

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 10월 11일 (11.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/138152 A2

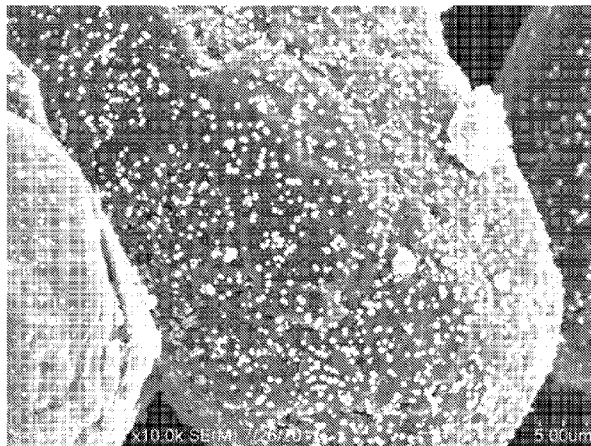
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) C25D 3/30 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002581
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 5일 (05.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0031297 2011년 4월 5일 (05.04.2011) KR
10-2012-0035464 2012년 4월 5일 (05.04.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의대로 128, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 우상욱 (WOO, Sang-Wook) [KR/KR]; 대전 중구 보문산로 369 번길 144, 301-812 Daejeon (KR). 김기태 (KIM, Ki-Tae) [KR/KR]; 대전 유성구 배울 2로 78 601 동 601 호, 305-746 Daejeon (KR). 권요한 (KWON, Yo-Han) [KR/KR]; 대전 유성구 배울 2로 6, 107 동 401 호, 305-741 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 반포대로 63, 8층, 137-872 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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).

[다음 쪽 계속]

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

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법

[Fig. 3]



(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode active material for a lithium secondary battery, comprising: a carbon material; and a coating layer formed on the surfaces of carbon material particles and made of a plurality of Sn-based domains having a mean diameter of 1 μm or smaller. The present invention also relates to a method for preparing the negative electrode active material. The negative electrode active material of the present invention comprising the Sn-based domain coating layer formed on the surface of the carbon material may relieve stress caused by volume expansion resulting from alloying lithium and Sn. The method for preparing the negative electrode active material according to the present invention may enable the thickness of the coating layer to be easily adjusted.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2012/138152 A2

**공개:**

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

본 발명은 탄소재; 및 상기 탄소재 입자의 표면에 형성되며, 평균직경의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 복수의 Sn 계 도메인들로 형성된 코팅층을 구비하는 리튬 이차전지용 음극 활물질 이의 제조방법에 관한 것이다. 탄소재의 표면에 Sn 계 도메인 코팅층을 구비하는 본 발명의 음극 활물질은 리튬과 Sn 의 합금화에 의해서 발생하는 체적 팽창에 의한 스트레스를 완 화할 수 있으며, 본 발명의 음극 활물질 제조방법은 코팅층의 두께 조절이 용이하다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 음극 활물질에 관한 것으로, 더 자세하게는 탄소재의 표면에 Sn 코팅층을 구비하는 이차전지용 음극 활물질에 대한 것이다.
- [2] 본 출원은 2011년 4월 5일에 출원된 한국특허출원 제10-2011-0031297호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2012년 4월 5일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0035464호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 근래 많이 사용되고 있는 전기화학소자, 예컨대 리튬 이차전지, 전해 컨덴서(condenser), 전기 이중층 커패시터(capacitor), 전기변색(electrochromic) 표시소자, 장래 실용화를 위해 다양한 연구가 진행되고 있는 색소증감형 태양전지 등에는 다양한 종류의 전해질이 사용되고 있으며, 이들의 중요성이 날로 높아져 가고 있다.
- [5] 특히, 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 수명이 긴 전지로 가장 주목을 받고 있다. 통상적으로 리튬 이차전지는 탄소 재료나 리튬 금속 합금으로 된 음극, 리튬 금속 산화물로 된 양극 및 유기용매에 리튬염을 용해시킨 전해질을 구비한다.
- [6] 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 음극 활물질로는 초기에는 리튬 금속이 사용되었다. 하지만 리튬은 가역성 및 안전성이 낮은 문제점이 있어, 현재 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 주로 탄소재가 사용되고 있다. 탄소재는 리튬 금속에 비해 용량은 작지만, 부피 변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서 유리한 장점이 있다.
- [7] 그러나, 리튬 이차전지의 사용이 확대되면서 점차 고용량 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이며, 이에 따라 용량이 작은 탄소재를 대체할 수 있는 고용량의 음극 활물질에 대한 요구가 있다. 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소재보다는 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능한 금속, 예를 들면 Si, Sn 등을 음극 활물질로 이용하고자 하는 시도가 있었다.
- [8] 하지만, 이러한 금속계 음극 활물질은 충방전시에 체적의 변화가 매우 커서 활물질층에 균열이 발생하는 등의 문제가 발생한다. 따라서 이러한 금속계 음극 활물질을 사용한 이차 전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 되어, 상업적으로는 이용하지 못하는 단점이

있다.

- [9] 이러한 문제를 해결하기 위해, Si 및/또는 Sn과 다른 금속의 합금을 음극 활물질로 이용하는 연구가 시도되었다. 그러나, 상기 합금을 사용하는 경우에는 금속 자체만을 음극 활물질로 사용하는 경우보다 수명 특성 및 부피 팽창의 방지 효과가 일부 개선되었으나, 리튬과의 합금화 시에 발생하는 체적팽창에 의한 스트레스로 인하여 아직 상업적으로 사용하기에는 부족한 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 리튬이차전지용 음극 활물질에 있어서, 리튬과 합금시에 발생하는 체적팽창에 의한 스트레스를 완화할 수 있는 Sn을 사용하는 음극 활물질 및 이러한 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 탄소재; 및 상기 탄소재 입자의 표면에 형성되며, 평균 직경의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 복수의 Sn계 도메인들로 형성된 코팅층을 구비하는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [12] 상기 Sn계 도메인은 Sn, Sn 합금 또는 이들의 혼합물인 것을 사용할 수 있다. 이러한 Sn 합금으로는 Sn; 과 Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Hg, Pb 및 Bi등과 같은 금속의 합금인 것을 사용할 수 있다.
- [13] 상기 코팅층의 밀도는 2.2 내지 $5.9\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 인 것이 바람직하다.
- [14] 이러한 탄소재로는 천연 흑연, 인조 흑연, 메조카본 마이크로비즈(MCMB), 탄소섬유 및 카본블랙 등을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 탄소재의 비표면적은 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 상기 탄소재의 평균입경은 5 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [15] 또한, 본 발명의 음극 활물질은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 구비한 리튬 이차전지의 음극에 사용될 수 있다. 그리고, 이러한 음극을 사용하여, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [16] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법은, 전기도금용 배쓰(bath)에 상대전극과 주전극을 배치하고, 도금용 전해액을 채우는 단계; 및 상기 도금용 전해액에 탄소재를 분산시킨 후에 전기를 통전시켜, 상기 탄소재 입자의 표면에 복수의 Sn계 도메인들로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [17] 그리고, 상기 도금용 전해액으로는 산성계 Ni-Sn, Sn-Zn, Sn-Co, Sn-Pb 욕; 황산계 Sn용; 염산계 Sn 욕; 술폰산계 Sn, Sn-Pb, Sn-Bi 욕; 시안계 Sn-Cu, Sn-Ag

옥; 및 피로린계 Sn, Sn-Cu, Sn-Pb, Sn-Zn 옥 등을 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 탄소재의 표면에 Sn계 도메인 코팅층을 구비하는 본 발명의 음극 활물질은 Sn이 탄소재와 복합체를 구성하고 있으므로 리튬 이차전지에 사용하는 경우에, 리튬과 Sn의 합금화에 의해서 발생하는 체적 팽창에 의한 스트레스를 완화할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명의 음극 활물질 제조방법은 통전하는 전류밀도와 시간의 제어를 통하여 탄소재의 표면에 형성되는 코팅층의 두께 조절이 용이하며, 세미 배치(semi batch) 형식의 반응기를 설계할 수 있으며, 도금용 전해액의 회수가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [21] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질 제조방법을 나타낸 도면이다.
- [22] 도 2는 Ni-Sn 합금이 코팅되지 않은 구형화 천연흑연 입자의 표면의 SEM 사진이다.
- [23] 도 3은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질인 Ni-Sn 합금이 코팅된 천연흑연 입자의 표면의 SEM 사진이다.
- [24] 도 4는 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 전지의 수명 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [26] 도 1에는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질 제조방법의 일 실시예가 개략적으로 도시되어 있다. 하지만, 이하 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [27] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질은 탄소재; 및 상기 탄소재 입자의 표면에 형성되며, 평균직경의 크기가 1 μm 이하인 복수의 Sn계 도메인들로 형성된 코팅층을 구비한다.

- [28] 음극 활물질은 충전시에 양극 활물질이 함유하고 있는 리튬이온을 흡수한 후에, 흡수된 리튬이온이 빠져나가면서 리튬이온의 농도 구배에 따라 전기에너지를 발생시키는 역할을 하는 물질이다. 음극 활물질로 높은 충방전 용량을 갖는 Sn을 사용하는 경우에, 리튬 이온을 흡수하는 과정에서 Sn은 리튬이온과 합금을 형성하여 체적이 팽창하게 되는 문제점이 있다. 이에, 본 발명은 Sn의 체적 팽창의 문제점을 해결하기 위하여 탄소재의 표면에 Sn계 물질을 포함하는 코팅층을 도입하였다.
- [29] 본 발명의 Sn계 물질을 포함하는 코팅층은 평균직경의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 복수의 Sn계 도메인들로 이루어진 것을 특징으로 한다. 여기서, 도메인은 경계를 가지고 있으며, 각 도메인들은 하나 이상의 도메인의 경계에 의해서 분리될 수 있는 있는 입자들의 집합을 의미한다. 본 발명의 Sn계 도메인은 Sn 또는 Sn계 합금으로 이루어진 것을 말한다. 상기 Sn계 합금으로는 Sn과, Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Hg, Pb 및 Bi 등으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 합금 등을 사용할 수 있다.
- [30] Sn계 도메인들은 상기 탄소재 입자의 표면에 형성되어 코팅층을 구성하는데, 상기 탄소재 입자의 표면에 형성된 Sn계 도메인들은 반구와 유사한 형태나 또는 여러 개의 반구들이 결합되어진 다공성의 구조와 같은 형태를 가질 수 있다. 이들 Sn계 도메인의 코팅층은 상기 탄소재 입자의 표면에 전체적으로 균일하게 형성된다. 또한, 상기 Sn계 도메인의 평균직경의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직한데, 이는 이러한 Sn 또는 Sn계 합금 성분의 도메인들이 충방전 과정에서 리튬과 합금을 형성할 때, 수축과 팽창에 의한 기계적인 응력을 최소화할 수 있기 때문이다. 즉, Sn 또는 Sn계 합금 성분의 도메인들의 크기가 작을수록 이들이 충방전 과정에서 수축-팽창이 진행되더라도 원래 음극 활물질의 크기 대로 회복될 수 있다.
- [31] 또한, 상기 Sn계 도메인의 평균직경의 크기의 하한은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 상기 Sn계 도메인의 평균직경의 크기가 $0.01\ \mu\text{m}$ 미만인 경우는 물리적으로 성립하기 어려울 수 있으므로, Sn계 도메인의 평균직경은 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상일 수 있다.
- [32] 또한, 도메인 형태나 도메인들이 연결되어진 다공성의 Sn 또는 Sn계 합금 코팅층이 수 내지 수십 μm 의 두께를 가지게 되면, 리튬과의 합금(삽입)시 탄소계 음극 활물질 표면 위에 석출된 코팅층이 박리되거나 부서질 수 있어 수명 특성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [33] 따라서, 상기 코팅층의 밀도는 2.2(기공도: 80%에 대응)내지 5.9(기공도: 20%에 대응) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 의 범위, 또는 2.3 내지 3.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 의 범위, 또는 3.3 내지 4.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 의 범위일 수 있는데, 이는 외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 금속염 수용액 중의 금속이온을 환원제의 힘에 의해 자기 촉매적으로 환원시켜 피처리물의 표면 위에 금속을 석출시키는 방법인 무전해 도금방법을 사용한 경우의 Sn계 코팅층에 비하여 높은 밀도를 나타낸다. 그리고, Sn계 도메인은 상기 탄소재

입자 표면에 균일하게 형성된다. 이러한 Sn계 도메인의 높은 밀도와 균일한 코팅으로 인하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 우수한 전지성능을 발휘할 수 있다.

- [34] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질에 사용되는 탄소재는 당 분야에서 음극 활물질로서 사용할 수 있는 탄소재라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 메조카본 마이크로비즈(MCMB), 탄소섬유, 카본블랙 등이 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [35] 또한, 상기 탄소재는 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. 탄소재의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이면 음극의 초기효율이 저하될 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄소재의 비표면적의 하한은 특별히 제한되지 않는다. 바람직한 하한으로 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 들 수는 있으나, 이는 단순한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [36] 그리고 상기 탄소재는 그 평균입경이 $5 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 내지 $40 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 탄소재의 평균입경이 $5 \mu\text{m}$ 미만이면 탄소재의 미세분말로 인해 음극의 초기 효율이 저하될 수 있으며, $100 \mu\text{m}$ 초과이면 음극 슬러리의 코팅시에 공정성이 저하되고 전극에 스크래치가 증가할 수 있다.
- [37] 본 발명의 음극 활물질은 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.
- [38] 먼저, 전기도금용 배쓰(bath)에 상대전극과 주전극을 배치하고, 도금용 전해액을 채운다.
- [39] 도 1을 참조하면, 전기도금용 배쓰(bath)에 Sn 이온의 공급을 위한 Sn계 상대전극과 Sn이 석출되는 주전극을 배치하고, 상기 전기도금용 배쓰(bath)에 도금용 전해액을 담는다. 이러한 도금용 전해액으로는 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니지만 산성계 Ni-Sn, Sn-Zn, Sn-Co, Sn-Pb 욕(浴); 황산계 Sn 욕; 염산계 Sn 욕; 슬폰산계 Sn, Sn-Pb, Sn-Bi 욕; 시안계 Sn-Cu, Sn-Ag 욕; 피로린계 Sn, Sn-Cu, Sn-Pb, Sn-Zn 욕 등을 사용할 수 있다. 상기 Sn계 상대전극은 Sn 이온을 공급하기 위한 것으로, Sn계 전극 또는 Sn계 합금으로 이루어진 전극을 사용할 수 있다. 그리고, Sn계 도메인의 석출을 위한 주전극으로는, 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니지만, SuS 또는 Ni를 사용할 수 있다.
- [40] 이후에, 상기 도금용 전해액에 탄소재를 분산시키고, 전기를 통전시켜, 상기 탄소재 입자의 표면에 복수의 Sn계 도메인들로 이루어진 코팅층을 형성한다.
- [41] 도 1을 참조하면, 상기 배쓰는 교반기를 구비하고 있으므로, 이러한 교반기를 작동시켜 탄소재를 도금용 전해액에 균일하게 분산시킬 수 있다. 상대전극과 주전극을 통하여 흐르는, 전기도금을 위해 사용되는 전류는 예를 들면, 0.1 내지 10 A인 것을 사용할 수 있고, 적용 전류의 시간차와 전류치를 조절하여 펄스 전류로서 사용할 수 있다. 또한 바람직하게는 10 분 내지 5 시간 가량 전기석출을 진행할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, Sn^{2+} 이온은 주전극으로부터 전자를 공급받아서 탄소재 입자의 표면에 석출된다.

- [42] 이러한 분산 전기 석출 방법은 세미 배치(semi batch) 형식의 반응기를 사용할 수 있는데, 이는 사용되는 도금액의 Sn 또는 Sn과 합금형태로 형성되는 금속, 예를 들면, Ni, Cu, Co, Zn, Pb 등의 이론 석출량의 최대치를 계산할 수 있으며, 분산 전기 석출 후에 탄소표면 층에 Sn 또는 Sn계 합금이 도금된 활물질과 도금액의 회수가 용이한 장점이 존재한다. 또한, 상기에서 사용된 도금용 전해액은 회수하여 재활용이 가능하다.
- [43] 이와 같이 제조된 본 발명의 음극 활물질은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법에 따라 음극으로 제조될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 양극도 상기 음극과 마찬가지로 당 분야의 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 전극 활물질에 결합제와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.
- [44] 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [45] 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [46] 전극이 제조되면, 이를 사용하여 당분야에 통상적으로 사용되는, 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해액을 구비하는 리튬 이차전지가 제조될 수 있다.
- [47] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

- [48] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [49] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [50] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [52] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[53]

[54] 실시예

[55] 실시예 1. 음극 활물질의 제조

[56] 카본계 활물질 위에 Ni-Sn을 코팅하기 위해서 도금액 (Ni-Sn 전해질 용액)을 준비하였다. Ni-Sn 도금액의 조성은 0.5 M의 피로린산 칼륨(Potassium pyrophosphate, $K_2P_2O_7$) 수용액에 0.075 M의 염화니켈 육수화물 (Nickel chloride

hexahydrate, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.175 M의 주석니켈 이수화물 (Tin chloride dehydrate $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 0.125 M 글리신 (glycine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)을 첨가하여 제조하였으며, 도금액의 pH 조절은 26%의 암모니아수(ammonia solution, NH_4OH)를 이용하였다.

[57] 상기와 같이 제조된 Ni-Sn 도금액 177g에 구형화 천연흑연 135g을 분산시켜서, 고형분 43.3%의 도금액 전해액(pH 8.02)를 준비하였다.

[58] 도 1에 도시된 바와 같이, 상대전극으로 Sn-플레이트, 주전극으로 SuS 메쉬를 배치하고, 앞서 준비된 도금액 전해액이 담긴 100 ml 비이커를 구비한 전기 도금 장치를 이용하여, 전류가 1.0 A이고, 1 시간 동안 교반 속도 800 내지 900 rpm의 조건으로 분산 Ni-Sn 전기도금(dispersive Ni-Sn electroplating)을 실시하였다.

[59] 이후, 전기도금에 의해 얻어진 결과물을 pH 7.0 내지 7.51의 조건에서 증류수로 수세하고, 130°C에서 24시간 동안 건조하여 수율 약 90% 이상의 Ni-Sn 합금이 코팅된 천연흑연 입자의 음극 활물질을 제조하였다.

[60]

[61] 실시예 2. 리튬 이차전지의 제조

[62] 상기 제조된 음극 활물질, 바인더로 SBR(styrene-butadiene rubber), 증점제로 CMC(carboxy methyl cellulose) 및 도전제로 아세틸렌 블랙을 95:2:2:1의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 물(H_2O)와 함께 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 65 μm 의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 필요한 크기로 펀칭(punching)하여 음극을 제조하였다.

[63] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합하고, 상기 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 비수전해액을 제조하였다.

[64] 또한, 상대전극, 즉 양극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[65]

[66] 비교예 1. 리튬 이차전지의 제조

[67] 상기 음극 활물질로 Ni-Sn 합금이 코팅되지 않은 구형화 천연흑연 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[68]

[69] 시험예 1. 음극 활물질의 표면 확인

[70] Ni-Sn 합금이 코팅되지 않은 구형화 천연흑연 입자와, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질인 Ni-Sn 합금이 코팅된 천연흑연 입자의 표면을 SEM 사진을 통하여 관찰하였고, 이를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다.

[71]

- [72] 시험예 2. 음극 활물질을 이용한 코인셀의 사이클 특성 평가
- [73] 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 전지를 사용하여 충방전 특성을 평가하였다.
- [74] 전지의 충전은 5 mV까지 0.1 C 정전류-정전압 모드로 충전한 후, 5mV에서 전류가 0.005C에 도달할 때까지 정전류 모드로 방전한 후 종료하였다. 전지의 방전은 1.0V까지 정전류로 방전을 수행하였다.
- [75] 50 사이클에서의 수명 특성 평가 결과를 하기 도 4에 나타내었다.
- [76] 도 4를 참조하면, Ni-Sn 합금이 코팅된 천연흑연 입자를 음극 활물질로 사용한 이차전지인 실시예 2의 경우는 단순히 천연흑연 입자를 음극 활물질로 적용한 이차전지인 비교예 1의 경우와 비교하면 코팅된 Ni-Sn에 의한 용량 증가와 동등한 사이클 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 실시예 2의 경우 천연흑연 입자에 Ni-Sn 합금이 코팅되어 있어도, 쿨롱 효율 면에서 비교예 1과 거의 동일한 수준을 나타내고 있음을 알 수 있다.

청구범위

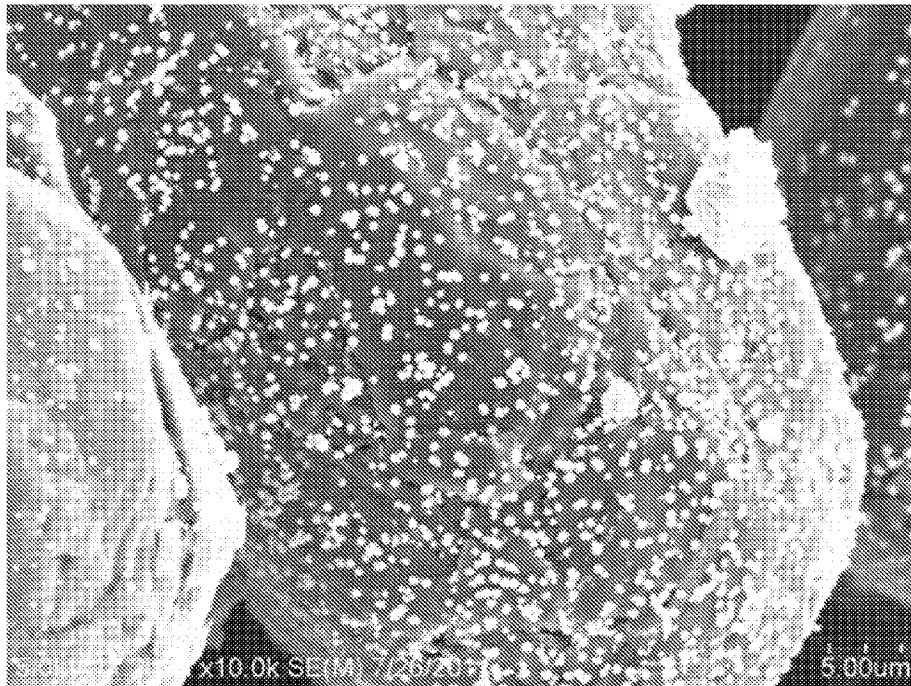
- [청구항 1] 탄소재; 및 상기 탄소재 입자의 표면에 형성되며, 평균직경의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 복수의 Sn계 도메인들로 형성된 코팅층을 구비하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 Sn계 도메인은 Sn, Sn 합금 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 Sn 합금은 Sn과, Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Hg, Pb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 금속의 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코팅층의 밀도는 2.2 내지 $5.9\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 탄소재는 천연 흑연, 인조 흑연, 메조카본 마이크로비즈(MCMB), 탄소섬유 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 탄소재는 비표면적이 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 탄소재는 평균입경이 5 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 8] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 구비한 리튬 이차전지의 음극에 있어서,
상기 음극 활물질이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 음극 활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 9] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,
상기 음극이 제8항에 따른 음극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 전기도금용 배쓰(bath)에 상대전극과 주전극을 배치하고, 도금용 전해액을 채우는 단계; 및

상기 도금용 전해액에 탄소재를 분산시킨 후에 전기를 통전시켜, 상기 탄소재 입자의 표면에 복수의 Sn계 도메인들로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 상기 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 11]

상기 도금용 전해액은 산성계 Ni-Sn, Sn-Zn, Sn-Co, Sn-Pb 욕; 황산계 Sn용; 염산계 Sn 욕; 술폰산계 Sn, Sn-Pb, Sn-Bi 욕; 시안계 Sn-Cu, Sn-Ag 욕; 및 피로린계 Sn, Sn-Cu, Sn-Pb, Sn-Zn 욕인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

[Fig. 3]



[Fig. 4]

