

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 11월 17일 (17.11.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/142575 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003453
- (22) 국제출원일: 2011년 5월 11일 (11.05.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0043798 2010년 5월 11일 (11.05.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 루트제이제이 (ROUTE JJ CO.,LTD) [KR/KR]; 경기도 시흥시 정왕동 1261-3 시화공단 2 나 304 호, 429-450 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 홍지준 (HONG, Ji Jun) [KR/KR]; 서울 강남구 개포동 172-3 현대아파트 501-502, 135-240 Seoul (KR). 변기택 (BYUN, Ki Taek) [KR/KR]; 서울 강서구 등촌1동 631-9 대동항토방아파트 101-1204, 157-839 Seoul (KR). 김효원 (KIM, Hyo Won) [KR/KR]; 경기도 시흥시 정왕동 1366-14 파인힐오피스텔 C 동 409 호, 429-450 Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 엄명용 (EOM, Myung Yong); 서울시 서초구 서초동 1503-9 매강빌딩 4층, 137-070 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

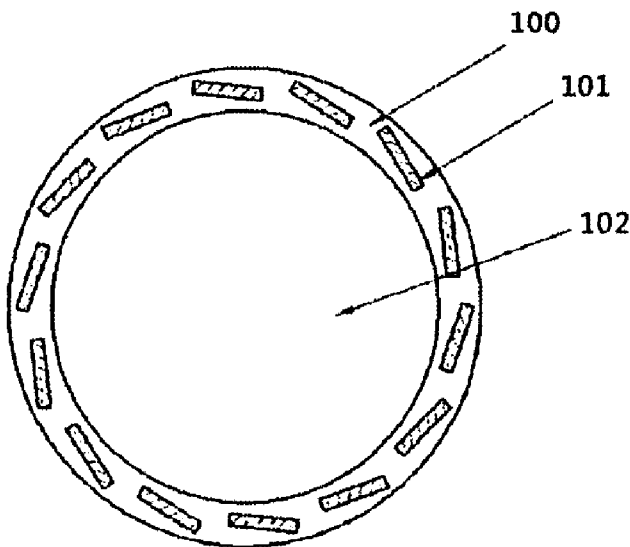
- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

[Fig. 1]



(57) Abstract: Provided are an anode active material for a lithium secondary battery, a method for preparing same, and a lithium secondary battery including same. An anode active material for a lithium secondary battery according to the present invention includes: active particles by means of which lithium ions may be absorbed/released; and a coating layer coated on the surface of the active particles, wherein the coating layer includes a first material which is a hollow nanofiber and a second material which is a carbon precursor or LTO. When silicon is used as an anode active material for a lithium secondary battery, cracks are generated and active material particles are destroyed due to a change in volume, through the reaction with lithium ions during charging/discharging. However, the anode active material for a lithium secondary battery of the present invention may prevent the capacity from being radically reduced as the charge/discharge cycle proceeds, thereby extending cycle life, and thus achieving a high energy density appropriate for a high-capacity battery.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



리튬 이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은 리튬 이온이 흡수/방출될 수 있는 활성 입자; 및 상기 활성 입자 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 여기에서 상기 코팅층은 나노 중공 섬유인 제 1 물질과 탄소전구체 또는 LTO 인 제 2 물질을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질은 실리콘의 경우 충/방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 활물질 입자가 파괴됨으로 충/방전 사이클 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되는 현상을 방지하며, 이로써 사이클 수명이 길어지므로, 고용량 전지에 적합한 고에너지 밀도를 확보할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 충/방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 활물질 입자가 파괴됨으로 충/방전 사이클 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되는 현상을 방지하며, 이로써 사이클 수명이 길어지므로, 고용량 전지에 적합한 고에너지 밀도를 확보할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대전화, 휴대용 개인정보단말기(PDA), 노트북 PC, MP3 등의 휴대용 소형 전자기기 및 전기 자동차 등의 전원 및 동력원으로서의 리튬 이차전지의 수요가 급격히 늘어나고 있다. 이에 따라 리튬 이차전지의 고용량화와 사이클 수명 연장에 대한 요구도 증가하고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 음극 활물질로서는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 하지만 탄소계 음극 활물질의 최대 이론용량이 372 mAh/g로 제한되어 있고, 수명열화가 심하다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 고용량을 나타내고 리튬 금속을 대치할 수 있는 리튬 합금 물질에 대한 많은 연구와 제안이 있었으며, 이 중 하나는 실리콘(Si)을 이용하는 것이다.
- [4] 일반적으로, 실리콘은 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 리튬을 가역적으로 흡장, 방출하며 이론적 최대 용량은 약 4020 mAh/g(9800 mAh/cc)인데, 이는 탄소재에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다고 알려져 있다. 하지만, 실리콘의 경우 충/방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 실리콘 활물질 입자가 파괴됨으로 충/방전 사이클 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아진다.
- [5] 따라서, 고용량 전지에 적용하기 적합한 에너지 밀도를 가지고, 안정성과 안전성이 뛰어나며, 우수한 전지특성을 유지하면서도 사이클 수명이 긴 음극 활물질 및 상기 음극 활물질의 경제성 있는 제조방법에 대한 개발이 요구되고 있다. 이를 위해 실리콘에 흑연을 기계적으로 분쇄하여 사용하거나 실리콘에 탄소물질을 같이 섞은 후 소성하는 방법이 제안되어 왔다. 실리콘에 흑연을 첨가한 경우 실리콘보다 용량은 적지만 사이클 수명을 월등히 향상시킬 수가 있는 장점이 있으나, 하지만 실리콘에 나노 중공 섬유형 탄소 또는 LTO, 탄소계 물질을 동시에 코팅한 이차 전지 음극 활물질 및 제조 방법의 제안은 없었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서 본 발명이 해결하려는 과제는 전기 전도성, 에너지 밀도, 안정성과 안전성 및 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이의 전구체를 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명이 해결하려는 또 다른 과제는 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명이 해결하려는 또 다른 과제는 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질로서, 본 발명은 리튬 이온이 흡수/방출될 수 있는 활성 입자; 및 상기 활성 입자 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 여기에서 상기 코팅층은 나노 중공 섬유인 제 1 물질과 탄소전구체 또는 LTO인 제 2 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [10] 상기 활성 입자는 실리콘, 실리콘 산화물, 금속, 금속 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며, 이때 상기 금속은 Sn, Al, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Mo, Cr, Cu, Ti, W, Co, V 및 Ge로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [11] 상기 나노 중공 섬유는 나노 중공 섬유 탄소이며, 단일벽 탄소 나노 튜브, 다중벽 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유, 그래핀 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [12] 상기 탄소 전구체는 글루코스(glucose), 스쿠로스(scurose), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol), 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride), 구연산(citric acid)의 일종 또는 이중 이상, 바람직하게는 글루코스, 스쿠로스 및 구연산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [13] 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 직경은 2 내지 100 nm이고 및 탄소전구체 또는 LTO인 제 2 물질과 나노 중공 섬유형 탄소인 제 1 물질로 코팅된 복합 음극 활물질은 1차 입자의 평균 입경이 5 nm 내지 400 nm이고 및 2차 입자의 평균 입경이 3 μ m 내지 30 μ m인 결정이다.
- [14] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (a) 음극 활물질용 활성입자, 탄소 전구체 및 나노 중공 섬유형 탄소를 수용액에 혼입한 후, 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 반응기 내의 반응계를 교반하거나 또는 상기 반응계에 초음파를 가진(음향화학, Sonochemistry)하여 상기 나노 중공 섬유형 탄소와 탄소 전구체로 이루어진 코팅층을 상기 활성입자 표면에 균일하게 코팅시키는 단계를 포함한다. 상기 초음파 가진 공정은 다중기포 소노루미네센스(multibubble sonoluminescence: MBSL) 조건에서 수행된다.

- [15] 상기 방법은 상기 코팅 단계 후, 상기 혼합물을 건조하는 단계; 상기 건조된 혼합물을 불활성 기체 분위기 중에서 소성함으로써 복합 음극 활물질을 얻는 단계를 더 포함한다. 상기 (a) 단계의 분산액 중에서 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 함량은 상기 분산액의 총중량을 기준으로 0.5 내지 8 중량%이며, 상기 (a) 단계의 분산액을 제조하는 단계에서 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 분산은 초음파 분산 방법 또는 고압분산 방법을 이용하여 실시될 수 있다.
- [16] 상기 (b) 단계에서 상기 코팅층은 불활성 기체 분위기 하에서 10 내지 50°C의 온도 범위에서 실시되며, 상기 소성은 불활성 기체 분위기 하에서 500 내지 900°C의 온도 범위에서 실시된다.
- [17] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 상술한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질은 실리콘의 경우 충/방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 활물질 입자가 파괴됨으로 충/방전 사이클 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되는 현상을 방지하며, 이로써 사이클 수명이 길어지므로, 고용량 전지에 적합한 고에너지 밀도를 확보할 수 있다. 따라서, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차전지는 기본적인 전기적 특성을 우수하게 유지하면서도 안정성 및 안전성을 개선할 수 있으며, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 복합 음극 활물질의 제조방법에 따르면 상기한 특성을 갖는 복합 음극 활물질을 우수한 재현성 및 생산성을 가지며 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 실시예 1에서 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질 단면의 모식도이다.
- [20] 도 2은 실시예 2에서 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 단면의 모식도이다.
- [21] 도 3는 실시예 1에서 제조되는 음극 활물질의 습식 제조방법으로 상기 음극 활물질제조 단계를 설명하기 위한 흐름도이다.
- [22] 도 4은 실시예 2에서 제조되는 음극 활물질의 습식 제조방법으로 상기 음극 활물질제조 단계를 설명하기 위한 흐름도이다.
- [23] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 리튬 이차 전지용 복합 양극 활물질의 전계 주사현미경 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- [24] 도 6은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 리튬 이차 전지용 복합 양극 활물질의 전계 주사현미경 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- [25] 도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 충방전 결과를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

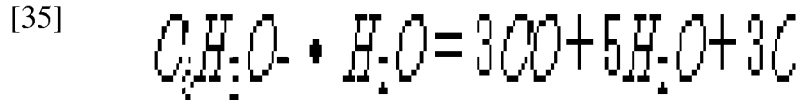
- [26] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질은 코어와 상기 코어를 코팅하는

코팅층으로 이루어지며, 상기 코팅층은 나노 중공 섬유인 제 1 물질과 상기 제 1 물질에 혼합되는 제 2 물질을 포함한다. 본 발명에서 상기 코어는 리튬 이온이 흡수/방출될 수 있는 실리콘, 금속 또는 금속 산화물 및 이들의 혼합 합금이 될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 제 2 물질은 탄소계 물질이었으며, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 상기 제 2 물질은 LTO(Lithium Titanium Oxide, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)이다.

- [27] 본 발명은 이와 같이 음극 활물질을 코어와 코팅층으로 구분하고, 상기 코팅층 성분으로 리튬 이온의 이동 통로인 중공 구조를 갖는 섬유(제 1 물질)와 음극 활물질의 입자 크기 및 리튬 이온과의 반응에 따른 체적 변화를 최소화시킬 수 있는 물질(제 2 물질)을 동시에 사용한다. 이로써, 충/방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화로 균열이 발생하고 활물질 입자가 파괴됨으로 충/방전 사이클 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되는 현상을 방지할 수 있다. 더 나아가, 본 발명에 따른 코팅층은 제 1 물질과 제 2 물질의 동시 코팅을 통하여, 코어인 금속 산화물에 코팅될 수 있으므로, 경제성이 우수하다.
- [28] 이하 도면 및 실시예를 통하여 본 발명은 보다 상세히 설명한다.
- [29] 도 1 및 2는 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차 전지용 복합 음극 활물질 전구체 또는 리튬 이차 전지용 복합금속 음극 활물질 단면의 모식도이다.
- [30] 도 1 및 2를 참조하면, 코어인 활성입자(102) 및 상기 활성입자(102)를 코팅하는 코팅층이 도시되며, 상기 코팅층은 나노 중공 섬유인 제 1 물질(101)과 제 1 물질과 함께 코팅층으로 사용되는 제 2 물질이 개시되며, 제 2 물질은 탄소계 물질(100) 또는 LTO(103)이다.
- [31] 여기에서 활성 입자라 함은 일정한 형태(구립체, 튜브 등이 형상)를 가지며, 리튬 이온이 흡수/방출될 수 있는 임의의 물질로 이루어진 입자를 지칭한다. 예를 들면, 상기 활성입자는 실리콘, 실리콘 산화물, 금속, 금속 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 금속은 Sn, Al, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Mo, Cr, Cu, Ti, W, Co, V 및 Ge로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [32] 예를 들면 상기 활성 입자는 실리콘일 수 있는데, 이 경우 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 실리콘(코어)-(나노 중공 섬유 + 탄소계 화합물)(코팅층)의 형태이거나, 또는 실리콘(코어)-(나노 중공 섬유 + LTO)(코팅층)의 구조를 갖는다. 상기 나노 중공 섬유(101)는 바람직하게는 나노 크기의 중공을 갖는 탄소 물질로서, 단일벽 탄소 나노 튜브, 다중벽 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유, 그래핀 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 하지만, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않으며, 리튬 이온의 이동 경로가 제공될 수 있는 구조(중공 또는 채널)인 임의의 모든 섬유가 본 발명의 범위에 속한다.
- [33] 상기 제 2 물질인 탄소 전구체는 글루코스(glucose), 스쿠로스(scurose), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol), 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride), 구연산(citric acid)의 일종 또는 이중

이상, 바람직하게는 글루코스, 스쿠로스, 구연산을 포함하고, 나노 중공 섬유와의 제 1단계의 반응을 거쳐 음극 활물질(102)의 표면에 균일하게 코팅될 수 있는 것이라면 어느 것이나 사용할 수 있다. 본 발명에서 상기 탄소 전구체는 실리콘과 같은 활성 입자 표면에 코팅된 후, 후속하여 진행되는 열처리 공정(소성 공정)에서 포함된 탄소 일부 및 산소는 이산화탄소나 일산화탄소로 전환되어 증발하게 된다. 그 결과 탄소만이 활성 입자 표면에 잔류하게 되는데, 상기 반응의 예는 다음과 같다.

[34] [화학식 1]



[36] 상기 탄소 전구체 또는 LTO인 제 2 물질(100)은 음극 활물질의 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하며, 10 내지 40 중량%인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 30 중량%인 것이 가장 바람직하다. 탄소 전구체 또는 LTO의 중량비가 5% 미만인 경우는 음극 활물질의 안전성 및 전지 수명이 작아지는 문제가 있고, 50%를 초과할 경우 에너지 밀도와 tap density가 낮아지는 문제가 있다.

[37] LTO를 제조하기 위한 전구체(100)에서 리튬염의 종류는 아세테이트(acetate), 나이트레이트(nitrate), 설페이트(sulfate), 카보네이트(carbonate), 하이드록사이드(hydroxide) 및 인산리튬(Li₃PO₄)과 같은 포스페이트 등을 이용할 수 있으며, 티타늄염의 종류로는 비스암모늄 락타토디하이드록사이드(bis(ammonium lactato)dihydroxide), 보라이드(boride), 브로마이드(bromide), 부톡사이드(butoxide), 터셔리-부톡사이드(tert-butoxide), 클로라이드(chloride), 클로라이드 테트라하이드로퓨란(chloride tetrahydrofuran), 디이소프로폭사이드 비스아세틸아세토네이트(diisopropoxide bis(acetylacetonate)), 에톡사이드(ethoxide), 에틸헥실옥사이드(ethylhexyloxide), 플루오라이드(fluoride), 하이드라이드(hydride), 아이오아이드(iodide), 이소프로폭사이드(isopropoxide), 메톡사이드(methoxide), 옥시설페이트(oxysulfate), 프로폭사이드(propoxide), 설페이트(sulfate) 등을 이용할 수 있으며, 공업적으로 입수할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[38] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 음극 활물질의 상술한 실리콘, 이산화주석, 실리콘산화물, 이를 포함하는 금속 산화물, 금속 화합물과 같은 활성 입자에 제 1 물질인 나노 중공 섬유와 제 2 물질인 LTO 전구체 또는 탄소계 물질을 동시에 투입한 상태에서, 상기 물질들을 반응시키는 제 1단계; 및 제 1단계를 거친 반응물을 건조하여 300°C 내지 1000°C의 온도에서 열처리하는 제 2단계를 포함하는 리튬 이차전지 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[39] 상기 제조 방법을 아래에서 보다 상세히 설명한다.

[40] 도 3은 제 2 물질로 탄소계 물질을 사용한 음극 활물질의 제조방법에 대한

단계도이다.

- [41] 도 3을 참조하면, 먼저 코팅층의 제 2 물질인 탄소 전구체 수용액에 코팅층의 제 1 물질인 나노 중공 섬유형 탄소 물질인 탄소 나노 튜브를 분산시킨다. 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 함량은 상기 분산액의 총중량을 기준으로 0.5 내지 8 중량%인 것이 바람직한데, 만약 상기 범위 미만인 경우 리튬 이온의 이동이 제한되고, 상기 중량%를 초과하는 경우 열에 의한 부피 팽창 문제가 발생할 수 있다. 이후 실리콘 또는 실리콘 산화물과 같은 활성입자를 혼입하여 분산시키게 된다. 즉, 증류수에 탄소 전구체를 녹인 후 나노 중공 섬유형 탄소 물질인 탄소 나노 튜브와 활성입자인 실리콘 또는 이산화 실리콘을 연속적으로 혼합하는 것입니다. 이때 혼합은 정량 펌프를 이용하여 반응기로 혼합 물질을 이송시키는 방식이었다.
- [42] 이어서 반응기 내의 반응계를 저속으로 충분히 교반하거나 또는 상기 반응계에 초음파를 가진하여(음향화학, Sonochemistry), 제 2 물질인 탄소 전구체와 제 1 물질인 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 실리콘 복합 음극 활물질 혹은 탄소 전구체와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 실리콘 산화물 복합 음극 활물질을 합성한다. 상술한 바와 같이 실리콘 또는 실리콘 산화물로 본 발명의 활성 입자의 종류가 제한되지 않으며, 다양한 다른 금속 또는 금속 산화물이 사용될 수 있다.
- [43] 이때 순환식 항온조를 이용하여 반응기 내의 온도를 5 내지 70°C로 유지하는 한편, 운전 주파수는 28 kHz 내지 400 kHz이고 강도는 100 W 내지 800 W로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 보다 바람직한 실시예에서는 다중기포 소노루미네센스(multibubble sonoluminescence: MBSL) 조건을 통하여 결정의 석출을 보다 용이하게 진행하다. 이를 위하여, 본 발명의 일 실시예는 운전 주파수를 20 kHz 내지 300 kHz로 조절하고, 운전 강도를 160 W 내지 600 W로 하고, 반응기 내의 온도를 15 내지 35°C로 유지한 상태에서 반응기 내의 압력을 1 내지 5 atm으로 일정하게 가압하였다.
- [44] 더 나아가, 반응기 내부에는 질소 가스, 아르곤 가스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 불활성 가스를 불어 넣어 주는 것이 바람직하다. 반응기 내부에 질소 가스 및/또는 아르곤 가스를 주입하면 제조된 탄소계와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 실리콘 복합 음극 활물질 혹은 탄소계와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 이산화실리콘 복합 음극 활물질 입자의 크기를 작게 할 수 있으며, 따라서 탭 밀도 또한 더욱 증가시킬 수 있다. 이는 음파 발광 현상으로부터 얻어지는 효과로서, 음파 발광형상시 나타나는 고온 고압에 의해서 반응이 이루어지기 때문에 상술한 효과가 발생한다.
- [45] 이와 같이 하여 얻은 탄소계와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 실리콘 복합 음극 활물질은 입자의 입경이 평균 입경은 1 내지 30 μm 이고, 바람직하게는 1 내지 10 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 5 μm 이다. 이때 반응 전 입자(1차 입자)의 평균 입경이 5 nm 내지 400 nm인데 비해, 코팅 후 소성된 입자(2차 입자)의 평균

입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 수준이다. 또한 상기 입자의 형상은 구형이 바람직하다.

[46]

[47] *도 3을 다시 참조하면, 상기 혼합물을 건조하고, 고용량 리튬 이차전지의 음극 활물질에 적합한 탄소계(탄소 전구체)와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 실리콘 복합 음극 활물질 혹은 탄소계와 나노 중공 섬유형 탄소가 동시에 코팅된 이산화실리콘 복합 음극 활물질을 얻기 위한 소성은 입경의 성장을 억제하면서도 바람직한 구조를 이룰 수 있는 이유에서 불활성 기체 분위기 하에서 400 내지 800°C , 바람직하게는 500 내지 700°C 의 온도 범위에서 실시될 수 있다. 소성로 내부의 불활성 기체 분위기는 질소 가스, 아르곤 가스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 가스를 불어 넣어 주는 것에 의하여 형성될 수 있다. 여기서 얻어진 이차전지용 복합 음극 활물질은 탄소계인 제 2 물질과 제 1 물질인 나노 중공 섬유형 탄소로 이루어진 코팅층 및 상기 코팅층 내부의 활성 입자를 포함하며, 이는 도 1에서 도시된 바와 같다.

[48] 도 4는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 LTO를 제 2 물질로 사용한 음극 활물질의 제조방법에 대한 단계도이다.

[49] 도 4를 참조하면, 탄소나노튜브가 분산된 빙초산과 티타늄염을 혼입한다. 상기 티타늄염 등의 가능한 예는 상기 열거한 바에 따른다. 이후 활성 입자인 실리콘 또는 실리콘산화물을 상기 혼합액에 혼입하고, 혼합한 후, 증류수를 첨가한다. 이후 제 1 물질과 제 2 물질이 활성입자 표면에 코팅된다. 이후, 건조 공정 후 열처리 공정이 진행되는데, 상기 열처리 소성 공정 조건은 상술한 바와 같다. 이로써, 실리콘(활성입자) - 탄소나노튜브(CNT, 제 1 물질)/LTO(제 2 물질)의 코어-코팅층 구조의 음극 활물질이 제조된다.

[50] 상기한 본 발명의 리튬 이차전지용 복합 음극 활물질의 제조방법에 따르면 상기한 특성을 갖는 복합 음극 활물질을 우수한 재현성 및 생산성을 가지며 제조할 수 있다.

[51] 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 전술한 방법에 의해 제조된 리튬 이차전지 음극 활물질이 포함된 리튬 이차전지 제조에 관한 것이다.

[52] 본 발명의 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 흡방출이 가능한 양극과 음극, 상기 양극과 음극의 사이에 개재된 세퍼레이터, 및 전해질을 구비한 리튬 전지이며, 상기 음극은 상술한 활물질을 포함한다. 따라서, 상기 음극의 우수한 재현성, 수명 특성 등에 의하여 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 종래 리튬 이차전지에 비하여 우수한 특성을 나타낸다.

[53] 이하, 본 발명에 따른 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여, 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[54]

[55] 실시예 1

[56] Na_2SiO_3 1M 수용액에서 Na 양이온을 양이온 교환수지를 이용하여 H 양이온과

치환하여 H_2SiO_3 수용액을 제조하였다. 이후 H_2SiO_3 수용액에 나노 중공 섬유형 탄소(다중벽 탄소나노튜브, MWCNT) 3중량%을 균일하게 분산시켜 분산액을 제조한다. 나노 중공 섬유형 탄소의 분산은 초음파 분산 방법과 고압분산 방법을 이용하였다. 상기 H_2SiO_3 수용액에 sucrose, citric acid 수용액을 첨가한 후 1시간 교반 후 반응기 내의 반응계를 저속으로 충분히 교반하거나 또는 상기 반응계에 초음파를 1시간 가진(음향화학, Sonochemistry)하였다. 이때 순환식 항온조를 이용하여 반응기 내의 온도를 $30^{\circ}C$ 로 유지하고, 운전 주파수는 200 kHz 강도는 300 W, 반응기 내의 압력을 3 atm으로 일정하게 가압하였으며, 반응기 내부에는 아르곤 가스를 이용하였다. 반응 후 스프레이 건조기에서 $150^{\circ}C$ 에서 건조하였다. 건조 후 질소 분위기에서 $700\sim 1100^{\circ}C$ 에서 24시간 소성하였으며, 이로써 실리콘/실리콘 산화물을 활성입자로 하며, 나노 중공 섬유인 CNT 및 탄소전구체(sucrose)가 코팅층을 이루는 음극 활물질을 제조하였다.

[57]

[58] 실시에 2

[59] 실시예 1과 동일방식이나, sucrose, citric acid 수용액 대신 LTO를 제조하기 위하여 TiO_2 와 LiOH 첨가하였다는 점을 달리하였다.

[60]

[61] 비교예 1

[62] 실시예 1에서 sucrose와 citric acid 및 탄소나노튜브(CNT)를 포함되지 않은 것 외에 실시예 1 과 동일하다.

[63]

[64] 시험예 1[65] FE-SEM

[66] 상기 실시예에서 제조된 음극 활물질의 입자형태 관찰은 FE-SEM(전계 주사현미경)으로 실시하였으며, 그 결과를 도 5 및 6에 나타내었다.

[67] 도 5 및 6을 참조하면, 음극 활물질의 입자에 CNT가 잘 분산되어 있으며, 입자 평균 입자 크기가 약 10 마이크로 미터로 나타나는 것을 알 수 있다.

[68]

[69] 시험예 3[70] 입도 분석

[71] 레이저 회절식의 입도 분포계를 이용하여 재료의 입도 분석을 하였다. 누적 입도 분포의 결과로부터 누적 체적이 10%, 50% 및 90%에 도달하는 지점에서의 입도를 확인하고, 각각 d10, d50, 및 d90으로 하였다. 이에 대한 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[72] 표 1

Sample		입자 크기(μm)	Tap density(g/cc)
실시예 1	d10	5.6	1.5
	d50	11.2	
	d90	15.3	
실시예 2	d10	5.3	1.6
	d50	10.2	
	d90	15.0	
비교예 1	d10	4.9	1.8
	d50	9.0	
	d90	13.9	

[73]

[74] 시험예 4

[75] 탭 밀도

[76] 탭 밀도는 실린더에 재료 50g을 투입하고, 탭 횟수 2000회 후의 부피를 측정하여 탭 밀도를 계산하였으며, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다.

[77] 표 1의 결과를 참조하면, 음극 활물질에 탄소물질과 CNT가 포함될수록 탭 밀도는 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만 전지 평가에서 전지 성능은 탄소물질과 CNT가 포함될수록 향상되었다.

[78]

[79] 시험예 5

[80] 전지 평가

[81] 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 80 : 12 : 8의 중량 비율로 칭량하였다. 혼합된 물질을 슬러리화한 후 알루미늄 박막에 도포 후 120°C에서 8시간 건조하여 극판을 제조하였으며, 이후 제조된 극판을 프레스 하였다. 음극으로는 Li 메탈을 이용하고, 2030형 코인 셀을 제조하였으며, 전해액으로 1M-LiPF₆를 EC-DEC(체적비 1 : 1)에 용해시킨 것을 이용하였다. 충전 조건을 1.5V, 방전 조건을 0.02V로 충방전을 실시하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[82] 도 7을 참조하면, 탄소물질과 CNT가 동시에 포함된 음극 활물질이 아주 좋은 방전 비용량을 가짐을 알 수 있다.

[83]

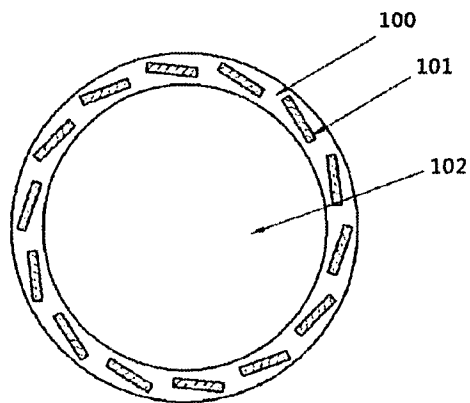
[84]

청구범위

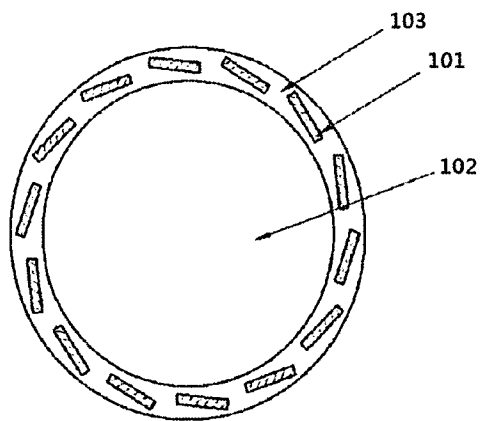
- [청구항 1] 리튬 이차전지용 음극 활물질로서,
상기 활물질은
리튬 이온이 흡수/방출될 수 있는 활성 입자; 및
상기 활성 입자 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 여기에서 상기 코팅층은 나노 중공 섬유인 제 1 물질과 탄소전구체 또는 LTO인 제 2 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 활성 입자는 실리콘, 실리콘 산화물, 금속, 금속 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며, 이때 상기 금속은 Sn, Al, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Mo, Cr, Cu, Ti, W, Co, V 및 Ge로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 나노 중공 섬유는 나노 중공 섬유 탄소이며, 단일벽 탄소 나노 튜브, 다중벽 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유, 그래핀 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 글루코스(glucose), 스쿠로스(scurose), 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol), 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol), 폴리비닐클로라이드(poly vinyl chloride), 구연산(citric acid)의 일종 또는 이종 이상, 바람직하게는 글루코스, 스쿠로스 및 구연산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
상기 나노 중공 섬유형 탄소의 직경은 2 내지 100 nm이고 및 탄소전구체 또는 LTO인 제 2 물질과 나노 중공 섬유형 탄소인 제 1 물질로 코팅된 복합 음극 활물질은 1차 입자의 평균 입경이 5 nm 내지 400 nm이고 및 2차 입자의 평균 입경이 3 μ m 내지 30 μ m인 결정인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 6] (a) 음극 활물질용 활성입자, 탄소 전구체 및 나노 중공 섬유형 탄소를 수용액에 혼입한 후, 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및
(b) 상기 반응기 내의 반응계를 교반하거나 또는 상기 반응계에 초음파를 가진(음향화학, Sonochemistry)하여 상기 나노 중공 섬유형 탄소와 탄소 전구체로 이루어진 코팅층을 상기 활성입자

- 표면에 균일하게 코팅시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 초음파 가진 공정은 다중기포 소노루미네센스(multibubble sonoluminescence: MBSL) 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서, 상기 방법은
상기 코팅 단계 후,
상기 혼합물을 건조하는 단계;
상기 건조된 혼합물을 불활성 기체 분위기 중에서 소성함으로써 복합 음극 활물질을 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 (a) 단계의 분산액 중에서 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 함량은 상기 분산액의 총중량을 기준으로 0.5 내지 8 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 (a) 단계의 분산액을 제조하는 단계에서 상기 나노 중공 섬유형 탄소의 분산은 초음파 분산 방법 또는 고압분산 방법을 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제 7항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 상기 코팅층은 불활성 기체 분위기 하에서 10 내지 50°C의 온도 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제 8항에 있어서, 상기 소성은 불활성 기체 분위기 하에서 500 내지 900°C의 온도 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

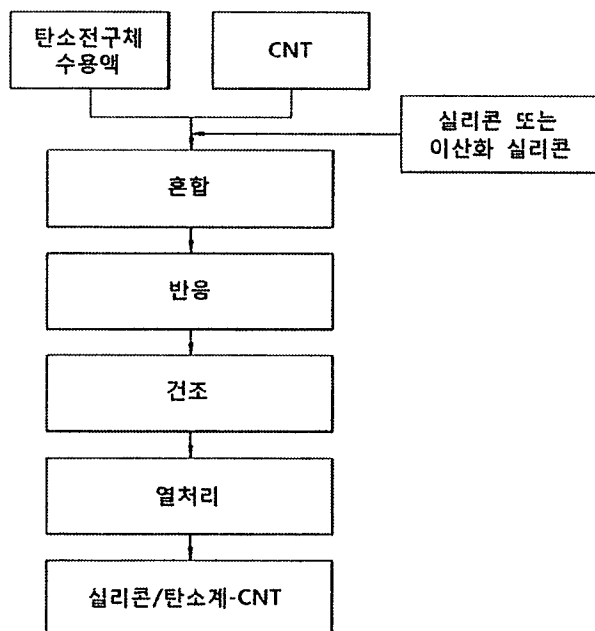
[Fig. 1]



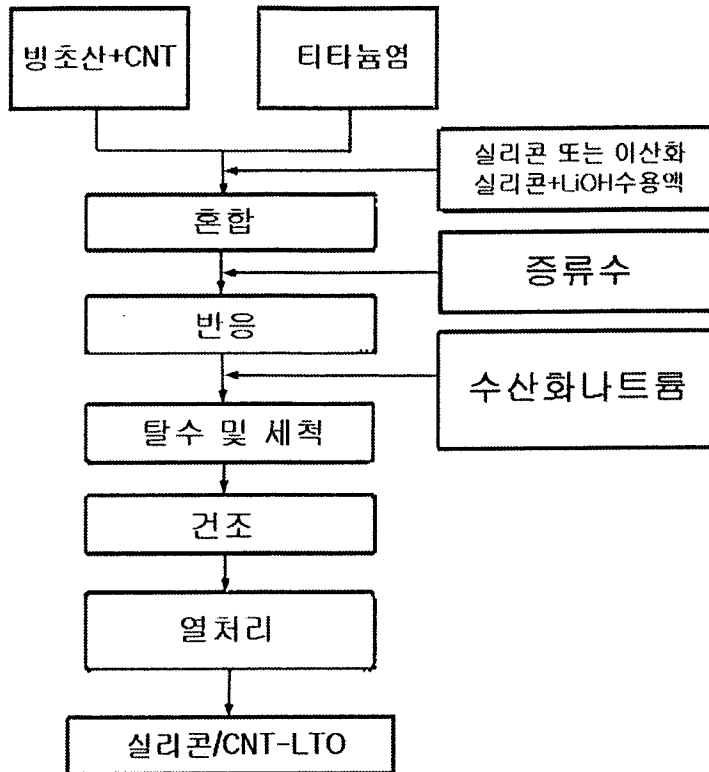
[Fig. 2]



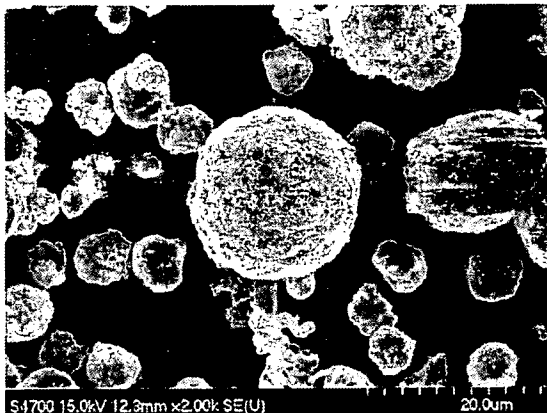
[Fig. 3]



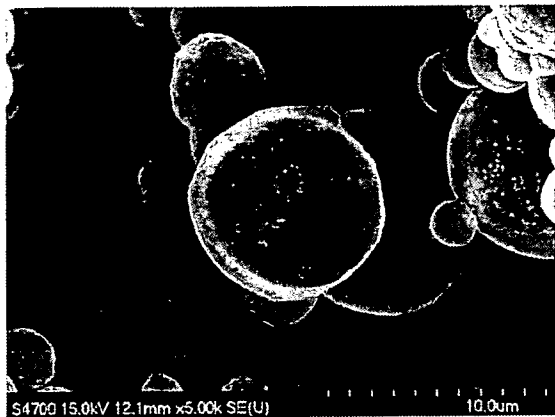
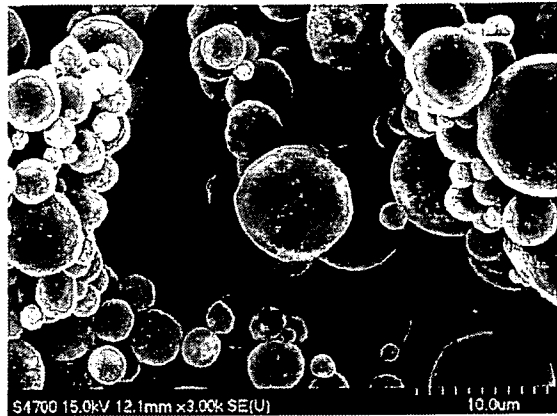
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]

