 결합하여 형성된 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층을 포함한다.

[0047] 구체적으로, ATS는 아미노기를 가지며 트리메톡사이드를 가지는 실리콘이 포함된 화합물을 지칭하며, FEC는 아래와 같은 하기 [화학식 2]와 같은 화합물 지칭한다.



[0048] F...[화학식 2]

[0049] 일반적으로 리튬 이차전지의 전해액은 리튬염, 전해질 용매, 첨가제로 이루어지는데, 여기서 첨가제는 음극에 SEI(Solid Electrolyte Interphase)를 형성 및

[0050] 조절하며 과충전을 방지하는 역할을 수행한다. SEI는 전해액에 포함된 전해질이 금속, 카본 또는 산화물 전극과 접촉하여 계면에서 분해되는 화학반응을 통해 계면에 침착 또는 흡착되어 생성되는 보호막, 보호층을 말한다. 이 보호막은 전자전도도는 매우 낮으므로, 전자는 통과하지 못하나, 리튬 이온의 전도성은 높아 리튬 이온의 이동통로가 되는 공간이다.

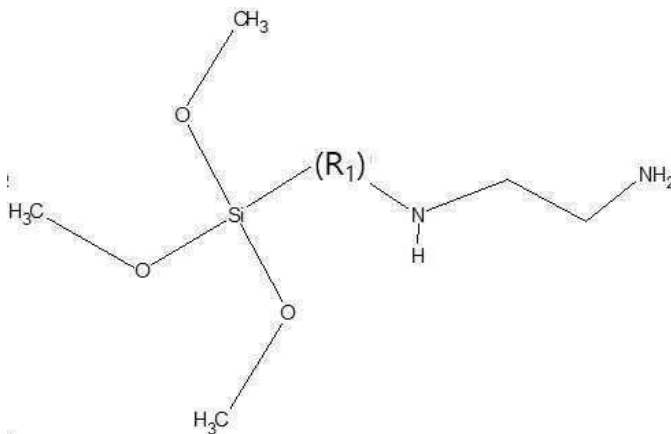
[0051] 한편, 위에서 언급했듯이, 상기 실리콘계 재료가 음극소재로 사용되면 리튬이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션이 반복되면서 실리콘계 음극소재가 팽창, 수축을 반복하게되면서 Si 입자가 붕괴되고, SEI의 탈리현상 등이 발생해 전기화학적 성능이 떨어지게 된다.

[0052] 이때 전해액에 소량 첨가되는 첨가제 FEC는 음극 전극의 성능을 유지하는 효과적인 첨가제로 알려져있다. 하지만, FEC가 음극에는 효과적인 첨가제이나, 양극에 있어서는 그 성능을 담보하지 못하기 때문에 FEC가 양극으로 이동하는 것을 최대한 억제할 필요가 있다.

[0053] 본 발명에 따르면, 1차적으로 ATS SAM 전구체를 도입하여 음극표면에 결합시키고, FEC SAM 전구체를 2차적으로 ATS SAM에 결합시켜 Si계 음극소재를 적용한 리튬 이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있다.

[0054] 구체적으로, Si-SAM간 강한 결합을 통해, Si의 부피 변화에 따른 SEI 탈리 현상을 감소시킬 수 있으며, FEC를 ATS SAM에 결합시켜 고정하여 FEC가 양극에 끼치는 영향성을 배제하여 구조적인 안정성을 증대하여 전기화학적 성능을 개선할 수 있게되는 것이다.

[0056] 상기 ATS SAM 전구체는 하기의 [화학식 1]로 표현된다.



[0057] ...[화학식 1]

[0058] 여기서, R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

[0059] 여기서, 알킬렌기는 지방족 포화 탄화수소 중 다른 2개의 탄소 원자에 결합하는 2개의 수소 원자를 제외하고 생기는 2가의 원자단을 지칭하며, 화학식으로는 C_nH_{2n}으로 표시된다. 예를 들어, "탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기"는 탄소수 3 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬기, 즉 -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-를

의미한다.

[0061] 한편, 상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하는 것이다.

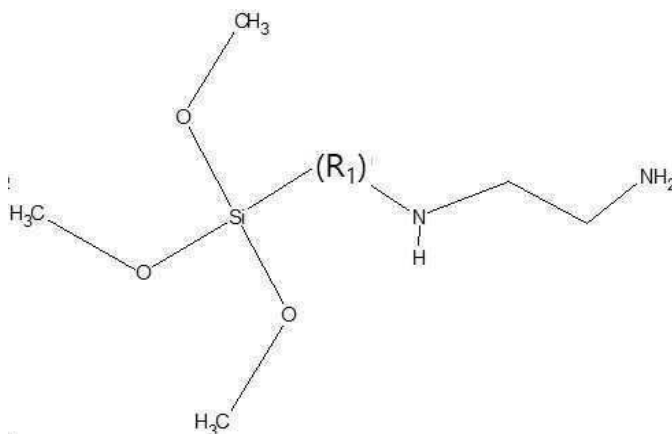
[0062] Si계 음극 활물질은 탄소계 재료인 천연흑연, 인조흑연보다 약 3배 이상 뛰어난 이론적인 용량(mAh/g)을 가지며, 이에 따라 에너지 밀도도 탄소계 재료보다 높기 때문에 리튬 이차전지의 크기를 크게 줄일 수 있다는 장점을 가진다.

[0064] 상기 음극소재의 표면에서 생성된 SAM의 접촉각(contact angle)은 61.56° 보다 작은 것을 특징으로 한다.

[0065] vapor 방식에 의하면 41.75° , dip-coating 방식에 의하면 38.52° 의 접촉각을 가지게 되는데 이는 하기 설명할 Vapor disposition 방식보다 dip coating 방식에 의할 경우 SAM 형성이 더 잘되는 것을 의미한다.

[0067] 도 6은 dip coating 방식 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이고, 도 7은 vapor deposition 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이다. 도7 및 도6을 참조하면, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법은 Si계 음극 활물질, ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체를 준비하는 준비단계(S100); 및 준비된 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 순차적으로 결합시켜 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 피막층을 형성하는 피막형성단계;를 포함한다.

[0068] 상기 준비단계에서, 상기 Si계 음극 활물질은 Si, SiO 및 Si 합금 중 어느 하나 또는 그 이상이고, ATS SAM 전구체는 [화학식 1] 로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 한다.



[0069] ...[화학식 1]

[0070] 상기 화학식 1에 있어서, R₁은 탄소수 3 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이다.

[0072] 도 6은 dip coating 방식 음극활물질 제조 방법의 순서도이다.

[0073] 상기 피막형성단계는 dip coating 방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시킬 수 있다.

[0074] 도 6을 참조하면, 구체적으로 상기 dip coating 방식으로 피막을 형성하는 단계는, 톨루엔(Toluene)에 Si계 음극 활물질을 혼합하고 교반하는 제 1 교반과정(S200); 상기 제 1 교반과정에서 교반된 교반물에 ATS SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 2 교반과정(S300)과; 상기 제 2 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 1 여과과정(S400)과; 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정(S500)과; 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질과 톨루엔(Toluene)을 혼합하고 교반하는 제 3 교반과정(S600)과; 상기 제 3 교반과정에서 교반된 교반물에 FEC SAM 전구체를 혼합하고 교반하는 제 4 교반과정(S700)과; 상기 제 4 교반과정에서 교반된 교반물에서 과량의 톨루엔을 여과시키는 제 2 여과과정(S800)과; 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 진공 오븐에서 어닐링하여 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계

음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분이 결합되어 피막을 형성하는 제 2 열처리과정(S900)을 포함한다.

[0076] 한편, 상기 피막형성단계는 Vapor deposition 방식으로 ATS SAM 전구체와 FEC SAM 전구체를 결합시킬 수 있다.

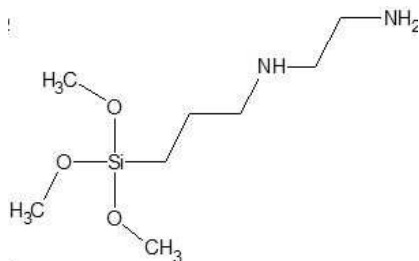
[0077] 상기 Vapor deposition 으로 피막을 형성하는 단계는, 진공 조건에서 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 1 증착과정(S20)과; 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성하는 제 1 열처리과정(S30)과; 진공 조건에서 표면에 ATS SAM 전구체 성분이 표면에 결합되어 피막이 형성된 Si계 음극 활물질의 표면에 FEC SAM 전구체 성분을 증착시키는 제 2 증착과정(S40)과; 표면에 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 Si계 음극 활물질을 진공 오븐에서 어닐링하여 Si계 음극 활물질의 표면에 ATS SAM 전구체 성분과 FEC SAM 전구체 성분이 순차적으로 증착된 피막을 형성하는 제 2 열처리과정(S50)을 포함한다.

[0079] 이하, 본 발명인 리튬 이차전지 음극소재 제조방법에 따라 제조된 음극소재에 대하여 자세히 설명한다.

[0081] [실시예 1] - dip coating 방법을 이용한 음극을 제조

[0082] 톨루엔과 SiO 음극 활물질을 혼합하고 한 시간 동안 교반하고, 하기 [화학식 3]으로 표현되는 3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilane을 ATS SAM 전구체로 하여, 3mM을 첨가하여 상기 교반물에 첨가해 한 시간 동안 교반한다. 이후 과량의 톨루엔을 여과시키고, 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 130℃의 진공 오븐에서 한 시간 동안 어닐링하여 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성한다.

[0083] 표면에 ATS SAM 피막이 형성된 음극 활물을 톨루엔과 혼합하여 한 시간 동안 교반하고, FEC SAM 전구체를 3mM 첨가하여 한 시간 동안 교반한다. 이후 과량의 톨루엔을 여과시키고, 과량의 톨루엔이 여과된 교반물을 130℃의 진공 오븐에서 한 시간 동안 어닐링하여 ATS SAM 표면에 FEC SAM 전구체 성분의 피막을 형성하여 음극을 제조하였다.



[0084] ...[화학식 3]

[0086] [실시예 2] - vapor deposition 방법을 이용한 음극을 제조

[0087] 진공 조건에서 86ml 페트리 접시를 반응용기로 하여 SiO 음극 활물질을 준비하고 상기 [화학식 3]으로 표현되는 3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilane을 ATS SAM 전구체로 하고 0.5ml를 반응용기에 주입해 SiO 음극 활물질에 증착시키고, 130℃의 진공 오븐에서 한 시간 동안 어닐링하여 표면에 ATS SAM 전구체 성분의 피막을 형성한다.

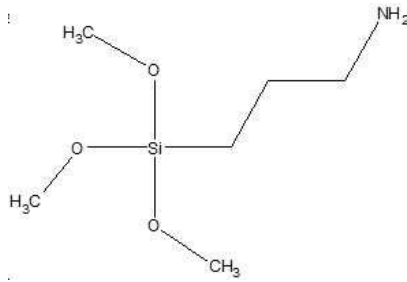
[0088] 이후, 반응용기 내 ATS SAM 전구체 피막이 형성된 SiO 음극활물질에 FEC SAM 전구체를 0.5ml 주입해 진공조건에서 증착시키고, 130℃의 진공 오븐에서 한 시간 동안 어닐링하여 ATS SAM 표면에 FEC SAM 전구체 성분의 피막을 형성하여 음극을 제조하였다.

[0090] [비교예 1]

[0091] 아무 처리도 하지 않은 SiO를 음극활물질로 사용하였다.

[0093] [비교예 2]

[0094] 실시예1 방식에서 ATS SAM 전구체를 하기의 [화학식 4]으로 표현되는 (3-aminopropyl)trimethoxysilane으로 변경하였다.



[0095] ...[화학식 4]

[0097] 이하, 실시예와 비교예에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성 등에 대하여 설명한다.

[0098] 도 1은 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 표면 SEM 촬영 전과 후를 비교한 사진이며, 도 2는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질 표면에서 SAM의 접촉각을 나타낸 그림이고, 도 3은 XPS 분석법으로 비교예1과 실시예1의 음극활물질 표면을 분석한 그래프를 나타낸 것이다.

[0099] 도 1을 참조하면, SiO 음극활물질이 각각 dip coating 방식과 vapor deposition 방식에 의해 SiO 음극활물질 표면이 개질된 것을 확인할 수 있으며, 도 2를 참조하면, dip coating 방식이 vapor deposition 방식보다 음극활물질과 SAM이 이루고 있는 접촉각이 더 작은 것으로 확인할 수 있어, dip coating 방식이 단일막을 형성하는데 더 적합함을 알 수 있다. 또한 도 3을 참조하면, XPS 분석법에 따라 표면에 비교예1에서 찾아볼 수 없었던 F1s에서 방출된 전자가 검출되어 FEC가 ATS SAM에 잘 결합되었음을 확인할 수 있었다.

[0101] 도 4a 및 4b는 비교예와 실시예에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이다. 수명특성은 다음과 같은 조건 하에서 측정되었다.

[0102] 음극활물질은 SiO/Gr:SFG6L:PAA 를 8:1:1로 혼합한 물질을 사용하였으며, 1C = 900mA/g로 하여 측정하였고, 전해액은 1M LiPF6 EC:DEC 를 1:1로 혼합하였으며, cut off 조건은 0.005 - 1.5V 로 하였고, 첫 사이클은 0.05C 로 충전 / 0.1C로 방전, 두 번째 사이클과 세 번째 사이클은 0.1C로 충전 / 0.1C로 방전, 네 번째 사이클부터는 0.2C로 충전 / 0.2C로 방전하면서 측정하였다.

[0103] 도 4a 및 4b를 참조하면, 실시예1은 실시예2에 비하여 방전용량은 떨어지나, 실시예1은 실시예2와 비교예1과 비교하였을 때 높은 수명특성을 보여준다.

[0104] 실시예2는 실시예1과 비교예1보다 낮은 수명특성을 보이나, 초기 용량은 실시예1과 비교예1보다 뛰어난 결과를 보여준다.

[0106] 도 5a 및 5b는 비교예1과 비교예2에 따라 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 비교한 그래프이다. 이는 탄소체인의 길이에 따른 ATS SAM + FEC SAM 의 전기화학적 성능을 측정하기 위함이다.

[0107] 한편, 수명특성은 다음과 같은 조건 하에서 측정되었다.

[0108] 음극활물질은 SiO:SFG6L:PAA 를 8:1:1로 혼합한 물질을 사용하였으며, 1C=900mA/g로 하여 측정하였고, 전해액은 1M LiPF6 EC:DEC 를 1:1로 혼합하였으며, cut off 조건은 0.005 - 1.5V 로 하였고, 첫 사이클은 0.05C CC CV(0.02C)로 충전 / 0.1C로 방전, 두 번째 사이클과 세 번째 사이클은 0.1C CC CV(0.02C)로 충전 / 0.1C로 방전, 네 번째 사이클부터는 0.2C CC CV(0.05C)로 충전 / 0.5C로 방전하면서 측정하였다.

[0109] 도 5a 및 5b를 참조하면, 비교예2는 비교예1과 충전용량은 비슷하나, 방전용량에서 큰 차이를 보이며, 수명특성은 우수하나, 초기저항이 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 짧은 탄소체인을 가지는 ATS SAM 전구체의 경우, 짧은 탄소체인으로 인해 뽁뽁한 알킬사슬기의 High packing density로 인해 탄소체인의 밀도가 높아 Li⁺이온이 빠져나오기 어려워 저항이 증대되는 것으로 해석할 수 있다. 또한, 짧은 SAM을 통한 전자의 터널링(tunneling) 현

상이 발생해 전자가 전선을 통하지 않고 막 밖으로 이동하게 되어 전해액 내 부반응을 유도해 전지의 안정성을 감소시킬 수 있다.

[0110] 위와 같은 점을 참조하면 ATS의 탄소체인은 실시예와 같이 프로필기(propyl) 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0112] 도 6은 dip coating 방식 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이고, 도 7은 vapor deposition 리튬 이차전지용 음극소재의 제조방법의 순서도이다. Si계 음극 활물질의 표면에 ATS (Amino Trimethoxy Silane) SAM 전구체와 FEC(Fluoro Ethylene Carbonate) SAM 전구체가 순차적으로 결합하여 형성된 이중 자기조립단층(double Self assembly monolayer)으로 형성되는 피막층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극소재를 제조하기 위한 방식은 상기 설명한 두 가지 방법이 있으며, 도 2를 참조하면, dip coating 방식이 SAM 을 더 잘 형성하는 것으로 확인되었다.

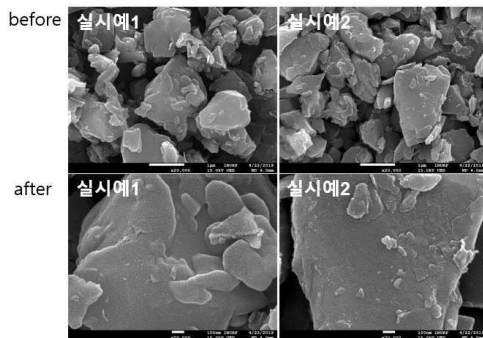
[0114] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

부호의 설명

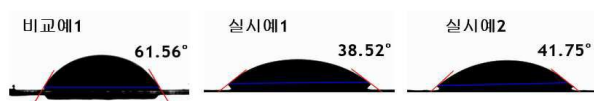
[0116] S100 : 준비단계 S200 : 제1교반과정 S300 : 제2교반과정
S20 : 제1증착과정 S30 : 제1열처리과정 S40 : 제2증착과정

도면

도면1

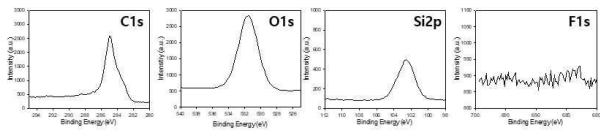


도면2

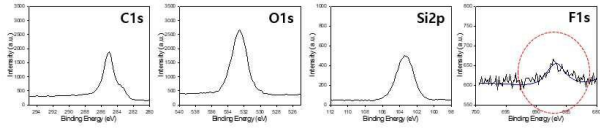


도면3

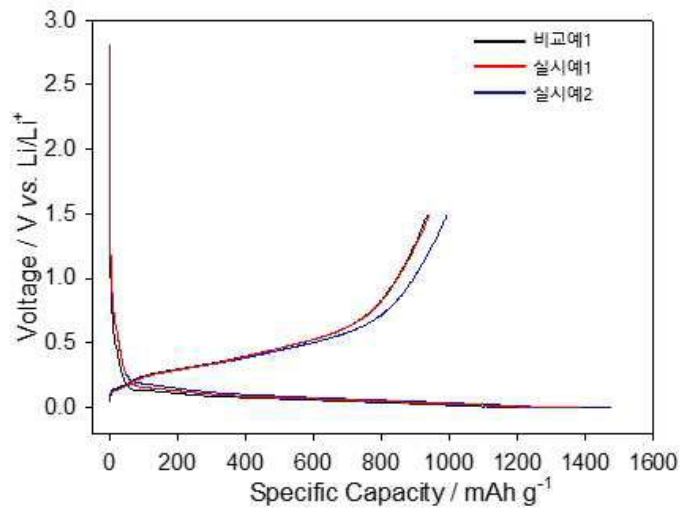
비교예1



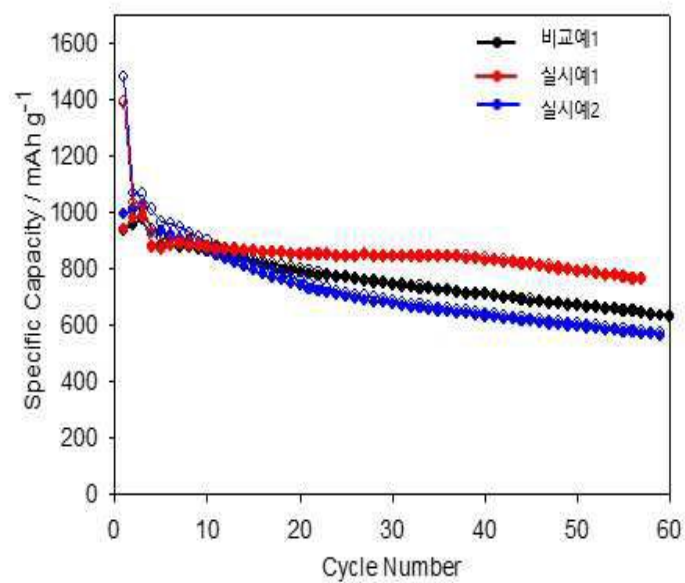
실시예1



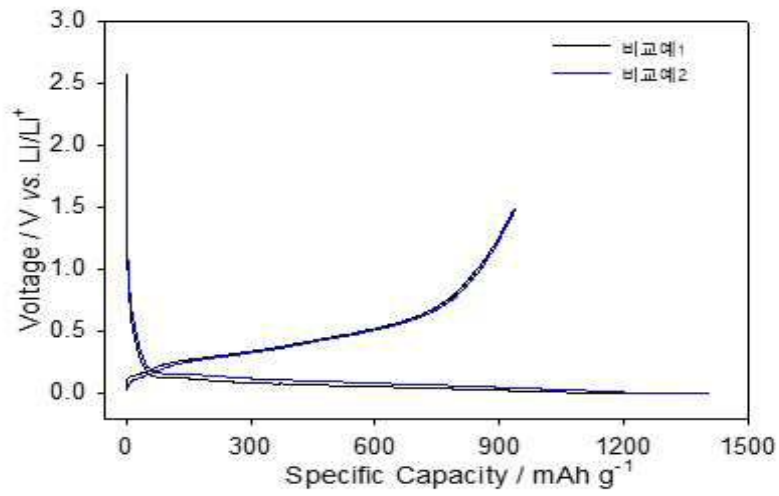
도면4a



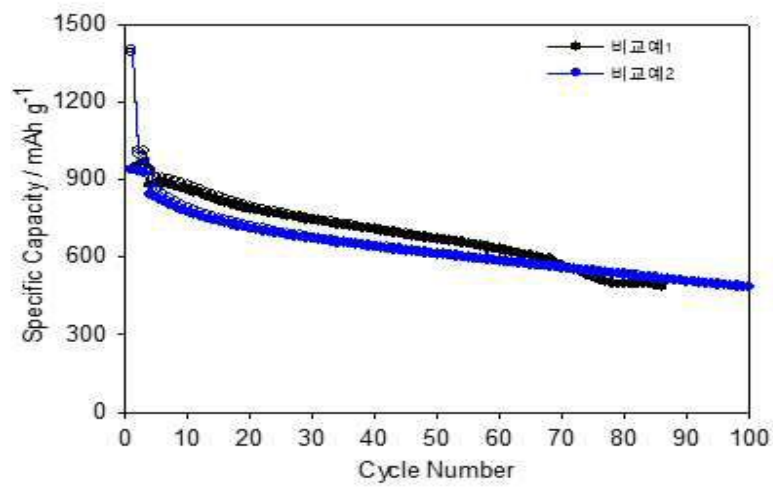
도면4b



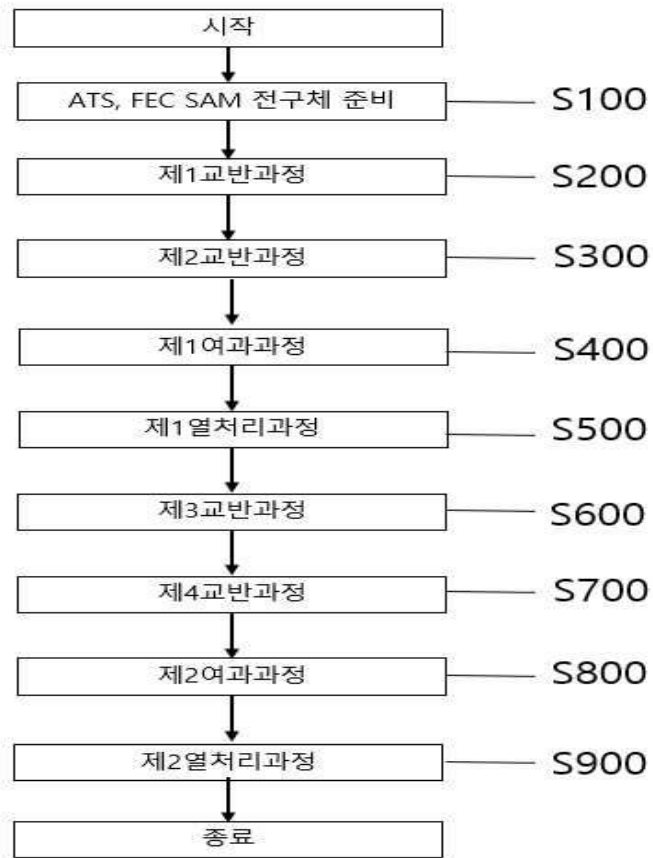
도면5a



도면5b



도면6



도면7

