(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132620
(43) 공개일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *C22C 1/03* (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
C22C 1/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0063724
(22) 출원일자 2016년05월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
엠케이전자 주식회사
경기도 용인시 처인구 포곡읍 금어로 405
(72) 발명자
서순성
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
김재혁
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

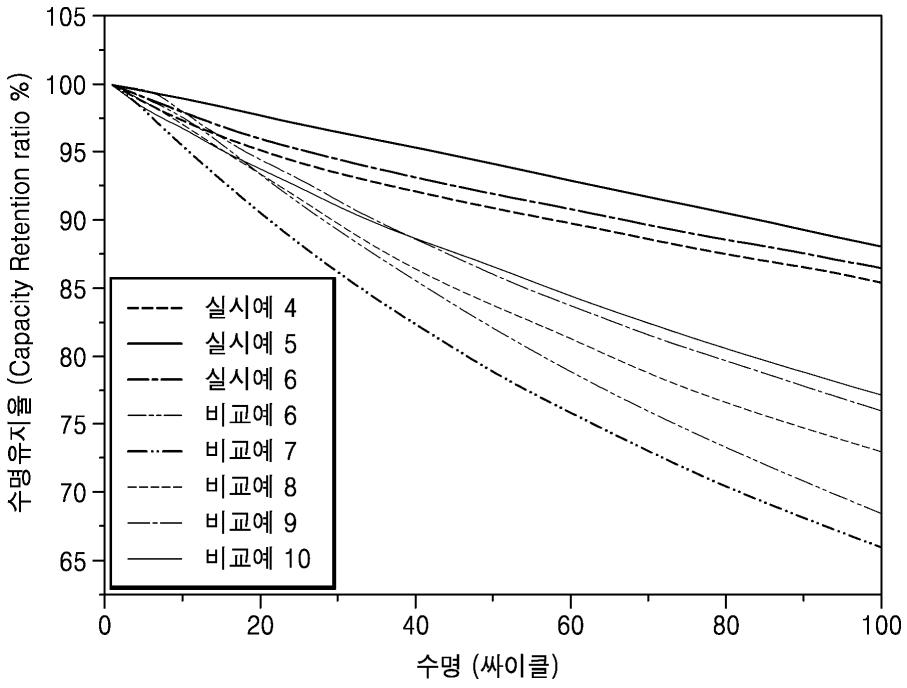
(54) 발명의 명칭 **음극 활물질 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질로서, 상기 실리콘계 합금은 Si-M_1-M_2-C-B로 표시되고, 상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



텐(Mo), 은(Ag), 주석(Sn), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 실리콘계 합금에서, 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로, 상기 Si의 함량은 50 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 50 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0 원자% 내지 10 원자%이고, 상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로, 상기 C의 함량은 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하인, 음극 활물질가 제시된다. 상기 음극 활물질은 전극판 제조 공정시 분산 안정성이 우수한 바, 리튬전지의 수명특성이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C22C 28/00 (2013.01)
C22F 1/002 (2013.01)
C22F 1/16 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자
김재명
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
조종수
서울특별시 은평구 서오릉로 228, 101동 602호 (갈현동, 갈현삼성아파트)
이승환
서울특별시 동대문구 전농로16길 51, 107동 501호 (전농동, 래미안아름숲)
김기범
서울특별시 강남구 언주로130길 30, 102동 1102호 (논현동, 동양파라곤)
이율상
충청남도 당진시 송악읍 송악로 163-80
홍성환
대전광역시 중구 천근로69번길 114, 1310호 (문화동, 계룡문화아파트)
김정태
경기도 김포시 김포한강11로 275, 310동 1903호 (운양동, 한강신도시롯데캐슬아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10037919
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 산업기술평가관리원
연구사업명 기술혁신사업 (WPM사업)
연구과제명 전기자동차용 고에너지 150Wh/US$급 리튬이차전지 음극소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 삼성에스디아이 주식회사
연구기간 2010.09.01 ~ 2019.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질로서,

상기 실리콘계 합금은 Si-M_1-M_2-C-B로 표시되고,

상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 은(Ag), 주석(Sn), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 실리콘계 합금에서,

상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

상기 Si의 함량은 50 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 50 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0 원자% 내지 10 원자%이고,

상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로,

상기 C의 함량은 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하인, 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 분산 안정 지수(TSI)는 10 이하인, 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금이

Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상 중 적어도 하나를 포함하는 매트릭스;

상기 매트릭스 내에 분산된 Si 단일상;을 포함하고,

상기 C 및 B 는 각각 독립적으로, 상기 실리콘계 합금의 내부 또는 표면 상에 배치된, 음극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 C 및 B는 상기 실리콘계 합금 내부 및 표면상 모두에 배치된, 음극 활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상은 결정질 상인, 음극 활물질.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 Si 단일상은 비정질 상인, 음극 활물질.+

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로 Mn 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는, 음극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 M_1은 Fe이고, M_2는 Mn인, 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금의 C 중 일부는 SiC 또는 비정질 탄소의 형태로 존재하는, 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 B의 함량은 0.01 중량부 내지 5 중량부 이하인, 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금의 B 중 일부는 규화물의 형태로 존재하는, 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금의 평균 입자 크기(D50)는 1 ㎛ 내지 7 ㎛인, 음극 활물질.

청구항 13

음극 집전체; 및

상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하는, 리튬 전지용 음극.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 음극 집전체와 음극 활물질층 사이 또는 음극 활물질층 내에 바인더를 포함하는, 리튬 전지용 음극.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 바인더는 불소계 아크릴레이트, 폴리에틸렌계 아크릴레이트, 폴리프로필렌계 아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 수계 바인더인, 리튬 전지용 음극.

청구항 16

양극;

제13항에 따른 음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 세퍼레이터;를 포함하는, 리튬 전지.

청구항 17

제1항에 따른 음극 활물질을 제조하는 방법으로서,

(a) 50 원자% 내지 90 원자%의 Si, 10 원자% 내지 50 원자%의 M_1, 및 선택적으로 0 원자% 내지 10 원자%의 M_2의 조성을 가진 모합금을 제조하는 단계;

(b) 상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및

(c) 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여, 실리콘계 합금을 제조하는 단계;를 포함하고, 이 때, C 및 B 함유 물질을, 상기 모합금을 제조하는 단계 또는 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단계, 또는 상기 모합금을 제조하는 단계 및 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단계에, 상기 C의 함량이 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하가 되도록 첨가하는 단계;를 포함하는, 음극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 단계 (b)의 급냉 응고는 멜트 스피닝(melt spinning)법에 의하여 수행되는, 음극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 단계 (c)의 B 함유 물질은 붕소(B), 붕산(boric acid)(H_3BO_3), 탄화붕소(B_4C), 페로보론(ferro boron) 및 질화붕소(BN) 또는 이들의 혼합물인, 음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬 이차 전지는 기존의 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0004] 일반적으로, 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화로 인해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되면서 내부 저항의 증가에 의해 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것이 가장 큰 원인이다. 또한, 흡장 및 탈리되는 과정에서 음극에 흡장된 리튬 이온이 제대로 빠져나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.

[0005] 특히, 방전 용량을 높이기 위하여 활물질로서 상온에서 이론 용량이 3580mAh/g로 높은 실리콘(Si)(silicon)계 활물질을 사용하는 경우, 충전 및 방전이 진행됨에 따라 재료의 부피 변화가 거의 300%에 달할 정도로 부피 팽창이 현저히 증가하게 되고, 이로 인해 전극판으로부터 전극 합제 슬러리의 이탈이 발생하여 결국은 수 회 내지 수십 회의 사이클이 진행되면 전지의 용량이 급격히 저하되는 등의 문제점이 야기되었다.

[0006] 또한, 전극판에 도포되는 전극 합제 슬러리 제조 시, 수계 바인더를 사용하는 경우, 소망하는 수준의 수계 분산

안정성을 얻기 어려워, 전지 수명 특성이 좋지 못한 문제점이 있었다.

[0007] 따라서, 반복되는 충방전시 발생되는 전극 활물질의 부피 팽창을 제어하여 집전체에 대한 결착력 및 이로 인한 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 전극 합제가 당업계에서 절실히 요구되었고, 이러한 부피 변화를 줄이기 위해서 주석 등의 금속과 합금을 구성하거나, SiO 형태로 Si의 비율을 줄이고, 버퍼 층을 만드는 등 활물질 단계에서 많은 노력이 있어 왔다.

[0008] 그러나, 이러한 다양한 기술적 제안에도 불구하고, 여전히 실리콘계 활물질의 수계 분산 안정성은 좋지 못하며, 이에 따라 아직 소망하는 수준의 수명 특성을 발휘하는 이차전지는 개발되지 못하고 있다.

[0009] 따라서, 높은 이론 용량을 가지면서도, 수계 분산 안정성 향상을 도모함으로써, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 활물질의 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 측면은 소정 함량의 C 및 B를 포함하는 실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 상기 음극 활물질을 채용한 음극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음극을 채용하여 수명 특성이 향상된 리튬 전지를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 측면에서는,

[0015] 상기 실리콘계 합금은 Si-M_1-M_2-C-B로 표시되고,

[0016] 상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 은(Ag), 주석(Sn), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택되고,

[0017] 상기 실리콘계 합금에서,

[0018] 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

[0019] 상기 Si의 함량은 50 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 50 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0 원자% 내지 10 원자%이고,

[0020] 상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로,

[0021] 상기 C의 함량은 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하인, 음극 활물질이 제공된다.

[0022] 다른 측면에서는, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 전지용 음극이 제공된다.

[0023] 또 다른 측면에서는, 상기 음극을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.

[0024] 또 다른 한 측면에서는.

[0025] (a) 50 원자% 내지 90 원자%의 Si, 10 원자% 내지 50 원자%의 M_1, 및 선택적으로 0 원자% 내지 10 원자%의 M_2의 조성을 가진 모합금을 제조하는 단계;

[0026] (b) 상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및

[0027] (c) 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여, 실리콘계 합금을 제조하는 단계;를 포함하고, 이 때, C 및 B 함유 물질을, 상기 모합금을 제조하는 단계 또는 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단계, 또는 상기 모합금을 제조하는 단계 및 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단

계에, 상기 C의 함량이 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하가 되도록 첨가하는 단계;를 포함하는, 음극 활물질의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0028] 일 구현예에 따른 리튬 전지는 소정 함량의 C 및 B를 포함하는 실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질을 채용함으로써, 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 음극판들의 밀도를 나타낸 도면이다;

도 2는 실시예 4 내지 6 및 비교예 6 내지 10에서 제조된 리튬 이차 전지들의 수명 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들에서, 원자%(atomic percent: at%)는 전체 물질의 원자 총 개수에서 해당 성분이 차지하는 원자 개수를 백분율로 표시한 것이다.

[0031] 또한, 본 발명의 명세서에서, 분산 안정 지수(Turbiscan Stability Index)(TSI)는 분산 안정성을 수치화한 지수로서, 분산 안정 지수(TSI)가 클수록 분산 안정성이 떨어짐을 의미하며, 분산 안정 지수의 계산 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략하며, 하기 수학식 1에 의해서 계산될 수 있다.

[0032] <수학식 1>

[0033] $$d_i = \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H}$$

[0034] (d_i: 시간에 따라 측정된 각 프로파일(profile) 간의 거리; H: 사용자가 지정한 시료 높이; $scan_i(h)$: 측정된 높이)

[0035] 리튬 전지의 음극 활물질로서 다양한 형태의 탄소계 재료 외에도 실리콘계 합금이 사용되고 있다. 여기서, "실리콘계" 합금은 합금의 원자 총 개수를 기준으로 적어도 약 50 원자%의 실리콘(Si)을 포함하는 것을 의미한다. 상기 음극 활물질이 상기 실리콘계 합금을 포함하는 경우, 탄소계 음극 활물질에 비하여 고용량의 전지가 구현될 수 있다. 또한 실리콘계 "합금"은 실리콘(Si) 외에, 일정한 조성의 금속 또는 비금속들을 함께 포함하는 조성물로, 실리콘 함유 복합체를 의미한다.

[0036] 상기 음극 활물질용 실리콘계 합금은 실리콘의 결정 성장을 제한하고 매트릭스 물질 내에 실리콘을 고르게 석출되게 하기 위하여 주로 멜트 스핀 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 공정에 따라 생성된 실리콘계 합금은 매트릭스 구조 내에 실리콘 입자들이 중간에 석출되는 형태를 가지며 이는 전지의 충/방전시 실리콘의 부피 변화를 견디기 위하여 실리콘을 둘러싼 매트릭스가 버퍼층 역할을 하는 형태를 가질 수 있다. 이 때, 통상적으로 매트릭스 역할을 하는 합금상은 전지 내의 전기화학 반응에 비활성을 나타내고, 상기 매트릭스 내에 석출된 실리콘 입자들은 전지 내의 전기화학 반응에 활성을 나타낼 수 있다. 여기서, 용어 "비활성"은 전지의 충/방전시 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션에 참여하지 않는 것을 의미하고, 용어 "활성"은 전지의 충/방전시 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션에 참여하는 것을 의미한다. 그런데, 활성 실리콘 입자는 충/방전시 부피 변화가 커서, 여러 차례 충/방전 이후에는 실리콘계 합금을 포함하는 활물질이 깨지거나 또는 상기 활물질 간의 도전 경로(conducting path)가 단절되는 등의 문제점이 발생하게 된다. 또한 이러한 문제점으로 인하여 전지의 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다.

[0037] 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 극복할 수 있도록, 상기 C가 함유된 매트릭스에 B를 포함시킴으로써 전지의 충/방전이 반복되더라도 실리콘 입자의 부피 변화를 최소화할 수 있는 실리콘계 합금을 완성하였고, 이로써 상기 실리콘계 합금을 활물질로서 채용한 리튬 전지의 수명 특성이 향상될 수 있었다.

[0038] 일 측면에 따른 음극 활물질은, 실리콘계 합금을 포함하고, 상기 실리콘계 합금은 $Si-M_1-M_2-C-B$로 표시된다. 여기서, C는 탄소, B는 붕소를 의미한다.

[0039] 상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 은(Ag), 주석(Sn), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상세하게는, 상기 M_1 및 M_2는 서로 독립적으로 Mn 및 Fe로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 예를 들어, 상기 M_1은 Fe이고, 상기 M_2는 Mn일 수 있다.

[0040] 상기 실리콘계 합금에서 각 구성원소들의 함량은 다음과 같다:

[0041] 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

[0042] 상기 Si의 함량은 50 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 50 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0 원자% 내지 10 원자%일 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

[0044] 상기 Si의 함량은 70 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 30 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0 원자% 내지 5 원자%일 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

[0046] 상기 Si의 함량은 70 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 30 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 0.01 원자% 내지 5 원자%일 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 Si, M_1 및 M_2 원자들의 총 개수를 기준으로,

[0048] 상기 Si의 함량은 70 원자% 내지 90 원자%이고; 상기 M_1의 함량은 10 원자% 내지 30 원자%이고; 상기 M_2의 함량은 1 원자% 내지 5 원자%일 수 있다.

[0049] 이때, M_1의 함량이 상기 범위를 벗어나, 50 원자%를 초과할 경우, 실리콘 합금 내 Si의 함량이 지나치게 줄어들어, 소망하는 수준의 고용량 발휘가 어려운 문제점이 있다. 또한 Si와 C 가 결합된 실리콘 카바이드(SiC)가 형성되어, 가역적인 Si의 양이 감소함으로 인해, 전지 용량이 감소하는 문제점이 있다.

[0050] 또한, 상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로,

[0051] 상기 C의 함량은 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0 중량부 초과 5 중량부 이하일 수 있다.

[0052] 상기 C의 함량은 0.01 중량부 내지 30 중량부이고; 상기 B의 함량은 0.01 중량부 내지 5 중량부 이하일 수 있다.

[0053] 상기 실리콘계 합금은 다시 하기와 같은 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0054] <화학식 1>

[0055] $[Si_a(M_1)_b(M_2)_c]C_dB_e$

[0056] (M_1, M_2: Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Ta 및 W으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며, $50 \leq a \leq 90$, $10 \leq b \leq 50$, $0 \leq c \leq 10$ 의 원자비에, $0.01 \leq d \leq 30$, $0 < e \leq 5$ 의 중량비임.)

[0057] 이때, 상기 음극 활물질의 분산 안정 지수(TSI)는 0 내지 10 일 수 있으며, 서로 동일한 금속 및 비금속 조성 및 함량비로 이루어진 음극 활물질이라도, 분산 안정 지수가 10을 초과할 경우, 초과하지 않은 경우와 비교하여, 수명 특성이 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

[0058] 상기 실리콘계 합금은 매트릭스; 및 상기 매트릭스 내에 분산된 Si 단일상;을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 매트릭스는 상기 Si 단일상과 계면을 이루며, 상기 Si 단일상을 둘러싸고 있음으로써, 리튬 전지의 충/방전시 실리콘의 부피 변화를 감소시킬 수 있다. 여기서, Si 단일상은 Si 나노입자에 의한 상일 수 있다. 상기 Si 단일상이 전지의 화학반응에 활성일 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘계 합금은 전지의 충/방전시 활성 Si 나노입자에 의해 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능하고, 상기 활성 Si 나노입자를 둘러싸고 있는

비활성 매트릭스에 의해 Si 나노입자의 부피 팽창에 대한 완충이 가능할 수 있다.

[0059] 상기 매트릭스는 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 매트릭스는 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상 모두를 포함할 수 있다. 상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상은 결정질 상(crystalline phase)일 수 있다. 예를 들어, 상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상은 Si 및 M_1 및/또는 Si 및 M_2가 각각 간단한 정수비로 결합되어 있는 금속간 화합물(intermetallic compound)에 의한 상일 수 있다. 상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상이 결정질 상인지의 여부는 상기 실리콘계 합금에 대한 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 Si-M_1 합금상 및/또는 Si-M_2 합금상에 의한 회절 피크가 나타나는 지에 따라 확인 가능하다. 구체적으로, 상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상이 결정질 상인 경우, 상기 실리콘계 합금에 대한 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 상기 Si-M_1 합금상 및/또는 Si-M_2 합금상 각각의 결정면(crystal face)에 따른 피크가 나타날 수 있다.

[0060] 한편, 상기 Si 단일상은 비정질 상(amorphous phase)일 수 있다. 따라서, 상기 실리콘계 합금에 대한 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 Si 단일상에 대한 피크는 나타나지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘계 합금에 대한 X-선 회절 분석 스펙트럼(1.5406 Å의 Cu-Kα 사용)에서 상기 Si 단일상이 결정질 상일 경우에 나타나는 회절 각도(2Θ) 28.5 +/- 0.5 도(°)에서의 결정면(111)에 대한 피크가 나타나지 않을 수 있다.

[0061] 상기 실리콘계 합금은 비정질 활성상을 결정질 매트릭스가 둘러싸는 구조를 가짐으로써, 비정질 활성상을 비정질 매트릭스가 둘러싸는 구조에 비하여, 리튬 전지의 충전 시 Si 나노입자의 팽창에 의한 응력(stress)을 완화시킬 수 있다. 또한, 비정질 매트릭스보다 취성인(brittle) 결정질 매트릭스에 의해 Si 나노입자 간의 도전 경로가 확보될 있다.

[0062] 상기 실리콘계 합금에서, 상기 C 및 B는 각각 독립적으로, 상기 실리콘계 합금의 내부에 포함되거나 또는 상기 실리콘계 합금의 표면 상에 배치될 수 있다.

[0063] 예를 들어, 상기 C 및 B는 각각 상기 실리콘계 합금 내부에 포함되고, 또한 실리콘계 합금 표면 상에 배치될 수 있다.

[0064] 구체적으로, 상기 C 및 B는 각각 상기 합금의 표면 상에 연속적으로 배치되거나 또는 아일랜드 타입으로 불연속적으로 배치될 수 있다. 여기서, "아일랜드" 타입이라 함은 소정의 부피를 가지는 구형, 반구형, 비구형, 또는 비정형의 형상을 의미하며, 특별히 형상이 제한되는 것은 아니다. 상기 합금의 표면에 배치되는 상기 C 및 B는 각각 다른 원소와 결합하지 않은 상태로 존재할 수 있다.

[0065] 또한, 상기 C 및 B는 각각 상기 실리콘계 합금 내부의 상기 Si-M_1 합금상 및 Si-M_2 합금상 사이에 존재할 수 있다. 또한, 상기 C 및 B는 각각 상기 실리콘계 합금 내부의 상기 Si 단일상과 상기 Si-M_1 합금상 사이 또는 상기 Si 단일상과 상기 Si-M_2 합금상 사이에도 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 C 및 B는 각각 상기 C 및 B가 부존재시 존재할 수 있는 공극에 위치하여, 상기 실리콘계 합금 내부, 구체적으로 실리콘계 합금의 매트릭스 내부의 공극을 감소시킬 수 있다.

[0066] 상기 실리콘계 합금 내부의 C 중 일부는 SiC 또는 비정질 탄소의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘계 합금 제조 과정 중 C는 Si와 반응하여, SiC를 형성하거나, 또는 비정질 상을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 실리콘계 합금은 SiC 및/또는 비정질 탄소를 포함할 수 있다.

[0067] 상기 실리콘계 합금에 C가 포함되도록 하기 위하여, 실리콘계 합금의 제조 과정 중 투입되는 C 함유 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 결정질 탄소의 예는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의, 천연 흑연(natural graphite) 및 인조 흑연(artificial graphite)과 같은 흑연, 카본 블랙(carbon black), 카본 휘스커(carbon whisker) 또는 피치계 탄소 섬유(pitch-based carbon fiber)일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예는 소프트 카본 또는 하드 카본일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 C 함유 물질은 린편상 천연 흑연 또는 인조 흑연일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 상기 실리콘계 합금의 제조 과정에서 SiC를 형성하거나 또는 비정질 탄소로 전환될 수 있다.

[0068] 상기 실리콘계 합금 중 상기 C의 함량이 상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 내지 30 중량부일 때, 실리콘계 합금 내부 및/또는 표면에 위치한 C에 의하여 Si 나노입자의 팽창이 억제되면서, 매트릭스 내부의 공극의 감소에 따른 전해액과의 부반응 사이트가 감소될 수 있다. 또한, 상기 합금의 표면에 존재

하는 C는 음극의 전기전도도의 향상에 기여할 수 있다.

[0069] 상기 실리콘계 합금 내부의 B 중 일부는 규화물(silicide)의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘계 합금 제조 과정 중 B는 Si와 반응하여 SiB_4, SiB_6 등의 규화물을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 실리콘계 합금은 B 자체뿐만 아니라, SiB_4, SiB_6 등의 규화물을 포함할 수 있다.

[0070] 상기 실리콘계 합금에 B가 포함되도록 하기 위하여, 실리콘계 합금의 제조 과정 중 투입되는 B 함유 물질은 붕소(B), 붕산(boric acid)(H_3BO_3), 탄화붕소(B_4C), 페로보론(ferro boron) 및 질화붕소(BN) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 실리콘계 합금의 제조 과정 중 투입되는 B 함유 물질은 층상 구조를 갖는 붕산일 수 있다. 상기 붕산은 H_3BO_3끼리 수소 결합으로 결합된 라멜라(lamellar) 구조의 층이 적층되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 층상 구조를 갖는 붕산은 흑연과 유사한 구조를 가지고 있어, Si, M_1 및 M_2에 비하여 연성(ductile)일 수 있다. 따라서, 실리콘계 합금 제조 과정 중 상기 층상 구조를 갖는 붕산이 Si, M_1 및 M_2와 혼합됨으로써, Si 나노입자의 비정질화를 촉진하고, 실리콘계 합금의 분산성을 증가시킬 수 있다.

[0071] 더욱이, 상기 실리콘계 합금에서, 탄소(C)가 실리콘계 합금의 내부뿐만 아니라, 표면에도 존재하기 때문에 실리콘계 합금은 소수성을 나타낼 수 있다. 이 때, 상기 소수성을 나타내는 실리콘계 합금에 상기 층상 구조를 갖는 붕산을 첨가할 경우, 붕산의 하이드록실기에 의하여 실리콘계 합금의 표면이 친수성으로 개질됨으로써 수계 바인더와의 혼화성이 증대될 수 있고, 이에 따라 실리콘계 합금 입자들의 분산성이 더욱 증대될 수 있다.

[0072] 구체적으로 상기 실리콘계 합금에 B가 포함됨에 따라, 상기 실리콘계 합금의 분산성이 증대되고, 이에 의해 상기 실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질층의 밀도가 증가될 수 있다. 여기서, "활물질층의 밀도" 는 활물질층의 부피당 질량을 의미하는 것으로, 합제 밀도(mixture density)라고도 불리며, 압연 공정시 극판이 눌리는 정도를 나타내는 척도를 의미한다.

[0073] 상기 실리콘계 합금 중 상기 B의 함량이 상기 Si, M_1 및 M_2의 합 100 중량부를 기준으로 0 중량부 초과 5 중량부 이하, 예를 들어, 0.01 중량부 내지 5 중량부 일 때, 실리콘계 합금의 분산성의 증대에 따라 음극 활물질층의 밀도가 증가하면서도 음극의 전기 저항이 증가되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 실리콘계 합금을 채용한 리튬 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0074] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금의 평균 입경(D50)은 1 ㎛ 내지 7 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘계 합금의 평균 입경(D50)은 1 ㎛ 내지 6 ㎛일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 실리콘계 합금의 평균 입경(D50)은 2 ㎛ 내지 5 ㎛일 수 있다.

[0075] 여기서, "D50"이란 입자 크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자 순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자 개수를 100%으로 했을 때 가장 작은 입자로부터 50%에 해당되는 입경을 의미한다. D50은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, TEM(Transmission electron microscopy) 또는 SEM(Scanning electron microscopy) 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법의 예를 들면, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정한 후, 데이터 분석을 실시하여 각각의 사이즈 범위에 대하여 입자수가 카운팅되며, 이로부터 계산을 통하여 D50을 쉽게 얻을 수 있다.

[0076] 앞서 설명한 바와 같이, 서로 동일한 금속 및 비금속 조성 및 함량비로 이루어진 음극 활물질이라도, 분산 안정지수에 따라, 수명 특성 등의 전지 특성이 달라질 수 있는데, 실리콘계 합금의 D50을 조절함으로써, 바람직한 범위의 분산 안정 지수를 가지는 음극 활물질을 얻을 수 있다.

[0077] 상기 음극 활물질은 상술한 실리콘계 합금을 필수 성분으로 하고 이 필수 성분 이외에 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 음극 활물질 재료를 추가적으로 더 포함할 수 있다.

[0078] 상기 음극 활물질 재료로는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질, 그 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0079] 일 구현예에 따르면 상기 음극 활물질로서 실리콘계 합금과 탄소계 재료를 사용하며, 상기 탄소계 재료로는 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 탄소섬유, 소프트 카본하드 카본, 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등이 사용될 수 있으며, 이들 중 2 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0080] 이와 같이 탄소계 재료를 함께 사용하면 실리콘계 합금의 산화 반응을 억제하게 되고 SEI(solid electrolyte interphase)막을 효과적으로 형성하여 안정된 피막을 형성하고 전기전도도의 향상을 가져와서 리튬의 충방전특성을 더 향상시킬 수 있다.

[0081] 상기 탄소계 재료를 이용하는 경우, 예를 들어 상기 탄소계 재료는 실리콘계 합금과 혼합하여 블렌딩되거나, 또는 실리콘계 합금의 표면에 코팅된 상태로 사용될 수 있다.

[0082] 상기 실리콘계 합금과 함께 사용되는 음극 활물질 재료의 함량은 실리콘계 합금과 음극 활물질 재료의 총함량을 기준으로 하여 1 내지 99 중량%일 수 있다.

[0083] 음극 활물질에서 실리콘계 합금이 주성분(major component)인 경우에는 실리콘계 합금의 함량은 예를 들어 음극 활물질 재료와 실리콘계 합금의 총함량에 대하여 90 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 재료로서 흑연 또는 비정질 카본인 피치를 사용하는 경우에는 흑연 또는 비정질 카본인 피치가 실리콘계 합금 표면에 코팅될 수 있다.

[0084] 음극 활물질에서 실리콘계 합금이 부성분(minor component)인 경우에는 실리콘계 합금의 함량은 예를 들어 음극 활물질 재료와 실리콘계 합금의 총함량에 대하여 1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 재료로서 흑연 또는 비정질 카본인 피치를 사용하는 경우에는 흑연 또는 피치가 실리콘계 합금의 버퍼 역할을 수행하여 전극의 수명이 더 개선될 수 있다.

[0085] 이하, 상기 실리콘계 합금을 포함하는 음극 활물질의 제조방법을 살펴보기로 한다.

[0086] 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질의 제조방법은,

[0087] (a) 50 원자% 내지 90 원자%의 Si, 10 원자% 내지 50 원자%의 M_1, 및 선택적으로 0 원자% 내지 10 원자%의 M_2의 조성을 가진 모합금을 제조하는 단계;

[0088] (b) 상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및

[0089] (c) 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여, 실리콘계 합금을 제조하는 단계;를 포함하고, 이 때, C 및 B 함유 물질을, 상기 모합금을 제조하는 단계 또는 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단계, 또는 상기 모합금을 제조하는 단계 및 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하여 실리콘계 합금 분말을 제조하는 단계에, 상기 C의 함량이 0.01 중량부 내지 30 중량부이고, 상기 B의 함량이 0 중량부 초과 5 중량부 이하가 되도록 첨가할 수 있다.

[0090] 이때, B의 함량이 0 중량부 초과 5 중량부 이하가 되도록 하는 B의 원자% 범위는 0 원자% 초과 1.49 원자% 이하이다.

[0091] 상기 모합금을 제조하는 단계는 진공 유도 용해법(VIM, Vacuum Indution Melting), 아크 용해법(arc melting) 또는 기계적 합금법(mechanical alloying)을 포함할 수 있고, 예를 들어 대기에 의한 산화를 최대한 억제하기 위해 진공분위기에서 상기 모합금을 용해시키는 진공 유도 용해법을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 모합금을 제조하는 방법에 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 이용될 수 있는 모든 모합금을 제조할 수 있는 방법의 사용이 가능하다.

[0092] 상기 실리콘계 합금을 제조하기 위한 원재료는 필요한 구성 비율을 구현할 수 있으면 그 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 상기 실리콘계 합금을 구성하는 원소를 원하는 조성비로 혼합하기 위하여, 원소, 합금, 고용체, 금속간 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0093] 예를 들어, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 실리콘계 합금에 C가 포함되도록 하기 위하여, 실리콘계 합금의 제조 과정 중 투입되는 C 함유 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 실리콘계 합금에 B가 포함되도록 하기 위하여, 실리콘계 합금의 제조 과정 중 투입되는 B 함유 물질은 붕소(B), 붕산(boric acid)(H_3BO_3), 탄화붕소(B_4C), 페로보론(ferro boron) 및 질화붕소(BN) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0094] 예를 들어, 각 원소의 금속 분말을 목표 합금 조성 비율로 칭량하여 혼합한 후, 진공유도 용해로를 이용하여 실리콘계 합금의 모합금을 제조할 수 있다. 진공유도 용해로는 고주파 유도를 통하여 용융온도가 고온인 금속을 용해할 수 있는 장비이다. 초기 용융 단계에서, 진공 유도 용융 용해로의 내부를 진공상태로 만든 후, Ar과 같은 불활성 가스를 진공 유도 용융 용해로로 주입하여, 제조된 모합금의 산화를 방지 또는 줄일 수 있다.

[0095] 다음에, 위와 같이 제조된 모합금을 용융하고, 용해물을 급냉시키고 응고시키는 공정을 거친다. 급냉 응고 공

정은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 멜트 스피닝(melt spinning)법, 가스 아토마이즈(gas atomize)법, 또는 스트립 캐스트(strip cast)법 등에 의하여 수행될 수 있다. 상기 급냉 응고 공정을 통하여, 실리콘 나노입자가 상기 매트릭스 내에 고르게 분산된 합금이 형성될 수 있다.

[0096] 상기 급냉 응고 공정은 멜트 스피닝법에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 모합금의 용해물을 고주파 유도를 사용하는 멜트 스피너 장비를 통하여 고속으로 회전하는 휠에 사출하면서 급냉 응고시킬 수 있다. 이때, 급냉 응고는 모합금의 용해물을 10^3 K/sec 내지 10^7 K/sec의 속도로 급냉하는 단계를 포함할 수 있다.

[0097] 모합금의 용해물은 고속 회전하는 휠에 의해 냉각되기 때문에 리본(ribbon) 형상으로 사출되며, 리본 형상 및 합금내 분포되는 실리콘 나노입자의 크기는 냉각속도에 의해 좌우된다. 미세한 실리콘 나노입자를 얻기 위하여, 예를 들어 약 1000℃/s 이상의 냉각속도로 냉각시킬 수 있다. 또한, 균일한 실리콘 나노입자를 얻기 위하여, 리본 형태의 사출물 두께를 예를 들어 5 내지 20 ㎛ 범위로 조정할 수 있으며, 더 구체적으로는 7 내지 16㎛ 범위로 리본 두께를 형성시키는 것이 좋다.

[0098] 이와 같이 급냉 응고시킨 리본 형태의 합금 사출물인 급냉 응고 합금을 분말 형태로 분쇄시켜 음극 활물질로 사용될 수 있다. 분쇄된 합금 분말은 D50이 1 ㎛ 내지 7 ㎛ 범위일 수 있다. 분쇄 기술은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되어 오던 방법으로 행해질 수 있다. 예를 들어, 분쇄에 이용하는 장치로는 이에 한정되지는 않지만, 아토마이저(atomizer), 진동밀(vacuum mill), 볼밀(ball mill), 유성볼빌(planetary ball), 비즈밀(beads mill), 제트밀(jet mill) 등이 있다. 상기 분쇄는 6 시간 내지 48 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0099] 분쇄방법은 크게 분류하여 건식 분쇄와 습식 분쇄로 나누어지며, 어느 쪽의 방식이라도 가능하다.

[0100] 다른 측면에 따른 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상의 적어도 일면에 배치되고, 상술한 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함한다.

[0101] 상기 음극 활물질층의 밀도는 1.4 내지 1.7 g/cm^3일 수 있다. 여기서, 음극 활물질층의 밀도는 압연 공정 후 최종 제조된 음극판에서 측정된 것이다. 상기 압연 공정 전 음극 활물질층의 밀도는 1.0 내지 1.2 g/cm^3일 수 있다. 예를 들어, 상기 압연 공정 전 음극 활물질층의 밀도는 1.0 내지 1.18 g/cm^3일 수 있다. 상기 음극 활물질층의 밀도가 상기 범위를 만족할 때, 음극 활물질층에 포함된 음극 활물질의 분산성이 우수함을 의미한다. 또한, 상기 범위에서 압연 공정 후 최종 제조된 음극 활물질층의 밀도가 1.4 내지 1.7 g/cm^3 범위일 수 있고, 이러한 음극 활물질층을 채용한 리튬 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0102] 또 다른 측면에 따른 리튬 전지는 상술한 음극을 포함한다. 예를 들어, 일 실시예에 따른 리튬 전지는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 음극에 대향하여 배치되는 양극; 및 상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 전해질;을 포함할 수 있다.

[0103] 상기 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0104] 상기 음극은 상술한 음극 활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0105] 상기 음극 활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 음극 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 음극 집전체와 음극 활물질층 사이 또는 음극 활물질층 내에 포함될 수 있으며, 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0106] 또한, 상기 바인더는 폴리아크릴아미드, 알킬렌과 불포화다이카복실산의 공중합체로 이루어진 폴리머, 불소계

아크릴레이트, 폴리에틸렌계 아크릴레이트, 폴리프로필렌계 아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 수계 바인더일 수 있다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 수계 분산성이 우수한 바, 상기와 같은 수계 바인더와 함께 사용할 경우, 보다 용이하게 음극 활물질 조성물을 집전체에 도포할 수 있어, 전지 수명 특성 증가 효과를 가진다. 또한, 유기계 바인더를 사용하는 경우와 비교하여, 별도의 유기물 제거 공정이 요구되지 않는 바, 전지 제조 공정성 향상 및 비용 절감의 효과를 가진다.

[0107] 상기 음극은 상술한 음극 활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 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. 도전재의 함량은 적당하게 조절하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질 및 도전재의 중량비가 99:1 내지 90:10 범위로 첨가될 수 있다.

[0108] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0109] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 상기 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0110] 제조된 음극 활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0111] 상기 음극 활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기판 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.

[0112] 이와 별도로, 양극을 제작하기 위하여 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.

[0113] 상기 양극 활물질로는 당해 기술 분야에서 양극 활물질로서 통상적으로 사용되는 물질이면 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0114] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0115] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$(0<x<1), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $FePO_4$ 등이다.

[0116] 양극 활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상술한 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 활물질 조성물 및 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다. 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.

[0117] 상기 양극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0118] 준비된 양극 활물질 조성물은 양극 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하여 양극 극판을 제조할 수 있다.

[0119] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛인 것을 사용한다.

[0120] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[0121] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 불화에틸렌카보네이트, 에틸렌메틸렌카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로파노에이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 디메틸에스테르 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0122] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0123] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0124] 상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.

[0125] 리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에

따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.

[0126] 상기 리튬 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함한다. 상술한 양극, 음극 및 세퍼레이터가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기에 전해질이 주입되고 봉입 부재로 밀봉되어 리튬 전지가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0127] 상기 리튬 이차 전지는 전극 형태에 따라 권취(winding) 타입과 스택(stack) 타입이 있으며, 외장재의 종류에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형으로 분류될 수 있다.

[0128] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0129] 상기 리튬 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지를 포함하는 중대형 디바이스 전지 모듈의 단위 전지로도 사용될 수 있다.

[0130] 상기 중대형 디바이스의 예로는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 xEV; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템; 등을 들 수 있지만, 이들로서 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 리튬 전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0131] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0132] (음극의 제조)

[0133] 실시예 1

[0134] 먼저 Si 85 원자%, Fe 13 원자% 및 Mn 2 원자%, 및 층상 구조를 갖는 H_3BO_3를 최종 제조되는 실리콘계 합금 중 B의 함량이 상기 Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 1 중량부가 되도록 혼합한 후, 이를 진공유도 용해로(예인테크, Yein Tech., Korea)에 투입하고, 대기에 의한 산화를 최대한 억제하기 위하여 진공분위기 하에서 용해시켜 모합금(Mother Alloy)을 만들었다.

[0135] 이와 같이 제조된 모합금을 큰 덩어리 상태로 분쇄한 후, 멜트 스피너(예인테크, Yein Tech., Korea)의 사출관 속에 넣고, 아르곤 가스 분위기 속에서 고주파 유도 가열하여 모합금을 용융시키고, 용융된 모합금을 노즐을 통해 회전하는 Cu 휠에 분사하여 리본 형태로 합금을 사출하고 급속 응고시켰다.

[0136] 생성된 합금 리본을 볼밀을 이용하여 20 시간 분쇄하는 중, 상기 Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 흑연(애경유화 사 제조) 20 중량부를 넣고 4 시간 동안 더 분쇄하여 실리콘계 합금을 얻었고, 이를 음극 활물질로서 사용하였다.

[0137] 상기 제조된 음극 활물질, 바인더로서 Polyacrylamide + Poly(isobutylene-co-maleic acid) 를 약 3:7 비율로 합성한 수계바인더(애경화학 사 제조), 도전재로서 탄소 도전재(denka black)를 96:1.5:2.5의 중량비로 혼합하고, 점도를 조절하기 위하여 용매 순수를 고형분의 함량이 45 중량%가 되도록 첨가하여, 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[0138] 상기 음극 활물질 조성물을 15 ㎛ 두께의 구리 집전체 위에 통상의 방법을 사용하여 약 40 ㎛의 두께로 도포하였다. 상기 조성물이 도포된 집전체를 상온에서 건조한 후, 120℃에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 펀칭하여 18650 규격의 셀에 적용할 음극을 제조하였다.

[0139] 실시예 2

[0140] 실리콘계 합금 중 B의 함량이 상기 Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 3 중량부가 되도록 층상 구조를 갖는 H_3BO_3를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0141] 실시예 3

[0142] 실리콘계 합금 중 B의 함량이 상기 Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 5 중량부가 되도록 층상 구조를 갖는 H_3BO_3를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0143] 비교예 1

[0144] H_3BO_3 및 흑연을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0145] 비교예 2

[0146] Si 85 원자%, Fe 13 원자% 및 Mn 2 원자% 대신, Si 80 원자%, Ti 10 원자% 및 Ni 10 원자% 되도록 혼합하고, H_3BO_3 및 흑연을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0147] 비교예 3

[0148] H_3BO_3를 첨가하지 않고, Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 흑연 20 중량부가 아닌 15 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0149] 비교예 4

[0150] H_3BO_3를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0151] 비교예 5

[0152] H_3BO_3를 첨가하지 않고, Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 당 흑연 30 중량부가 아닌 15 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0153] (리튬 이차 전지의 제조)

[0154] 실시예 4

[0155] (양극의 제조)

[0156] 양극 활물질로서 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 및 도전재로서 탄소 도전재(Denka Black)를 90:5:5의 중량비로 혼합하고, 점도를 조절하기 위하여 용매 N-메틸피롤리돈을 고형분의 함량이 60 중량%가 되도록 첨가하여 양극 활물질 조성물을 제조하였다

[0157] 상기 양극 활물질 조성물을 15 ㎛ 두께의 알루미늄 집전체 위에 통상의 방법을 사용하여 약 40 ㎛의 두께로 도포하였다. 상기 조성물이 도포된 집전체를 상온에서 건조한 후, 120℃에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 펀칭하여 18650 규격의 셀에 적용할 양극을 제조하였다.

[0158] (리튬 이차 전지의 제조 -풀 셀(full cell))

[0159] 상기 실시예 1에서 제조된 음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 14 ㎛ 두께의 폴리프로필렌 세퍼레이터를 개재하고, 전해질을 주입하여 압축한 18650 규격의 셀을 제조하였다. 이 때, 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 혼합 용매(EC:DEC:FEC는 5:70:25의 부피비)에 $LiPF_6$가 1.10M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0160] 실시예 5

[0161] 실시예 1 대신 실시예 2에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0162] 실시예 6

[0163] 실시예 1 대신 실시예 3에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0164] 비교예 6

[0165] 실시예 1 대신 비교예 1에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0166] 비교예 7

[0167] 실시예 1 대신 비교예 2에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전

지를 제조하였다.

[0168] 비교예 8

[0169] 실시예 1 대신 비교예 3에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0170] 비교예 9

[0171] 실시예 1 대신 비교예 4에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0172] 비교예 10

[0173] 실시예 1 대신 비교예 5에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0174] 평가예 1: 음극 활물질층의 밀도 측정

[0175] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 5에서 제조된 음극에 대하여, B 첨가에 따른 실리콘계 합금의 분산성을 확인하기 위해 압연 공정 전의 음극 활물질층의 밀도를 MDH-25(Mitutoyo 사 제조) 기기를 사용하여 측정하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0176] 도 1에서 보는 바와 같이, 상기 실리콘계 합금에 첨가된 B의 함량이 증가할수록(비교예 4, 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3의 순서) 음극 활물질층의 밀도가 증가됨을 알 수 있다. 이는, B 첨가에 따라 실리콘계 합금의 분산성이 증가됨으로써 합금 입자들이 활물질층 내에 균일하게 분포됨을 의미한다.

[0177] 평가예 2: 리튬 이차 전지의 수명 특성 평가

[0178] 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 6 내지 10에서 제조된 리튬 이차 전지를 25℃에서 1.0C rate의 전류로 4.2V(vs. Li)의 충전 종지 전압(charging cutoff voltage)까지 정전류 모드(constant current mode: CC mode)로 충전하고, 4.2V의 전압을 유지하면서 전류가 0.01C rate가 될 때까지 정전압 모드 constant voltage mode: CV mode)로 충전하였다. 이어서, 2.5V의 방전 종지 전압까지 0.2C의 정전류 모드로 방전한 후, 초기 충방전 효율을 측정하였다.

[0179] 이후, 100th 사이클까지 충방전 효율 측정을 반복하였다.

[0180] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

[0181] 측정한 초기 충방전 효율 및 충방전 실험 결과를 표 1 및 도 2에 나타내었다. 여기서, 초기 충방전 효율(Initial charge/discharge efficiency: ICE)은 하기 수학식 2로, 용량 유지율(capacity retention ratio, CRR)은 하기 수학식 3으로 정의된다.

[0182] <수학식 2>

[0183] 초기 충방전 효율[%]=[초기 방전 용량/ 초기 충전 용량]ㅅ100

[0184] <수학식 3>

[0185] 용량 유지율[%]=[각 사이클에서의 방전용량/1번째 사이클에서의 방전용량]ㅅ100

표 1

	조성 비율(원자%)			C (중량부*)	B (중량부*)	ICE (%)	100th CRR (%)
	Si	Fe	Mn				
실시예 4	85	13	2	20	1	85	84
실시예 5	85	13	2	20	3	88	88
실시예 6	85	13	2	20	5	86	85
비교예 6	85	13	2			87	68
비교예 7	Si: 80	Ti: 10	Ni: 10			90	65
비교예 8	85	13	2	15		85	72
비교예 9	85	13	2	20		84	76
비교예 10	85	13	2	30		82	77

[0186]

[0187] (*상기 C 및 B의 함량은 각각 상기 Si, Fe 및 Mn의 합 100 중량부 기준으로 측정됨.)

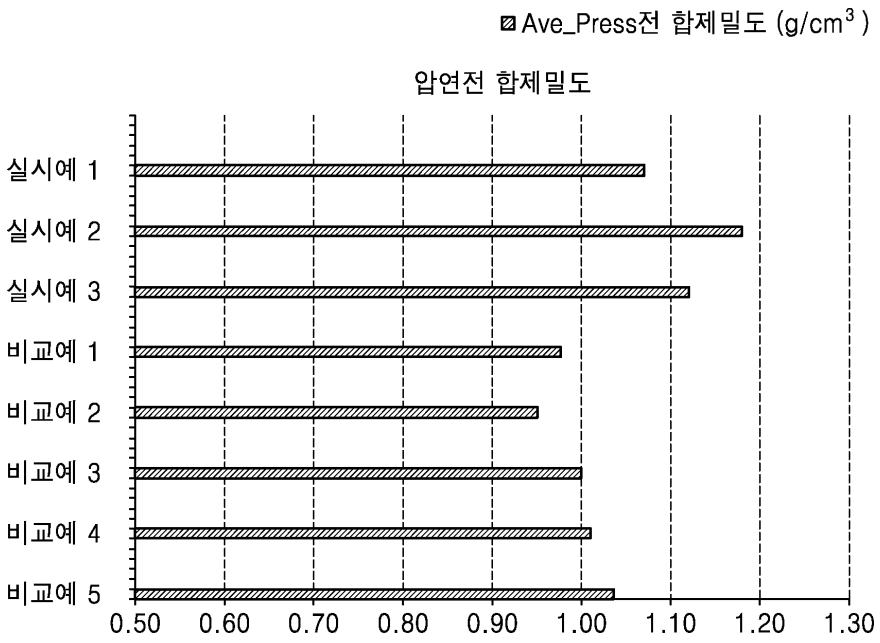
[0188] 표 1 및 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, C를 20 중량부 함유하면서, B가 5 중량부까지 추가된 리튬 전지들(실시예 4 내지 6)은, C 및 B가 추가되지 않은 리튬 전지(비교예 6 및 7)에 비하여 수명 특성이 향상되며, C를 일정 중량부 함유함에도 불구하고, B가 추가되지 않은 리튬 전지(비교예 8 내지 10)의 경우와 비교해서도, 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다. 따라서, C 및 B를 모두 함유하는 것이 수명 특성의 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

[0189] 더욱이, Si-Fe-Mn-C-B로 표시되는 실리콘계 합금을 채용한 리튬 전지(실시예 4 내지 6)은 실리콘계 합금의 구성 원소들의 조합에 의한 복합적인 효과에 의해 Si-Ti-Ni 만을 함유하고 있는 리튬 전지(비교예 7)에 비하여 수명 특성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.

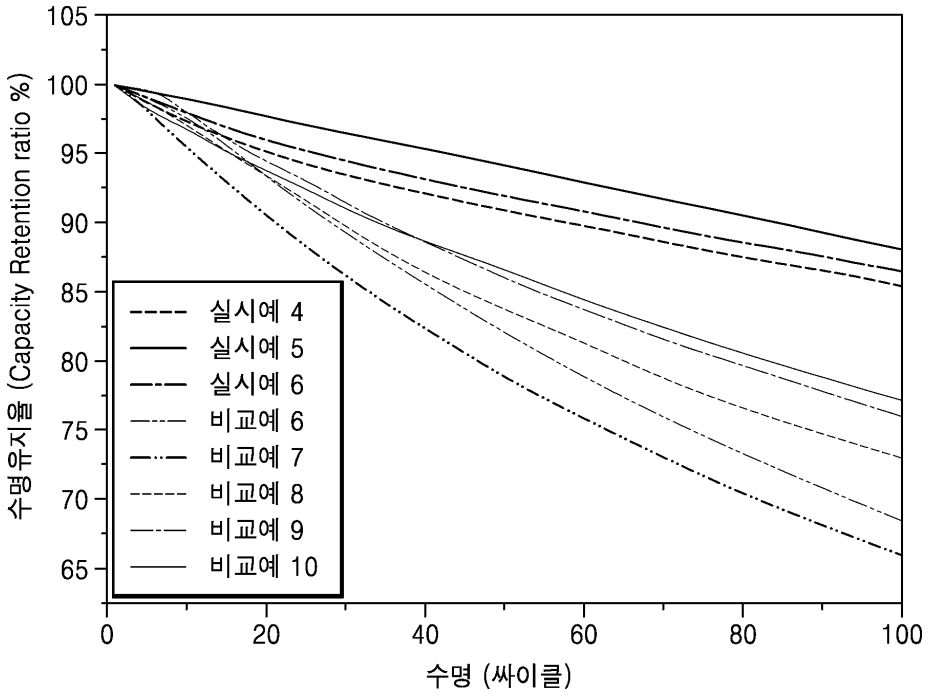
[0190] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

도면1


Ave_Press전 합제밀도 (g/cm3)
압연전 합제밀도
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4
비교예 5
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00
1.10
1.20
1.30

도면2


수명유지율 (Capacity Retention ratio %)
105
100
95
90
85
80
75
70
65
0
20
40
60
80
100
수명 (싸이클)
실시예 4
실시예 5
실시예 6
비교예 6
비교예 7
비교예 8
비교예 9
비교예 10