

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0000999 (43) 공개일자 2013년01월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01) C22B 1/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)		(71) 출원인 서울대학교산학협력단 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(21) 출원번호	10-2011-0061843	(72) 발명자
(22) 출원일자	2011년06월24일	손현준 서울특별시 서초구 신반포로 45, 113동 304호 (반포동)
심사청구일자	2011년06월24일	장원석 경기도 남양주시 별내면 청학로68번길 6, 506동 104호 (청학주공아파트)
		(74) 대리인 김영철, 김 순 영

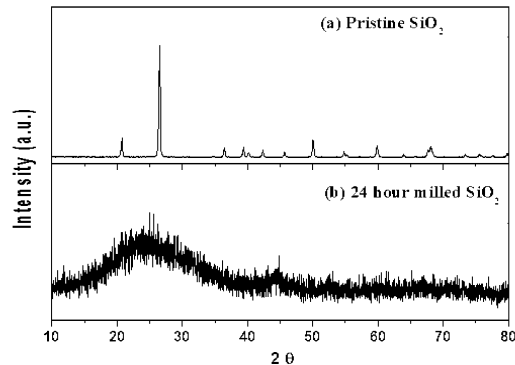
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이산화규소 및 이산화규소를 함유한 광물을 이용한 리튬 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화규소를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 제조 공정을 간소화함으로써 공정시간을 단축시킬 수 있으며, 값이 싸면서도 우수한 용량 구현이 가능한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화 하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 광물 입자를 열처리하는 전처리 단계를 더 포함하는 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 광물은 장석, 고령토, 철감람석 및 휘석으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 기계적 분쇄 및 합금화 단계는 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 탄소 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 첨가하여 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자와 함께 기계적 분쇄 및 합금화하는 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 첨가 원소는 음극활물질 전체 중량에 대하여 0.001 내지 60중량%인 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기계적 분쇄 및 합금화는 볼밀링에 의한 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 음극활물질 내의 규소의 평균 입자 크기는 100nm 이하인 것인 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

이산화규소를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 이산화규소는 이산화규소를 함유하는 복합상인 것인 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 음극활물질은 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 탄소 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가 원소를 더 포함하는 것인 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 첨가 원소 및 이산화규소의 중량비는 0.001:100 내지 60:100인 것인 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 음극활물질 내의 규소의 평균 입자 크기는 100nm 이하인 것인 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 13

제 8항의 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화규소 및 이산화규소를 함유한 광물을 이용한 리튬 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화 하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법 및 이산화규소를 포함하는 음극활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자통신기기의 급속한 발달 및 에너지·환경 문제의 대두에 따라, 휴대용 전원으로서 또한 차세대 자동차의 구동원으로서의 이차전지에 대한 중요성이 부각되고 있다. 특히 리튬의 에너지 밀도는 3860 mAh/g 에 달하기 때문에, 리튬 금속을 음극 재료로 사용한 이차전지의 용량이 매우 크다는 장점이 있다. 그러나 리튬 금속을 음극재료로 사용했을 때, 충전 과정에서 수지상 성장에 의해 전지가 단락될 위험성이 존재하며, 충방전 효율이 낮다는 문제점이 있었다.

[0003] 위와 같은 리튬 금속의 문제점을 해결하기 위하여, 리튬과 합금이 가능한 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다. 리튬 합금 물질은 현재 사용되고 있는 탄소 음극활물질의 제한된 용량보다 더 높은 무게당/부피당 충방전 용량을 구현할 수 있으며, 높은 충방전 전류에도 사용 가능하다는 장점이 있다. 그러나 리튬 합금 물질은 충방전 과정에서 상 변화가 발생하며, 그에 따른 부피변화가 초래되어, 그로부터 발생하는 응력은 전극물질을 파괴함으로써 전기적인 접촉을 단락시키고, 동시에 사이클에 따른 용량을 감소시키는 문제점이 있었다.

[0004] 따라서, 현재, 규소, 주석 등의 여러 물질들을 이차전지의 음극 소재로 응용하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 이러한 방법은, 먼저 실리콘 또는 주석의 금속 전구체를 탄소와 함께 액상에서 균일하게 혼합시킨 다음 상온 하에서 증발시켜 함유된 실리콘 또는 주석 및 금속을 탄소 내에 모두 침전시켜 전극 활물질로 사용하게 된다.

[0005] 그러나 상기 방법은 초기의 수회 사이클이 진행되는 동안에는 전극 용량이 증대되지만, 초기 효율이 좋지 못하고, 고속 충방전 특성과 사이클 특성은 여전히 개선되지 않았다는 문제점이 있었다.

[0006] 한편 규소는 4400 mAh/g 의 용량을 가지며, 현재 상용화되어 있는 탄소 음극 (372 mAh/g) 물질 대비 우수한 충방전 용량을 가진다는 장점이 있다. 그러나, 규소를 사용한 전극은 초기 충방전시 부피 팽창 (400 %)으로 인해 전극이 파괴되는 단점이 있다.

[0007] 상기 부피 변화로 인한 용량 감소를 최소화하기 위한 방안으로써, 나노 입자 크기의 분말을 사용하는 것이 제안되었다. 그러나 나노 사이즈의 분말들은 환원법이나 공침법과 같은 복잡한 화학적 방법을 이용하여 제조되며, 이러한 화학적 과정 중 발생된 염(Salt)들에 의한 비가역적인 부반응들로 인하여 초기효율이 매우 저조하다는

문제점이 있었다.

- [0008] 나아가, 제조된 나노 분말들 역시 가격이 비싸고 충방전이 진행되는 동안, 표면 에너지를 최소화하기 위하여 응집현상이 발생하게 된다. 이 현상으로 인하여 입자가 조대화 되면서 역시 부피 변화가 발생하게 되고, 그로 인하여 전극 파괴로 인한 급격한 용량 감소가 초래된다는 문제점도 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 값이 싼 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물을 이용하여 우수한 충방전 용량을 가지는 이산화규소를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 기계적 분쇄 및 합금화 과정으로 간단하게 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명은 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화 하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 광물 입자를 열처리하는 전처리 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 광물은 장석, 고령토, 철감람석 및 휘석으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기계적 분쇄 및 합금화 단계는 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 카본 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 첨가하여 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자와 함께 기계적 분쇄 및 합금화 하는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 첨가 원소는 음극활물질 전체 중량에 대하여 0.001 내지 60중량%인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기계적 분쇄 및 합금화는 볼밀링에 의한 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 음극활물질 내의 평균 규소 입자 크기는 100 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 이산화규소를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이산화규소는 이산화규소를 함유하는 복합상일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 음극활물질은 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 카본 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 음극활물질 내의 규소의 평균 입자 크기는 100 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 첨가 원소 및 이산화규소의 중량비는 0.001:100 내지 60:100일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 이산화규소 및 이산화규소를 함유한 광물을 이용한 리튬 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 의하면, 복잡하고 비효율적인 화학적 방법을 거치지 않고서도 간단하고 효율적으로 이산화규소 음극활물질을 제조할 수 있다. 또한 이산화규소는 리튬과 반응하지 않는 것으로 알려져 있었으나, 본 발명의 제조방법에 의할 경우, 여러 물질을 이용하지 않으므로 간단하고 그와 동시에 규소가 가지는 고용량의 장점을 이용함으로써, 공정을 간소화함으로써 공정시간을 단축시킬 수 있으며, 탄소 음극 대비 우수한 용량 구현이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질의 기계적 분쇄 및 합금화 과정 전후의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질에 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질에 대한 충방전 사이클에 따른 충방전 거동을 나타낸 그래프이다((a) 규소(Si)를 음극활물질로 사용한 리튬이차전지, (b) 일반 이산화규소(SiO_2)를 사용한 리튬이차전지, (c) 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 거친 음극활물질을 사용한 리튬이차전지)
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질이 첨가 원소를 포함하는 경우가 원소가 첨가되지 않은 경우에 비해 초기 효율의 향상 정도와 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명은 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 이산화규소(SiO_2)는 지구상에 가장 많이 존재하는 광물의 구성성분으로 값이 싸지만, 리튬에 대한 반응성이 없고 알려져 있어서 종래 리튬이차전지에 적용되지 못하였다. 그러나 본 발명의 제조방법은 가격이 저렴한 이산화규소 또는 이를 함유한 광물로부터 리튬이차전지의 음극활물질을 제조함으로써 단가를 현저하게 낮출 수 있게 되었다. 또한, 이산화규소 음극활물질을 단순한 기계적 분쇄 및 합금화 과정만을 이용하여 제조 가능하게 함으로써 공정을 간소화하고 공정 시간을 단축하여 간단하고 효율적으로 저렴한 리튬이차전지용 음극활물질을 제조할 수 있게 되었다.
- [0028] 본 발명은 출발물질로서 이산화규소 자체를 이용하거나, 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 이용할 수 있다. 상기 광물은 장석, 고령토, 철감람석 및 휘석으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하나, 이산화규소를 포함하는 광물이면 제한되는 것은 아니다. 이산화규소를 포함하는 광물 입자는 예를 들어, 모래 또는 진흙일 수 있다.
- [0029] 상기 제조방법은 광물 입자를 열처리하는 전처리 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 광물 중 고령토와 같은 물을 포함하는 광물의 경우 전처리 단계로 열처리 (800°C 내지 1500°C) 후 기계적 분쇄 및 합금화 하는 단계를 거치는 것이 바람직하다. 이 외에는 자연상 존재하는 광물을 그대로 출발물질로 이용할 수 있으므로, 제조공정이 매우 간소화되고 제조비용을 줄일 수 있다.
- [0030] 상기 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자를 기계적 분쇄 및 합금화하는 단계를 거친다. 기계적 분쇄 및 합금화 과정은 당업자에 알려진 일반적인 화합물의 기계적 분쇄 및 합금화 과정이 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 통하여, 출발 물질로서 투입된 수마이크로미터 크기의 이산화규소가 기계적 분쇄되고, 그 과정 중 나노입자화된 Si 과 여러 종류의 비정질화된 SiO_x 들을 형성한다. 상기 공정은 상온 상태에서 진행되나, 실제 반응기 내의 온도는 200°C 이상으로 상승할 수 있고, 압력도 6GPa까지 상승될 수 있다. 이러한 고온 고압 하에서 기계적 분쇄 및 합금화되는 이산화규소가, 규소 입자가 비정질화된 규소 산화물 (SiO_x) 매트릭스에 분산되어 있는 형태를 나타내게 된다. 이렇게 형성된 음극활물질 내의 규소의 평균 입자 크기는 100nm 이하로, 바람직하게는 10nm 이하, 더욱 바람직하게는 5nm이하일 수 있고, 리튬과 반응하며, 200 사이클 이상까지도 안정적인 성능을 보이게 된다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 기계적 분쇄 및 합금화는 볼밀링에 의한 것일 수 있다. 볼밀링법으로는 예를 들어, 진동 밀

(vibratory mill), z-밀(z-mill), 유성형 밀(planetary mill) 또는 어트리션 밀(attrition mill) 등이 있으며, 고에너지 기계적 분쇄(high energy mechanical milling)가 가능한 모든 볼밀링 장비에서 수행될 수 있다.

[0033] 이하, 예를 들어, 본 발명의 볼밀링에 의한 음극활물질의 제조과정을 살펴보도록 한다. 먼저, 초기물질이 되는 이산화규소를 볼과 함께 원통형 바이얼에 담아 고에너지 볼밀링기에 장착한다. 볼밀링기의 회전수를 분당 800회로 작동시켜 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 실시함으로써 이산화규소 전극 및 첨가 원소가 첨가된 이산화규소 함유 음극활물질을 각각 제조할 수 있다. 여기서, 볼 대 초기물질의 무게비는 예컨대 10:1 내지 30:1로 유지하도록 하며, 볼밀링을 시작하기 전 모든 조립 과정은 산소 및 수분의 유입을 막기 위해 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 (Glove box) 에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에서 상기 기계적 분쇄 및 합금화 과정의 진행 시간은 1시간 이상 50시간 이내인 것이 바람직하다. 이를 초과하여 지나치게 시간이 길어질 경우, 규소의 입자 크기가 조대화되며, 입자들의 응집현상이 나타나 싸이클 성능이 저하될 수 있다.

[0035] 상술한 제조방법을 통해 제조된 음극활물질은 규소 및 규소 산화물들이 리튬과 반응함으로써 현재 상용화된 물질인 흑연 전극(약 370)에 대비 2배 이상의 용량(약 750-800) 구현이 가능하며, 기존의 제조방법과 달리 화학적 처리 과정 등이 없이 기계적 합금화 과정만을 이용하기 때문에 공정 단순화와 공정시간 단축에 있어서 장점을 가진다. 또한, 지속적인 충방전이 진행되는 동안 규소 입자들의 응집화도 나타나지 않으므로, 이로 인한 갑작스런 성능 저하도 나타나지 않는다.

[0036] 또한, 상기 기계적 분쇄 및 합금화 단계 이전 또는 도중에 첨가 원소를 첨가하여 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자와 함께 반응을 진행시킬 수 있다. 즉, 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 카본 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 첨가하여 이산화규소 또는 이산화규소를 포함하는 광물 입자와 함께 기계적 분쇄 및 합금화 하는 것일 수 있다. 첨가 원소를 가하면, 충전(리튬 삽입)시 형성되는 비가역 용량의 주 원인이 되는 산소의 양과 규소의 양이 너무 많은 경우 전극물질의 충방전 시 발생하는 비가역 용량을 최소화할 수 있다. 또한 부피 변화 또는 입자 조대화에 따른 성능 저하를 최소화할 수 있고, 전극 물질의 전기 전도도를 향상시킬 수 있어 수명 특성이 우수해진다.

[0037] 상기 첨가 원소의 추가 시점은 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 시작하기 전일 수도 있고, 최적화를 위하여 합금화 과정 중에 첨가할 수도 있다.

[0038] 상기 첨가 원소는 음극활물질 전체 중량에 대하여 0.001 내지 60중량%인 것이 바람직하다. 첨가 원소가 0.001 내지 60중량% 미만으로 포함되는 경우 원소 첨가의 효과가 미미할 수 있으며, 60중량% 초과하여 포함되는 경우, 용량이 저하한다.

[0039] 또한, 본 발명은 이산화규소를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다. 본 발명의 음극활물질 내의 규소의 평균 입자 크기는 100nm 이하, 바람직하게는 10nm 이하, 더욱 바람직하게는 5nm이하로, 나노 사이즈를 가진다. 종래 이산화규소는 리튬과 반응성이 없어 전지의 음극활물질로서 사용되지 못하였으나, 본 발명의 이산화규소를 이용하는 음극활물질은 나노화된 규소의 우수한 용량을 발휘하여 뛰어난 성능의 음극활물질로서 작용할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 음극활물질에 포함되는 상기 이산화규소는 이산화규소를 함유하는 복합상일 수 있다. 즉, 이산화규소가 Si 과 비정질화된 규소 산화물들 (SiO_x)로 구성되어 있는 규소와 규소산화물의 복합상이다.

[0041] 상기 리튬이차전지용 음극활물질은 이산화규소 외에 알루미늄 (Al), 타이타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 리튬(Li), 지르코늄(Zr), 베릴리움(Be), 카본 (C), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈 (Ni), 구리(Cu), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오비움(Nb), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn) 및 텅스텐(W)으로 구성되는

그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 원소들을 더 포함하는 경우, 충방전 시에 발생하는 부피변화를 최소화 할 수 있으며, 규소가 갖는 우수한 용량도 이용이 가능하다. 초기 비가역 용량을 감소시킬 수도 있다. 따라서, 리튬 이차전지의 음극재로써 사용되는데 가장 중요한 요소 중 하나인 기계적 성질 및 전기화학적 성능을 동시에 개선시킬 수 있다. 상기 첨가 원소 및 이산화규소의 중량비는 0.001:100 내지 60:100인 것이 바람직하다. 첨가 원소가 상기 중량비 범위를 초과하여 포함되는 경우 용량이 저하하고, 상기 중량비 범위 미만인 경우 초기 효율 증가의 효과가 미미하다.

[0042]

[0043] 또한, 본 발명은 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 상기 음극활물질을 포함하는 이차전지는 배터리 분야에서 통상적인 제조방법을 통하여 제조될 수 있다. 즉, 양극과 음극 사이에 다공성 분리막이 위치하고, 전해액에 명시된 세 부분들이 담지되어 있는 형태를 통해 제조가 가능하다. 상기 이차전지는 높은 에너지 밀도, 충전 전압 및 출력 안정성을 갖는 리튬이차전지이다.

[0044] 본 발명의 리튬이차전지용 음극활물질은 규소가 갖는 고용량의 장점을 최대화시키면서 부피변화로 인한 성능저하를 보완함으로써 얻는 안정된 수명 특성을 확보할 수 있으므로, 현재 상용화되어 있는 흑연 음극재를 대체하는데 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극활물질의 제조방법은 특별한 화학적, 물리적 방법을 거치지 않고서도 단순히 기계적 분쇄 및 합금화 과정만을 거침으로써 공정시간을 단축시킬 수 있다.

[0045] 이하의 실시를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시에는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0046] **[실시예 1]** 이산화규소(SiO_2)를 이용한 음극활물질의 제조

[0047] 1-1. 이산화규소 (SiO_2) 음극활물질의 제조

[0048] 시중에서 구입이 가능한 325 mesh 이하인 이산화규소 (SiO_2) 분말을 볼 대 분말을 각각 20:1 의 질량비로 지름 5.5 cm, 높이 9 cm 의 SKD11 재질의 원통형 바이알에 담고, 볼밀링기에 장착한 후 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 수행하였다.

[0049] 이때 산소 및 수분의 유입으로 인한 영향을 최소화하기 위하여 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 (Glove box) 내에서 조립 과정을 수행하였다.

[0050] 상기 기계적 합금화 과정을 분당 회전수 800 회로 24 시간 동안 수행하여 이산화규소 음극활물질을 획득하였다.

[0051] 1-2. 이산화규소 (SiO_2) 및 알루미늄 원소를 포함하는 음극활물질의 제조

[0052] 기계적 분쇄 및 합금화 과정 조건은 상기 실시예 1와 동일하며, $20\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 알루미늄을 각각 10 내지 30중량%로 매회마다 첨가하였다. 알루미늄이 첨가된 혼합물들은, 지름 5.5 cm, 높이 9cm 의 SKD11 재질의 원통형 바이알에 볼 대 초기물질 비 20:1 의 질량비로 담은 후 볼밀링기에 장착한 후 기계적 분쇄 및 합금화 과정을 수행하였다.

[0053] 각 초기물질을 바이알에 담는 과정은 산소 및 수분의 영향을 최소화하기 위하여 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스 (Glove box) 내에서 준비하였다.

[0054] 도 1은 이산화규소(SiO_2) 의 기계적 합금화 과정 전후의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 1에서 볼 수 있듯이, 합금화 과정을 거치게 되면서 비정질화된 규소 산화물 분말이 형성되었음을 알 수 있었다.

[0055] 또한, 도 2 는 기계적 합금화 과정이 완료된 이산화규소 음극활물질의 투과 전자현미경 사진이다. 도 2 에서 볼 수 있듯이, 약 5 nm 이하 크기를 갖는 규소 입자가 비정질화된 규소 산화물 (SiO_x) 매트릭스에 고르게 분포함을

알 수 있었다.

[실시예 2] 이산화규소 음극활물질을 이용한 리튬이차전지의 제조

상기 실시예 1-1에 의해 제조된 분말 형태의 이산화규소를 70중량%, 그리고 Ketchen black (도전재) 15중량% 및 Polyimide (결합제) 15중량% 들을 각각 명시된 질량비로 NMP (용매) 에 첨가하여 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 산세된 구리 박판위에 코팅하여 200℃에서 4시간 동안 진공 오븐에서 건조하여 사용하였다. 또한 대극 및 기준 전극으로써 리튬 박판을 사용하였다.

분리막으로는, 절연성이면서 이온 전도도가 높은 박막인 셀가드(Celgard 2400™)를 사용하였다.

전해액으로는 EC 와 DEC 가 3:7 의 부피비로 혼합되어있고 1M의 LiPF₆ 염(Salt) 와 10% 의 FEC 가 첨가되어 있는 제품을 사용하였다.

[비교예 1]

약 4μm 정도의 사이즈를 갖는 규소(Si)를 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전극을 제조하고 리튬이차전지를 구성하였다.

[비교예 2]

기계적 합금화 과정을 거치지 않은 이산화규소를 이용하여 전극을 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하고 리튬이차전지를 구성하였다.

[실험예 1] 리튬이차전지의 충방전 특성 실험

상기 실시예 2, 비교예 1 및 2의 리튬 이차전지에 대한 충방전 실험을 실시하였다. 충방전 실험은 실험실에서 자체 제작한 코인셀 형태의 장치를 이용하여 0.0 V 에서 2.0 V 의 영역에서 일정한 전류를 인가하여 주었으며, 이 과정 역시 글러브

박스 내에서 수행되었다. 리튬이 삽입되었을 때 이를 충전, 리튬이 제거되는 경우 이를 방전이라 하였다.

충방전 과정 중, 비교예 1(규소)과 비교예 2(아무 처리도 하지 않은 이산화규소)의 경우, 1, 2, 10 사이클에 대한 거동만을 추출하여, 각각 도 3의 (a), (b) 로 나타내었고, 실시예 2(기계적 분쇄 및 합금화를 거친 이산화규소)의 경우 도 (c)에 1, 2, 10, 100, 200 사이클을 나타내었다. 하기 표 1은 규소(비교예 1), 기계화 합금화 과정을 거치지 않은 이산화규소(비교예 2)를 각각 전극물질로 사용한 리튬 이차전지에 있어, 첫번째 사이클에서의 충방전 용량 및 초기 효율을 나타낸 것이다.

표 1

전극 물질의 종류	충전 용량 (1 st cycle; mAh g ⁻¹)	방전 용량 (1 st cycle; mAh g ⁻¹)	초기 효율 (Coulombic efficiency)
비교예 1 -규소 (Si)	3320	1347	40.5
비교예 2-볼밀링 하지 않은 이산화규소 (SiO ₂)	84	35	41.6

도 3 (a) 를 살펴보면 순수 규소만으로 구성된 음극활물질은 10 사이클이 채 진행되기도 전에 충방전 특성이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있고, 도 3 의 (b) 에서는 리튬이 삽입되거나 탈리되는 충방전 과정이 전혀 일어나고 있지 않음을 확인할 수 있었다.

[0070] 이에 반해서, 도 3 (c) 를 살펴보면, 초기 효율은 규소와 비슷하나 두번째 싸이클부터는 90 % 이상에 달하는 효율을 보이며 충방전이 반복될수록 더 상승하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 기계적 분쇄 및 합금화를 거친 이산화규소의 싸이클 성능을 보았을 때, 충전 및 방전용량이 200 싸이클 이상까지 700 mAh g^{-1} 이상으로 안정적으로 유지됨을 알 수 있었다.

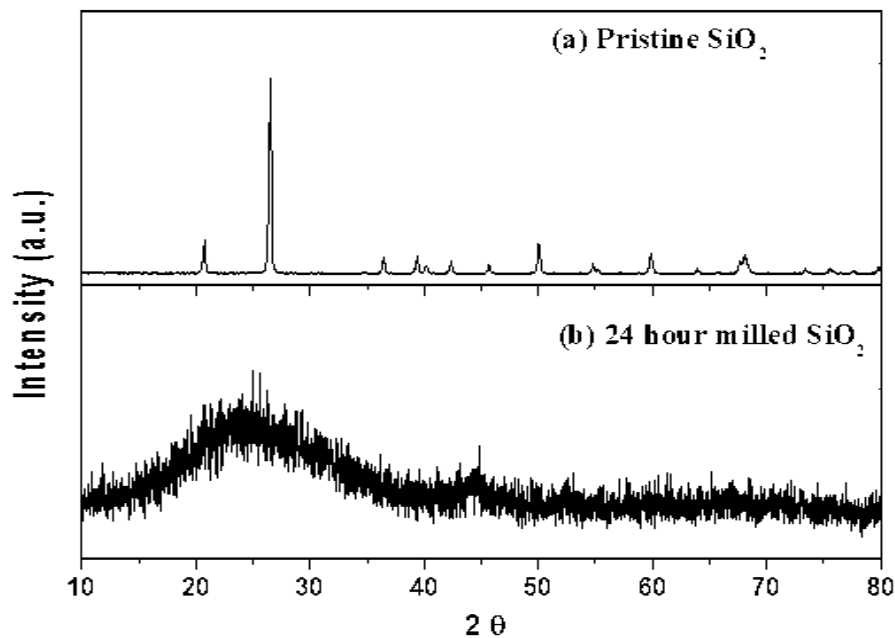
[0071] [실험예 2] 리튬이차전지의 싸이클 특성 실험

[0072] 상기 실시예 1-1 및 실시예 1-2의 음극활물질을 포함한 리튬이차전지의 싸이클 특성을 측정하였다. 이산화규소에 더하여 알루미늄(Al)을 첨가하였을 때 초기 효율의 증가 폭을 이산화규소만 포함하는 경우와 비교하였다. 이를 도 4에 나타내었다.

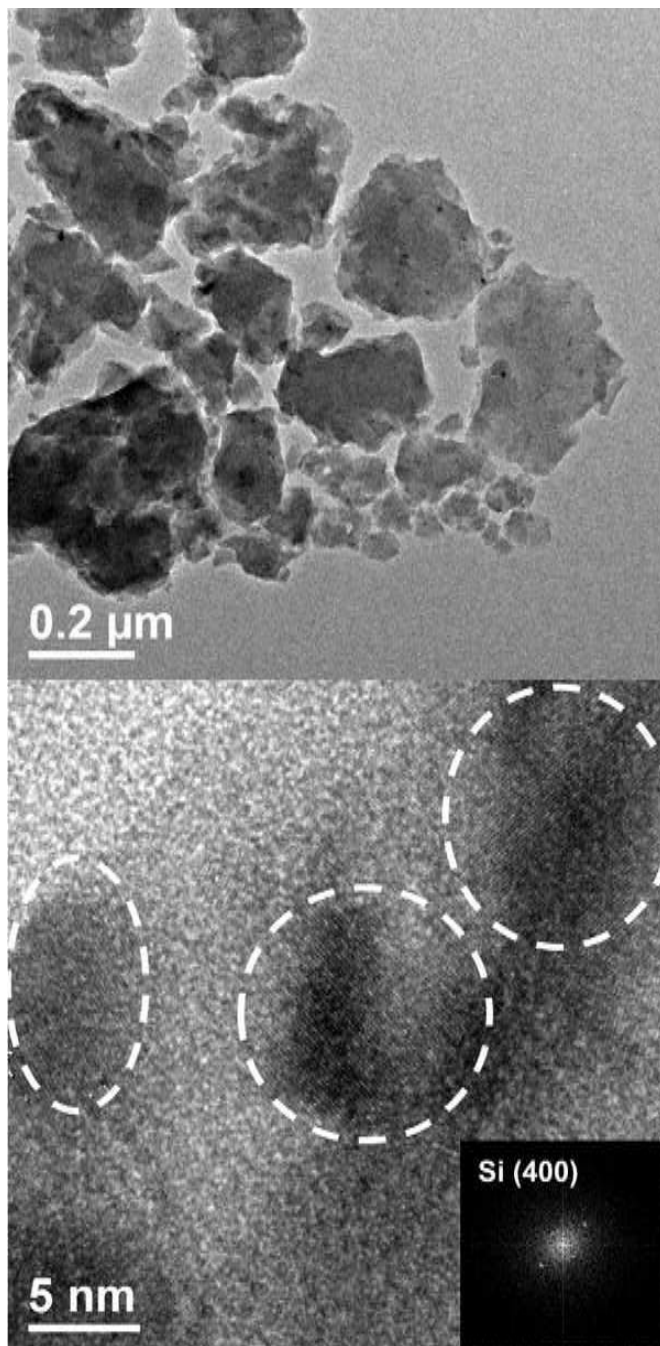
[0073] 도 4에서 볼 수 있듯이, 실시예 1-1에서 싸이클 성능이 우수하게 유지됨을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1-2(알루미늄이 첨가된 경우)에서 충전 용량은 감소하였으나, 실시예 1-1에 비하여 초기 효율이 증가되었고, 싸이클 성능이 우수하게 유지됨을 알 수 있었다.

도면

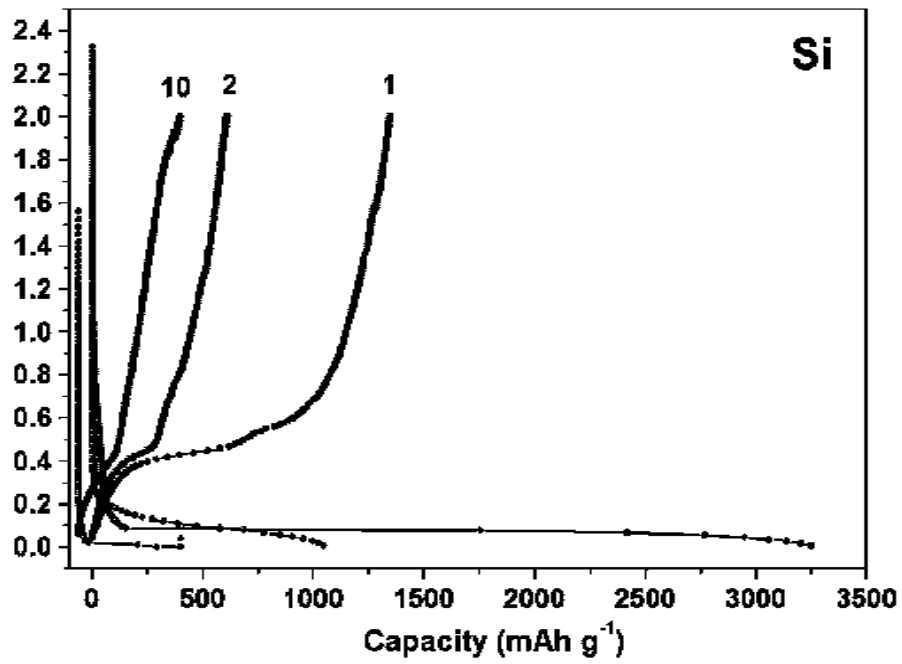
도면1



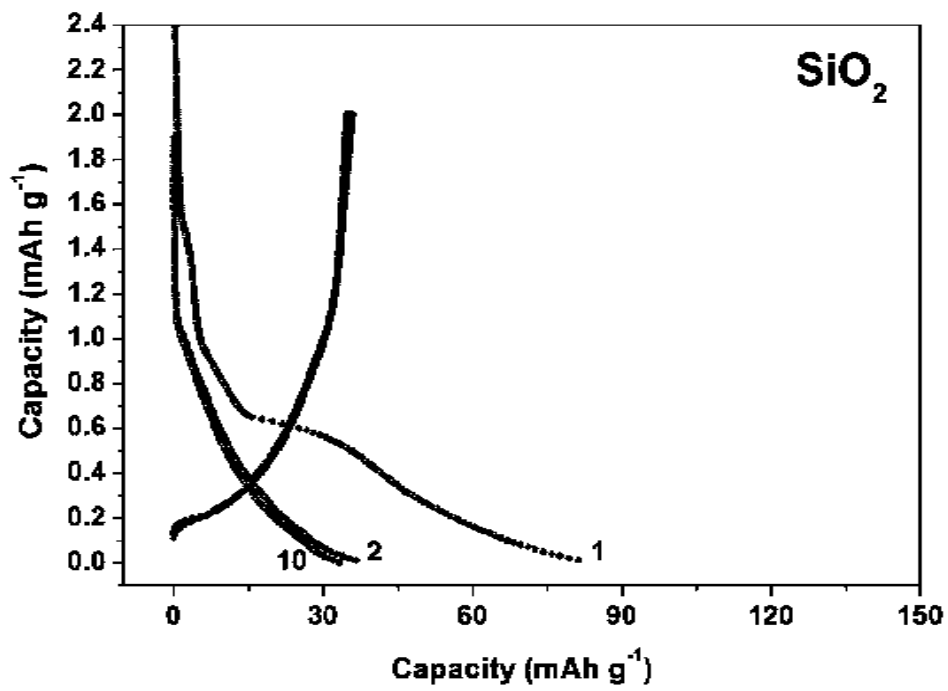
도면2



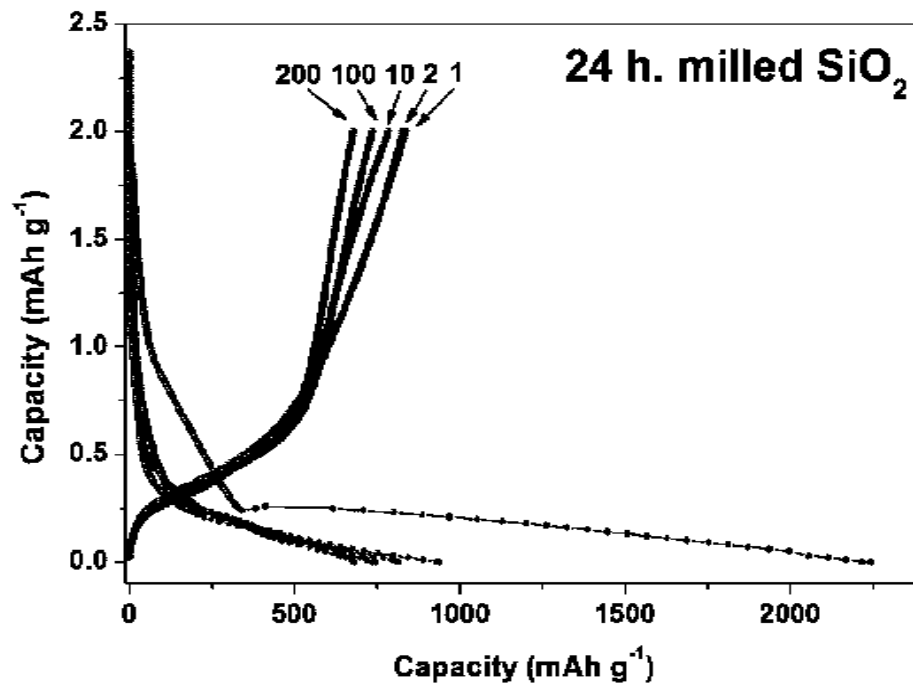
도면3a



도면3b



도면3c



도면4

