(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0072112
(43) 공개일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0175344
(22) 출원일자 2016년12월21일
심사청구일자 없음

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

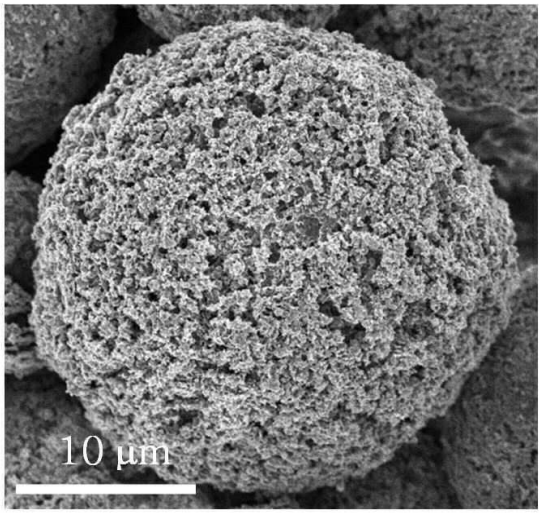
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 표면부에 다수의 기공이 위치하는 탄소계 입자인, 다공성 코어 입자; 상기 다공성 코어 입자 상에 위치하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소계 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)

명 세 서

청구범위

청구항 1

BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 탄소계 입자인, 다공성 코어 입자;

상기 다공성 코어 입자 상에 위치하며, 비정질 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및

상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소계 코팅층;을 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 코어 입자는,표면부에 다수의 기공이 위치하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 코어 입자의 표면부는,

직경이 10 내지 70 ㎛ 인 탄소계 입자의 표면으로부터, 반경의 0 % 초과 20 % 이하까지의 영역인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층은,

복수의 비정질 실리콘 나노 입자가 아일랜드(island) 형태, 필름(film) 형태, 또는 이들의 조합인 형태로 분산된 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

탄소계 입자의 표면에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;

상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;

상기 다공성 코어 입자 상에 비정질 실리콘 나노 입자를 부착하여, 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는 하나의 반응기 내에서, 화학

기상증착법을 이용하여 연속적으로 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는

규소계 전구체를 사용하여 상기 금속 나노 입자가 표면에 상기 실리콘 코팅층을 형성한 뒤, 상기 반응기 내부 온도를 승온시킨 상태에서, 탄화수소계 전구체를 사용하여 상기 실리콘 코팅층 상에 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계;는,

실레인(silane, SiH_4), 다이클로로실레인(Dichlorosilane, SiH_2Cl_2), 실리콘 테트라플루오라이드 (Silicon Tetrafluoride, SiF_4), 실리콘 테트라틀로라이드(Silicon Tetrachloride, $SiCl_4$), 메틸실레인(Methylsilane, CH_3SiH_3), 다이실레인(Disilane, Si_2H_6), 또는 조합인 규소계 전구체를 사용하는 것인

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는,

아세틸렌(acetylene, C_2H_2), 에틸렌(ethylene, C_2H_4), 또는 이들의 조합인 탄화수소계 전구체를 사용하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는,

300 내지 900 ℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 다공성 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는,

졸-겔(sol-gel), 환류(reflux), 스프레이-드라이(spray-dry), 또는 이들의 조합인 용액법을 이용하여 수행되는

것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는,

상기 다공성 코어 입자, 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계;

상기 용액 내에서, 상기 금속 원료 물질을 상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전(precipitation)시키는 단계; 및

상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전된 금속 원료 물질이 금속 나노 입자로 성장되는 단계;을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속 원료 물질은,

니켈(Ni) 원료 물질, 철(Fe) 원료 물질, 코발트(Co) 원료 물질, 망간(Mn) 원료 물질, 이들의 혼합물, 또는 이들의 합금을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자의 직경은,

5 내지 800 nmm인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는,

니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 이들의 혼합물, 또는 이들의 합금을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는,

금속 나노 입자/탄소계 코어 입자의 중량 비율이 1 / 100 내지 30 / 100 가 되도록 부착시키는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;에서,

상기 탄소계 입자의 표면에 부착된 금속 나노 입자가, 상기 탄소계 입자의 표면을 식각하여, 상기 식각된 위치에 기공이 형성되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;는,

800 내지 1000℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제5항에 있어서,

상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;는,

1 내지 6 시간 동안 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 늘이고 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] 현재 상용화된 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, BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 탄소계 입자인, 다공성 코어 입자; 상기 다공성 코어 입자 상에 위치하며, 비정질 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소계 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0011] 구체적으로, 상기 다공성 코어 입자는, 표면부에 다수의 기공이 위치하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 다공성 코어 입자의 기공은, 직경이 10 내지 70 ㎛일 수 있다.

[0013] 상기 다공성 코어 입자의 표면부는, 직경이 10 내지 70㎛인 탄소계 입자의 표면으로부터, 반경의 0 % 초과 20 % 이하까지의 영역을 의미할 수 있다.

[0014] 이와 관련하여, 상기 다공성 코어 입자는, 상기 탄소계 입자가, 그 표면으로부터 내부로 식각되어, 상기 영역에 다수의 기공이 형성된 것일 수 있다.

[0015] 이러한 다수의 기공에는, 다수의 금속 나노 입자;가 위치할 수 있다. 상기 탄소계 입자는, 그라파이트(graphite), 비정질 탄소, 그래핀, 및 카본 블랙 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 한편, 상기 실리콘 코팅층은, 복수의 비정질 실리콘 나노 입자가 아일랜드(island) 형태, 필름(film) 형태, 또는 이들의 조합인 형태로 분산된 것일 수 있다.

[0017] 상기 비정질 실리콘 나노 입자는, 구형 입자일 수 있고, 비정질일 수 있고, 그 직경은 5 내지 100 ㎚일 수 있다.

[0018] 상기 실리콘 코팅층의 총 두께는 5 내지 100 ㎚일 수 있다.

[0019] 이와 독립적으로, 상기 탄소계 코팅층은, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소로 이루어진 것일 수 있고, 총 두께가 5 내지 100 ㎚ 일 수 있다.

[0020] 상기 음극 활물질에서, 실리콘 코팅층/ 다공성 코어 입자의 중량 비율은 3/100 내지 20/100일 수 있고, 탄소계 코팅층/ 다공성 코어 입자의 중량 비율은 2/100 내지 10/100 일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 음극 활물질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 다공성 코어 입자는 70 내지 95 중량% 포함되고, 상

기 실리콘 코팅층은 3 내지 20 중량% 포함되고, 상기 탄소계 코팅층은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 음극 활물질의 총 직경은 10 내지 70 ㎛ 일 수 있다.

[0023] 상기 음극 활물질의 BET 비표면적은 0.3 내지 7 m^2/g 일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 탄소계 입자의 표면에 금속 나노 입자를 부착하는 단계; 상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계; 상기 다공성 코어 입자 상에 비정질 실리콘 나노 입자를 부착하여, 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는 하나의 반응기 내에서, 화학기상증착법을 이용하여 연속적으로 수행되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0026] 구체적으로, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는 규소계 전구체를 사용하여 상기 금속 나노 입자가 표면에 상기 실리콘 코팅층을 형성한 뒤, 상기 반응기 내부 온도를 승온시킨 상태에서, 탄화수소계 전구체를 사용하여 상기 실리콘 코팅층 상에 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계;는, 실레인(silane, SiH_4), 다이클로로실레인(Dichlorosilane, SiH_2Cl_2), 실리콘 테트라플루오라이드 (Silicon Tetrafluoride, SiF_4), 실리콘 테트라틀로라이드(Silicon Tetrachloride, $SiCl_4$), 메틸실레인(Methylsilane, CH_3SiH_3), 다이실레인(Disilane, Si_2H_6), 또는 조합인 규소계 전구체를 사용하여, 300 내지 900 ℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계는, 아세틸렌(acetylene, C_2H_2), 에틸렌(ethylene, C_2H_4), 또는 이들의 조합인 탄화수소계 전구체를 사용하여, 500 내지 1000 ℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0029] 한편, 상기 탄소계 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는, 용액을 사용하는 방법이라면, 특별한 수행 방법으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 졸-겔(sol-gel), 환류(reflux), 스프레이-드라이(spray-dry), 또는 이들의 조합인 용액법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0030] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 다공성 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는, 상기 다공성 코어 입자, 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 용액 내에서, 상기 금속 원료 물질을 상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전(precipitation)시키는 단계; 및 상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전된 금속 원료 물질이 금속 나노 입자로 성장되는 단계;을 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 상기 금속 원료 물질은, 니켈(Ni) 원료 물질, 철(Fe) 원료 물질, 코발트(Co) 원료 물질, 망간(Mn) 원료 물질, 이들의 혼합물, 또는 이들의 합금일 수 있다. 즉, 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 이들의 혼합물, 또는 이들의 합금인 금속 나노 입자로 형성될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0032] 상기 금속 나노 입자는, 예를 들어, 철-니켈 합금(Fe-Ni), 코발트-니켈 합금(Co-Ni) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0033] 상기 금속 나노 입자는, 직경이 5 내지 800 ㎚ 인 것일 수 있고, 금속 나노 입자/탄소계 코어 입자의 중량 비율이 1 / 100 내지 30 / 100 가 되도록 부착시킬 수 있다.

[0034] 상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;에서,상기 탄소계 입자의 표면에 부착된 금속 나노 입자가, 상기 탄소계 입자의 표면을 식각하여, 상기 식각된 위치에 기공이 형성될 수 있다.

[0035] 상기 열처리는, 700 내지 1200℃의 온도 범위에서, 1 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;에서, 상기 수득된 다공성 코어 입자의 기공에, 상기 금속 나노 입자가

잔존할 수 있다. 이처럼 금속 나노 입자가 잔존하는 다공성 코어 입자의 표면에, 앞서 언급한 바와 같이 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성할 수 있다.

[0037] 이와 달리, 상기 다공성 코어 입자의 표면에 잔존하는 금속 나노 입자를 제거하는 단계;를 거친 뒤, 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 산처리에 의해 상기 금속 나노 입자를 선택적으로 식각하여 제거할 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 전술한 음극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 전지에 적용되어 수명 특성 및 출력 특성을 향상시키는 데 기여한다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예 1에서 사용된 그라파이트(graphite) 입자의 SEM 사진이다,

도 3은, 본 발명의 실시예 1에서 합성된 graphite@nano-Ni의 SEM 사진이다,

도 4는, 본 발명의 실시예 1에서 표면이 식각된 그라파이트 입자(Etched graphite, EG)의 SEM 사진이다,

도 5는, 본 발명의 실시예 1에서 최종 수득된 음극 활물질 입자의 SEM 사진이다.

도 6은, 본 발명의 실시예 1에서 표면이 식각된 그라파이트 입자(Etched graphite, EG)의 SEM 사진이다,

도 7 및 8은, 본 발명의 평가예 2에서, 그라파이트 입자와 Ni 전구체의 단순 혼합물을 이용하여, 상기 그라파이트 입자의 표면을 식각 처리한 결과물에 관한 SEM 사진이다.

도 9 내지 11은, 본 발명의 실시예 1에서 표면이 식각된 그라파이트 입자(Etched graphite, EG)의 SEM 사진이다, 구체적으로, 본 발명의 평가예 2에 따라, 그라파이트 입자의 식각 처리(열처리) 시간을 1시간, 6시간, 및 8시간으로 달리하여, 각각 도9, 도 10, 및 도 11에 나타낸 것이다.

도 12는, 본 발명의 평가예 2에서, 각 리튬 이차 전지의 비용량 대비 전압 특성을 평가한 결과이다.

도 13은, 본 발명의 평가예 2에서, 정전류 조건에서의 각 리튬 이차 전지의 출력 특성을 평가한 결과이다.

도 14는, 본 발명의 평가예 2에서, 정전류 및 정전압 조건에서의 각 리튬 이차 전지의 출력 특성을 평가한 결과이다.

도 15는, 본 발명의 평가예 3에서, 각 리튬 이차 전지의 초기 용량을 평가한 결과이다.

도 16 및 17은, 본 발명의 평가예 3에서, 각 리튬 이차 전지의 출력 특성을 평가한 결과이다.

도 18은, 본 발명의 평가예 3에서, 각 리튬 이차 전지의 수명 특성을 평가한 결과이다.

도 19 내지 22는, Etched graphite@nano-Si와, 실시예 1의 음극 활물질에 대한 BET 비표면적을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 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.

[0046] **리튬 이차 전지용 음극 활물질**

[0047] 본 발명의 일 구현예에서는, BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 탄소계 입자인, 다공성 코어 입자; 상기 다공성 코어 입자 상에 위치하며, 비정질 실리콘 나노 입자를 포함하는 실리콘 코팅층; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소계 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0048] 상기 다공성 코어 입자는, 일반적인 그라파이트 입자에 대비하여, 그 표면부에 존재하는 다수의 기공에 의해 증가된 BET 비표면적, 구체적으로 3.00 m^2/g 이상의 BET 비표면적을 가진다. 이로써, 그 상부에 위치하 실리콘 코팅층의 부피 팽창을 완충할 수 있는 공간을 마련한 것이다. 이로써, 음극 활물질의 안정성이 기여한다.

[0049] 또한, 상기 실리콘 코팅층은, 비정질 실리콘 나노 입자를 포함함으로써, 그 작은 크기에 의하여 부피 팽창이 완화되고, 그라파이트 입자 대비 고용량을 가져 음극 활물질의 용량 향상에 기여한다.

[0050] 아울러, 상기 탄소계 코팅층은, 상기 실리콘 코팅층의 상부에 위치하여, 그 부피 팽창을 억제하며, 표면에서의 전자 전도성 향상, 나아가 전지의 출력 특성 향상에 기여한다.

[0051] 이처럼, 상기 음극 활물질은, 상기 다공성 코어 입자 상에 상기 실리콘 코팅층 및 상기 탄소계 코팅층에 의한 이중 코팅층이 형성된 것으로, 고용량을 발현하면서도, 전지 구동 중 안정성을 유지하며, 전지의 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 것이다.

[0052] 이하, 상기 음극 활물질에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0054] 다공성 코어 입자

[0055] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 다공성 코어 입자는, 일반적인 그라파이트 입자에 대비하여, 그 표면부에 존재하는 다수의 기공에 의해 증가된 BET 비표면적을 가진다. 구체적으로 그 BET 비표면적은 3.00 m^2/g 이상, 더욱 구체적으로 0.3 m^2/g 이상 7 m^2/g 이하일 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 다공성 코어 입자는, 그라파이트(graphite), 비정질 탄소, 및 그래핀중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 탄소계 입자가, 그 표면으로부터 일정 깊이가 식각되어 기공이 형성된 것일 수 있다.

[0057] 더욱 구체적인 예를 들어, 상기 탄소계 입자의 표면에 금속 나노 입자가 균일하게 부착된 상태에서 열처리되면, 상기 금속 나노 입자가 부착된 부위에서, 상기 금속 나노 입자에 의해 탄소계 입자의 표면이 식각될 수 있다. 즉, 상기 다공성 코어 입자는, 상기 탄소계 입자가, 그 표면으로부터 내부로 식각되어, 상기 영역에 다수의 기공이 형성된 것일 수 있다.

[0058] 이에 따라 형성된 다수의 기공에는, 상기 금속 나노 입자가 다수 포함되어 있을 수 있다. 후술하겠지만, 상기 금속 나노 입자는 제거될 수 있고, 제거되지 않은 채 상기 다공성 코어 입자 내 다수의 기공에 위치하게 될 수도 있다.

[0059] 상기 금속 나노 입자의 직경 및 이에 의해 식각된 깊이가, 상기 다공성 코어 입자의 표면부를 결정한다. 여기서, 상기 다공성 코어 입자의 표면부는, 직경이 10 내지 70 ㎛인 탄소계 입자의 표면으로부터, 반경의 0 % 초과 20 % 이하까지의 영역, 구체적으로 1% 이상 20 % 이하까지의 영역을 의미할 수 있다. 이 범위에서, 상기 다공성 코어 입자의 BET 비표면적이, 일반적인 그라파이트 입자에 대비하여 증가된 이점이 있다. 실리콘 나노 입자의 직경이 커질수록 상기 표면부가 넓어지는데, 이에 대한 설명은 후술한다.

[0060] 다만, 상기 탄소계 입자 반경의 20%를 초과하는 영역에 기공이 형성될 경우, BET 비표면적이 지나치게 커져 전지에 적용 시 성능 저하를 일으키는 문제가 있다. 이와 달리, 상기 탄소계 입자 반경의 1 % 미만의 영역에 기공이 형성될 경우, BET 비표면적 증가가 미미하다.

[0061] 한편, 상기 금속 나노 입자의 형태가 구형일 때, 식각되어 형성된 기공의 형태도 구형이 될 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 입자의 직경이 상기 다공성 코어 입자의 기공 직경을 결정할 수 있고, 상기 다공성 코어 입자의 기공 직경은 5 내지 800 ㎚ 일 수 있다. 실리콘 나노 입자의 직경이 커질수록 상기 기공 직경이 커지는데, 이에 대한 설명은 후술한다.

[0063] 실리콘 코팅층

[0064] 한편, 상기 실리콘 코팅층은, 복수의 실리콘 나노 입자가 아일랜드(island) 형태, 필름(film) 형태, 또는 이들의 조합인 형태로 분산된 것일 수 있다. 후술하겠지만, 적절한 규소계 전구체를 사용하고, 화학 기상 증착법을 이용하여, 상기 그래핀 코팅층 상에 상기 필름(film) 형태 및 아일랜드(island) 형태가 혼재된 실리콘 코팅층을 형성할 수 있다.

[0065] 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.

[0066] 그런데, 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, 화성 효율이 개선될 수 있다.

[0067] 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.

[0068] 상기 화학 기상 증착법에 의해 형성된 실리콘 나노 입자는, 직경이 5 내지 100 ㎚ 인 구형 입자일 수 있고, 비정질일 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.

[0069] 상기 실리콘 코팅층의 총 두께는, 5 내지 100 ㎚ 일 수 있다.

[0071] 탄소계 코팅층

[0072] 상기 탄소계 코팅층은, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 비정질 탄소로 이루어진 것일 수 있고, 총 두께가 5 내지 100 ㎚ 일 수 있다.

[0073] 후술하겠지만, 상기 실리콘 코팅층을 형성한 뒤, 동일한 기기 내에서 연이어 적절한 탄화수소계 전구체를 사용하고, 화학 기상 증착법을 이용하여, 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성할 수 있다.

[0075] 전체 음극 활물질

[0076] 상기 음극 활물질에서, 실리콘 코팅층/ 다공성 코어 입자의 중량 비율은 3/100 내지 20/100일 수 있고, 탄소계 코팅층/ 다공성 코어 입자의 중량 비율은 2/100 내지 10/100 일 수 있다.

[0077] 또한, 상기 음극 활물질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 다공성 코어 입자는 70 내지 95 중량% 포함되고, 상기 실리콘 코팅층은 3 내지 20 중량% 포함되고, 상기 탄소계 코팅층은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0078] 상기 음극 활물질의 총 직경은, 10 내지 70 ㎛ 일 수 있다.

[0079] 상기 음극 활물질의 BET 비표면적은. 0.3 내지 7 m^2/g 일 수 있다.

[0080] 이를 만족할 경우, 상기 음극 활물질은 440 내지 900 mAh/g에 이르는 고용량을 발현하면서도, 수명 특성 및 안정성이 우수할 수 있다.

[0083] **리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법**

[0084] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 탄소계 입자의 표면에 금속 나노 입자를 부착하는 단계; 상기 금속 나노 입자

가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계; 상기 다공성 코어 입자 상에 비정질 실리콘 나노 입자를 부착하여, 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는 하나의 반응기 내에서, 화학기상증착법을 이용하여 연속적으로 수행되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0085] 이는, 전술한 음극 활물질을 제조하는 방법 중 하나이다. 구체적으로, 탄소계 코어 입자의 표면부에 다수의 기공을 형성하여 BET 비표면적 3.00 m^2/g 이상의 다공성 코어 입자로 수득한 뒤, 동일 반응기 내에서 화학기상증착법(Chemical Vapor Diposition, CVD)를 이용하여 비정질 실리콘 나노 입자를 부착함으로써 실리콘 코팅층을 형성한 뒤 연이어 탄소계 코팅층을 형성(이하, "연속 공정"이라 함)하는 일련의 공정이다.

[0086]

[0087] 이하, 상기 음극 활물질에 대한 상세한 설명은 생략하고, 상기 각 단계의 특징을 상세히 설명한다.

[0089] 연속 공정

[0090] 상기 다공성 코어 입자의 제조 공정을 설명하기에 앞서, 상기 연속 공정을 설명한다.

[0091] 상기 연속 공정에 의하면, 불연속 공정(예를 들어, 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성하는 공정이 서로 다른 경우)과 대비하여, 한 반응기 내에서 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성할 수 있어, 공정 운용 비용, 시간 등의 측면에서 이점이 있다. 또한, 상기 연속 공정은 CVD 법에 의한 것이므로, 용매를 사용하지 않고, 적절한 시기에 전구체만 교환하여 각 코팅층을 형성할 수 있다.

[0092] 구체적으로, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는 규소계 전구체를 사용하여 상기 금속 나노 입자가 표면에 상기 실리콘 코팅층을 형성한 뒤, 상기 반응기 내부 온도를 승온시킨 상태에서, 탄화수소계 전구체를 사용하여 상기 실리콘 코팅층 상에 상기 탄소계 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0093] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 코팅층을 형성하는 단계;는, 실레인(silane, SiH_4), 다이클로로실레인(Dichlorosilane, SiH_2Cl_2), 실리콘 테트라플루오라이드 (Silicon Tetrafluoride, SiF_4), 실리콘 테트라틀로라이드(Silicon Tetrachloride, $SiCl_4$), 메틸실레인(Methylsilane, CH_3SiH_3), 다이실레인(Disilane, Si_2H_6), 또는 조합인 규소계 전구체를 사용하여, 300 내지 900 ℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0094] 또한, 상기 실리콘 코팅층 상에 탄소계 코팅층을 형성하는 단계;는, 아세틸렌(acetylene, C_2H_2), 에틸렌(ethylene, C_2H_4), 또는 이들의 조합인 탄화수소계 전구체를 사용하여, 500 내지 1000 ℃의 온도 범위에서, 0.1 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0095] 상기 규소계 전구체 및 상기 탄화수소계 전구체는 액상 또는 기상일 수 있다.

[0096] 구체적인 예를 들어, 상기 액상 또는 기상의 규소계 전구체를 증기(vapor)화하고 화학기 증착법을 이용하여 상기 실리콘 코팅층을 형성한 뒤, 동일 반응기 내에서, 온도만을 승온하여, 상기 액상 또는 기상의 탄화수소계 전구체를 화학기상증착법을 이용하여 상기 탄소계 코팅층을 형성할 수 있다. 이때, 화학기상증착이 일어나는 반응기 내에는, 수소(H_2), 아르곤(Ar), 질소(N_2) 등의 기체가 일정한 유량으로 흐를 수 있다.

[0097] 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.

[0099] 다공성 코어 입자 제조 공정

[0100] 한편, 상기 다공성 코어 입자는, 금속 나노 입자를 이용하여 탄소계 입자의 표면을 식각함으로써 제조될 수 있

다.

[0101] 이때, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 금속 나노 입자의 전구체가 되는 원료 물질과, 상기 탄소계 입자를 용액 상에서 혼합하여, 상기 탄소계 입자의 표면에 금속 나노 입자를 성장시킨다.

[0102] 즉, 상기 탄소계 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는, 용액을 사용하는 방법이라면, 특별한 수행 방법으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 졸-겔(sol-gel), 환류(reflux), 스프레이-드라이(spray-dry), 또는 이들의 조합인 용액법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0103] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 다공성 코어 입자 상에 금속 나노 입자를 부착하는 단계;는, 상기 다공성 코어 입자, 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 용액 내에서, 상기 금속 원료 물질을 상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전(precipitation)시키는 단계; 및 상기 탄소계 코어 입자의 표면에 침전된 금속 원료 물질이 금속 나노 입자로 성장되는 단계;을 포함하는 것일 수 있다.

[0104] 상기 금속 원료 물질은, 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 또는 이들의 조합인 금속 나노 입자로 형성될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 철-니켈 합금(Fe-Ni), 코발트-니켈 합금(Co-Ni) 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0105] 상기 금속 나노 입자는, 직경이 5 내지 800 ㎚ 인 것일 수 있고, 금속 나노 입자/탄소계 코어 입자의 중량 비율이 1 / 100 내지 30 / 100 가 되도록 부착시킬 수 있다. 상기 금속 나노 입자의 직경과, 상기 탄소계 코어 입자 대비 상기 금속 나노 입자의 중량은, 상기 탄소계 입자가 식각되는 깊이(즉, 다공성 코어 입자의 표면부 영역) 및 기공 크기를 결정한다.

[0106] 구체적으로, 상기 금속 나노 입자 직경 및 상기 중량 비율이 각각의 범위 내에서 증가할수록, 상기 표면부 영역의 깊이는 깊어지고, 상기 다공성 코어 입자의 기공 크기가 증가한다.

[0107] 다만, 상기 각 범위를 초과할 경우 상기 탄소계 입자가 깊게 식각되고, 기공의 크기가 커져, 수득된 다공성 코어 입자의 BET 비표면적이 지나치게 증가할 수 있다. 이와 달리, 상기 각 범위 미만일 경우, 상기 탄소계 잎자가 얕게 식각되고, 기공의 크기는 작아져, 수득된 다공성 코어 입자의 BET 비표면적이 지나치게 감소할 수 있다. BET 비표면적에 따른 문제는 전술한 바와 같다.

[0108] 한편, 상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계;에서,상기 탄소계 입자의 표면에 부착된 금속 나노 입자가, 상기 탄소계 입자의 표면을 식각하여, 상기 식각된 위치에 기공이 형성될 수 있다.

[0109] 상기 열처리는, 수소 기체 분위기, 700 내지 1200℃의 온도 범위에서, 1 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위에서, 열처리 시간이 증가할수록, 상기 표면부 영역의 깊이는 깊어지고, 상기 다공성 코어 입자의 기공 크기가 증가한다.

[0110] 다만, 상기 열처리 온도 및 시간 범위를 초과할 경우 상기 탄소계 입자가 깊게 식각되고, 기공의 크기가 커져, 수득된 다공성 코어 입자의 BET 비표면적이 지나치게 증가할 수 있다. 이와 달리, 상기 열처리 온도 및 시간 범위 미만일 경우, 상기 탄소계 잎자가 얕게 식각되고, 기공의 크기는 작아져, 수득된 다공성 코어 입자의 BET 비표면적이 지나치게 감소할 수 있다. BET 비표면적에 따른 문제는 전술한 바와 같다.

[0111] 상기 금속 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하는 단계; 에서, 상기 수득된 다공성 코어 입자의 기공에, 상기 금속 나노 입자가 잔존할 수 있다. 이처럼 금속 나노 입자가 잔존하는 다공성 코어 입자의 표면에, 앞서 언급한 바와 같이 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성할 수 있다.

[0112] 이와 달리, 상기 다공성 코어 입자의 표면에 잔존하는 금속 나노 입자를 제거하는 단계;를 거친 뒤, 실리콘 코팅층 및 탄소계 코팅층을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 산처리에 의해 상기 금속 나노 입자를 선택적으로 식각하여 제거할 수 있다.

[0114] **리튬 이차 전지**

[0115] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 전술한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0116] 이는, 전술한 음극 활물질을 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 고용량 특성이 안정적으로 발현되어, 수명 특성 및 안정성이 우수한 리튬 이차 전지에 해당된다.

[0117] 상기 음극 활물질에 관한 설명은 전술한 바와 같아 생략하고, 이 외 상기 리튬 이차 전지의 구성 요소에 대해 자세히 설명하기로 한다.

[0119] 구체적으로, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0120] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다. 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

[0121] 전술한 바와 같이, 상기 리튬 이차 전지의 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

[0122] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.

[0123] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0124] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0125] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0126] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.

[0127] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0128] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0129] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0130] $Li_aA_{1-b}X_bD_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $LiE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$(0.90 ≤ a ≤1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}$

T_2($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$

[0131] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0132] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0133] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0134] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0135] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0136] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0137] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0138] 본 발명 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0139] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0140] 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0141]

[0142] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예들 중 일부일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0144] **실시예 1 (Etched graphite@nano-Si@C 구조의 음극 활물질)**

[0145] **(1) 음극 활물질의 제조**

[0146] **1) 원료 물질**

[0147] 탄소계 입자로는 직경이 20 ㎛ 이고 BET 비표면적이 0.32 m^2/g인 그라파이트(graphite) 입자를 사용하고(도 2), 규소계 전구체로는 실레인(silane, SiH_4) 기체를 사용하고, 탄화수소계 전구체로는 아세틸렌(acetylene, C_2H_2) 기체를 사용하였다.

[0148] **2) 탄소계 입자 표면 식각 공정 (다공성 코어 입자 제조 공정)**

[0149] 우선, 탄소계 입자 표면을 식각하여, 표면부에 다수의 기공을 형성하고, 이를 다공성 코어 입자로 수득하였다.

[0150] 구체적으로, 그라파이트 입자로 이루어진 분말 100 g에, 금속 전구체로 Ni 화합물인 Ni(II) chloride ($NiCl_26H_2O$) 을 25 g 사용하여, 이들을 메탄올/탈이온수 혼합 용액에 녹인 뒤 수산화나트륨 (NaOH) 10 ml 및 하이드라진 ($N_2H_4H_2O$) 1 ml을 첨가하여 니켈 나노 입자를 그라파이트 표면에 합성하였다. 이처럼 니켈 나노 입자가 표면에 부착된 탄소계 입자를 수소(H_2) 기체 분위기의 1000 ℃에서 6시간 동안 열처리하여, 표면부에 다수의 기공이 형성된 탄소계 입자를 다공성 코어 입자로 수득하였다(도 4). 이때 다공성 코어 입자의 BET 비표면적은 3.85 m^2/g로 측정되었다.

[0151] **3) 실리콘 코팅층 형성 공정 (평가예 1 기준)**

[0152] 상기 수득된 다공성 코어 입자의 표면에, CVD법으로 실리콘 나노 입자를 분산시켜, 실리콘 코팅층을 형성하였다.

[0153] 구체적으로, 상기 수득된 다공성 코어 입자를 CVD 기기(제조처: 대명)에 장착하고, 실레인(silane, SiH_4) 기체를 50 sccm의 유속으로 흘려주며, 450 ℃에서 0.5 시간 동안 처리하였다. 그 결과, 직경이 15 nm인 실리콘 나노 입자가 상기 다공성 코어 입자의 표면에 균일하게 분산된 형태로, 총 두께 15 nm 인 실리콘 코팅층이 형성된 것이 확인되었다.

[0154] **4) 탄소계 코팅층 형성 공정**

[0155] 상기 실리콘 코팅층이 형성된 입자를 반응기에 그대로 두고, 아세틸렌(acetylene, C_2H_2) 기체를 150 sccm의 유속으로 흘려주며, 900 ℃에서 0.5시간 동안 처리하였다. 그 결과, 탄소가 상기 실리콘 코팅층의 표면에 균일하게 코팅되어, 총 두께 10 nm인 탄소 코팅층이 형성된 것이 확인되었다.

[0156] **(2) 음극의 제조**

[0157] 상기 제조된 음극 활물질, 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버(SBR), 및 증점제로는 카르복시메틸셀룰로즈(CMC)를 준비하여, 이를 95.8:1:4.5:1.7(음극 활물질:바인더:증점제)의 중량비로 혼합한 후, 이온이 제거된 증류수에 분산시켜 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[0158] 상기 조성물을 Cu-호일 집전체에 도포한 후, 통상의 방법에 따라 건조 및 압연하여 전극 밀도 1.6 g/cm^3, 활물질 로딩 레벨 10 mg/cm^3의 음극을 준비하였다.

[0159] **(3) 리튬 이차 전지의 제작**

[0160] 상기 음극을 작동 전극으로 하고, 리튬 금속을 대극(counter electrode)으로 사용하여, 통상의 방법에 따라 코인 타입의 2032 반쪽 전지를 제작하였다.

[0161] 이 때, 작동 전극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로는

에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용액에 1M 농도의 $LiPF_6$ 및 10 중량%의 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 첨가제가 용해된 것을 사용하였다.

[0163] **평가예 1 (실시예 1 공정에 따른 BET 비표면적 변화 평가)**

[0164] 실시예 1에서, 각 공정이 진행됨에 따라, BET 비표면적이 변화하는 양상을 분석하고, 하기 표 1에 기록하였다. 또한, 각 공정 상태에 따른 SEM 사진을 촬영하여, 도 2 내지 5에 나타내었다.

[0165] 1) 구체적으로, 아무런 처리되지 않은 그라파이트 입자(Bare graphite), BET 비표면적이 0.32 m^2/g로 측정되었고, 그 표면 특성은 도 2에서 확인할 수 있다.

[0166] 2) 한편, 실시예 1의 첫 공정에서는 그라파이트 입자: 니켈 나노 입자의 중량비가 100:3.1이 되도록, 그라파이트 입자의 표면에 니켈 나노 입자를 부착시켰고(graphite@nano-Ni), 그 표면 특성은 도 3에서 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 3에서, 그라파이트 입자 표면에, 직경이 200 nm인 니켈 나노 입자가 균일하게 부착된 것을 확인할 수 있다.

[0167] 3) 상기 니켈 나노 입자가 부착된 그라파이트 입자를 수소 분위기에서 열처리함에 따라, 상기 니켈 나노 입자가 부착된 부위에서, 그라파이트 입자의 표면이 식각되었다(Etched graphite, EG). 상기 표면이 식각된 그라파이트 입자(Etched graphite, EG)는, 실시예 1의 다공성 코어 입자이며, 그 표면 특성은 도 4에서 확인할 수 있다.

[0168] 도 4와를 도 2(Bare graphite)와 비교했을 때, 그라파이트 입자의 표면으로부터, 그라파이트 입자 반경의 10 % 까지의 영역에 기공이 형성되고, 기공의 직경은 200 nm 인 것을 확인할 수 있다. 또한, 이때의 BET 비표면적은 3.85 m^2/g로 측정되었고, 아무런 처리되지 않은 음극 활물질은(Bare graphite)보다 비표면적이 상당히 증가하였음을 알 수 있다.

[0169] 4) 상기 다공성 코어 입자에 대해, 그라파이트 입자: 실리콘 나노 입자의 중량비가 100:5.2가 되도록 하여, 직경이 15 nm인 실리콘 나노 입자를 분산시켜 총 두께 15 nm인 실리콘 코팅층을 형성하였다. 이에 따라 형성된 실리콘 코팅층 표면에 탄소 코팅층을 형성시켰고, 그 표면 특성은 도 5에서 확인할 수 있다.

[0170] 이처럼 수득된 실시예 1의 음극 활물질은, BET 비표면적이 2.85 m^2/g로 측정되었고, 코팅에 의하여 상기 다공성 코어 입자보다 BET 비표면적이 감소하였지만, 아무런 처리되지 않은 음극 활물질(Bare graphite)보다는 여전히 BET 비표면적이 상당히 큼을 알 수 있다.

표 1

[0172]

	Bare graphite	graphite@nano-Ni	Etched graphite (EG)	Etched graphite@nano-Si@C (실시예 1)
BET ($m^2 g^{-1}$)	0.32	-	3.85	2.85
Ni 함량 (중량부)	0.0%	3.1%	3.1	3.1
Si 함량 (중량부	0.0%	0.0%	0.0	5.2
*주: Ni 및 Si의 각 함량은, Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)로 측정하였고, 표면이 식각된 그라파이트 입자(Etched graphite, EG) 100 중량부를 기준으로 한 중량부의 값임				

[0174] **평가예 2 (탄소계 입자 표면 식각 공정의 평가)**

[0175] 이번 평가예에서는, 실시예 1 공정 중에서도 탄소계 입자 표면 식각 공정만을 평가한다. 이를 위해, 식각 공정 수행 방법 및 시간을 달리하여 그라파이트 입자의 표면만 식각하고, 그 표면에 실리콘 코팅층와 탄소계 코팅층

은 형성하지 않은 상태에서 하기의 평가를 수행하였다.

[0177] **(1)식각 공정 수행 방법에 따른 병가**

[0178] 실시예 1의 원료 물질인 그라파이트 입자 그 자체(Bare graphite)를, Ni 전구체와 4: 1의 중량비로 혼합하고 수소 기체 분위기, 1000 ℃에서 6시간 동안 열처리하여, 그 결과물을 수득하였다.

[0179] 상기 그라파이트 입자와 Ni 전구체의 단순 혼합물을 처리한 결과물과, 실시예 1에서 표면이 식각된 그라파이트 입자에 대해, SEM 사진을 각각 촬영하여 그 표면 특성을 관찰하였다.

[0180] 구체적으로, 실시예 1에서 표면이 식각된 그라파이트 입자는, 도 6의 SEM 사진에서, 각각의 그라파이트 입자 표면이 골고루 식각되고, 각각의 식각된 입자 표면에는 니켈 나노 입자가 균일하게 부착되어 있으며, 그 상태에서 서로 뭉치지 않고 분산된 것을 확인할 수 있다.

[0181] 한편, 상기 혼합물을 처리한 결과물의 경우, 도 7 및 8의 SEM 사진에서, 각각의 그라파이트 입자 표면이 골고루 식각되지 못하고, 심지어 Ni 금속과 그라파이트 입자가 뭉쳐진 것을 확인할 수 있다.

[0182] 이는 식각 방법에 따른 차이로, 그라파이트 입자와 Ni 전구체의 단순 혼합물을 수소 기체 분위기에서 열처리한 경우에 대비하여, 동일한 물질을 사용하더라도, 실시예 1처럼 그라파이트 입자의 표면에 니켈 나노 입자를 균일하게 부착한 뒤 처리한 경우, 니켈 나노 입자가 부착된 부위에서 그라파이트 나노 입자의 표면이 식각될 수 있음을 의미한다.

[0184] **(2)식각 공정 수행 시간에 따른 평가 1**

[0185] 실시예 1에서, 탄소계 입자 표면 식각 시 열처리 온도는 동일하게 하되, 열처리 시간을 1시간, 6시간, 및 8시간으로 달리하여, 세 가지 샘플을 제조하고(Etched graphite- 1 hour, 6 hour, and 8 hour, respectively), 각각의 평가 결과를 하기 표 2에 기록하였다. 또한, 각 샘플의 SEM 사진을 촬영하여, 도 9 내지 11에 나타내었다.

[0186] 구체적으로, 도 9 내지 11과 표 2를 참고할 때, 동일 조건에서 수행 시간이 증가할수록, BET 비표면적은 증가하고, 식각된 깊이도 증가하는 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0188]

	Etched graphte - 1 hour	Etched graphite - 6 hour	Etched graphite - 8 hour
BET($m^2 g^{-1}$)	1.01	3.85	4.67
Etched Depth	0.2 m	1.5 m	> 3.0 m
*주: 식각 깊이(Etched Depth)는 단면 SEM 이미지를 통하여 직접 치수를 재어 평균 낸 값임			

[0190] **(3)식각 공정 수행 시간에 따른 평가 2 (비용량 대비 전압 특성)**

[0191] 실시예 1에서, 탄소계 입자 표면 식각 시 열처리 온도는 동일하게 하되, 열처리 시간을 1시간, 및 6시간으로 달리하여, 두 가지 샘플을 제조하였다(Etched graphite- 1 hour and 6 hour, respectively). 이 두 가지 샘플과, 아무런 처리되지 않은 음극 활물질(Bare graphite)을 각각 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 각각의 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0192] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건으로 전기화학적 분석을 실시하여 그 결과를 표 3 및 도 12에 나타내었다.

[0193] - Cut off Voltage(V): 0.005V-1.5V

[0194] - C-rate (C): 0.1C lithiation , 0.1C delithiation

[0195] 표 3 및 도 12에 따르면, 식각 공정 수행 시간에 따라 가변적인 초기 효율 값을 보임을 확인할 수 있다. 구체적으로, Bare 대비 식각한 경우, 리튬에 활성인 엣지면의 증가로 인해 충전 및 방전 과정시 과전압이 줄어드는 이

점이 있고, 이는 도 12에서 CV 구간이 현저히 짧아진 것을 통해 확인할 수 있다. 식각한 경우에도 1시간 대비 6시간은 훨씬 작은 과전압을 가지며 CV 구간 길이 또한 차이가 있음을 알 수 있다.

표 3

[0196]

Sample	Charge Capacity	Discharge Capacity	Initial Coulombic efficiency (I.C.E)
Bare graphite	333 mAh/g	323 mAh/g	96.9 %
Etched graphite - 1 hour	332 mAh/g	322 mAh/g	96.9 %
Etched graphite - 6 hour	343 mAh/g	322 mAh/g	93.7%

[0198] **(4)식각 공정 수행 시간에 따른 평가 3(정전류 조건에서의 출력 특성)**

[0199] 실시예 1에서, 탄소계 입자 표면 식각 시 열처리 온도는 동일하게 하되, 열처리 시간을 1시간, 및 6시간으로 달리하여, 두 가지 샘플을 제조하였다(Etched graphite- 1 hour and 6 hour, respectively). 이 두 가지 샘플과, 아무런 처리되지 않은 음극 활물질(Bare graphite)을 각각 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 각각의 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0200] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건으로 전기화학적 분석을 실시하여 그 결과를 표 4 및 도 13에 나타내었다. 이는, 각 샘플의 출력 특성을 확인하기 위하여 정전류(constant current)로 제어한 것이다. 참고로, 흑연계 음극 활물질은 당업계에서 통상적으로, 정전류(constant current)를 흘려준 뒤, 정전압(Constant voltage) 제어를 통해 리티에이션(lithiation)한다.

[0201] - Cut off Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0202] - C-rate (C): 0.1C - 5.0C Lithiation, 0.5C Delithiation

[0203] 표 4 및 도 13에 따르면, 식각 공정 수행 시간에 따라 출력 특성이 향상됨을 확인할 수 있다, 구체적으로, Bare 대비 식각한 경우, 리튬에 활성인 엣지면의 증가로 인해 충전 및 방전 과정시 과전압이 줄어드는 이점이 있고, 이는 도 13에서 향상된 출력 특성을 통해 확인할 수 있다. 식각한 경우에도 1시간 대비 6시간은 훨씬 작은 과전압을 가지며 출력 특성에서 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

[0205] **(4)식각 공정 수행 시간에 따른 평가 4 (정전류 및 정전압 조건에서의 출력 특성)**

[0206] 실시예 1에서, 탄소계 입자 표면 식각 시 열처리 온도는 동일하게 하되, 열처리 시간을 6시간으로 달리하여, 샘플을 제조하였다(Etched graphite- 1 hour). 이 샘플과, 아무런 처리되지 않은 음극 활물질(Bare graphite)을 각각 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 각각의 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0207] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건으로 전기화학적 분석을 실시하여 그 결과를 도 14에 나타내었다. 이는, 제한 시간 내 각 샘플의 리티에이션(lithiation) 특성을 확인하기 위해, 정전류(constant current) 및 정전압(Constant voltage) 모드로 리티에이션(lithiation)시킨 뒤, 반응 시간으로 컷오프(cut-off)한 것이다.

[0208] - Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0209] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0210] - C-rate (C): 0.1C - 5.0C Lithiation, 0.5C Delithiation

[0211] 도 14에 따르면, Bare 대비 식각한 경우, 리튬 이온에 활성인 엣지면이 늘어남으로 인해 과전압이 감소되어 출력 특성이 향상되는 이점이 있음을 알 수 있다.

[0213] **평가예 3 (CVD 법을 이용한 연속 공정의 평가)**

[0214] 이번 평가예에서는, 실시예 1 공정에서, CVD법에 의해 동일 반응기 내에서 실리콘 코팅층과 탄소계 코팅층을 연속적으로 형성하는 공정(이하, "연속 공정"이라 함)의 이점을 평가한다. 이를 위해, 아무런 처리되지 않은 그라

파이트 입자(Bare graphite)와, 실시예1에서 최종 수득된 음극 활물질 입자를 비교하기로 한다.

[0215] 구체적으로, 아무런 처리되지 않은 그라파이트 입자(Bare graphite)를 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하여, 실시예 1의 리튬 이차 전지와 대비하여, 하기의 평가를 수행하였다.

[0217] **(1)초기 용량 평가**

[0218] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건에서 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 표 4 및 도 15로 기록하였다.

[0219] - Cut off Voltage(V): 0.005 V - 1.5 V

[0220] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0221] - C-rate (C): 0.1 C

[0222] 표 4 및 도 15에 따르면, Bare 대비 연속 공정에 의해 실리콘 코팅층과 탄소계 코팅층을 형성한 경우 소재의 비용량이 크게 증가할 뿐만 아니라 과전압 또한 줄어드는 이점이 있음을 알 수 있다.

표 4

[0224]

	Charge capacity	Discharge capacity	Initial C.E.
Bare graphite	333	323	96.7%
Etched graphite@nano-Si@C (실시예 1)	508	470	92.5%

[0226] **(1)출력 특성 평가**

[0227] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건에서 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 16(Lithiation) 및 도 17(Delithiation)로 기록하였다.

[0228] - Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0229] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0230] - C-rate (C): 0.1C - 5.0C Lithiation, 0.5C Delithiation

[0231] 도 16(Lithiation) 및 도 17(Delithiation)에 따르면, Bare 대비 연속 공정에 의해 실리콘 코팅층과 탄소계 코팅층을 형성한 경우 과전압의 감소로 인해 충전 및 방전 출력 특성이 크게 향상되는 이점이 있음을 알 수 있다.

[0233] **(2)수명 특성 평가**

[0234] 각 리튬 이차 전지에 대해, 하기 조건에서 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 18로 기록하였다.

[0235] - Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0236] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0237] - C-rate (C): 0.5C-rate

[0238] 도 18에 따르면, 연속 공정에 의해 실리콘 코팅층과 탄소계 코팅층을 형성한 경우, Bare 와 동등 수준의 수명 특성을 가지는 이점을 확인할 수 있다.

[0240] **평가예 4 (탄소계 코팅층 유무에 따른 평가)**

[0241] 이번 평가예에서는, 실시예 1의 최종 공정, 즉, 탄소계 코팅 유무에 대해 평가한다. 이를 위해, 실시예 1의 탄

소계 코팅 공정을 생략하고, 표면이 식각된 그라파이트 입자 표면에 실리콘 코팅층만을 형성한 입자를 음극 활물질(이하, "Etched graphite@nano-Si"라 함)로 하여, 실시예 1의 음극 활물질과 대비한 하기의 평가를 수행하였다.

[0243] **(1) 표면 특성 및 BET 비표면적 비교**

[0244] Etched graphite@nano-Si와, 실시예 1의 음극 활물질에 대해, 각각의 SEM 사진을 도 19 내지 22에 나타내고, BET 비표면적을 측정하였다.

[0245] 도 19 및 20을 참고하면, 실시예 1에서 탄소계 코팅층이 형성되기 전, 표면이 식각된 그라파이트 입자 표면에 실리콘 나노 입자가 균일하게 부착된 것을 확인할 수 있다. 이처럼 부착된 실리콘 나노 입자 상에, 탄소계 코팅층이 형성된 것이며, 그 구체적인 표면 특성은 도 21 및 22에서 확인할 수 있다.실시예 1에서 탄소계 코팅층이 형성되기 전 Etched graphite@nano-Si의 BET 비표면적은 2.49 m^2/g로 측정되었고, 여기에 탄소계 코팅층이 형성된 실시예 1의 음극 활물질은 BET 비표면적이 2.85 m^2/g인 것으로 측정되었는데, 이는 탄소계 코팅층 형성에 따라 BET 비표면적이 약간 증가한 것이며, 여전히 Bare graphite 대비 상당히 증가한 BET 비표면적이다.

[0247] **(2)수명 특성 평가**

[0248] Etched graphite@nano-Si를 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다. 이를 실시예 1의 리튬 이차 전지와 대비하여, 하기 조건에서 전기화학적 특성을 평가하고, 그 결과를 도 23에 기록하였다.

[0249] - Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0250] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0251] - C-rate (C): 0.5C-rate

[0252] 도 23에 따르면, Etched graphite@nano-Si 대비, 표면에 탄소계 코팅층을 더 형성한 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 경우, 수명 특성이 더욱 우수함을 확인할 수 있다. 이는, 탄소층이 실리콘 표면을 전해액 노출로부터 보호해줄 뿐만 아니라 뛰어난 전기 전도성 공급에 기인한 것임을 추론할 수 있다.

[0254] **(3)출력 특성 평가**

[0256] *Etched graphite@nano-Si를 음극 활물질로 적용하여, 실시예 1의 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다. 이를 실시예 1의 리튬 이차 전지와 대비하여, 하기 조건에서 전기화학적 특성을 평가하고, 그 결과를 도 24에 기록하였다.

[0257] - Voltage(V): 0.005V-1.0V

[0258] - Cut off Voltage(V) : 0.005V (1/100C cut-off)

[0259] - C-rate (C): 0.1C - 5.0C Lithiation, 0.5C Delithiation

[0260] 도 24에 따르면, Etched graphite@nano-Si 대비, 표면에 탄소계 코팅층을 더 형성한 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 경우, 출력 특성이 더욱 우수함을 확인할 수 있다. 이 역시, 탄소층이 실리콘 표면을 전해액 노출로부터 보호해줄 뿐만 아니라 뛰어난 전기 전도성 공급에 기인한 것임을 추론할 수 있다.

[0262] 본 발명은 상기 실시예에 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 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

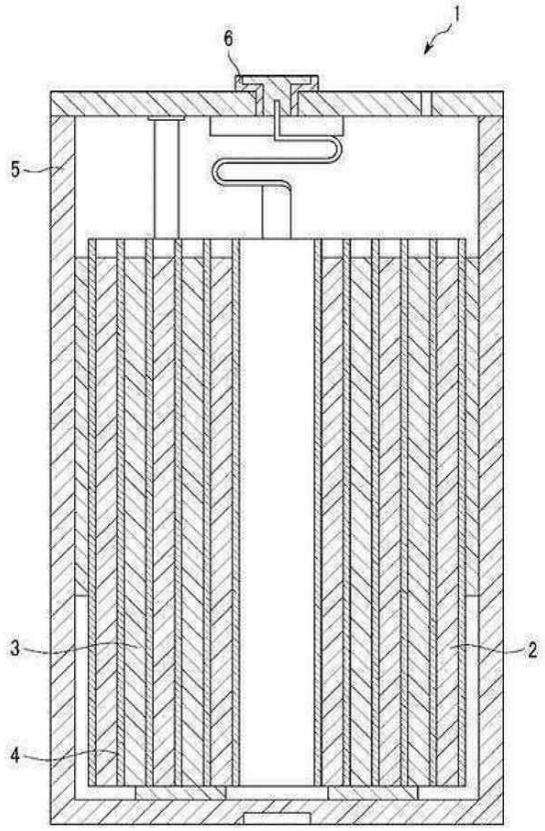
[0264] 1: 리튬 이차 전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

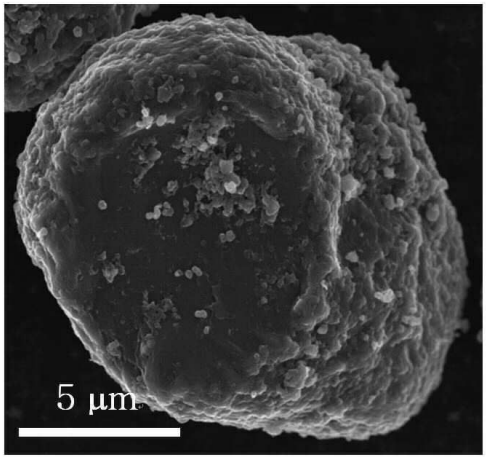
5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

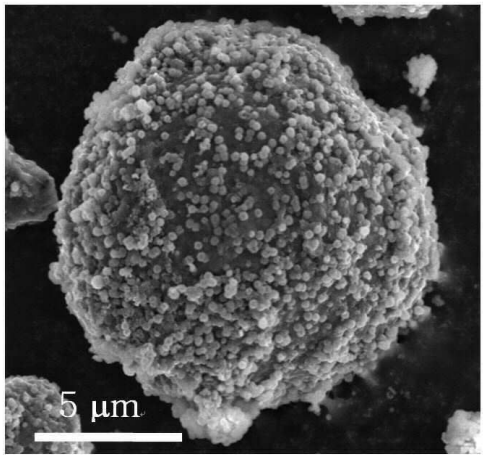
도면1



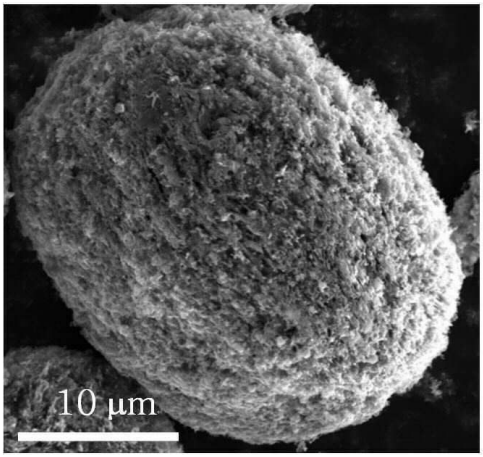
도면2



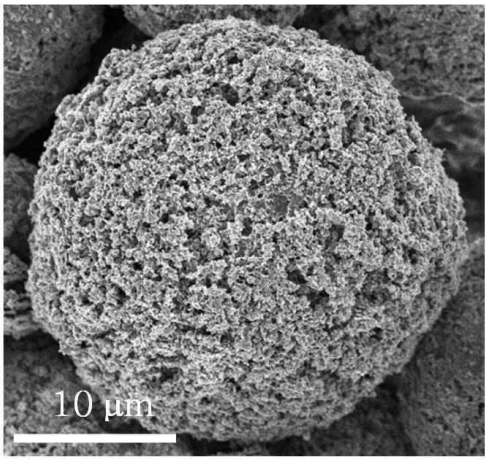
도면3



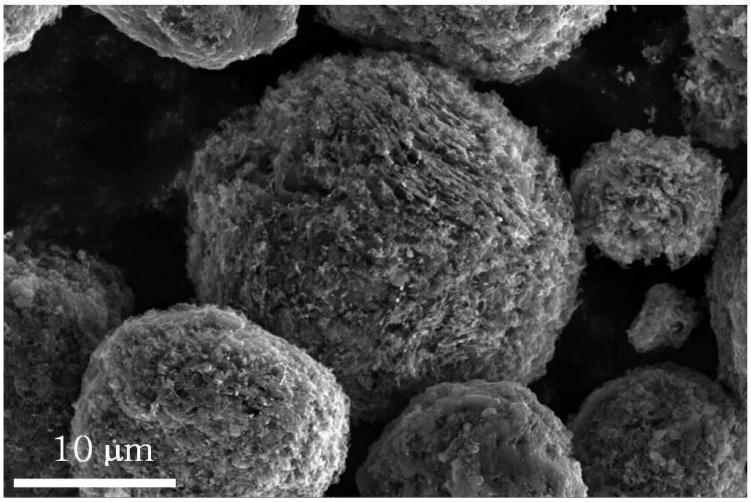
도면4



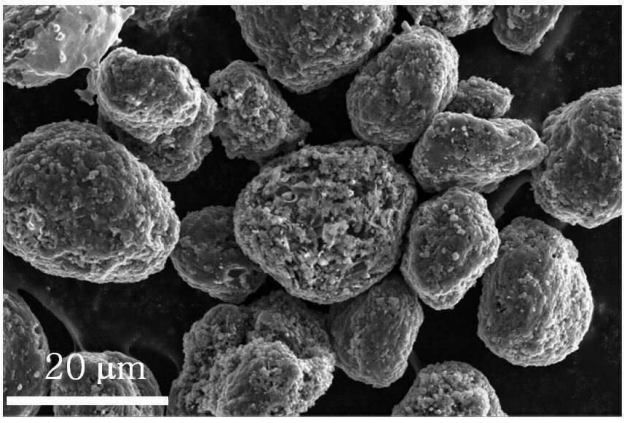
도면5



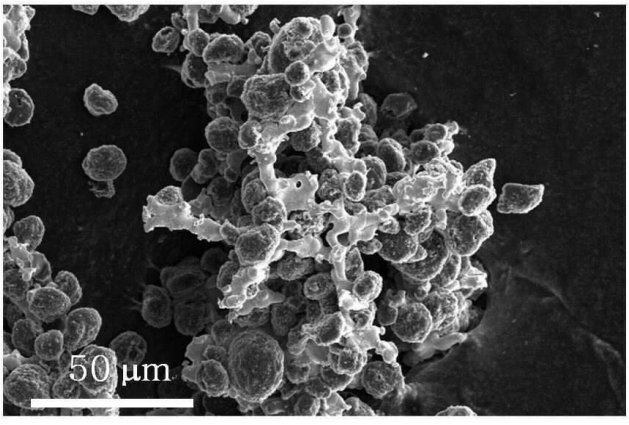
도면6



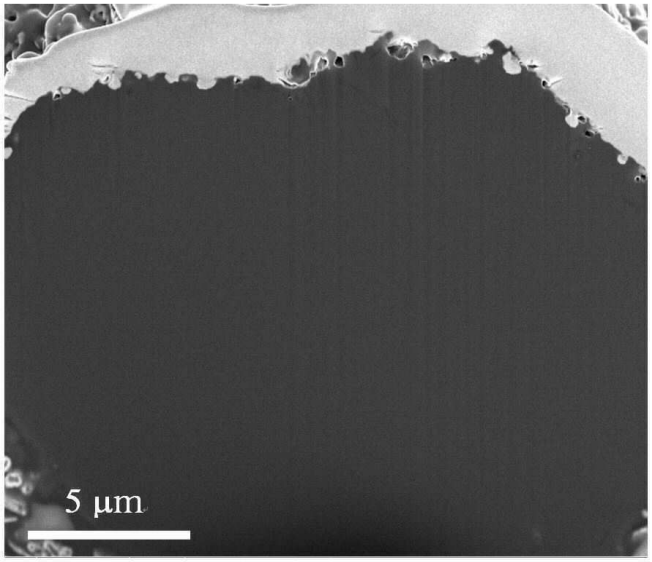
도면7



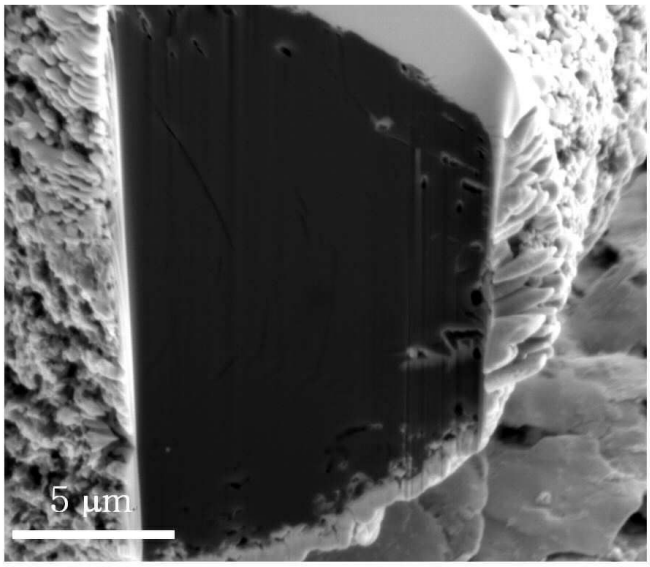
도면8



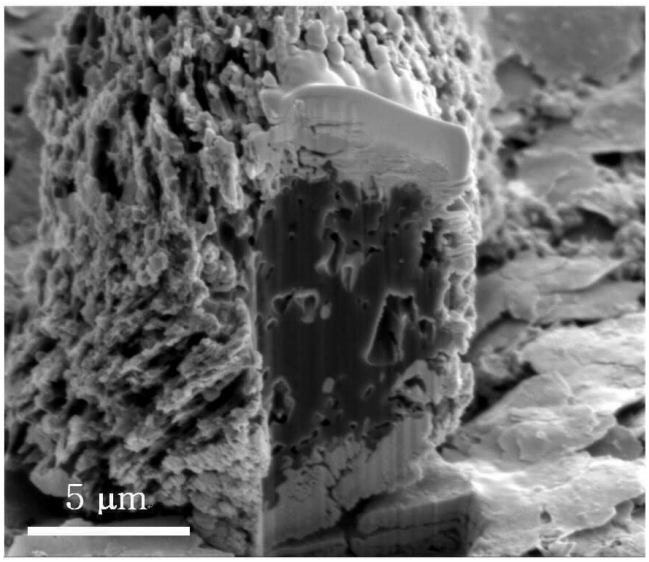
도면9



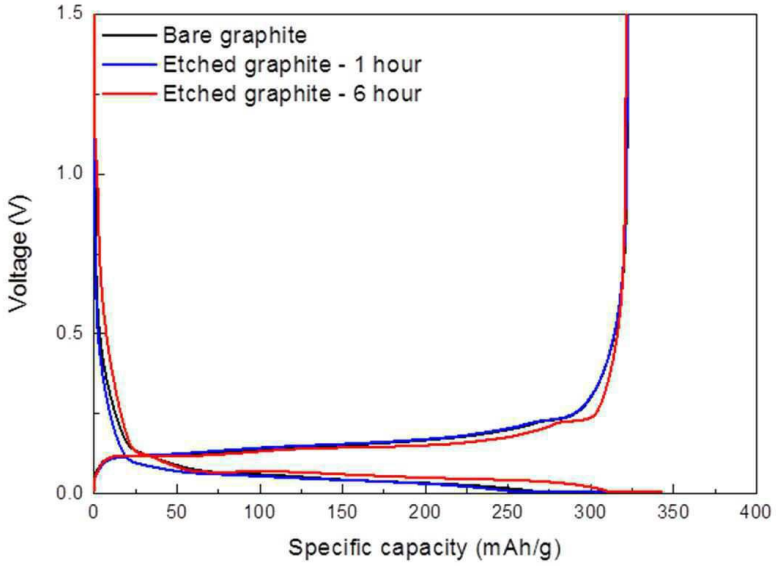
도면10



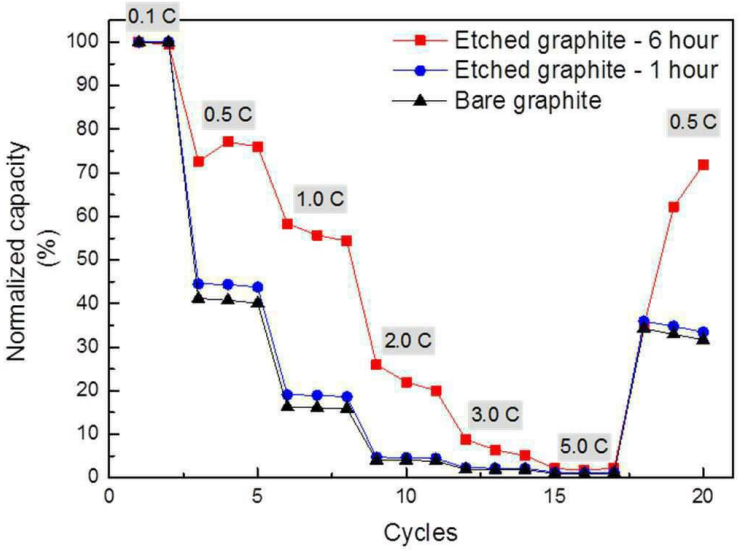
도면11


5 μm

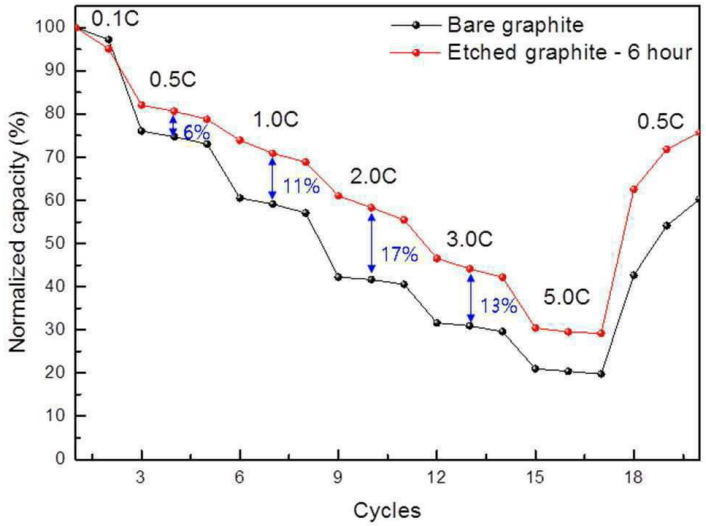
도면12


Bare graphite
Etched graphite - 1 hour
Etched graphite - 6 hour
Voltage (V)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Specific capacity (mAh/g)

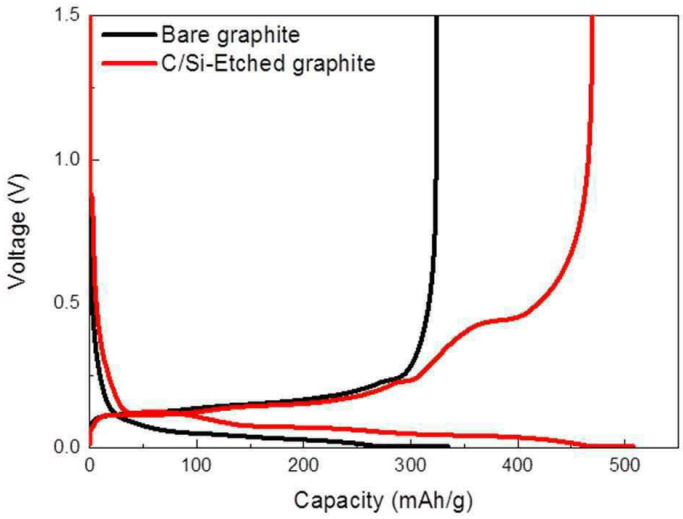
도면13


0.1 C
0.5 C
1.0 C
2.0 C
3.0 C
5.0 C
0.5 C
Etched graphite - 6 hour
Etched graphite - 1 hour
Bare graphite
Normalized capacity (%)
Cycles

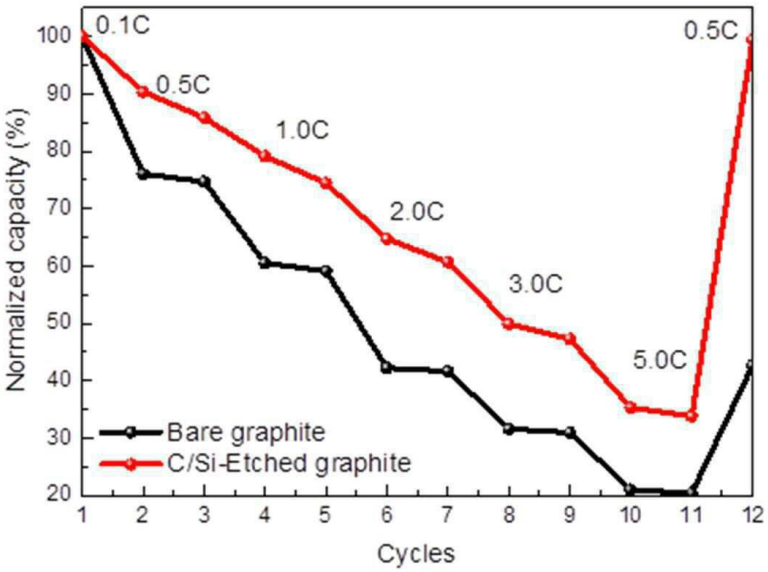
도면14


0.1C
0.5C
1.0C
2.0C
3.0C
5.0C
0.5C
6%
11%
17%
13%
Bare graphite
Etched graphite - 6 hour
Normalized capacity (%)
Cycles

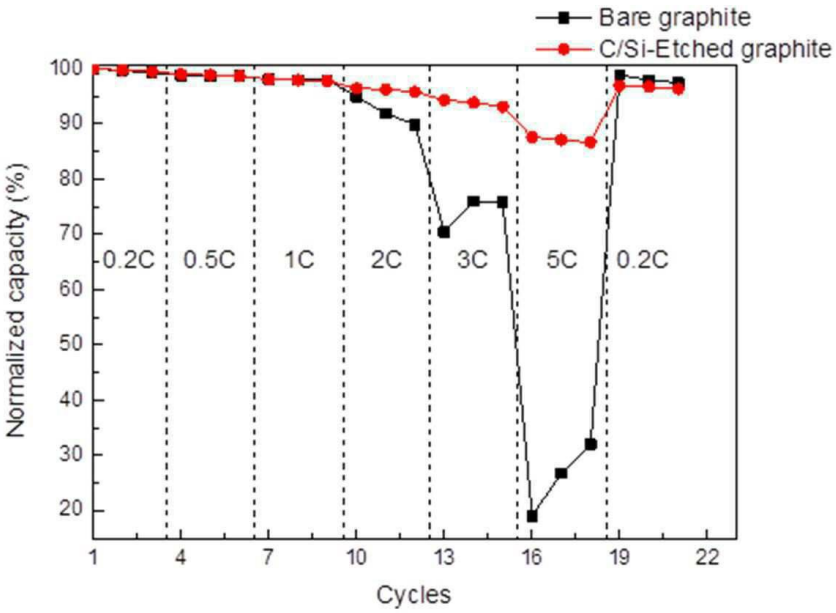
도면15


Bare graphite
C/Si-Etched graphite
Voltage (V)
Capacity (mAh/g)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
100
200
300
400
500

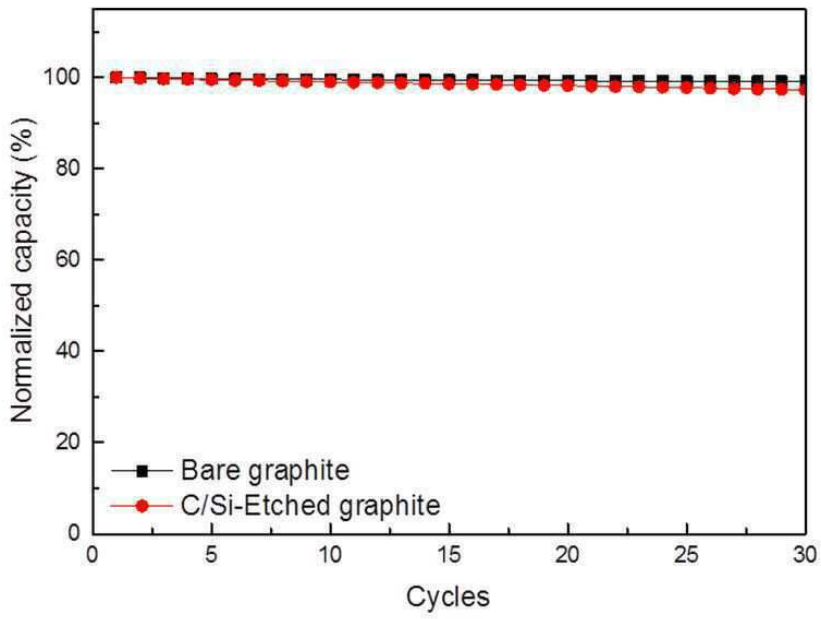
도면16


0.1C
0.5C
1.0C
2.0C
3.0C
5.0C
0.5C
Bare graphite
C/Si-Etched graphite
Normalized capacity (%)
Cycles
100
90
80
70
60
50
40
30
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

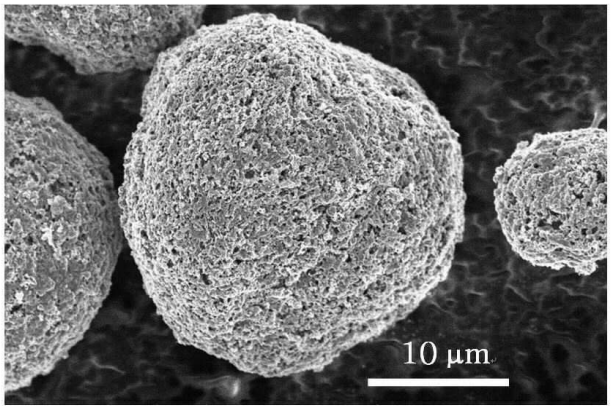
도면17


Bare graphite
C/Si-Etched graphite
Normalized capacity (%)
Cycles
0.2C
0.5C
1C
2C
3C
5C
0.2C

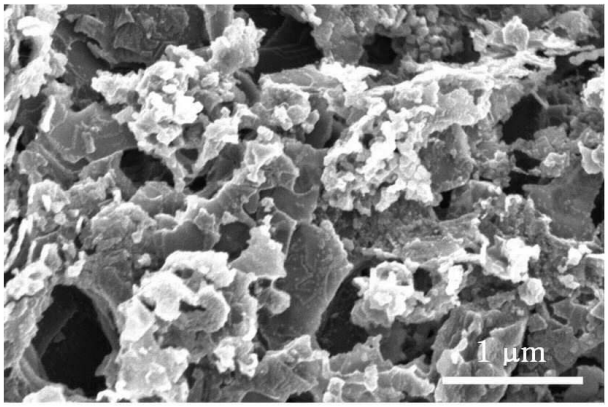
도면18


Normalized capacity (%)
Cycles
Bare graphite
C/Si-Etched graphite

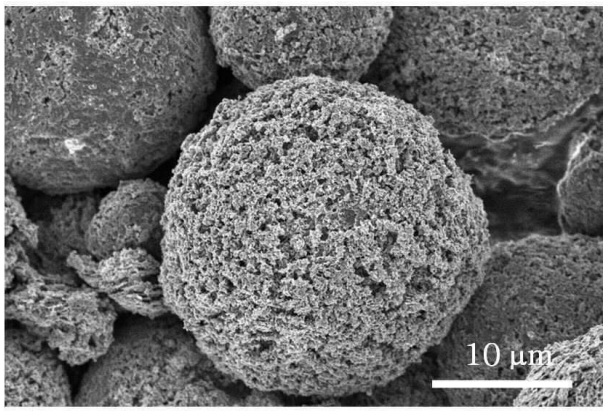
도면19



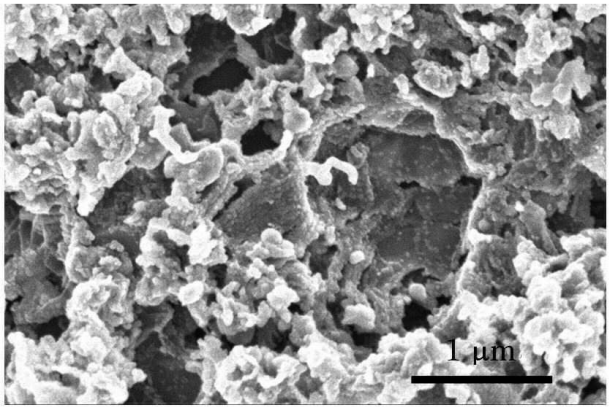
도면20



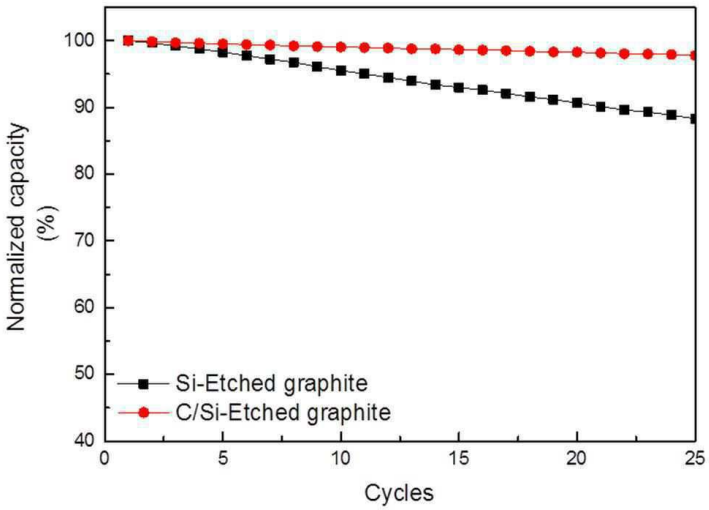
도면21



도면22



도면23



도면24

