(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0143032
(43) 공개일자 2016년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/137* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/606 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0079055
(22) 출원일자 2015년06월04일
심사청구일자 2015년06월04일
기술이전 희망 : **기술양도, 실시권허여, 기술지도**

전체 청구항 수 : 총 9 항

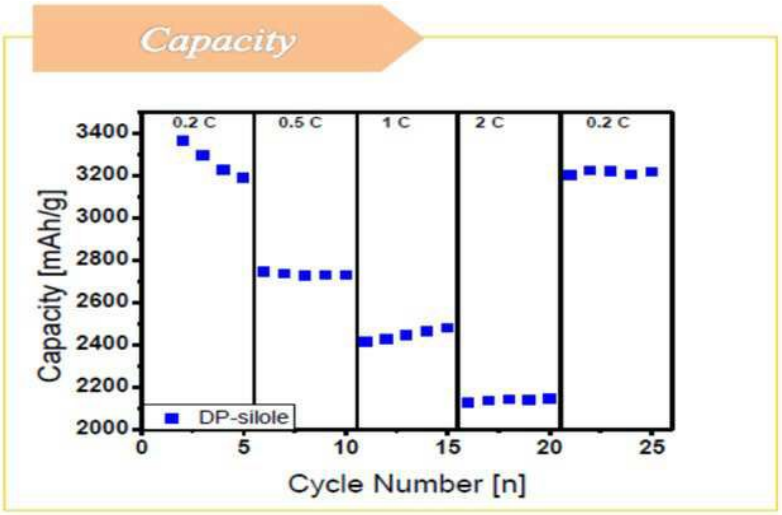
(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
재단법인대구경북과학기술원
대구 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333,
(72) 발명자
정영민
경상북도 포항시 남구 포스코대로 152, 104동 1402호(대잠동, 이동 대우 아파트)
장지훈
경상북도 포항시 남구 오천읍 해병로 241, 102동 110호(제일 신천지 아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위병갑

(54) 발명의 명칭 **신규 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질**

(57) 요 약

본 발명은 신규 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 음극활물질로서 사용한 리튬 이차전지는 기존 흑연소재의 전극보다 구조의 큰 스트레스가 없이 7배 이상의 우수한 용량값과 안정된 배터리 특성을 나타내고, Li 원천의 손실 없이 용량 유지가 가능하며, 초기 용량으로 복귀하는 용량 복귀율이 우수하며, 우수한 사이클 수명을 가지므로 종래 흑연소재의 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 대체하여 유용하게 쓰일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/137 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
민용기
대구광역시 달서구 월곡로51길 13 (상인동)
백성호
대구광역시 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333
박영태
대구광역시 달서구 달서대로 719, 108동 901호(신당동, 한화꿈에그린아파트)

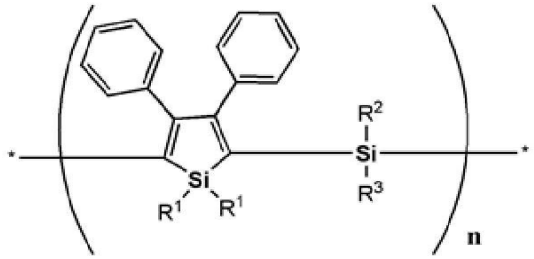
명 세 서

청구범위

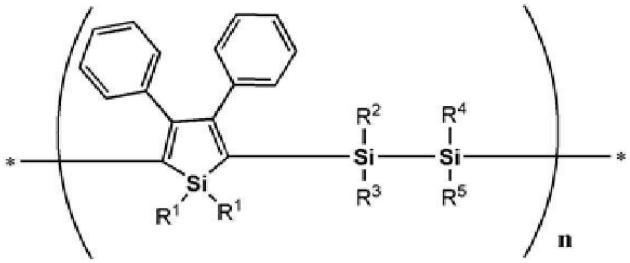
청구항 1

하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나의 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에, 실리콘 나노입자(Silicon Nano Particle)가 부착된 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체:

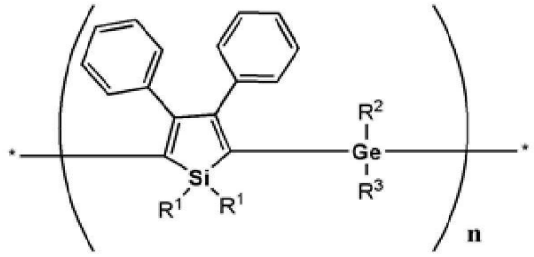
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 C_1-C_6 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 페닐이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 헥실 또는 페닐인 것을 특징으로 하는 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 나노 입자는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 20 내지 40 중량부의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체.

청구항 4

단량체인 2,5-디브로모-1,1-디알킬-3,4-디페닐실롤을 유기용매 및 n-부틸리튬 하에서 유기염화규소 화합물 또는 유기염화게르마늄 화합물과 공중합 반응시켜 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자를 제조하는 제 1 단계; 및

상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자에 실리콘 나노입자를 혼합하여 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에 실리콘 나노입자를 부착시키는 제 2 단계를 포함하는 제 1 항의 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

제 1 단계의 유기용매로는 THF, n-hexane, 및 ether로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 반응은 -50~-100℃에서 3~24 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항의 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 7

제 1 항의 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

음극 내의 나노 복합체의 함량은 음극활물질 조성물의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10~90 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 9

제 8 항의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 나노 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 통상적으로 리튬 이차전지는 탄소 재료나 리튬 금속 합금으로 된 음극, 리튬 금속 산화물로 된 양극 및 유기용매에 리튬염을 용해시킨 전해질을 구비하며, 특히, 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 음극활물질로 초기에는 리튬 금속이 풍부한 전지 용량으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전시 리튬 표면에 많은 수지상 리튬이 석출하게 되어 양극과 단락을 일으킬 수 있고, 충방전 효율이 저하되거나 또한 리튬 자체의 불안정성 즉 높은 반응성으로 인해 열이나 충격에 민감하며 폭발의 위험성 있는 등 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있어 상용화에 걸림돌이 되었다.

[0003] 이러한 종래 리튬 금속의 문제점을 해결한 것이 탄소계 음극이다. 탄소계 음극은 리튬 금속을 사용하지 않고 전해액에 존재하는 리튬 이온이 탄소 전극의 결정면 사이를 충방전시에 흡장 방출(intercalation)하면서 산화 환원 반응을 수행하는 소위 흔들의자(rocking-chair)방식이다. 그러나, 탄소계 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)으로 용량 증대에 한계가 있어서, 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의

충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다.

[0004] 이외에도 탄소 나노튜브가 음극활물질로 사용되었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성 및 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제를 가지고 있다.

[0005] 이에 최근 들어서는 탄소계 물질보다도 고용량을 나타내는 음극 재료로서 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 이들의 산화물이 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4200 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다.

[0006] 그러나, 실리콘, 주석 등의 리튬과 합금이 가능한 물질은 리튬과의 합금 반응시 결정구조의 변화를 야기시켜 부피 팽창을 수반하고, 전극 내에서 전기적으로 고립되는 활물질을 발생시키며, 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응을 심화시키는 등의 문제점이 있다. 또한, 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화가 200 ~ 300%로 매우 크므로, 계속적인 충방전시 음극활물질이 집전체로부터 탈리되거나 음극활물질 상호간 접촉 계면의 큰 변화에 따른 저항 증가로 인해, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다. 실리콘의 경우 리튬을 최대량 흡수저장하면, $Li_{4.4}Si$로 전환되어, 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 이 경우 충전에 의한 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창한다. 한편 현재 음극재료로 사용되고 있는 흑연의 부피 팽창율은 약 1.2배 정도이다.

[0007] 이러한 문제로, 기존의 탄소계 음극활물질용 바인더(binder)를 실리콘계 또는 주석계 음극활물질에 그대로 사용하는 경우에는 소망하는 효과를 얻을 수 없다. 또한, 충방전시 부피 변화를 줄이기 위하여 과량의 고분자를 바인더로 사용하게 되면, 바인더인 전기절연성 고분자에 의해 음극의 전기 저항이 높아지고, 이로 인해 전지의 용량 감소 및 충방전 속도가 저하되는 문제가 발생한다.

[0008] 따라서, 종래의 음극 재료들이 가지는 이러한 문제점들을 해결하여 보다 우수한 충방전 특성을 보여주는 음극재료의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[0009] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 새로운 음극 재료를 연구하던 중, 신규 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자와 실리콘 나노입자의 복합체를 제조하고, 이를 음극 재료로서 사용할 때, 종래 흑연 소재의 전극보다 구조의 큰 스트레스가 없어 안정성이 우수하고, 고용량 및 초기 용량으로 복귀하는 용량 복귀율이 우수하며, 우수한 사이클 수명을 가진 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) PCT/JP2009/055183

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 신규 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자와 실리콘 나노입자의 복합체를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 상기 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것이다.

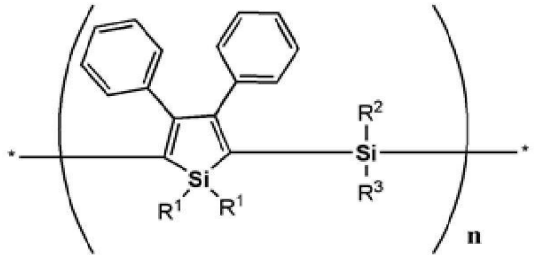
[0014] 또한, 본 발명의 목적은 상기 음극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.

[0015] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

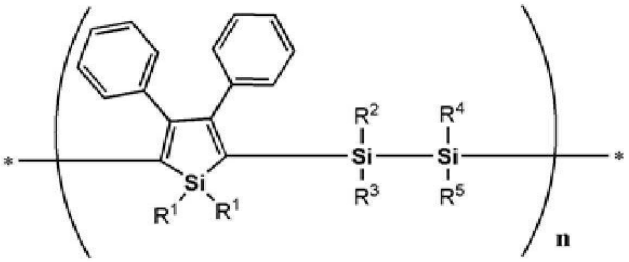
[0016] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나의 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에, 실리콘 나노입자(Silicon Nano Particle)가 부착된 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 제공한다.

[0017] [화학식 1]



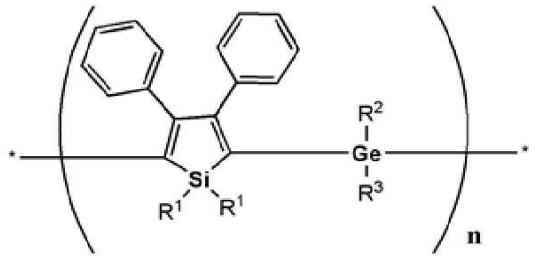
[0018]

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] (상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0024] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 C_1-C_6 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 페닐이다.)

[0025] 또한 바람직하게는 상기 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 헥실 또는 페닐일 수 있다.

[0026] 또한 바람직하게는, 상기 실리콘 나노 입자는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 20 내지 200 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은

[0028] 단량체인 2,5-디브로모-1,1-디알킬-3,4-디페닐실롤을 유기용매 및 *n*-부틸리튬 하에서 유기염화규소 화합물 또는 유기염화게르마늄 화합물과 공중합 반응시켜 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자를 제조하는 제 1 단계; 및

[0029] 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자에 실리콘 나노입자를 혼합하여 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에 실리콘 나노입자를 부착시키는 제 2 단계를 포함하는 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 또한 바람직하게는, 제 1 단계의 유기용매로는 THF, *n*-hexane, 및 ether로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 반응은 반응은 -50~-100℃에서 3~24 시간 동안 수행할 수 있다.

[0031] 나아가, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 음극을 제공한다.

[0033] 또한 바람직하게는, 상기 음극 내의 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 함량은 음극활물질 조성물의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10~90 중량부를 포함할 수 있다.

[0034] 나아가, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 음극활물질로서 사용한 리튬 이차전지는 기존 흑연소재의 전극보다 구조의 큰 스트레스가 없이 7배 이상의 우수한 용량값과 안정된 배터리 특성을 나타내고, Li 원천의 손실 없이 용량 유지가 가능하며, 초기 용량으로 복귀하는 용량 복귀율이 우수하며, 우수한 사이클 수명을 가지므로 종래 흑연소재의 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 대체하여 유용하게 쓰일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 신규 나노 복합체를 음극활물질로서 이용하여 제조한 이차전지의 상이한 방전 속도 하에서의 충방전 특성을 나타낸 것이다.

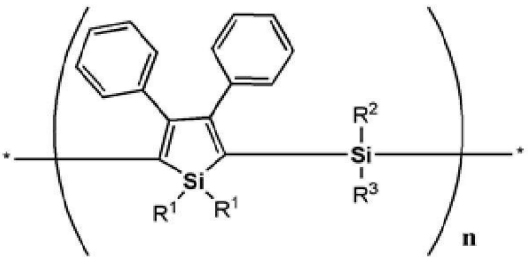
도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 신규 나노 복합체를 음극활물질로서 이용하여 제조한 이차전지의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 신규 나노 복합체를 음극활물질로서 이용하여 제조한 이차전지를 전기화학적 임피던스 분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정한 그래프를 나타낸 것이다.

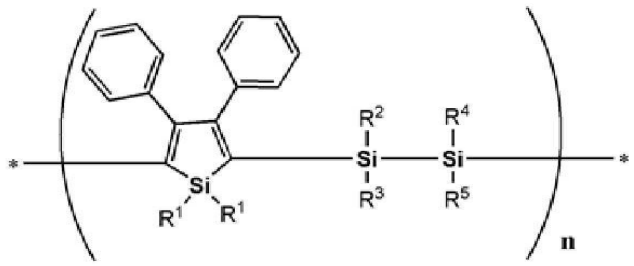
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에, 실리콘 나노입자가 부착된 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 제공한다

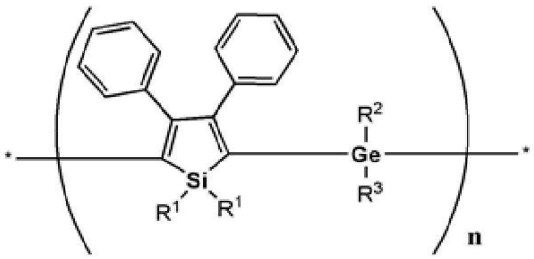
화학식 1

[0038] 

화학식 2

[0039] 

화학식 3

[0040] 

[0041] (상기 화학식 1 내지 3에 있어서,

[0042] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 C_1-C_6 직쇄 또는 측쇄 알킬, 또는 페닐이다.)

[0044] 바람직하게는, 상기 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 헥실 또는 페닐이다.

[0045] 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자는 바람직하게는 1 내지 30 ㎛의 입경을 가지며, 더욱 바람직하게는 3 내지 20㎛의 입경을 갖는다. 상기 고분자의 입경이 1㎛ 미만이면 나노 크기(nano size) 규소(Si)와 결합에서 각자 응집이 발생할 수 있고, 30 ㎛을 초과하면 부피 팽창이 커서 싸이클 특성이 저하될 수 있다.

[0046] 상기 고분자의 표면에 형성된 실리콘 나노 입자(Silicon Nano Particle)는 바람직하게는 5 내지 100nm의 입경을 가지며, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 nm의 입경을 가지며, 가장 바람직하게는 30 내지 50 nm의 입경을 갖는다. 상기 실리콘 나노입자의 입경이 5nm 미만이면 실리콘 입자 간의 응집이 발생하여 활물질 내에 고르게 분산되기 어려울 수 있고, 100nm를 초과하면 충방전 과정에서 체적 변화가 심해져 전기적 접촉성이 저하되거나 집전체로부터 활물질이 박리 될 수 있다.

[0047] 상기 실리콘 나노 입자(Silicon Nano Particle)는 바람직하게는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 20 내지 200 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 30 내지 150 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 만일, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전극 제조 및 전지 특성 문제가 있다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 제조 방법을 제공한다.

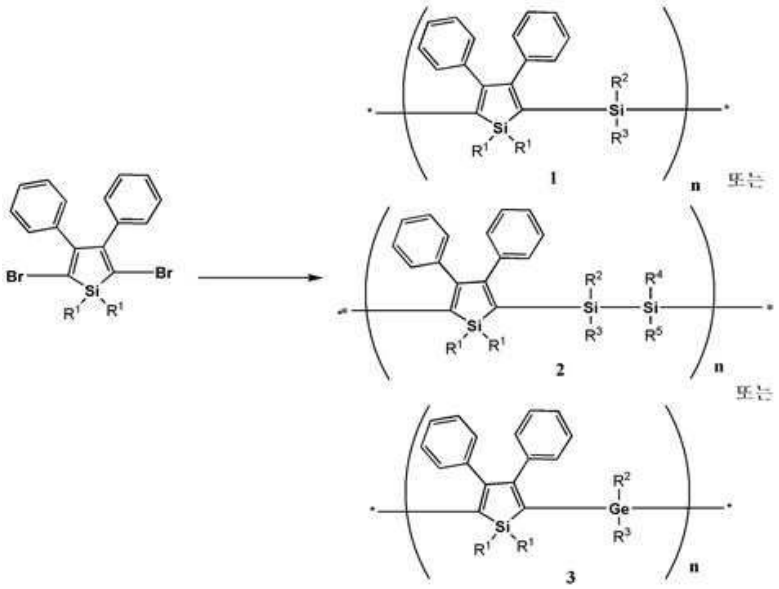
[0050] 본 발명에 따른 나노 복합체의 제조 방법은

[0051] 단량체인 2,5-디브로모-1,1-디알킬-3,4-디페닐실롤을 유기용매 및 *n*-부틸리튬 하에서 유기염화규소 화합물 또는 유기염화게르마늄 화합물과 공중합 반응시켜 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자를 제조하는 제 1 단계; 및

[0052] 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자에 실리콘 나노입자를 혼합하여 상기 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자 표면에 실리콘 나노입자를 부착시키는 제 2 단계를 포함한다.

[0053] 먼저, 제 1 단계는 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자를 제조하는 단계로서, 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 단량체인 2,5-디브로모-1,1-디알킬-3,4-디페닐실롤을 유기용매 및 *n*-부틸리튬 하에서 유기염화규소 화합물 또는 유기염화게르마늄 화합물과 공중합 반응시킴으로써 제조할수 있다.

[0054] **(반응식)**

[0055] 

[0056] (이때, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.)

[0057] 이때, 단량체로 사용되는 2,5-디브로모-1,1-디알킬-3,4-디페닐실롤은 디알킬비스(페닐에티닐)실란을 리튬 나프탈레니드로 처리하고, 무수 $ZnCl_2$ 및 N-브로모숙신이미드를 처리함으로써 분자내 환원 고리화에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 상기 단계에서 유기용매로는 THF, *n*-hexane, 및 ether로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 반응은 -50~-100℃에서 3~24 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0059] 제조된 유기규소 또는 유기게르마늄 고분자는 ^{1}H, ^{13}C 및 ^{29}Si NMR, 적외선 분광기(IR) 등 여러 분광기기를 사용하여 구조를 분석함으로써 확인할 수 있다.

[0060] 다음으로, 제 2 단계는 제조된 고분자 표면에 실리콘 나노입자를 부착시키는 단계로서, 상기 실리콘 나노입자와 고분자를 혼합함으로써 고분자 표면에 실리콘 나노입자를 부착시킬 수 있다. 구체적으로는, 상기 제 1 단계에서 제조된 고분자를 실리콘 나노입자와 함께 볼 밀링(ball milling), 유성형 볼밀(Planetary ball mill)과 같은 기계적 처리방법에 의해 혼합시키거나, 또는 고분자를 분산제에 의하여 분산된 실리콘 나노입자와 함께 용매 내에서 교반하거나 또는 초음파를 이용하여 분산시켜 혼합할 수 있다. 상기 분산제는 상기 실리콘 나노입자와 고분자의 혼합용액에 대하여 2 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0061] 상기 분산제의 함량이 2 중량% 미만으로 사용되는 경우에는 분산의 효과가 충분하지 않고, 10 중량%를 초과하여 사용되는 경우에는 부반응으로 인하여 저항이 높아지거나 초기 효율이 감소되는 문제가 발생할 수 있다. 상기 분산제로는 당업계에서 사용하는 통상의 분산제를 사용할 수 있다. 상기 혼합시에 사용되는 용매로는 특별한 제한은 없으나, 에탄올과 같은 유기계 용매를 사용하거나, 또는 수계 상태에서 사용할 수 있다. 또한, 상기 분산

시에 분산제와 함께 바인더, 예를 들어 CMC(carboxymethylcellulose) 를 사용하여 고분자와 실리콘 나노입자를 부착시킬 수 있으며, 이 경우 결착력이 향상되는 효과를 갖는다.

[0062] 또한, 본 발명은 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0063] 실리콘(Si), 주석(Sn), 전이금속(Fe, Co, Cu, Mo, Ti 등) 산화물, 또는 이들의 합금들이 리튬과 반응으로 고용량을 나타낼 수 있음이 보고됨에 따라 이에 대한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다. 특히, 실리콘은 리튬과 반응하여 $Li_{4.4}Si$을 형성할 때 약 4200 mAh/g의 이론용량을 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 충/방전 과정 동안, 실리콘 전극에서는 약 300% 이상의 부피 변화가 발생된다. 이로 인하여, 실리콘의 미분쇄 현상이 발생하고, 구리 집전체로부터 물리적으로 탈리되는 현상이 발생된다. 이러한 실리콘 활물질과 구리 집전체 사이의 물리적 탈리는 전기 저항을 증가시키기 때문에 전지의 용량 및 사이클 특성이 현저히 감소된다. 이에 따라 전지의 용량 및 사이클 특성이 유지되는 새로운 음극 재료의 필요성이 대두되고 있다.

[0064] 따라서, 본 발명에서는 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 제조하여 전기화학적 특성을 측정한 결과, 방전 속도에 따른 성능 특성(rate capability) 실험에서 0.2C-rate에서 3200mAh/g의 높은 용량을 나타냈으며, 다시 0.2C-rate로 돌아왔을때 복귀율(Retention rate)은 99%이상 유지 하였음을 확인할 수 있었고(도 1 참조), 충전-방전 곡선(Charge-Discharge Curve)에서 3개에 가역용량 변곡점을 확인 하였고, 약 1.25V에서 주용량을 내는 가역 변곡점을 확인 하였으며(도 2 참조), 임피던스 실험시 Li 이온의 이동의 저항값이 매우 낮아 Li의 이동에 큰 저항이 없으므로(도 3 참조), 우수한 전극 특성의 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0065] 본 발명에 따른 음극활물질은 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체에 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체 및 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0066] 상기 탄소계 재료는 탄소, 흑연 또는 카본나노튜브를 포함한다.

[0067] 본 발명에 따른 음극활물질은 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체에 Si, SiO_x(0 <x <2, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO_2, 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, in, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 음극활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, SbSi-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnO_x ($0 < x \leq 2$) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO_2, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.

[0069] 예를 들어, 상기 음극활물질은 원소 주기율표의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 음극활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 음극활물질은 상술한 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 함유 금속 합금 중에서 선택된 하나와 탄소계 재료의 혼합물 또는 상술한 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 함유 금속 합금 중에서 선택된 하나와 탄소계 재료의 복합체일 수 있다.

[0072] 상기 음극활물질은 상술한 물질외에 다른 탄소계 음극활물질을 더 포함할 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 탄소계 음극활물질은 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0074] 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연

일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0075] 상기 음극활물질의 형태는 단순한 입자 형태, 또는 나노크기의 형태를 가지는 나노구조체일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극활물질은 나노입자, 나노와이어, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 등의 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[0077] 상기 음극은 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0078] 예를 들어 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 음극활물질 조성물을 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0079] 상기 음극에서 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체의 함량은 음극활물질 조성물의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10-90 중량부를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 20 중량부를 사용할 수 있다.

[0080] 상기 음극활물질 조성물을 집전체에 도포하는 방법은 조성물의 점성에 따라 선택되며 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드를 이용한 코팅법, 그라비어 코팅법, 딥 코팅법, 실크 스크린법, 페인팅법, 및 슬롯다이(slot die)를 이용한 코팅법 중에서 하나를 선택하여 실시할 수 있다.

[0081] 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 30㎛ 의 두께로 만들어진다.

[0082] 상기 음극활물질 조성물이 집전체 및/또는 기판 상에 코팅된 후에 80 내지 120℃에서 1차 열처리하여 건조시켜 용매를 제거한 후, 압연 등의 과정을 거친 후, 건조를 실시하여 음극이 얻어질 수 있다.

[0083] 상기 1차 열처리시 전극으로부터 용매가 제거되어 건조 온도가 상기 범위일 때 전극 표면에 기포 발생이 억제되면서 표면 균일도가 우수한 전극을 얻을 수 있다. 상기 건조는 대기 분위기하에서 실시할 수 있다.

[0084] 상기 1차 열처리후 진공하에서 2차 열처리를 실시할 수 있다. 상기 2차 열처리는 1×10^{-4} 내지 1×10^{-6} torr의 진공 하에서 80 내지 300℃에서 실시한다.

[0085] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은 도전재와 바인더를 포함할 수 있다.

[0086] 상기 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 폴리페닐렌 유도체 중에서 선택된 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0087] 상기 바인더로는 소듐-카르복시메틸셀룰로오스(Na-CMC), 알긴산(alginic acid) 유도체, 키토산(chitosan) 유도체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리소듐아크릴레이트(Na-PAA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리아크릴아미드, 폴리아미드이미드, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머(P(VDF-HFP)), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 수계 분산형 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 수계 분산형 부타디엔 고무(BR), 이들의 개질(modified)물, 예를 들어 이들에 불소(fluoride)가 치환된 고분자, 이들의 주쇄에 술폰기(-SO2-)가 치환된 고분자, 또는 이들과 다른 고분자의 랜덤공중합체, 블록 공중합체, 또는 교호(alternating) 공중합체 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0088] 상기 집전체는 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0089] 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명은 상기 신규한 유기규소 또는 유기게르마늄 나노 복합체를 유효성분으로 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0091] 상기 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 세퍼레이타를 포함한다. 상술한 양극, 음극 및 세퍼레이타가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리로 밀봉되어 리튬 이차 전지가 완성된다.

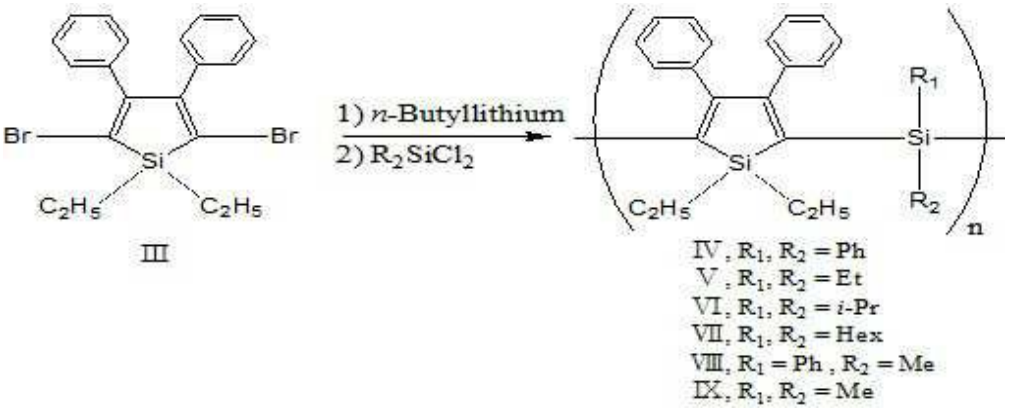
[0092] 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차 전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0093] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이타가 배치되어 전지 구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 고분자 전지가 완성된다.

[0094] 또한, 상기 전지 구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰과 같은 휴대용 장치, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0095] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0096] **<실시예 1> 신규한 유기규소 나노 복합체의 제조**

[0097] 

III

IV, $R_1, R_2 = Ph$
V, $R_1, R_2 = Et$
VI, $R_1, R_2 = i\text{-}Pr$
VII, $R_1, R_2 = Hex$
VIII, $R_1 = Ph, R_2 = Me$
IX, $R_1, R_2 = Me$

[0098] **<1-1> 디에틸비스(페닐에티닐)실란의 합성**

[0099] 500 mL 삼구 플라스크에 자석젓개를 넣고 아르곤 기체 대기 하에서 불꽃 건조 시켜 내부의 습기를 제거하였다. 여기에 아르곤기체를 계속 흘러주면서 테트라히드로퓨란(THF)을 넣고 페닐아세틸렌 25.5 mL (232 mmol)을 넣고 드라이아이스/아세톤 중탕으로 플라스크 내부온도를 -78℃로 냉각시켰다.

[0100] *n*-부틸리튬 78.6 mL (196 mmol)을 -50℃ 이하로 유지하면서 주사기를 사용하여 20분에 걸쳐 조금씩 적가하였다. 적가를 마친 후에 드라이아이스/아세톤 중탕을 얼음/물중탕으로 교체하고, 플라스크 내부의 온도가 약 -5℃ 에 도달하였을 때 출발물질 디클로로디에틸실란 13.9 mL (92.8 mmol)을 주사기를 사용하여 플라스크 내부온도를 10℃ 이하로 유지하면서 약 10분에 걸쳐 조금씩 적가하였다. 적가를 마친 후에 얼음중탕을 제거하고, 혼합용액을 하루 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝나면 NH_4Cl 반 포화 용액을 가하여 반응을 중지시켰다. 석유 에테르를 가하여 층 분리가 일어나도록 한 후에 분액깔때기로 유기층을 분리하고 중성이 되도록 증류수와 NaCl 수용액으로 씻어주었다. 분리된 유기 층에 $MgSO_4$을 가하고 하루정도 방치하여 수분을 제거시킨 후 거름종이를 사용해 여과하여 $MgSO_4$를 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 생성물에 남아있는 용매를 제거하고, 진공펌프를 이용하여 남아있는 용매를 제거하여 노란색의 점성이 있는 액체 상태의 생성물을 얻었다.

[0101] 그 결과 27.2 g(수율 99.0%)의 디에틸비스(페닐에티닐)실란을 얻을 수 있었으며, 상기 물질의 NMR 분석결과는

하기와 같다..

[0102] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.91 (q, *J* = 8 Hz, CH_2CH_3, 4H), 1.21 (t, *J* = 8 Hz, CH_2CH_3, 6H), 7.31~7.36 (m, C_6H_5, 6H), 7.53~7.57 (m, C_6H_5, 4H). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 6.78, 7.52, 89.03, 106.89, 122.95, 128.37, 128.97, 132.33. ^{29}Si-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ -30.71. IR (neat) V_{max}: 3060 (n_{C-H}), 2950 (n_{C-H}), 2870 (n_{C-H}), 2156 (n_{CC}), 1592 ($n_{C=C}$), 1488 ($n_{C=C}$), 829 (n_{Si-C}), 686 (n_{Si-C}) cm^{-1}.

[0103] **<1-2> 2,5-디브로모-1,1-디에틸-3,4-디페닐실롤(III)의 합성**

[0104] 500 mL 삼구플라스크에 자석젓개를 넣고 아르곤 기체 대기 하에서 습기를 제거하기 위해 불꽃 건조시켜 내부의 습기를 제거하였다. 여기에 아르곤 기체를 계속 흘려주면서 Li 금속 0.53 g (76 mmol)을 잘게 잘라서 넣고 나프탈렌 10.1 g (79.0 mmol)과 THF를 넣고 알루미늄 호일에 싸서 반응시켜 Li 금속이 완전히 반응하도록 하루정도 교반시켜 혼합용액 1을 만들었다. 불꽃 건조한 250 mL 삼구플라스크에 자석젓개를 넣고 아르곤 기체 대기 하에 <1-1>에서 제조된 디에틸비스(페닐에티닐)실란 6.73 g (16.8 mmol)을 THF에 녹인 후 공기와의 접촉을 막기 위해 주사기를 이용하여 적가시킨 후 교반시켰다. 교반시킨 용액을 Li 금속과 나프탈렌 혼합용액 1에 캐뉼라(cannula)를 이용하여 온도를 실온으로 유지하면서 20분간 적가시킨 후 3시간 정도 교반시켜 혼합용액 2를 만들었다. 아르곤 대기 하의 글러브 백(glove bag)에서 250 mL 삼구플라스크에 $ZnCl_2$ 11.5 g (84.0 mmol)와 THF를 넣고 캐뉼라를 이용하여 혼합용액 2에 20분간 -10℃로 유지하면서 적가시키고 한 시간 정도 반응시켜 혼합용액 3을 만들었다. 1 L 삼구플라스크에 NBS 7.45 g (41.9 mmol)와 THF를 넣고 드라이아이스/아세톤 중탕으로 플라스크 내부온도를 -78℃로 냉각시킨 후 캐뉼라를 이용하여 혼합용액 3을 적가하는데 온도가 -50 이하로 되도록 유지하면서 적가 하였다. 적가를 마친 혼합용액 4를 약 한 시간 정도 더 반응시킨 후에 NH_4Cl 반포화 용액을 가하여 반응을 중지시켰다. 석유 에테르를 가하여 층 분리가 일어나도록 한 후에 3회에 걸쳐 분액깔때기로 유기용매층을 분리하고 염화암모늄과 $Na_2S_2O_3$ 반포화 용액으로 무기물질들을 씻어내고, 알칼리성 용액이 중성이 되도록 증류수와 NaCl용액으로 씻어주었다. 분리된 유기 층에 $MgSO_4$를 가하고 하루 정도 방치하여 수분을 제거시켰다. 그 후에 여과하여 $MgSO_4$를 제거하고 회전 증발기를 사용하여 휘발성 용매를 제거한 후, 다시 감압 증류하여 생성물을 얻었다. 진공펌프를 이용하여 남아 있는 용매를 완전히 제거하여 노란색의 고체 상태의 혼합물을 얻은 후에 승화장치를 이용하여 남아있는 나프탈렌을 거의 모두 제거하여 노란색의 점성이 있는 반고체 상태의 혼합물을 얻었다. 얻은 가생성물을 다시 소량의 헥센에 녹여 재결정한 후 여과하여 백색 고체 가루의 생성물을 얻었다.

[0105] 그 결과 4.16g(수율 55.3%)의 2,5-디브로모-1,1-디에틸-3,4-디페닐실롤(III)을 얻을 수 있었으며, 상기 물질의 NMR 분석결과는 하기와 같다..

[0106] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.03 (q, *J* = 7.5 Hz, CH_2CH_3, 4H), 1.15 (t, *J* = 7Hz, CH_2CH_3, 6H), 6.94~6.98 (m, C_6H_5, 4H), 7.14~7.18 (m, C_6H_5, 6H). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 1.74, 6.75, 121.06, 127.62, 127.76, 129.22, 137.36, 157.54. ^{29}Si-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ 8.52. IR (neat) V_{max}: 3054 (n_{C-H}), 2954 (n_{C-H}), 2873 (n_{C-H}), 1554 ($n_{C=C}$), 1461 ($n_{C=C}$), 1377 ($_{-CH3}$), 1060 (n_{C-Br}), 766 (n_{Si-C}), 697 (n_{Si-C}) cm^{-1}.

[0107] **<1-3> 폴리[(1,1-디에틸-3,4-디에틸-2,5-실롤렌)-*co*-(디페닐실릴렌)](IV)의 합성**

[0108] 250 mL 삼구플라스크에 자석젓개를 넣고 아르곤 기체 대기 하에서 습기를 제거하기 위해 불꽃 건조시켜 내부의 습기를 제거하였다. 여기에 아르곤 기체를 계속 흘려주면서 THF를 넣고 드라이아이스/아세톤 중탕으로 플라스크 내부온도를 -78℃로 냉각시켰다. *n*-부틸리튬 1.96 mL (4.90 mmol)을 -50℃ 이하로 유지하면서 주사기를 사용하여 20분에 걸쳐 조금씩 적가하였다. 온도를 유지하면서 <1-2>에서 제조된 2,5-디브로모-1,1-디에틸-3,4-디페닐실롤 1.00 g (2.23 mmol)을 THF에 녹여 주사기를 이용하여 20분간 적가시켰다. 2시간 교반 후 다시 온도를 -50℃ 이하로 유지하면서 디클로로디페닐실란 0.48 mL (2.23 mmol)을 주사기로 20분간 적가시킨 후 하루

정도 교반시키면서 반응시켰다. 메탄올을 넣어 반응을 중지시킨 후 회전 증발기를 사용하여 휘발성 용매를 제거한 후, 10% HCl용액과 물을 이용하여 반응 하지 않고 남아있는 시약을 제거하여 갈색 또는 검은색의 점성있는 액체 상태의 생성물을 얻었다.

[0109] 그 결과 1.03g(수율 98.1%)의 폴리[(1,1-디에틸-3,4-디에틸-2,5-실롤렌)-*co*-(디페닐실릴렌)](IV)을 얻을 수 있었으며, 상기 물질의 NMR 분석결과는 하기와 같다..

[0110] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.41~1.13 (m, C_2H_5, 10H), 6.88~7.95 (m, C_6H_5, 20H). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 6.21, 6.42, 6.59, 7.20, 7.49, 8.32, 119.53, 122.22, 127.71, 127.79, 128.38, 128.77, 130.01, 130.39, 133.71, 134.21, 135.20, 141.62, 154.77. ^{29}Si-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ -45.12, -43.31, -18.06, -15.84, -7.20, -5.26. IR (neat) V_{max}: 3051 (n_{C-H}), 2956 (n_{C-H}), 2875 (n_{C-H}), 1592 ($n_{C=C}$), 1428 ($n_{C=C}$), 1379 ($_{-CH3}$), 739 (n_{Si-C}), 694 (n_{Si-C})cm^{-1}. UV-Vis (THF) λ_{max}, nm (ε , $cm^{1}M^{1}$): 260 (1.10 10^{4}), 280 (8.56 10^{3}).

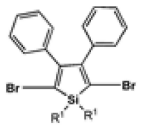
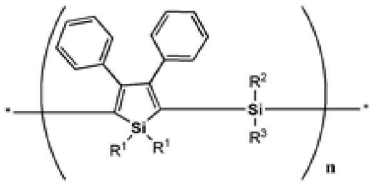
[0111] **<1-4> 유기규소 나노 복합체의 제조**

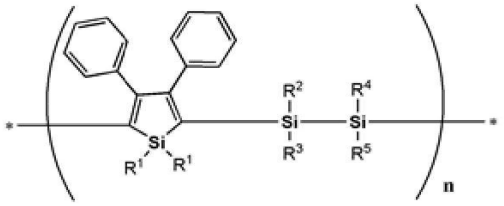
[0112] <1-3>에서 제조된 유기규소 고분자 20 중량% 및 실리콘 나노입자(Aldrich 회사, 100nm) 20 중량%를 볼밀통에 넣고 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 용매를 넣은 후, 지르코니아 볼과 함께 24 시간 동안 교반시켜 유기규소 고분자에 실리콘 나노입자가 부착된 나노 복합체를 제조하였다.

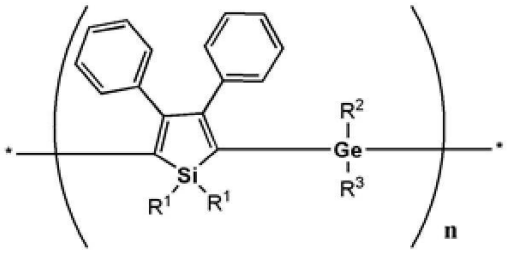
[0113] 이하의 실시예는 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 출발물질 및 반응시약(유기염화규소 화합물 또는 유기염화게르마늄 화합물)을 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 제조하였다.

표 1

[0114]

실시예		반응시약				
	R^1		R^1	R^2	R^3	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):
1	Et	디클로로디페닐실란	Et	Ph	Ph	0.41~1.13 (m, C_2H_5, 10H), 6.88~7.95 (m, C_6H_5, 20H)
2	Et	디클로로디에틸실란	Et	Et	Et	0.49~1.11 (m, C_2H_5, 20H), 6.93~7.95 (m, C_6H_5, 20H)
3	Et	디클로로디이소프로필실란	Et	*i*-Pr	*i*-Pr	0.54~0.92 (m, C_2H_5, 10H), 1.03~1.57 (m, C_3H_7, 14H), 6.47~7.94 (m, C_6H_5, 10)
4	Et	디클로로디헥실실란	Et	Hex	Hex	0.51~0.99 (m, C_2H_5, 10H), 0.51~1.30 (m, C_6H_{13}, 26H), 6.47~7.94 (m, C_6H_5, 10H)
5	Et	디클로로메틸페닐실란	Et	Ph	Me	0.14~0.27 (m, CH_3, 3H), 0.44~1.05 (m, C_2H_5, 10H), 7.19~7.39 (m, C_6H_5, 15H)
6	Et	디클로로디메틸실란	Et	Me	Me	0.04~0.09 (m, CH_3, 6H), 0.49~1.00 (m, C_2H_5, 10H), 7.09~7.63 (m, C_6H_5, 10H)

7	*i*-Pr	디클로로디페닐실란	*i*-Pr	Ph	Ph	1.24 (d, CH_3, 12H) 1.53 (m, CH, 2H) 6.92~7.16 (m, C_6H_5, 10H) 7.35~7.64 (m, C_6H_5, 10H)
8	*i*-Pr	디클로로디에틸실란	*i*-Pr	Et	Et	0.51~1.13 (m, C_2H_5, 6H) 1.24 (m, CH_3, 12H) 1.75 (m, CH, 2H) 7.20~7.40 (m, C_6H_5, 10H)
9	*i*-Pr	디클로로디아이소프로필실란	*i*-Pr	*i*-Pr	*i*-Pr	1.11 (m, CH_3, 12H) 1.25 (m, CH_3, 12H) 1.50 (m, CH, 2H) 1.82 (m, CH, 2H) 7.07~7.25 (m, C_6H_5, 10H)
10	*i*-Pr	디클로로메틸페닐실란	*i*-Pr	Me	Ph	0.33 (m, CH_3, 3H) 1.26 (m, CH_3, 12H) 1.51 (m, CH, 2H) 6.94~7.23 (m, C_6H_5, 10H) 7.37~7.64 (m, C_6H_5, 5H)
11	Ph	디클로로디페닐실란	Ph	Ph	Ph	7.000~7.024 (m, C_6H_5, 4H) 7.145~7.183 (m, C_6H_5, 6H) 7.268~7.411 (m, C_6H_5, 6H) 7.466~7.502 (m, C_6H_5, 4H) 7.584~7.604 (m, C_6H_5, 6H) 7.833~7.864 (m, C_6H_5, 4H)
12	Hex	디클로로디페닐실란	Hex	Ph	Ph	0.65-1.39 (m, C_6H_{13}, 26H), 7.15-7.65 (m, C_6H_5, 20H)
13	Hex	디클로로디에틸실란	Hex	Et	Et	0.48-059 (m, C_2H_5, 10H), 0.85-1.42 (m, C_6H_{13}, 26H), 7.14-7.60 (m, C_6H_5, 10H)
14	Hex	디클로로디메틸실란	Hex	Me	Me	0.081-0.65 (m, CH_3, 6H), 0.72-1.62 (m, C_6H_{13}, 26H), 6.81-7.47 (m, C_6H_5, 10H)
15	Hex	디클로로메틸페닐실란	Hex	Me	Ph	0.091-0.68 (m, CH_3, 3H), 0.75-1.44 (m, C_6H_{13}, 26H), 7.09-7.52 (m, C_6H_5, 15H)
						
			R^1	R^2, R^3, R^4, R^5		^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):
16	Et	디클로로테트라메틸디실란	Et	Me		0.004~0.19 (m, CH_3, 12H), 0.46~1.03 (m, C_2H_5, 10H), 6.97~7.61 (m, C_6H_5, 10H)

17	Hex	디클로로테트라메틸디실란	Hex	Me		0.06-0.66 (m, CH_3, 12H), 0.87-1.70 (m, C_6H_{13}, 26H), 7.19-7.66 (m, C_6H_5, 10H)
						
			R^1	R^2	R^3	^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):
18	Et	디클로로디페닐게르마늄	Et	Ph	Ph	0.42~1.10 (m, C_2H_5, 10H), 6.88~7.96 (m, C_6H_5, 20H)
19	Et	디클로로디에틸게르마늄	Et	Et	Et	0.39~1.18 (m, C_2H_5, 20H), 6.84~7.75 (m, C_6H_5, 10H)
20	*i*-Pr	디클로로디페닐게르마늄	*i*-Pr	Ph	Ph	1.24 (m, CH_3, 12H) 1.49 (m, CH, 2H) 6.91~7.18 (m, C_6H_5, 10H) 7.35~7.59 (m, C_6H_5, 10H)
21`	*i*-Pr	디클로로디메틸게르마늄	*i*-Pr	Me	Me	0.93 (m, CH_3, 6H) 1.18 (m, CH_3, 12H) 1.64 (m, CH, 2H) 6.88~7.13 (m, C_6H_5, 10H)
* Me :메틸, Et : 에틸, *i*-Pr : 이소프로필, Hex : 헥실, Ph : 페닐						

[0115] **<실험예 1> 충방전 특성 평가**

[0116] 본 발명에 따른 나노 복합체를 음극활물질로 사용할 경우 리튬 이차전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위하여, 먼저 음극활물질로서 실시예 1에서 제조된 나노 복합체 40 중량%, 도전재로서 super p(카본 블랙) 50 중량%, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 10 중량%를 볼밀통에 넣고 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매를 넣은 후, 지르코니아 볼과 함께 24 시간 동안 교반시켜 음극활물질 슬러리를 제조하였다.

[0117] 상기 슬러리를 집전체 위에 250m의 두께로 코팅하였다. 코팅한 슬러리를 110℃의 진공 건조 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 전극체를 롤프레스한 다음 원형으로 펀칭한 후, 110℃에서 수분을 제거하여 음극 전극을 제조하였다.

[0118] 상기 음극과 리튬 대극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충진 글로브 박스에서 코인형 반쪽 전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트가 3 : 7의 부피비로 혼합된 용액에 1M 농도로 녹인 LiPF6(Panaxetec Co. Korea)를 사용하였다.

[0119] 상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 0.2C, 0.5C, 1C, 2C에서 충방전을 실시하면서 25 사이클의 방전 용량의 변화를 관찰하여, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0120] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 나노 복합체를 음극활물질로 사용할 경우, 전지의 초기 용량은 3200mAh/g이고, 2C의 높은 방전 속도에서도 2100mAh/g의 높은 용량을 보이고 있음을 알 수 있었다. 또한, 주목할 점은 처음 0.2C-rate와 21-사이클의 0.2C-rate 값을 비교하였을 때 99% 이상의 용량 복귀율이 보이고, 용량 유지도 우수하는 점이다.

[0121] 따라서, 본 발명에 따른 DPS 공중합체를 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지는 종래 흑연 소재의 용량(약 300mAh/g)보다 약 7배 정도 높은 고용량을 가지며, 높은 방전 속도에서도 안정적인 용량을 유지하며, 99% 이상의 용량 복귀율을 나타내는 등 우수한 충방전 특성을 가지기 때문에, 종래의 리튬 이차전지를 대신하여 유용하게 사용될 수 있다.

[0122] **<실험예 2> 충방전 곡선 평가**

[0123] 실험예 1에서 제조된 반쪽 전지의 충방전 곡선을 도 2에 나타내었다.

[0124] 도 2에 나타낸 바와 같이, 충방전 곡선에서 3개에 가역용량 변곡점을 확인 하였고, 약1.25V에서 주 용량을 내는 가역 변곡점을 확인하였다.

[0125] **<실시예 3> 전기화학적 임피던스 분석**

[0126] 상기 실험예 1에서 제조된 반쪽전지를 전기화학적 임피던스 분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

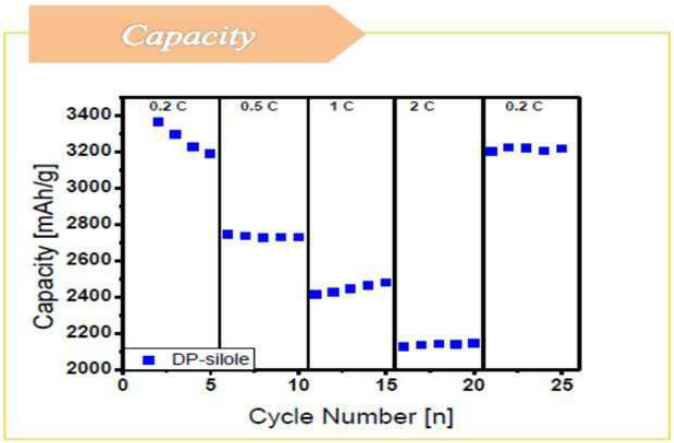
[0127] 도 3에 나타낸 바와 같이, 반쪽전지의 전체적인 저항은 약 2 Ohm에 해당하고 약 38 Ohm의 SEI(solid electrolyte interphase) 저항을 나타내며, Li 이온의 이동은 큰 저항이 없음을 알 수 있다.

[0128] 따라서, 본 발명에 따른 신규한 나노 복합체를 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지는 Li 원천의 손실없이 용량 유지가 가능함으로써, 종래의 리튬 이차전지를 대신하여 유용하게 사용될 수 있다.

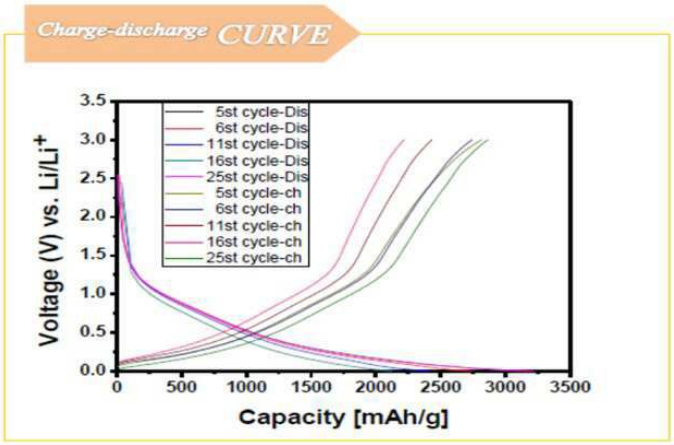
[0129] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

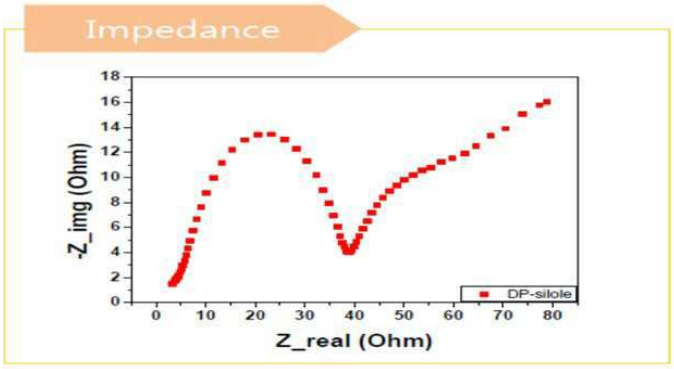
도면1



도면2


Charge-discharge CURVE
Voltage (V) vs. Li/Li+
Capacity [mAh/g]
5st cycle-Dis
6st cycle-Dis
11st cycle-Dis
16st cycle-Dis
25st cycle-Dis
5st cycle-ch
6st cycle-ch
11st cycle-ch
16st cycle-ch
25st cycle-ch

도면3


Impedance
-Z_img (Ohm)
Z_real (Ohm)
DP-silole