



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0147672
(43) 공개일자 2016년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0074481
(22) 출원일자 2016년06월15일
심사청구일자 2016년06월15일
(30) 우선권주장
1020150084157 2015년06월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고민성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

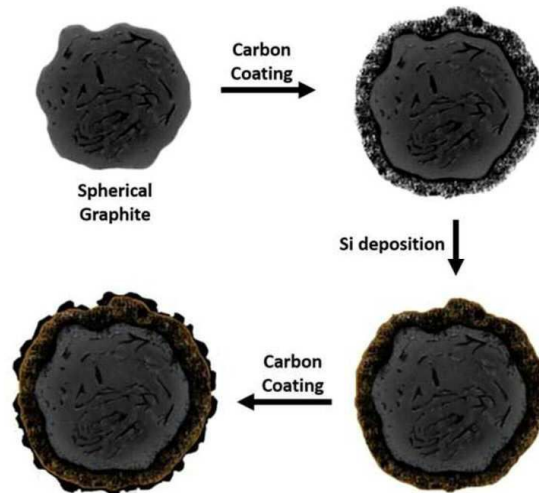
전체 청구항 수 : 총 21 항

(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, 구형의 탄소 입자; 상기 탄소 입자 표면에 위치하는 제1 탄소 코팅층; 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제2 탄소 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

채수중

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

마지영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김남형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415147003

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 창의산업거점기관지원

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

구형의 탄소 입자;

상기 탄소 입자 표면에 위치하는 제1 탄소 코팅층;

상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및

상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제2 탄소 코팅층;을 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구형의 탄소 입자의 BET 표면적 대비, 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 10% 이상 증가하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 구형의 탄소 입자의 BET 표면적 대비, 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 10% 이상 감소하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노 입자는 준 결정질인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소 코팅층 내 일부는 실리콘 및 탄소의 혼재층인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 실리콘 및 탄소의 혼재층은 코어 방향으로 실리콘의 함량이 감소하는 농도 구배 형태인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층이 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하는 형태는, 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 전체 중량에 대해, 탄소 함량에 대한 실리콘 함량은 3/97 내지 20/80인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해, 상기 제1 탄소 코팅층은 2 내지 6 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅층은 4 내지 20 중량% 포함되고, 상기 제2 탄소 코팅층은 1.5 내지 10 중량% 포함되고, 상기 탄소 입자는 잔부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 입자는 그래파이트, 비정질 탄소 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소 입자의 입경은 5 내지 20 μm 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층의 두께는 20 내지 60 nm인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제2 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

구형의 탄소 입자를 준비하는 단계;

상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;

상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계; 및

상기 실리콘 코팅층 상에, 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;

를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸-겔법을 이용하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 화학적 기상 증착법을 이용하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 실리콘 나노 입자는 비정질인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 실리콘 코팅층은 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 형태로 증착되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층 상에 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는,

물리적인 밀링 방법, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항에 따른 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

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 산화 환원 반응을 이용하여 충전 및 방전하는 전지로서, 이온 교환막을 사이에 두고 형성된 양극, 음극, 그리고 전해액으로 이루어진다.

[0004] 이와 같은 리튬 이차 전지를 전기 자동차를 비롯한 보다 대용량 전지를 요구하는 시스템을 위해, 음극 활물질의 용량을 늘리고 출력특성 및 수명특성을 증가시킬 필요성이 있다. 이를 위해 기존의 탄소계 음극 소재가 아닌, 대용량을 갖는 합금계 물질의 안정적인 사용을 위한 개발이 필요하다.

[0005] 종래의 탄소계 음극 활물질의 경우, 이론용량 372 mAh/g 에 불과하며, 충전 및 방전시 리튬이온의 탄소 층간 삽입 및 탈리 메커니즘으로 인해 특히 고속충전에서 그 출력 특성은 현저히 떨어진다.

[0006] 또한 현재 연구 개발 중인 합금계 물질의 경우 전기 전도도가 현저히 낮으며, 충방전시 상당한 부피팽창을 하기에 심각한 극판 손상을 가져올 뿐만 아니라 용량이 급속도로 감소하는 결과를 초래한다. 따라서 상용화에 매우 큰 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 기존 상용화 탄소계 음극 활물질보다 용량이 크며, 수명 및 출력특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질과 그의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 구형의 탄소 입자; 상기 탄소 입자 표면에 위치하며, 제1 탄소 코팅층; 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제2 탄소 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0011] 상기 구현의 탄소 입자의 BET 표면적 대비, 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 10% 이상 증가할 수 있다.

[0012] 상기 구현의 탄소 입자의 BET 표면적 대비, 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 10% 이상 감소할 수 있다.

[0013] 상기 실리콘 나노 입자는 준 결정질일 수 있다.

[0014] 상기 제1 탄소 코팅층 내 일부는 실리콘 및 탄소의 혼재층일 수 있다.

[0015] 상기 실리콘 및 탄소의 혼재층은 코어 방향으로 실리콘의 함량이 감소하는 농도 구배 형태일 수 있다.

[0016] 상기 실리콘 코팅층이 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하는 형태는, 림(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재될 수 있다.

[0017] 상기 음극 활물질 전체 중량에 대해, 탄소 함량에 대한 실리콘 함량은 3/97 내지 20/80일 수 있다.

[0018] 상기 음극 활물질 전체 100 중량%에 대해, 상기 제1 탄소 코팅층은 2 내지 6 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅

층은 4 내지 20 중량% 포함되고, 상기 제2 탄소 코팅층은 1.5 내지 10 중량% 포함되고, 상기 탄소 입자는 잔부로 포함될 수 있다.

[0019] 상기 탄소 입자는 그래파이트, 비정질 탄소 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0020] 상기 탄소 입자의 입경은 5 내지 20 μm 일 수 있다.

[0021] 상기 제1 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm일 수 있다.

[0022] 상기 실리콘 코팅층의 두께는 20 내지 60 nm일 수 있다.

[0023] 상기 제2 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 구형의 탄소 입자를 준비하는 단계; 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계; 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계; 및 상기 실리콘 코팅층 상에, 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0026] 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸-겔법을 이용할 수 있다.

[0027] 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 화학적 기상 증착법을 이용할 수 있다.

[0028] 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 실리콘 나노 입자는 비정질일 수 있다. 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 실리콘 코팅층은 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 형태로 증착될 수 있다.

[0029] 상기 제1 탄소 코팅층 상에, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 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), 디실레인(Disilane, Si_2H_6), 또는 조합인 규소계 전구체를 사용할 수 있다.

[0030] 상기 실리콘 코팅층 상에 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 물리적인 밀링 방법, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용할 수 있다.

[0031] 상기 실리콘 코팅층 상에 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;에서, 상기 화학 기상 증착법은, 레이온계(rayon based), PAN계(PAN based), 피치계(Pitch based), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체를 사용할 수 있다.

[0032]

[0033] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 수명특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질과 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질의 제조 방법의 순서도이다.

도 2는 실시예에 따른 음극 활물질의 확인 데이터이다.

도 3은 실시예에 따른 입자의 TEM 사진이다.

도 4는 상기 도 3의 고배율 TEM 사진 및 EDS 결과이다.

도 5는 EDX의 라인 매핑 결과이다.

도 6은 XRD 분석 결과이다.

도 7은 실시예에 따른 셀의 사이클에 따른 수명 특성 및 사이클당 화성효율(coulombic efficiency)를 동시에 보여주는 자료이다.

도 8은 사이클에 따른 용량 유지율을 평가한 자료이다.

도 9는 율특성을 평가한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 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.
- [0040] 본 발명의 일 구현예에서는, 구형의 탄소 입자; 상기 탄소 입자 표면에 위치하며, 제1 탄소 코팅층; 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제2 탄소 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0041] 보다 구체적으로, 상기 구형의 탄소 입자의 BET 표면적 대비, 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 10% 이상 증가하거나 감소하는 구조일 수 있다.
- [0042] 상기 본 발명의 일 구현예인 음극 활물질은 카본/실리콘 복합체의 구조이며, 이러한 카본/실리콘 복합체는 이중 물질인 탄소계 음극소재와 비정질 실리콘 분말을 각각 이용해 블렌딩 슬러리를 만들 경우 발생하는 문제(충분리, 분산)들을 해결할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 제1 탄소 코팅층을 통해 상당히 증가한 구형의 탄소 입자(예를 들어, 그라파이트)의 비표면적을 최대한 이용할 수 있다. 상기 제1 탄소 코팅층 내 공극 내부나 그 위로 화학적 기상 증착법을 통해 실리콘을 증착 및/또는 코팅한 후 그 위에 형성된 제2 탄소 코팅층을 포함하는 카본/실리콘 복합체를 구현할 수 있다.
- [0044] 보다 구체적으로, 상기 구형의 탄소 입자에 제1 탄소 코팅층 형성 시 졸-겔 방법을 이용하여, BET 표면적 및 공극률을 더욱 향상시킨 구조를 확보할 수 있다.
- [0045] 또는, 상기 구형의 탄소 입자에 제1 탄소 코팅층 형성 시 화학적 기상 증착법을 이용하여, BET 표면적 및 공극률을 더욱 감소시킨 구조를 확보할 수 있다.
- [0046] 이는 목적하는 음극 활물질의 특성에 따라 선택적으로 제어될 수 있다.
- [0047] 구형의 탄소입자 내부 및 표면에 미리 카본입자들이 코팅됨으로써 그 위로 증착될 실리콘 입자의 지지층 역할을 해주면 전기전도도 향상을 가져올 뿐 아니라 실리콘이 구형의 탄소입자 내부의 불필요한 site에 코팅되는 것을 막아주며 차후 배터리 내에서 충 방전시 부피팽창을 완화 하는 역할을 할 수 있다.
- [0048] 상기 제1 탄소 코팅층을 포함하는 입자의 BET 표면적은 2 내지 50 m²/g일 수 있다. 다만, 이는 일 예시일 뿐이다.
- [0049] 보다 구체적으로, 2 내지 7 m²/g 또는 8 내지 50 m²/g일 수 있다. 다만, 이는 조절될 수 있는 범위로 상기 범위에 본 발명이 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 이로 인해, 리튬 이온이 물질 내부로 확산이 잘 되는 구조를 제작함과 동시에 고용량 카본/실리콘 복합체를 동시에 실현할 수 있다.
- [0051] 상기 최외각의 제2 탄소 코팅층은 극판 제작시 입자 내부로 혹은 각 입자마다에 전자 전달 경로를 제공하여 전도도를 향상시킬 뿐 아니라 충전 및 방전 시 실리콘의 부피 변화를 제어함으로써 극판 안정성을 최대한 높인다.
- [0052] 이러한 카본/실리콘 복합체는 기존 상용화 탄소계 음극소재 대비 고용량을 가지며, 우수한 수명 및 출력 특성을 보인다.

- [0053] 이하, 상기 카본/실리콘 복합체 구조의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대해, 보다 구체적으로 설명한다.
- [0055] 우선, 상기 실리콘 나노 입자는 비정질인 것일 수 있다. 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.
- [0057] 상기 실리콘 코팅층이 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하는 형태는, 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태 또는 이들의 형태가 혼재된 것일 수 있다. 후술하겠지만, 적절한 규소계 전구체를 사용하여 화학 기상 증착법을 이용하여, 상기 제1 탄소 코팅층 상에 상기 필름(film) 형태, 아일랜드(island) 형태, 또는 이들의 조합의 형태인 실리콘 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 상기 화학 기상 증착법을 이용할 때, 상기 실리콘 코팅층은 상기 아일랜드(island) 형태로 형성되기 시작하며, 상기 아일랜드(island) 형태는 상기 실리콘 코팅층에 포함된 실리콘 나노 입자의 부피 팽창에 대응하기 적절한 형태이다.
- [0059] 한편, 증착량이 증가할수록 상기 필름(film) 형태가 형성되며, 최종적으로는 상기 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 상태에서 증착이 종료될 수 있다. 이러한 경우, 실리콘 입자의 무게 당 용량이 개선될 수 있고, 화성효율이 개선될 수 있다.
- [0060] 이와 달리, 볼밀링 등의 물리적인 증착법을 이용할 경우, 각 원료 물질이 혼합되는 과정에서 물리적인 강한 힘에 의하여 단순히 실리콘 나노 입자가 제1 탄소 코팅층 상에 부착되는데, 이때 실리콘 나노 입자의 분포도를 균일하게 조절하여 부착시키는 것이 거의 불가능하다. 뿐만 아니라, 각 원료 물질의 혼합과 동시에 분쇄가 이루어지는데, 이때 탄소 물질의 파괴가 일어나, 전지에 적용 시 성능 저하를 유발할 수 있다.
- [0062] 상기 음극 활물질 전체 중량에 대해, 탄소 함량에 대한 실리콘 함량은 3/97 내지 20/80 일 수 있다. 이를 만족할 경우, 상기 음극 활물질은 400 내지 800 mAh/g에 이르는 고용량을 발현할 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 상기 음극 활물질 전체 중량을 100 중량%로 볼 때, 상기 제1 탄소 코팅층은 2 내지 6 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅층은 4 내지 20 중량% 포함되고, 상기 제2 탄소 코팅층은 1.5 내지 10 중량% 포함되고, 상기 탄소 입자는 잔부로 포함되는 것일 수 있다. 상기 각 함량 범위를 만족할 경우, 상기 각 성분에 의하여 전술한 효과가 발현될 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 각 함량 범위를 만족하는 경우의 상기 탄소 입자의 입경, 상기 제1 탄소 코팅층의 두께, 상기 실리콘 코팅층의 두께, 및 상기 제2 탄소 코팅층의 두께는 각각 하기 범위를 만족할 수 있다.
- [0065] 상기 탄소 입자의 입경은 5 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0066] 상기 제1 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm일 수 있다.
- [0067] 상기 실리콘 코팅층의 두께는 20 내지 60 nm일 수 있다.
- [0068] 상기 제2 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm일 수 있다.
- [0069] 이와 관련하여, 상기 실리콘 코팅층은 상기 제1 탄소 코팅층 및 상기 제2 탄소 코팅층 사이에 위치하므로, 상기 제1 탄소 코팅층 및 상기 제2 탄소 코팅층의 각 함량 및 두께를 한정된 범위 내에서 조절함으로써, 상기 실리콘 코팅층의 부피 팽창 및 부반응을 제어할 수 있다.
- [0070] 나아가, 상기 실리콘 코팅층의 함량 및 두께를 한정된 범위 내에서 조절함으로써, 상기 실리콘 코팅층에 의해 발현되는 음극 활물질의 용량을 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘 코팅층의 함량 및 두께를 각각 증가시킬수록, 상기 음극 활물질의 용량 역시 향상될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 구현예에서는, 상기 제1 코팅층은 상기 제1 코팅층으로 코팅되지 않은 구형의 탄소 입자에 비하여 증가된 비표면적을 제공할 수 있다. 이처럼 증가된 비표면적은 더 많은 양의 실리콘이 증착 및/또는 코팅될 수 있는 위치(site)를 제공해줄 뿐만 아니라, 증착 및/또는 코팅된 실리콘을 안정적으로 고정시키는 지지대(즉, 임플란트)의 역할을 할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제1 탄소 코팅층 내 공극 내부나 그 위로 실리콘이

증착 및/또는 코팅될 수 있기 때문이다.

- [0072] 보다 구체적으로, 졸-겔 법에 의한 코팅을 이용할 시, 상기 제1 코팅층의 형성 전후의 BET 비표면적을 측정하면, 상기 흑연 입자 자체(즉, 상기 제1 코팅층의 형성 전)에 비하여 상기 제1 코팅층의 형성 후 BET 표면적이 상당히 증가하는 것으로 측정되며, 이처럼 BET 비표면적이 증가한 것은 기공도(porosity)가 증가한 것을 의미한다.
- [0073] 또한, 다른 일 구현예에인 화학기상증착법을 이용할 시, 상기 제1 코팅층 형성 후 BET가 감소할 수 있다. 어느 경우에는 화학기상 증착법이 더 좋은 전지 특성을 보이기도 하며, 이는 구형의 그래파이트 내의 불필요한 미세기공을 미리 막아 실리콘에 충분히 넓은 기공을 void space로 할 수 있게 유도하면서 넓은 기공과 그래파이트 표면에만 코팅이 되도록 유도하는 효과에 의한 것으로 생각된다.
- [0074] 즉, 제1 카본코팅층은 그래파이트 내부에 불필요한 기공을 막아 BET를 줄이고, 그래파이트 표면에서는 실리콘에 전도도 및 버퍼역할을 할 수도 있다.
- [0076] 한편, 상기 제1 탄소 코팅층은 상기 탄소 입자의 표면에 균일하게 코팅된 것일 수 있고, 상기 제2 탄소 코팅층 역시 상기 실리콘 코팅층의 표면에 균일하게 코팅된 것일 수 있다. 여기서 "균일하게 코팅된 것"이란, 상기 탄소 입자의 표면 및 상기 실리콘 코팅층의 표면이 각각 노출되지 않을 정도로, 이들의 표면이 각각 상기 제1 탄소 코팅층 및 상기 제2 탄소 코팅층에 의해 치밀하게(compact)게 코팅된 것을 의미한다.
- [0078] 상기 탄소 입자는 그래파이트, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 입자는 그래파이트일 수 있다. 이와 독립적으로, 상기 제1 탄소 코팅층 및 상기 최외각의 제2 탄소 코팅층은 각각, 비정질 탄소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 구형의 탄소 입자를 준비하는 단계; 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계; 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계; 및 상기 실리콘 코팅층 상에, 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0081] 이로부터 용량이 약 400 내지 800mAh/g인 카본/실리콘 복합체를 합성할 수 있으며, 상기 카본/실리콘 복합체는 전술한 것과 동일한 특성(구체적으로, 조성, 두께 등)을 지닐 수 있다.
- [0082] 이하, 상기 카본/실리콘 복합체에 대한 중복되는 설명은 생략하고, 상기 각 단계에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [0084] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질의 제조 방법의 순서도이다.
- [0085] 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;를 통해, 상기 제1 코팅층으로 코팅되지 않은 구형의 탄소 입자에 비하여 증가 또는 감소된 비표면적을 제공할 수 있고, 이처럼 증가 또는 감소된 비표면적에 의해 요구되는 전지 특성을 제어할 수 있다. 이는 전술한 본 발명의 일 구현예에서 충분히 설명하였기에 그 설명을 생략하도록 한다.
- [0086] 구체적으로, 상기 탄소 입자 표면에, 제1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸겔법 또는 화학적 기상 증착법을 이용할 수 있다.
- [0087] 상기 제1 탄소 코팅층 상에 위치하며, 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층을 형성시키는 단계;는, 화학 기상 증착법을 이용할 수 있다.
- [0088] 이때, 상기 실리콘 코팅층을 증착시키는 단계에서, 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 조합인 규소계 전구체를 사용할 수 있고, 상기 규소계 전구체는 액상 또는 기상일 수 있다.

- [0089] 구체적인 예를 들어, 상기 액상 또는 기상의 규소계 전구체를 증기(vapor)화하여, 수소(H₂), 아르곤(Ar), 질소(N₂) 등의 기체와 혼합한 뒤, 화학 기상 증착법을 이용하는 것일 수 있다.
- [0090] 이러한 화학적 기상 증착 방법을 이용하는 경우, 상기 실리콘 코팅층에 포함되는 실리콘 나노 입자는 비정질 수 있고, 상기 실리콘 코팅층은 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 형태로 증착되는 것일 수 있다. 이에 따라, 실리콘 입자의 무게 당 용량이 개선될 수 있고, 화성효율이 개선될 수 있다.
- [0091] 상기 실리콘 코팅층 상에 제2 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;는, 졸겔법, 또는 화학 기상 증착법을 이용할 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 레이온계(rayon based), PAN계(PAN based), 피치계(Pitch based), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체를 사용하고, 화학 기상 증착법을 이용하면, 전술한 바와 같이 상기 실리콘 코팅층의 표면에 상기 제2 탄소 코팅층이 균일하게 코팅될 수 있다.
- [0093] 이하 본 발명의 실시예들을 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 후술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] **실시예**
- [0096] (음극 활물질의 제조)
- [0097] 비교예 1: 그래파이트 코어 자체
- [0098] 아무것도 코팅되어 있지 않은 그래파이트(bare Graphite)를 음극 활물질로 사용하였다.
- [0100] 비교예 2: 그래파이트 코어 + Si + C 구조
- [0101] 비교예 1의 그래파이트 50g을 550℃의 온도 조건 하에서, SiH₄(g)를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 그래파이트 상에 실리콘 코팅층이 형성된 음극 활물질을 제조하였다. 상기 음극 활물질을 900℃의 온도 조건 하에서, C₂H₂(g)를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 음극활물질 총량에 대해 그래파이트는 95 중량%, 실리콘은 4 중량%, 최외각의 탄소는 1 중량%로 포함된다.
- [0103] 실시예: 그래파이트 코어 + 제1 C + Si + 제2 C 구조
- [0104] 비교예 1의 음극 활물질을 화학적 기상 증착법 또는 졸-겔 법을 이용하여 탄소 코팅을 수행하였다. 이 때, 화학적 기상 증착법의 경우 구형의 그래파이트 50g을 900℃까지 불활성 분위기(N₂)에서 분당 5℃씩 상온에서부터 승온하여 900℃에 도달했을때 30분동안 에틸렌 가스를 1.5L/min 흘려주었다. 이때 제1 카본 코팅층을 포함한 구형의 그래파이트의 BET는 약 3.3 m²/g으로 낮아지게 된다.
- [0105] 졸겔법은 sucrose를 카본 프리커서로 사용했으며 이는 물과 에탄올을 9:1로 혼재해 sucrose를 5g 녹인다. Sucrose는 차후 고온의 불활성 분위기에서 탄화되면 총 첨가량의 약 30%만 탄소로 남게되므로 50g의 그래파이트 +탄소 총 무게에 대해 약 3wt%만이 탄소로 남길려면 50g의 그래파이트에 대해 5g의 sucrose를 넣으면 된다. 실험은 sucrose를 물과 에탄올 혼재용액에 충분히 녹인 후 그래파이트 50g을 넣고 계속 교반해가면서 100℃씨 가까운 온도에서 용액만 증발시켜 버린다. 그리고 얻어진 고체는 불활성 분위기의 로에 장입하여 900℃에서 약 10분간 탄화하고 이렇게 얻어진 파우더는 micro sieve를 통해 걸러내면 99%이상이 걸러진다. 이의 단면을 SEM 혹은 TEM으로 관찰해보면 그래파이트 표면과 내부에 탄소가 코팅됨을 관찰할수 있다.
- [0106] 후술하는 바와 같이 다양한 함량의 탄소 범위로 실험하였다.
- [0107] 이후, SiH₄(g)를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 그래파이트 상에 실리콘 코팅층을 형성시켰다.
- [0108] 900℃의 온도 조건 하에서, C₂H₂(g)를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극

활물질을 제조하였다.

[0109] 이때 음극활물질 총량에 대해, 그라파이트 86.5 wt% 제1 카본코팅층 2-3wt%, 실리콘 8.5wt%, 및 최외각 탄소 코팅층 2-3wt%으로 성분이 확인되었다.

[0111] (음극판의 제조)

[0112] 상기 제조한 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 95.8 : 1 : 3.2의 비율로 슬러리를 제조하였다. 이 때 상기 도전재는 super-P를 사용하였고, 상기 바인더는 스티렌부타디엔 고무 (styrene butadiene rubber; SBR)와 소듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose; CMC)를 1.5 : 1.7의 중량비로 혼합하여 사용하였다.

[0113] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 2시간 가량 건조 후, 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다.

[0115] (반쪽 셀의 제조)

[0116] 상기 제조된 음극판과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate; DEC)와 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)를 7:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF_6 가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2016 코인형 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0118] 실험예

[0119] 실험예 1: 제1 탄소 코팅층에 따른 비표면적 및 기공도 평가

[0120] 상기 비교예 1 및 실시예 중 실리콘 증착 전의 입자를 이용하여 비표면적 및 기공도를 측정하였다.

[0121] 그 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

Graphite coated Carbon by citric acid	data		
	Specific Capa. (mAh/g)	ICE(%)	BET(m^2/g)
Graphite	365	91.4	5.28
Carbon coating 0.75wt% (vs Graphite)	373	90.4	8.99
Carbon coating 1.5wt% (vs Graphite)	375	89.7	12.93
Carbon coating 3wt% (vs Graphite)	372	87.7	16.85
Carbon coating 4.5wt% (vs Graphite)	370	83.8	34.61
Carbon coating 6wt% (vs Graphite)	370	82.2	42.36

[0124] 본 발명의 일 구현예와 같이, 졸겔법을 사용한 카본코팅 시 비표면적이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0125] 또한, 하기 표 2는 화학기상증착법을 이용한 실시예의 데이터이다.

표 2

실시예 데이터				
	0 min	30 min	1 hr	2 hr
BET (m^2/g)	5.28	3.2298	3.0182	2.3395
Pore volume (cm^3/g)	0.022	0.014338	0.012451	0.008448

즉, 상기 표 2는 그래파이트 위로 제1 카본 코팅층을 졸겔이 아닌 화학기상증착법을 사용했을시 BET 변화를 보여주는 데이터이다.

상기 표 1 및 2에서 알 수 있듯이, Graphite 의 비표면적은 $5.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 인데 졸겔로 단지 제1 카본코팅만 시행했을시 비표면적은 증가하며, 화학기상으로 했을 시에는 표 2에서 보는것처럼 되려 그래파이트가 가진 비표면적까지 줄어들게 되는 것을 알 수 있다.

실험예 2: 음극 활물질 확인

도 2는 실시예에 따른 음극 활물질의 확인 데이터이다.

도 2의 맨 왼쪽상단 사진은 모재인 구형의 그래파이트를 SEM (Scanning electron microscope, 주사전자현미경)으로 찍은 저배율 사진이다. 가운데 상단 사진은 모든 처리(G+C+Si+C)를 한 후에 입자 하나를 SEM (Scanning electron microscope, 주사전자현미경)으로 찍은 고배율 사진이다. 그리고 맨 오른쪽 상단 사진은 가운데 그림을 EDS mapping을 한 사진이다.

1사분면이 산소가 확인된 사진이며, 2사분면은 탄소가 확인된 사진이고, 3사분면은 Si가 확인된 사진이고, 4사분면은 앞서 말한 3원소 모두를 확인한 사진이다. 이로부터 제2 카본 코팅 아래 Si이 들어있음을 알 수 있다.

그리고 가운데 아래 그래프는 오른쪽 상단 사진과 같이 원소 매핑(mapping)을 했을때 확인된 성분의 세기(intensity)를 보여준다.

도 3은 실시예에 따른 입자의 TEM 사진이다.

보다 구체적으로, 도 3은 FIB (focused ion beam)을 이용해 구형의 최종 물질의 단면을 잘라 TEM (Transmission electron microscope, 투사전자현미경) 샘플을 제작해서 TEM으로 고배율 관찰한 사진이다.

우선 맨 왼쪽 사진이 FIB를 통해 구형의 그래파이트 최종물질을 (G+C+Si+C) TEM샘플링 한 SEM 사진이며, 그 표면 및 내부를 TEM을 통해 들여다 봤을시 표면은 오른쪽 위 사진과같이 그래파이트 층과 그 위로 제1 카본 코팅층, 그 위로 Si 코팅층 (이는 결정질과 비정질이 혼재된 구조가 나타남), 끝으로 제2 카본 코팅층이 존재함을 알 수 있다.

제2 카본 코팅층위로 Ti(티타늄) 코팅층은 FIB로 시편을 자를때 나오는 강력한 Beam으로부터 시편 표면을 보호하기 위해 흔하게 쌓는 보호층이기에 관찰되는 것으로 본 발명의 일 실시예와는 무관한 데이터이다.

도 3에서 알 수 있듯이, 제1 카본 코팅층은 구형의 그래파이트 표면에도 코팅이 됨과 동시에 내부에도 일부 코팅이 함께 일어나며 그 위로 다시 실리콘이 증착될 수 있음을 알 수 있고 오른쪽 아래 그림과 같이 그래파이트 내 작은 pore들을 제1 카본코팅층이 막은 경우에는 실리콘이 이 부분은 제외하고 그래파이트 표면과 내부로 증착됨을 알 수 있다. 즉, 일부 실리콘과 탄소의 농도 구배층이 존재함을 알 수 있다.

도 4는 상기 도 3의 고배율 TEM 사진 및 EDS 결과이다.

왼쪽 상단에 보여지는 사진과 같이 카본과 실리콘이 contrast (명암) 차이가 있음을 분명히 알 수 있다. 어두운

색(짙은회색 혹은 회색)이 카본이며, 밝은색(흰색)이 실리콘이다.

- [0146] 다시 정리하면, 왼쪽 상단 TEM sampling의 고배율 사진에는 그래파이트 표면과 일부 내부에 모두 실리콘이 코팅됨을 알 수 있으며, 앞서 말한 그래파이트 내부 작은 pore들(사진 내에 사선으로 빗금처럼 쳐져있는 부분들)에는 실리콘이 증착되지 않음을 알 수 있다. 이는 이미 제1 카본 코팅층이 자리하고 있기 때문이다.
- [0147] EDS Mapping 한 결과의 오른쪽 상단 사진을 보면 Ti 보호층(분홍색) 아래로 초록색의 제2 카본 코팅층이 보이며, 그 아래로 Si 층 및 그 아래로는 Si와 C가 혼재된 층이 보인다. (노란 형광색 영역)
- [0148] 이렇게 혼재된 영역이 나타나는 이유는 제1 카본 코팅층이 그 위로 실리콘이 증착되면서 지지층 역할을 하고 있기 때문이다. 그리고 그 아래로는 그래파이트로 인한 C(탄소)가 확인된다.
- [0150] 도 5는 EDX의 라인 매핑 결과이다.
- [0151] 도 5에서 알 수 있듯이, 아래 성분 분석과 맞대어보면 왼쪽에서부터 오른쪽으로 Ti → C → Si → C이 확인되고, 실리콘 영역 양 끝 쪽으로 카본과 혼재된 영역이 나오는데(빨간 동그라미 두 부분), 이것이 왼쪽은 제2 카본 코팅층, 오른쪽이 제1 카본 코팅에 대응된다. 이는 탄소층의 비표면적 증가로 인해 혼재 영역이 존재할 수 있다고 생각된다.
- [0153] 도 6은 XRD 분석 결과이다.
- [0154] 도 6에서, GSC라고 하는것은 Graphite (G) + 제1카본코팅층 (C) + 실리콘 (S) 그램당 용량 600mAh/g 급 샘플을 의미한다. 도 6에서 알 수 있듯이, 그래파이트 peak만 intensity를 가지면서 확인되며, Si은 비정질이기에 전혀 확인되지 않는다.
- [0155] 하지만 제2 카본코팅을 올린 샘플인 GCSC의 경우 실리콘 peak이 확인된다. 이는 제2 코팅층 카본 증착시 약 900℃의 온도에 의해 비정질 실리콘이 일부 결정질로 변화되기 때문이다.
- [0156] 즉, 본 발명의 실시예 내 실리콘은 제1 코팅층 위로 증착 당시에는 비정질이지만 제2 코팅층 처리때 준 결정질로 변화됨을 분명히 알 수 있다.
- [0158] 실험예 3: 전지 데이터 확인
- [0159] 도 7은 실시예에 따른 셀의 사이클에 따른 수명 특성 및 사이클당 화성효율(coulombic efficiency)를 동시에 보여주는 자료이다. X 축이 사이클, 왼쪽 y축이 용량, 오른쪽 y축이 화성효율을 나타낸다. 목적하는 셀 특성을 달성하고 있음을 알 수 있다.
- [0161] 도 8은 사이클에 따른 용량 유지율을 평가한 자료이다.
- [0162] 도 8내 표는 이는 제1 코팅층의 유무에 따른 50사이클 후 전지를 분해해 극판의 두께를 재어 볼륨 팽창이 사이클 전/ 50사이클 후 볼륨팽창이 얼마나 (%) 일어났는지를 확인한 표이다.
- [0163] 붉은색 그래프가 제1 코팅층이 없는 경우며 (Graphite +Si+Carbon, 비교예 2), 검정색 그래프가 제1 코팅층이 있는 자료(실시예)이다.
- [0164] 도표 맨 아래 보시면, volume expansion이라는것이 있는데 제1 코팅층 처리를 한 최종물질 (Graphite +Carbon +Si +Carbon)이 약 20% 정도의 볼륨 팽창 특성 개선을 확인할 수 있다.
- [0166] 도 9는 율특성을 평가한 데이터이다. (graphie는 비교예 1, UNIST 600급은 실시예)
- [0167] Lithiation이라고 적힌 것이 고속 충전 특성을 율별로 (0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C) 나타낸 것이며, Delithiation이라고 적힌것이 고속 방전 특성을 율별로 (0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C) 나타낸 것이다.
- [0168] 그래프에서 x축은 사이클 수이며, y축은 용량을 normalization 시킨 것이다. Nomalization이라함은 graphite

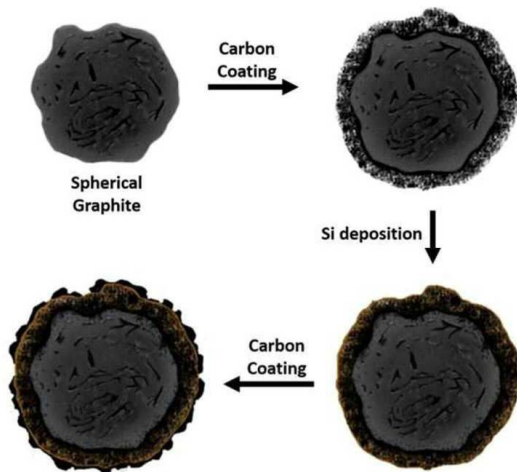
는 가역용량(=이론 용량이 아닌 실제용량)이 약 357mAh/g정도 나온다.

[0169] 본 발명의 실시예 물질은 가역용량이 약 600mAh/g정도 나오는 것을 확인할 수 있다. 그럼 이 두 용량을 각각 100%라고 잡았을때 율속(C-rate)을 증가시킴에 따라 용량 drop이 초기 가역 용량 대비해서 몇 퍼센트나 떨어지는지를 확인할 수 있는데, 본 발명의 실시예에 따른 전지 특성이 상당히 개선된 것을 확인할 수 있다.

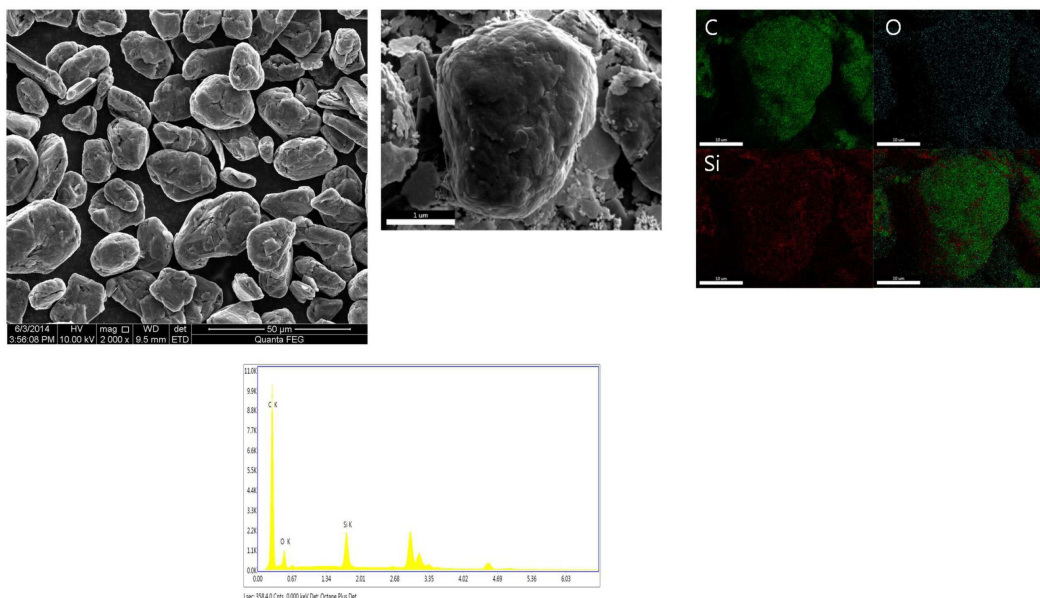
[0171] 본 발명은 상기 설명에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 설명은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

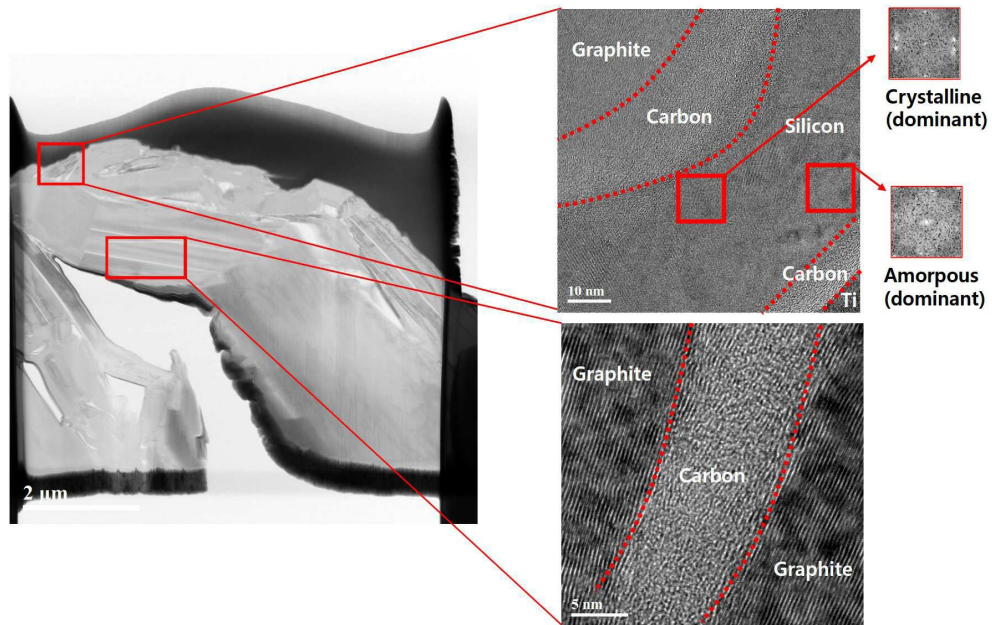
도면1



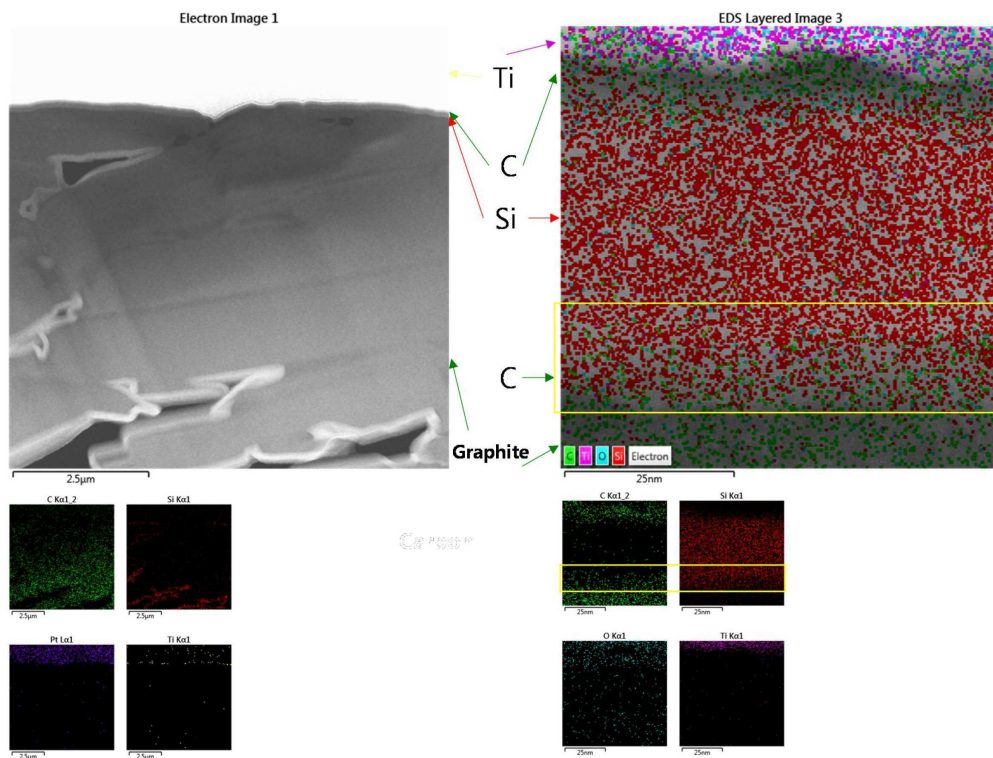
도면2



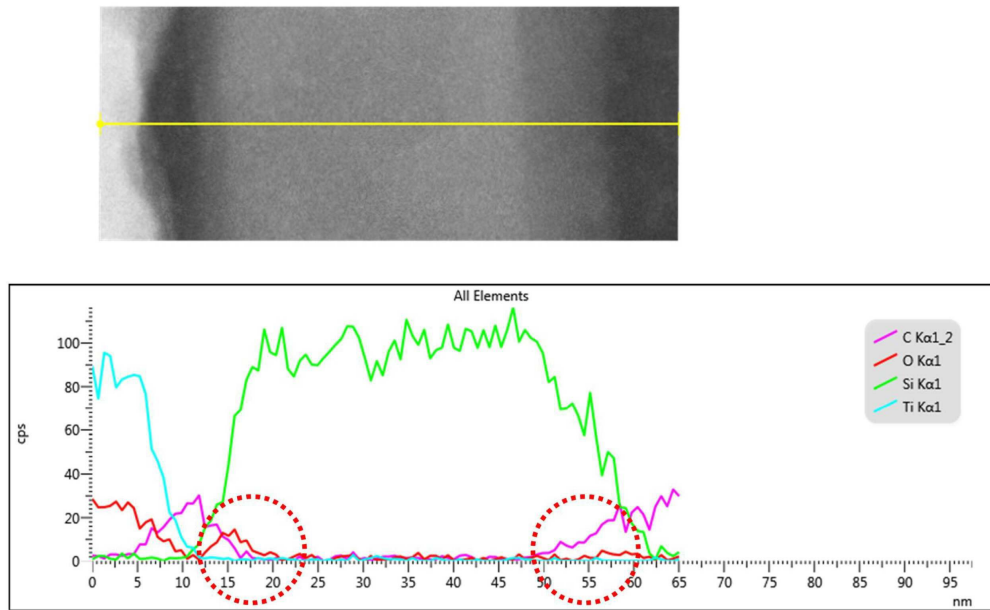
도면3



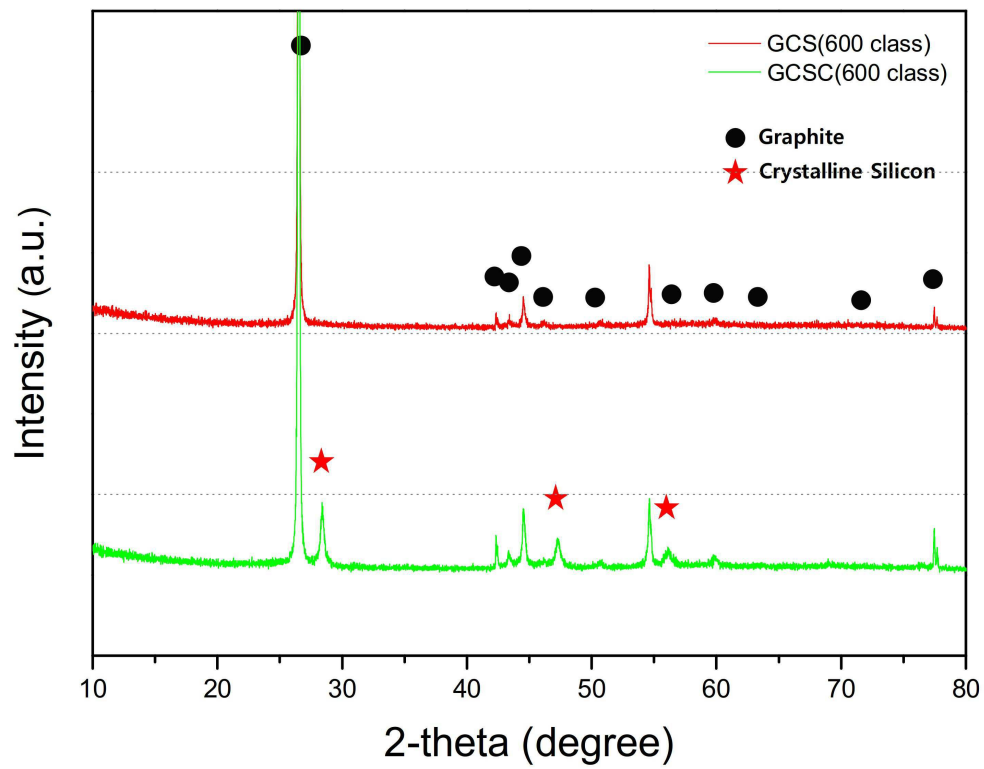
도면4



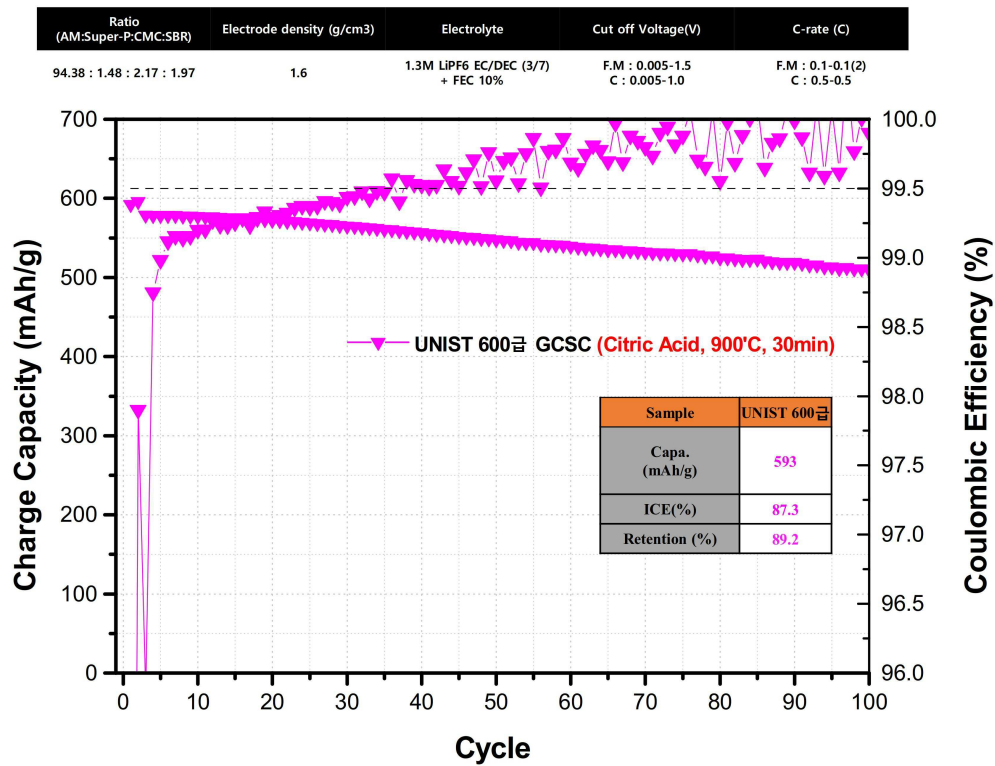
도면5



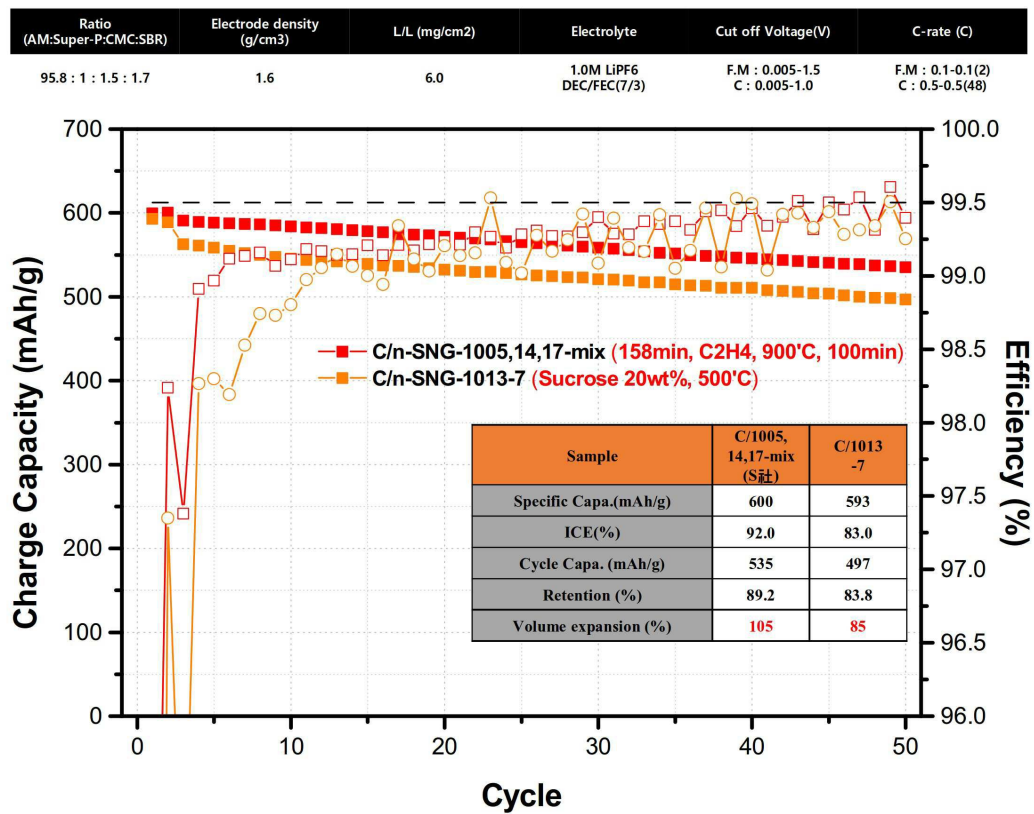
도면6



도면7



도면8



도면9

