



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0123162
(43) 공개일자 2016년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0053353
(22) 출원일자 2015년04월15일
심사청구일자 2015년04월15일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박수진
울산 남구 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지
오아파트)
박형민
울산 남구 월평로 272, 106동 403호 (삼산동, 삼
신현대아파트)
(74) 대리인
유미특허법인

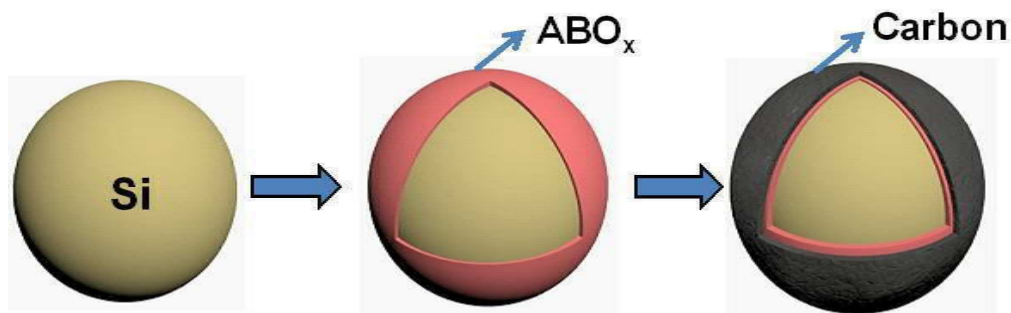
전체 청구항 수 : 총 26 항

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

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물이 코팅된 형태의 실리콘계 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원사업(RCMS)

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘계 물질을 포함하는, 코어; 및

상기 코어의 표면에 위치하고, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는, 제1 코팅층;을 포함하고,

상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 다른 원소이고,

A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물의 구조는,

단결정, 다결정, 및 비정질 중 하나 이상의 구조인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

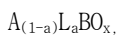
제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은,

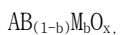
하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

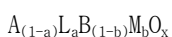
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 2 내지 4에서,

A, B, L, 및 M은 서로 다른 원소이고,

L 및 M은 각각, Ba, Sr, Sc, Ti, K, Na, Ga, Pb, W, Er, Ho, Ac, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Cd, Os, La, Ce, Yb, Lu, Li, Si 및 Sm을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소이고,

a는 $0.1 \leq a < 1$ 을 만족하는 값이고,

b는 $0.1 \leq b < 1$ 을 만족하는 값이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은,

BaTiO_x, SrTiO_x, CaTiO_x, MgTiO_x, CsTiO_x, LaTiO_x, YTiO_x, ScTiO_x, KTiO_x, VTiO_x, CrTiO_x, MoTiO_x, MnTiO_x, FeTiO_x, CoTiO_x, NiTiO_x, RuTiO_x, CuTiO_x, ZnTiO_x, CeTiO_x, NdTiO_x, SmTiO_x, GdTiO_x, HoTiO_x, YbTiO_x, AcTiO_x, ThTiO_x, LuTiO_x, AlTiO_x, LaGaO_x, PrGaO_x, NdGaO_x, YAlO_x, LaFeO_x, LiTaO_x, LiNbO_x, PbTiO_x, PbZrTiO_x, PbSrBa-NbO_x, KNbO_x, LiNbO_x, NaWO_x, BaNaNbO_x, LaMnO_x, LaSrMnO_x, PbScO_x, 및 PbScTaO_x을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코어에 대한 상기 제1 코팅층의 중량비는,

99: 1 내지 50: 50인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 제1 코팅층의 함량은,

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 1 내지 30 중량%인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅층의 두께는,

1 내지 100 nm인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅층의 표면에 위치하고, 탄소계 물질을 포함하는, 제2 코팅층;을 더 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 코팅층에 대한 상기 제2 코팅층의 중량비는,

99.9: 0.01 내지 50: 50 인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅층은 1 내지 49.99 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅층은 잔부로 포함되는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제8항에 있어서,

제2 코팅층의 두께는,

1 내지 100 nm인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 코어는,

결정성 실리콘, 비결정성 실리콘 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 코어의 직경은,

5 nm 내지 10 μm 인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

실리콘계 물질을 포함하는, 코어를 준비하는 단계; 및

상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 다른 원소이고,

A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에,

상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;를 더 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;는,

250 내지 1400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;는,

1 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;에서,

상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 산화 가수가 조절되어 단결정, 다결정, 및 비정질 중 하나 이상의 구조로 형성되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;는,

상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합 용액을 교반하는 단계;를 포함하는,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;는,

상기 혼합 용액 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량%, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 및 상기 용매는 잔부로 포함되도록 제조하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 용매는,

물(H_2O), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol), 부탄올(Butanol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 프로필렌글리콜(Propylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)), 엔-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디에틸에터(Diethyl ether), 글리세롤(Glycerol), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 혼합 용액을 교반하는 단계;는,

10 내지 200 $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제14항에 있어서,
상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에,
상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,
상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;는,
화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제23항에 있어서,
상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;는,
400 내지 1200 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

음극;
양극; 및
전해질;을 포함하고,
상기 음극은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 것인,
리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로서 리튬 이차 전지가 주목 받고 있다. 이는, 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지에 사용되는 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 재료가 활용될 수 있는데, 종래에는 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 널리 이용되어 왔다.

[0004] 그 중에서도 흑연 활물질은 리튬 대비 방전 전압이 낮은 특성으로 인하여 리튬 이차 전지의 에너지 밀도 면에서

이점을 제공하면서도, 뛰어난 가역성으로 인하여 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하는 장점에 의하여 현재 상용화 되기에 이르렀다.

- [0005] 그러나, 탄소계 재료의 중 흑연의 단위질량 당 용량은 372 mAh/g로 낮기 때문에, 리튬 이차 전지의 고용량화를 위해서는 다른 재료, 즉 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 활물질의 사용이 요구된다.
- [0006] 이에 따라, Si, Ge, Sb, Sn, Bi 및 Al 등의 금속, 이들의 산화물 및 리튬으로 이루어진 화합물, 이를 포함하는 합금 등이 상기 흑연을 대체하는 재료로 각광받고 있다. 다만, 이들 재료는 전지의 충전 시 (즉, 리튬의 저장 시) 불가피하게 결정 구조의 변화가 일어나, 그 부피가 팽창하는 문제점이 지적된다.
- [0007] 일 예로서, 상기 금속 중에서도 이론 용량이 가장 큰 것으로 알려진 실리콘계 또는 이의 합금계 음극 활물질의 경우, 상온에서 리튬을 최대로 흡수하여 저장할 때 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 로 전환되면서, 충전 전에 대비하여 약 3배의 부피가 된다. 이는, 동일한 조건에서 흑연의 부피 팽창률이 약 1.2배인 것과 상당한 차이가 있다.
- [0008] 따라서, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 고용량 이차 전지를 상용화하기 위해서는, 상기 부피 팽창의 문제를 해결할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에, 본 발명자들은 앞서 지적된 부피 팽창의 문제를 해결하기 위하여, ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물이 코팅된 형태의 실리콘계 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 바이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 실리콘계 물질을 포함하는, 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는, 제1 코팅층;을 포함하고, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0011] [화학식 1] ABO_x
- [0012] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 서로 다른 원소이고, A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.
- [0013] 구체적으로, 상기 제1 코팅층에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0014] 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물의 구조는, 단결정, 다결정, 및 비정질 중 하나 이상의 구조인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 것일 수 있다.
- [0016] [화학식 2] $\text{A}_{(1-a)}\text{L}_a\text{BO}_x$,
- [0017] [화학식 3] $\text{AB}_{(1-b)}\text{M}_b\text{O}_x$,
- [0018] [화학식 4] $\text{A}_{(1-a)}\text{L}_a\text{B}_{(1-b)}\text{M}_b\text{O}_x$
- [0019] 상기 2 내지 4에서, A, B, L, 및 M은 서로 다른 원소이고, L 및 M은 각각, Ba, Sr, Sc, Ti, K, Na, Ga, Pb, W, Er, Ho, Ac, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Cd, Os, La, Ce, Yb, Lu, Li,

Si 및 Sm을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소이고, a는 $0.1 \leq a < 1$ 을 만족하는 값이고, b는 $0.1 \leq b < 1$ 을 만족하는 값이다.

[0020] 보다 구체적으로, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, BaTiO_x , SrTiO_x , CaTiO_x , MgTiO_x , CsTiO_x , LaTiO_x , YTiO_x , ScTiO_x , KTiO_x , VTiO_x , CrTiO_x , MoTiO_x , MnTiO_x , FeTiO_x , CoTiO_x , NiTiO_x , RuTiO_x , CuTiO_x , ZnTiO_x , CeTiO_x , NdTiO_x , SmTiO_x , GdTiO_x , HoTiO_x , YbTiO_x , AcTiO_x , ThTiO_x , LuTiO_x , AlTiO_x , LaGaO_x , PrGaO_x , NdGaO_x , YAlO_x , LaFeO_x , LiTaO_x , LiNbO_x , PbTiO_x , PbZrTiO_x , PbSrBa-NbO_x , KNbO_x , LiNbO_x , NaWO_x , BaNaNbO_x , LaMnO_x , LaSrMnO_x , PbScO_x , 및 PbScTaO_x 을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 상기 코어에 대한 상기 제1 코팅층의 중량비는, 99: 1 내지 50: 50일 수 있다.

[0022] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 제1 코팅층의 함량은, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 1 내지 30 중량%일 수 있다.

[0023] 상기 제1 코팅층의 두께는, 1 내지 100 nm일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 제1 코팅층의 표면에 위치하고, 탄소계 물질을 포함하는, 제2 코팅층;을 더 포함하는 것일 수 있다. 이러한 경우에 관한 설명은 다음과 같다.

[0025] 상기 제1 코팅층에 대한 상기 제2 코팅층의 중량비는, 99.9: 0.01 내지 50: 50일 수 있다.

[0026] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅층은 1 내지 49.99 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅층은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0027] 제2 코팅층의 두께는, 1 내지 100 nm일 수 있다.

[0028] 다른 한편, 상기 코어는, 결정성 실리콘, 비결정성 실리콘 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 또한, 상기 코어의 직경은, 5 nm 내지 10 μm 일 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리콘계 물질을 포함하는, 코어를 준비하는 단계; 및 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0031] [화학식 1] ABO_x

[0032] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 서로 다른 원소이고, A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.

[0033] 구체적으로, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 이때, 상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0035] 상기 열처리는, 250 내지 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 이와 독립적으로, 상기 열처리는, 1분 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0037] 상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;에서, 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 산화 가수가 조절되어 단결정, 다결정, 및 비정질 중 하나 이상의 구조로 형성되는 것일 수 있다.

- [0038] 한편, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;는, 상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 교반하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;는, 상기 혼합 용액 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량%, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 및 상기 용매는 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 용매는, 물(H₂O), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol), 부탄올(Butanol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 프로필렌글리콜(Propylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)), 엔-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디에틸에터(Diethyl ether), 글리세롤(Glycerol), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 혼합 용액을 교반하는 단계;는, 10 내지 200 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0042] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0044] 상기 제2 코팅층의 형성은, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0045] 이와 독립적으로, 상기 제2 코팅층의 형성은, 400 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명의 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따르면, 코팅층에 포함된 ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물이 우수한 기계적 강도를 지니고 있어, 실리콘계 코어의 부피 팽창을 효과적으로 완화하며 전해질과의 부반응을 억제할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법이 제공된다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함함으로써, 고용량 특성을 보유하면서도 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 음극 활물질이 제조되는 과정을 간략하게 도시한 것이다.
- 도 3 및 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 바륨 티타늄 옥사이드(Barium titanium oxide, BTO)가 코팅된 실리콘 분말의 TEM 사진들이다(도 3: 저배율, 도 4: 고배율).
- 도 5 및 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라 열처리된, 바륨 티타늄 옥사이드(Barium titanium oxide, BTO)가 코팅된 실리콘 분말의 투과 전자 현미경 사진들이다 사진들이다(도 5: 300 °C에서 열처리, 도 6: 600 °C에서 열처리)
- 도 7 및 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라 최종적으로 수득된 음극 활물질 샘플들의 XRD 패턴을 나타낸 각 그래

프이다.

도 9는, 본 발명의 일 비교예에 따라 최종적으로 수득된 음극 활물질 샘플들의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 10 및 11은, 본 발명의 일 비교예에 따라 최종적으로 수득된 음극 활물질 샘플들의 TEM 사진들이다.

도 12는, 본 발명의 일 비교예에 따라 최종적으로 수득된 음극 활물질 샘플들의 TEM 사진이다.

도 13 및 14는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제작된 각 리튬 이차 전지의 수명 특성을 확인할 수 있는 그래프이다(도 13: 25 °C 조건, 도 14: 60 °C 조건).

도 15는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제작된 각 리튬 이차 전지의 율별 특성을 확인할 수 있는 그래프이다.

도 16 및 17은, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따라 제작된 리튬 이차 전지의 충방전 후 각 음극 활물질에 대한 각 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 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.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에서는, 실리콘계 물질을 포함하는, 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는, 제1 코팅층;을 포함하고, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0052] [화학식 1] ABO_x
- [0053] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 서로 다른 원소이고, A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.
- [0054] 앞서 지적된 바와 같이, 실리콘계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질에 비하여 고용량이지만, 전지의 충방전이 거듭됨에 따라 부피가 팽창되는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로는, 실리콘계 음극 활물질의 표면을 카본(carbon), 메탈 실리사이드(metal silicide), 전도성 폴리머(conductive polymer) 등으로 코팅하는 방법들이 널리 알려져 있다.
- [0055] 그러나, 이들 방법에 의해 형성된 코팅층은 기계적 강도가 약하여 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제하지 못하며, 결국 코팅층이 깨져 그 내부의 실리콘계 음극 활물질과 전해질의 부반응을 야기하므로, 효과적인 해결책이 될 수 없다.
- [0056] 이와 달리, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 경우, ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 코팅층(즉, 제1 코팅층)이 실리콘계 물질(즉, 코어)의 표면에 위치하는 형태이다. 이때, 상기 ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은 기계적 강도가 우수한 것이므로, 이를 포함하는 제1 코팅층은 그 내부에 위치하는 코어를 안정적으로 보호할 수 있다.
- [0057] 즉, 상기 ABO_x 형 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층은, 상기 실리콘계 물질을 포함하는 코어의 부피 팽창을 효과적으로 억제하며, 이를 통해 전해질과의 부반응을 막아 전기화학적 안정성을 도모할 수 있다.
- [0058] 따라서, 상기 코어 및 상기 제1 코팅층을 포함하는 음극 활물질은, 리튬 이차 전지의 고용량화, 상온 및 고온에서의 수명 특성 개선, 그리고 전기화학적 안정성에 기여한다.
- [0059] 후술하겠지만, 상기 제1 코팅층의 표면에 제2 코팅층이 위치하고, 상기 제2 코팅층이 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 이 경우의 음극 활물질은, 이종의 코팅층에 의해 상기 코어가 더욱 안정적으로 보호되어 전기화학적 안정

성이 향상되며, 상기 탄소계 물질에 의하여 전기 전도성이 개선될 수 있다.

[0060] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대해 보다 자세히 설명하기로 한다.

[0061] 우선, 상기 제1 코팅층에 관한 설명은 다음과 같다.

[0062] 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물의 구조는, 단결정(single crystalline), 다결정(polycrystalline), 및 비정질(amorphous) 중 하나 이상의 구조인 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 단결정, 다결정, 및 비정질 구조 중 어느 하나의 구조로만 존재하거나, 상기 구조들 중 둘 이상의 구조가 공존하는 것일 수 있다.

[0063] 후술하겠지만, 상기 코어의 표면에 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성한 뒤 열처리하면, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물의 산화 가수가 조절되며, 그 결과 상기 제1 코팅층에는 상기 구조들 중 둘 이상의 구조가 공존하게 될 수 있다.

[0064] 상기 구조들 중 둘 이상의 구조가 공존하는 제1 코팅층은, 상기 구조들 중 어느 하나의 구조로만 존재하는 경우에 비하여 기계적인 물성이 우수하며, 상기 코어를 더욱 안정적으로 보호할 수 있다.

[0065] 구체적으로, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 2] $A_{(1-a)}L_aBO_x$,

[0067] [화학식 3] $AB_{(1-b)}M_bO_x$,

[0068] [화학식 4] $A_{(1-a)}L_aB_{(1-b)}M_bO_x$

[0069] 상기 2 내지 4에서, A, B, L, 및 M은 서로 다른 원소이고, L 및 M은 각각, Ba, Sr, Sc, Ti, K, Na, Ga, Pb, W, Er, Ho, Ac, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Cd, Os, La, Ce, Yb, Lu, Li, Si 및 Sm을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소이고, a는 $0.1 \leq a < 1$ 을 만족하는 값이고, b는 $0.1 \leq b < 1$ 을 만족하는 값이다.

[0070] 보다 구체적으로, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, $BaTiO_x$, $SrTiO_x$, $CaTiO_x$, $MgTiO_x$, $CsTiO_x$, $LaTiO_x$, $YTiO_x$, $ScTiO_x$, $KTiO_x$, $VTiO_x$, $CrTiO_x$, $MoTiO_x$, $MnTiO_x$, $FeTiO_x$, $CoTiO_x$, $NiTiO_x$, $RuTiO_x$, $CuTiO_x$, $ZnTiO_x$, $CeTiO_x$, $NdTiO_x$, $SmTiO_x$, $GdTiO_x$, $HoTiO_x$, $YbTiO_x$, $AcTiO_x$, $ThTiO_x$, $LuTiO_x$, $AlTiO_x$, $LaGaO_x$, $PrGaO_x$, $NdGaO_x$, $YAlO_x$, $LaFeO_x$, $LiTaO_x$, $LiNbO_x$, $PbTiO_x$, $PbZrTiO_x$, $PbSrBa-NbO_x$, $KNbO_x$, $LiNbO_x$, $NaWO_x$, $BaNbO_x$, $LaMnO_x$, $LaSrMnO_x$, $PbScO_x$, 및 $PbScTaO_x$ 을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0071] 상기 코어에 대한 상기 제1 코팅층의 중량비는, 99: 1 내지 50: 50일 수 있다.

[0072] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 내 제1 코팅층의 함량은, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 1 내지 30 중량%일 수 있다.

[0073] 상기 제1 코팅층의 두께는, 1 내지 100 nm일 수 있다.

[0074] 만약 상기 중량비 범위, 상기 함량 범위, 상기 두께 범위를 각각 초과하여 상기 제1 코팅층이 과량 포함될 경우, 상기 코어가 상대적으로 소량 포함되므로 용량이 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 중량비 범위, 상기 함량 범위, 상기 두께 범위 미만으로 상기 제1 코팅층이 소량 포함될 경우, 상기 코어의 부피 팽창을 효과적으로 억제하지 못하고 전해질과의 부반응을 야기할 수 있다.

[0075] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 상기 제1 코팅층의 표면에 위치하고, 탄소계 물질을 포함하는, 제2 코팅층;을 더 포함하는 것일 수 있다. 이러한 경우에 관한 설명은 다음과 같다.

[0076] 상기 제1 코팅층에 대한 상기 제2 코팅층의 중량비는, 99.9: 0.01 내지 50: 50일 수 있다. 만약 상기 중량비 범

위를 초과하는 경우, 상기 제1 코팅층에 비하여 상기 제2 코팅층이 과량 포함되며, 상기 제1 코팅층에 의한 우수한 기계적 물성을 기대하기 어렵다. 이와 달리, 상기 중량비 미만인 경우, 상기 제1 코팅층에 비하여 상기 제2 코팅층이 소량 포함되며, 상기 제2 코팅층에 의해 전기 전도성이 향상되는 효과를 기대하기 어렵다.

[0077] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 총 중량(100%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅층은 1 내지 49.99 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅층은 잔부로 포함되는 것일 수 있다. 이는, 상기 코어에 대한 상기 제1 코팅층의 중량비, 그리고 상기 제1 코팅층에 대한 상기 제2 코팅층의 중량비를 종합적으로 고려한 것이다.

[0078] 제2 코팅층의 두께는, 1 내지 100 nm일 수 있다. 이러한 범위 내에서 상기 제2 코팅층의 두께를 제어함으로써, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층 사이의 점착 강도, 및 상기 음극 활물질 외부에 존재하는 리튬 이온이 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층을 투과하여 상기 코어로 도달하는 거리를 적절하게 조절할 수 있다.

[0079] 다만, 상기 제2 코팅층의 두께가 100 nm를 초과할 정도로 지나치게 두꺼운 경우, 상기 음극 활물질 외부에 존재하는 리튬 이온이 상기 코어로 도달하기 위해 소모되는 저항이 커지는 문제가 있다. 이와 달리, 1 nm 미만인 경우에는 그 두께가 지나치게 얇아 실효성이 없다.

[0080] 다른 한편, 상기 코어는, 결정성 실리콘, 비결정성 실리콘 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0081] 또한, 상기 코어의 직경은, 5 nm 내지 10 μm 일 수 있다. 10 μm 를 초과하는 경우, 그 크기가 지나치게 커서 상기 코어 자체를 합성하기 어려울 뿐만 아니라, 그 표면에 상기 제1 코팅층 및/또는 상기 제2 코팅층을 형성하기 어려운 문제가 있으며, 상기 제1 코팅층 및/또는 상기 제2 코팅층을 형성하더라도 상기 코어의 부피 팽창을 제어하는데 문제가 있다.

[0082] 이와 달리, 상기 코어의 직경이 5 nm 미만인 경우에는 표면적이 매우 넓어짐에 따라 전해질과 부반응이 커지며, 음극 활물질의 고용량 특성을 기대하기 어렵다.

[0083] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리콘계 물질을 포함하는, 코어를 준비하는 단계; 및 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[화학식 1] ABO_x

[0085] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 서로 다른 원소이고, A 및 B는 각각, B, Ti, Ba, Sr, Ca, K, Mg, Cs, La, Y, Sc, V, Cr, Mo, Ga, Mn, In, Sb, Fe, Co, Ni, Lu, Cu, Zn, Nb, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Yb, Ac, Th, Ru, Al, Fr, Li, Tl, Ta, Na, W, Bi, Pb, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, x는, $0.1 < x \leq 3$ 의 범위를 만족하는 값이다.

[0086] 이를 통해, 전술한 특성을 지닌 리튬 이차 전지용 음극 활물질이 수득될 수 있다.

[0087] 구체적으로, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 제1 코팅층이 표면에 형성된 코어를 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0088] 상기 열처리의 결과, 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, 산화 가수가 조절되어 단결정, 다결정, 및 비정질 중 하나 이상의 구조로 형성되는 것일 수 있다.

[0089] 예를 들어, 상기 화학식 1의 A가 Ba이고, B가 Ti인 경우, 산화성 분위기에서 다음 화학반응식 1에 따라 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 형성할 수 있다. 즉, 이 경우의 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은, BaTiO_x 로 표시될 수 있다.

[0090] [화학반응식 1] $\text{Ba}^{2+} + \text{Ti}^{4+} + x\text{O}^{2-} \rightarrow \text{BaTiO}_x$

[0091] 구체적으로, 상기 열처리는, 250 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이러한 온도 범위를 만

족할 때, 상기 제1 코팅층에 포함된 페로브스카이트(perovskite)계 산화물은 단결정, 다결정, 및 비정질 구조 중 둘 이상의 구조로 공존하게 된다.

[0092] 이와 관련하여, 상기 열처리가 특정 온도(250 ℃) 미만에서 수행될 경우에는, 상기 제1 코팅층에는 비정질의 ABO_x 구조인 페로브스카이트(perovskite)계 산화물만이 포함될 수 있다, 이 경우, 결정 구조상 산소 포화도가 낮아 불안정한 상태이며 낮은 기계적 강도가 문제가 될 수 있다.

[0093] 이와 달리, 상기 열처리가 특정 온도(250 ℃) 이상에서 특정 시간 동안 수행될 경우, 상기 ABO_x 의 구조 중 일부가 ABO_{x+a} 구조로 변화되면서, 비정질 및 다결정(polycrystalline) 구조가 공존하는 구조를 가지게 된다.

[0094] 그러나, 상기 열처리가 상기 특정 온도(250 ℃) 보다 훨씬 높은 온도(1000 ℃ 초과) 범위에서 수행될 경우, 상기 ABO_{x+a} 구조에 산소가 포화되며, 결정학적으로는 다결정 및 비정질 구조가 공존하지만, 대부분 단결정에 가까운 구조를 가지게 된다. 이 경우, 상기 코어 물질 및 상기 코팅 물질이 반응하여 리튬 비활성 물질로 구조가 변화될 수 있는 문제가 있다.

[0095] 이와 독립적으로, 상기 열처리는, 1분 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 만약 24 시간을 초과할 경우, 상기 제1 코팅층 내 단결정, 다결정, 및 비정질 구조 중 둘 이상의 구조로 공존하는 결정 구조를 균일하게 제어하는데 문제가 있다. 이와 달리, 1분 미만인 경우에는 상기 제1 코팅층이 형성되어 안정화되는데까지 걸리는 시간이 충분하지 않는 문제가 있다.

[0096] 이때, 상기 열처리 시 승온 속도는, 0.1 내지 25 ℃/min일 수 있다. 만약 승온 속도가 25℃/min을 초과하는 경우, 산소와의 급격한 반응으로 인해 상기 제1 코팅층이 형성되어 안정화되는 데까지 어려움이 있고, 0.1 ℃/min 미만인 경우에는 제1 코팅층을 산화시키는데 걸리는 시간이 매우 길어지므로 제1 코팅층을 조절하는데 있어서 적절한 방법이 아니라 할 수 있다.

[0097] 한편, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계;는, 상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 교반하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0098] 이때, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질 및 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질이 반응하여 상기 화학식 1를 만족하는 페로브스카이트(perovskite)계 산화물로 생성되며, 상기 코어의 표면에 제1 코팅층으로 형성될 수 있다.

[0099] 이를 위해, 상기 코어, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;는, 상기 혼합 용액 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 코어는 50 내지 99 중량%, 상기 A 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 상기 B 원소를 포함하는 원료 물질은 0.5 내지 25 중량%, 및 상기 용매는 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있다.

[0100] 이때, 상기 용매는, 상기 각 원료 물질을 녹이거나 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 물(H_2O), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol), 부탄올(Butanol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol), 프로필렌글리콜(Propylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Poly(ethylene glycol)), 엔-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디에틸에터(Diethyl ether), 글리세롤(Glycerol), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0101] 또한, 상기 혼합 용액을 교반하는 단계;는, 10 내지 200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 만약 200 ℃를 초과할 경우, 코팅하고자 하는 코어 표면에 심각한 손상(damage)을 주는 문제가 있으며, 반응이 급격하게 이루어져 코팅이 원활하지 않다는 문제가 있다. 이와 달리, 10 ℃ 미만인 경우에는 반응이 가지 않아 코팅이 되지 않거나 반응 속도가 너무 느리다는 문제가 있다.

[0102] 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법은, 상기 코어의 표면에, 페로브스카이트(perovskite)계 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 제1 코팅층의 표면에, 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0103] 이때, 상기 제2 코팅층의 형성은, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 수행되는 것일 수 있다. 즉, 탄소원을 기체와 함께 혼합된 상태로 탄화시키면, 상기 제1 코팅층의 표면에 상기 제2 코팅층으로 형

성될 수 있다.

- [0104] 구체적으로, 분압에 따라서는, 대기압 화학 기상 증착법(Atmospheric pressure CVD, APCVD), 저기압 화학 기상 증착법(Low-pressure CVD, LPCVD), 또는 초고진공 화학 기상 증착법(Ultrahigh vacuum CVD, UHVCVD)으로 수행될 수 있다. 이와 독립적으로, 증착 방식에 따라서는, 에어로졸에 의한 화학 기상 증착법(Aerosol assisted CVD, ASCVD), 직접 액체 주입형 화학 기상 증착법(Direct liquid injection CVD, DLICVD), 또는 플라즈마 화학 기상 증착법(Plasma-Enhanced CVD, PECVD)으로 수행될 수 있다.
- [0105] 이때, 상기 탄소원으로는 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), o-자일렌(o-xylene), p-자일렌(p-xylene), m-자일렌(m-xylene), 아세틸렌(Acetylene), 에틸렌(Ethylene), 프로필렌(Propylene), 메테인(Methane), 에테인(Ethane), 프로페인(Propane), 부테인(Butane)을 포함하는 군에서 선택된 물질을 사용할 수 있다.
- [0106] 이와 독립적으로, 상기 제2 코팅층의 형성은, 400 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이러한 온도 범위에서, 상기 탄소원이 탄화될 수 있다. 그러나, 만약 1000 °C를 초과할 경우, 상기 코어가 고온에서 증발하거나 상기 제1 코팅층이 탄소와 반응하여 다른 부산물을 만드는 문제가 있다. 이와 달리, 400 °C 미만인 경우에는 탄소원이 탄화하는데 어려움이 있으며, 탄화하더라도 순수한 탄소가 아닌 다른 유기물이 분리되지 않은 채 남아 있는 문제가 있다.
- [0107] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0108] 이는, 전술한 특성을 가진 음극 활물질에 의하여, 고용량이면서도 전기화학적인 안정성이 확보되고, 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지에 해당된다.
- [0109] 이때, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0110] 상기 리튬 이차 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. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.
- [0111] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 전술한 것 중 어느 하나의 음극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0112] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0113] 상기 음극 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.
- [0114] 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.
- [0115] 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.
- [0116] 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.
- [0117] 또한, 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, 아세틸렌블랙, 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 사용

할 수 있다.

- [0118] 이와 더불어, 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.
- [0119] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 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 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0120] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{XcO}_{2-a}\text{T}_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiCoGbO}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiMnG}_b\text{O}_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiMn}_2\text{G}_b\text{O}_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiMnG}_b\text{PO}_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; LiFePO_4
- [0121] 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.
- [0122] 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 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0123] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [0124] 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.
- [0125] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하

지 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.

[0126] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0127] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 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.

[0128] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

[0129] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0130] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 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.

[0131] 도 1은, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 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.

[0132] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0133] 실시예 1 및 비교예 1: 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조

[0134] 실시예 1

[0135] 도 2에 도시된 바와 같이, 실리콘계 물질인 코어의 표면에, ABO_x 형 페로브스카이트계 물질을 포함하는 제1 코팅층, 및 탄소계 물질을 포함하는 제2 코팅층을 순차적으로 형성시켜, 리튬 이차 전이용 음극 활물질로 수득하였다. 그 구체적인 과정은 다음과 같다.

[0136] **(1) 제1 코팅층의 형성 및 열처리** 우선, 입자의 직경이 100 nm 인 실리콘(Si) 분말(Alfa Aesar)을 준비하고, 용액 코팅법(solution coating)을 통해 상기 각 실리콘 입자의 표면에 바륨 티타늄 옥사이드(BaTiO₃, Barium titanium oxide, BTO)를 코팅하여 제1 코팅층을 형성한 뒤, 이를 열처리하였다. 이때, 상기 열처리 온도가 서로 다른 두 개의 샘플을 제조하였다.

[0137] 구체적으로, 바륨 원료 물질인 바륨 하이드록사이드 모노 하이드레이트(Barium hydroxide monohydrate) 1.89 g 을 용매(에탄올 80mL 및 에틸렌글리콜 320mL의 혼합물)에 투입하고, 상온(25 ℃)에서 60 분 동안 교반하였다. 여기에, 상기 실리콘 분말 10 g을 투입하고 상온(25 ℃)에서 5 분 동안 교반한 뒤, 50 ℃의 오일 배스(oil bath)에 넣어 10분 동안 더 교반하였다.

[0138] 상기 바륨 원료 물질, 실리콘 분말, 및 용매의 혼합 용액에, 티타늄 원료 물질인 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 3.4 mL를 1 mL/min의 속도로 적하(dropwise)한 뒤, 상기 50 ℃의 오일 배스(oil bath)에서 30 분 동안 교반하였다. 이후, 증류수 3.4 mL를 1mL/min의 속도로 적하(dropwise)한 뒤, 상기 오일 배스(oil bath)의 온도를 80 ℃로 조정하고 6 시간 동안 교반하였다.

[0139] 이후, 상기 오일 배스(oil bath)의 온도를 상온 오일 배스(oil bath)의 온도를 상온(25 ℃)으로 떨어뜨리고, 과량의 증류수 및 에탄올의 혼합물로 잔류물을 세척하였다.

- [0140] 상기 세척된 물질은 0.1 μm 멤브레인 필터를 사용한 진공 여과 장치를 1시간 동안 통과시킨 뒤, 컨벡션 오븐에서 24시간 동안 건조하여 분말 형태로 수득하였다. 이때 수득된 분말 내 각 입자는, 도 3 및 4의 투과 전자 현미경(TEM) 사진을 통해 확인되는 바와 같이, 실리콘 입자의 표면에 바륨 티타늄 옥사이드가 코팅된 형태이다.
- [0141] 상기 수득된 분말을 300 $^{\circ}\text{C}$ 또는 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 공기 분위기에서 열처리하여, 상기 제1 코팅층에 포함된 바륨 티타늄 옥사이드의 산소 포화도를 더욱 증가시키고, 대부분의 비정질 구조와 소수의 다결정 구조가 공존하는 구조로 변화시켰다.
- [0142] 도 5 및 6은, 상기 열처리된 각 분말 샘플들의 각 투과 전자 현미경(TEM) 사진이다. 도 5에 나타난 투과 전자 현미경 사진은, 상기 수득된 분말을 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 열처리 한 경우에 관한 것이다. 도 5에 따르면, 300 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 이후, 열처리 전 이미지와 비교하여 제1 코팅층의 밀도가 증가하였으며, 그 표면이 더욱 매끈하게 변화하였음을 알 수 있다.
- [0143] 도 6에 나타난 투과 전자 현미경 사진은, 상기 수득된 분말을 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리 한 경우에 관한 것이다. 도 6에 따르면, 600 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 이후, 제1 코팅 층의 산화 반응이 더욱 심화되며, 그 표면이 도 5에 비하여 불규칙하게 변화하였음을 알 수 있다.
- [0144] 상기 각 온도에서 열처리된 샘플에 대해, 각각의 제1 코팅층의 결정 구조는 후술되는 평가에 1에서 확인할 수 있다.
- [0145] **(2) 제2 코팅층의 형성** 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 통해, 상기 각 샘플의 표면에 제2 코팅층을 형성하여, 음극 활물질로 수득하였다.
- [0146] 구체적으로, 상기 열처리된 분말 1g을 알루미늄 보트에 담아 튜브 퍼니스에 투입하고, 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 상압에서 탄소 원인 톨루엔 기체를 아르곤(Ar) 기체와 혼합하여 5 분간 흘려주었다. 이때, 상기 톨루엔 기체의 유량은 500 CC/분이고, 상기 아르곤 기체의 유량은 500 CC/분으로 제어하였다.
- [0147] 그 결과 수득된 분말 내 각 입자는, 실리콘 입자의 표면에 바륨 티타늄 옥사이드가 코팅되고, 그 표면에 탄소가 코팅된 형태이다.
- [0148] **비교예 1**
- [0149] 실시예 1에서 상기 바륨 티타늄 옥사이드를 코팅하는 과정을 제외한 동일한 과정을 수행하여, 실리콘 입자의 표면에 탄소가 코팅된 형태의 음극 활물질을 수득하였다.
- [0150] **실시예 2 및 비교예 2: 리튬 이차 전지의 제작**
- [0151] **실시예 2**
- [0152] 실시예 1에서 제조된 두 개의 음극 활물질 샘플을 사용하여, 두 개의 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0153] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 각 음극 활물질, 도전재(super P 카본 블랙), 및 바인더 (polyacrylic acide(PAA):carboxymethyl cellulose (CMC)가 1:1의 부피비로 혼합된 것, Sigma-Aldrich)의 중량비가 80: 10: 10(음극 활물질:도전재:바인더)가 되도록 혼합한 뒤, 물에 분산시켜 슬러리 상태로 제조하였다.
- [0154] 상기 슬러리는 블레이드(blade)를 이용하여 구리 호일(두께: 18 μm)의 표면에 30 μm 두께로 도포하였으며, 대극으로는 리튬 메탈(Li metal)을 사용하고, 상기 음극 및 상기 대극 사이에는 두께 20 μm 의 폴리에틸렌(polyethylene) 세퍼레이터를 위치시킨 뒤, 전해액을 주입하여 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)로 제작하였다.
- [0155] 이때, 상기 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF_6 가 1.3M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0156] **비교예 2**

[0157] 비교예 1에서 제조된 음극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 2와 모두 동일한 방법에 의하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0158] **평가예 1: 음극 활물질의 물성 평가**

[0159] **(1) 엑스-선 회절 분석 (X-Ray Diffraction, XRD)**

[0160] 실시예 1 및 비교예 1의 각 음극 활물질에 대한 구조적 특성을 파악하고자, XRD - D8 Advance (Bruker)기기를 이용하여 XRD 분석을 실시하였다. 구체적으로, CuK α 광원을 이용하여 20KV에서 측정하였으며, 그 결과를 도 7 내지 9에 각각 나타내었다.

[0161] 구체적으로, 실시예 1중에서 300℃에서 바륨 티타늄 옥사이드를 열처리한 샘플의 경우(도 7), 실리콘의 XRD 결정에 의한 피크(peak)가 확인되며, 결정을 가진 바륨 티타늄 옥사이드는 확인되지 않았다. 이는 비정질의 바륨 티타늄 옥사이드가 실리콘 표면 위에 코팅이 되었다는 것을 말해준다.

[0162] 또한, 실시예 1 중에서 600℃에서 바륨 티타늄 옥사이드를 열처리한 샘플의 경우(도 8), 실리콘의 XRD 결정구조만이 확인되며, 결정을 가진 바륨 티타늄 옥사이드는 확인되지 않았다. 이는 비정질의 바륨 티타늄 옥사이드가 실리콘 표면 위에 코팅이 되었다는 것을 말해준다.

[0163] 앞서 설명한 바와 같이, 열처리 온도가 250 내지 1000 ℃ 범위 내에서 높아질수록, 바륨 티타늄 옥사이드의 산소 포화도가 증가함에 따라 기존의 비정질 구조로부터 점차 비정질 및 다결정이 공존하는 구조로 변화한다. 실시예 1의 경우, 300℃에서 열처리한 샘플은 비정질 구조의 바륨 티타늄 옥사이드만을 포함하며, 600℃에서 열처리한 샘플은 비정질 구조 중 일부가 다결정 구조로 변화하였으나 그 비율이 1% 미만이었어서 도 8에서 피크가 나타나기 어려웠던 것으로 추론된다.

[0164] 나아가, 약 750℃ 이상의 온도 범위에서 열처리할 경우, 비정질 구조 중 다수가 다결정 구조로 변화할 것이며, 실리콘과의 반응을 통해 새로운 상인 프레즈노이트(Fresnoite) 상을 형성할 것으로 예측된다.

[0165] 한편, 비교예 1에서 실리콘 표면 위에 탄소층이 코팅되어 있는 샘플의 경우 실리콘의 XRD 결정구조만이 확인되며 결정을 가진 탄소는 확인되지 않았다. 이는 비정질의 탄소가 실리콘 표면 위에 코팅 되어 있다는 것을 말해준다.

[0166] **(2) 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진 분석**

[0167] 보다 직접적으로 실시예 1 및 비교예 1의 각 음극 활물질에 대한 구조적 특성을 파악하고자, 각각의 TEM 사진을 촬영하여 도 10 내지 12에 나타내었다.

[0168] 도 10 및 11에 따르면, 실시예 1의 두 음극 활물질의 경우, 실리콘 입자의 표면에 실리콘 입자의 표면에 바륨 티타늄 옥사이드가 코팅되고, 그 표면에 탄소가 코팅된 형태임을 알 수 있다.

[0169] 구체적으로, 실시예 1 중에서 300 ℃에서 바륨 티타늄 옥사이드를 열처리한 샘플의 경우(도 10), 바륨 티타늄 옥사이드 코팅층의 두께가 6 nm이고, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께가 5 nm인 것으로 확인된다.

[0170] 또한, 실시예 1 중에서 600 ℃에서 바륨 티타늄 옥사이드를 열처리한 샘플의 경우(도 11), 바륨 티타늄 옥사이드 코팅층의 두께가 7 nm이고, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께가 5 nm인 것으로 확인된다.

[0171] 한편, 비교예 1의 경우(도 12), 탄소 코팅층의 두께가 5 내지 7 nm인 것으로 확인된다.

[0172] **평가예 2: 리튬 이차 전지의 성능 평가**

[0173] **(1) 수명 특성 평가**

[0174] 상온(25 ℃) 및 60 ℃에서 각각, 실시예 2의 두 리튬 이차 전지, 및 비교예 2의 리튬 이차 전지의 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 도 13(상온에서 평가) 및 도 14(60 ℃에서 평가)에 각각 나타내었다.

[0175] 구체적으로, 상온에서 0.2C rate 에서 5사이클(cycle), 1C rate에서 145 사이클(cycle) 동안 충방전을 실시하였으며, 고온에서 1C rate 로 300사이클(cycle) 동안 충방전을 실시하였다.

- [0176] 우선, 도 13을 참고하여 상온 특성을 살펴보면, 비교예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 비교예 1의 음극 활물질(실리콘 표면에 탄소층이 코팅 되어 있는 음극 활물질)을 포함함에 따라, 0.2C rate 초반 사이클에서 2500 mAh/g에 육박하는 안정한 사이클을 보여준다. 하지만 1C rate로 사이클이 진행 되자, 급격하게 용량(Capacity)이 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 60 사이클 이후 코어의 부피 팽창으로 인한 열화를 억제하지 못한 결과 전지의 수명이 다하는 것을 확인할 수 있다.
- [0177] 그에 반면, 실시예 2의 두 리튬 이차 전지의 경우, 실시예 1의 음극 활물질(실리콘 표면에 바륨 티타늄 옥사이드 코팅층 및 카본 코팅층이 순차적으로 형성된 음극 활물질)을 포함함에 따라, 0.2 C rate 초반 사이클에서 상대적으로 낮은 1750 mAh/g의 용량을 보이지만, 1C rate에서도 150 사이클까지 안정적인 용량 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0178] 고온에서도 이 차이는 극명하게 나타나며, 이는 도 14를 통해 확인할 수 있다. 비교예 2의 경우, 고온에서 일어나는 전해질 분해 반응이 급격하게 일어나며, 특히 120 사이클 이후에는 전해질이 고갈됨으로 인해 빠른 속도로 용량이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.
- [0179] 그에 반면, 실시예 2의 경우, 초반 100 사이클까지 전해질 분해 반응이 조금씩 일어나는 것으로 보이지만, 그 이후 사이클에서는 안정적으로 용량이 발현되는 것을 확인할 수 있다.
- [0180] 이로써, 실시예 1의 각 음극 활물질을 사용한 리튬 이차 전지는, 상온 및 고온에서 모두 비교예 1에 비하여 수명 특성이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0181] **(2) 율별 특성 평가**
- [0182] 상온(25 ℃)에서 실시예 2의 두 리튬 이차 전지, 및 비교예 2의 리튬 이차 전지의 율별 특성을 평가하여, 그 결과를 도 15에 나타내었다.
- [0183] 구체적으로, 충전 속도(즉, 리튬의 삽입 속도)는 0.2 C로 고정하되, 방전 속도(즉, 리튬의 추출 속도)는 매 10 사이클(cycle) 마다 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C, 5 C, 7 C, 및 10 C로 각각 변화시키고, 0.2 C로 최종적으로 충전한 평가이다.
- [0184] 도 15를 참고하면, 비교예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 리튬 추출 속도를 3 C rate까지 시험하였을 때, 실시예 2보다 높은 용량을 보임은 별문이고, 굉장히 불안정한 용량 특성을 나타내는 것으로 확인된다. 이는, 비교예 2의 리튬 이차 전지에 포함된 비교예 1의 음극 활물질에서, 카본 코팅층이 실리콘의 부피 팽창을 제대로 억제하지 못하여, 그 표면에서 지속적으로 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)이 형성되었기 때문이다. 나아가, 5 C 이상의 C rate에서는 실시예 2보다도 낮은 용량 특성을 나타내었다.
- [0185] 그에 반면, 실시예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 다양한 리튬 추출 속도에서도 꾸준하고 안정적인 용량 특성을 나타내는 것으로 확인된다. 특히, 70 사이클에서 0.2C rate로 추출 속도를 바꿀 경우, 초기에 0.2C rate에서 발현되었던 용량이 그대로 회복되는 것을 확인할 수 있다.
- [0186] 이로써, 실시예 1의 각 음극 활물질을 사용한 리튬 이차 전지는, 상온에서 비교예 1에 비하여 율별 특성이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0187] **(3) 고온 충방전 후 음극 활물질의 구조적 특성 평가**
- [0188] 실시예 2의 리튬 이차 전지 600 ℃에서 바륨 티타늄 옥사이드를 열처리한 음극 활물질 샘플을 적용한 것), 및 비교예 2의 리튬 이차 전지를 각각 고온에서 충방전한 후, 각 음극 활물질의 TEM 사진을 촬영하여 구조적 특성을 관찰하였다.
- [0189] 구체적으로, 60 ℃에서 1C rate로 300 사이클(cycle) 동안 충방전을 실시한 뒤, 각 리튬 이차 전지를 해체하여 수득된 각 음극 활물질의 TEM 사진을 촬영한 것이 도 16(실시예 2의 경우) 및 도 17(비교예 2의 경우)이다.
- [0190] 도 16를 참고하면, 비교예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 60 ℃에서 1C rate로 300 사이클(cycle)을 거친 결과, 평가 전 코어(구 형태의 실리콘)의 구조가 평가 후 모두 무너졌으며, 시트(sheet) 형태로 움직이는 것을 확인할 수 있다. 이는, 카본 코팅층이 코어(실리콘)의 부피 팽창을 억제하지 못하며, 코어의 표면이 전부 전해액에 노출되면서 사이클이 진행되었다는 것을 의미한다.
- [0191] 그에 반면, 도 17을 참고하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 평가 후에도 평가 전(구 형태의 실리콘)의 구조가 그대로 유지되었음을 확인할 수 있으며, 이에 따라 전해액과의 반응이 안정화된 표면(즉, 탄소 코팅층의

표면)에서만 일어났음을 알 수 있다. 이는, 실리콘 코어의 표면이 바륨 티타늄 옥사이드 및 탄소에 의해 이중으로 코팅됨에 따른 결과이다.

[0192] 이로써, 실시예 1의 음극 활물질의 경우, 바륨 티타늄 옥사이드 및 탄소에 의한 이중의 코팅층이 코팅됨으로써, 충방전을 거듭하더라도 탄소에 의한 단일 코팅층이 코팅된 비교예 1보다 내부 코어를 보호하는 효과가 우수함을 알 수 있다.

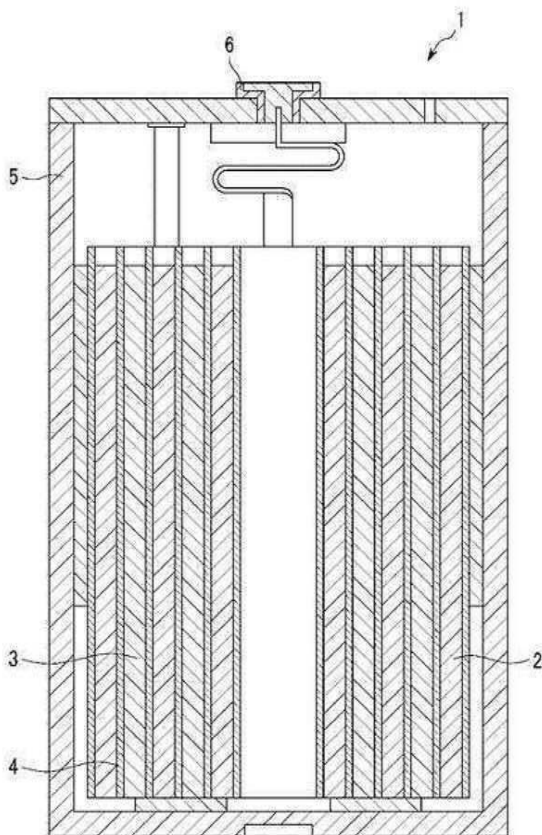
[0193] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

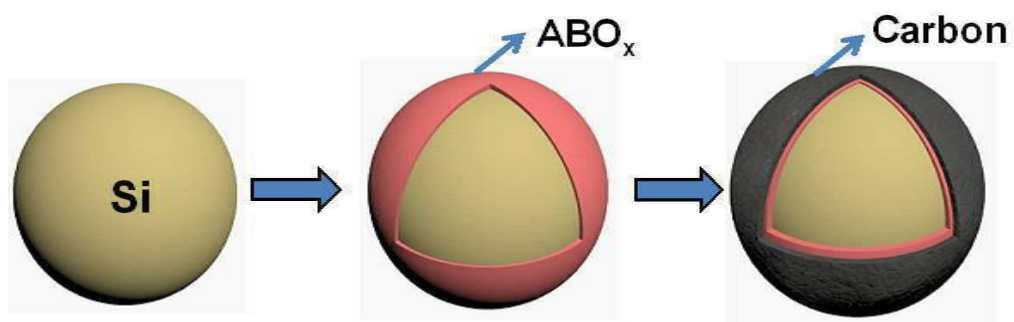
[0194] 1: 리튬 이차 전지 2: 음극
3: 양극 4: 세퍼레이터
5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

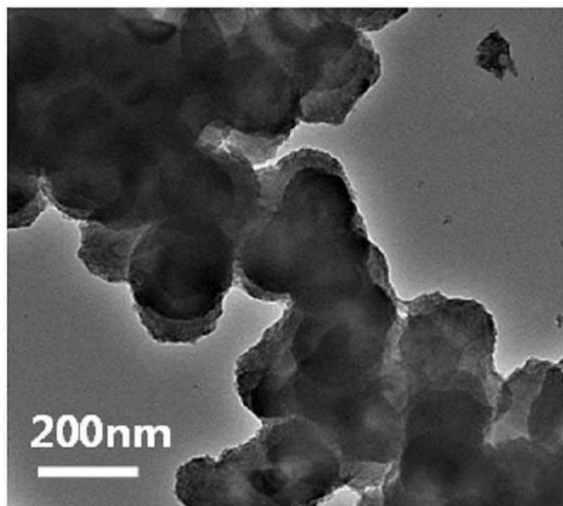
도면1



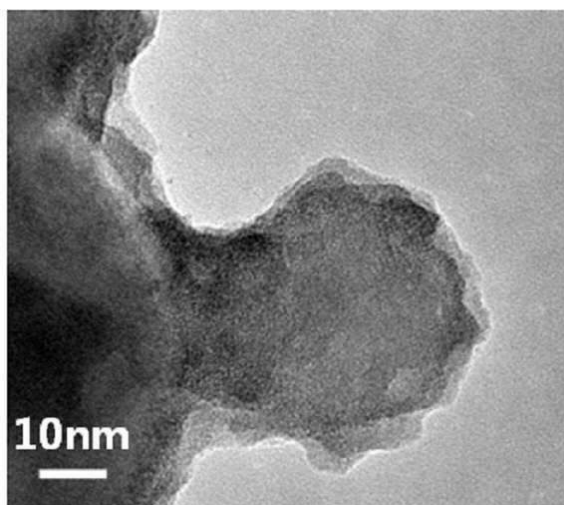
도면2



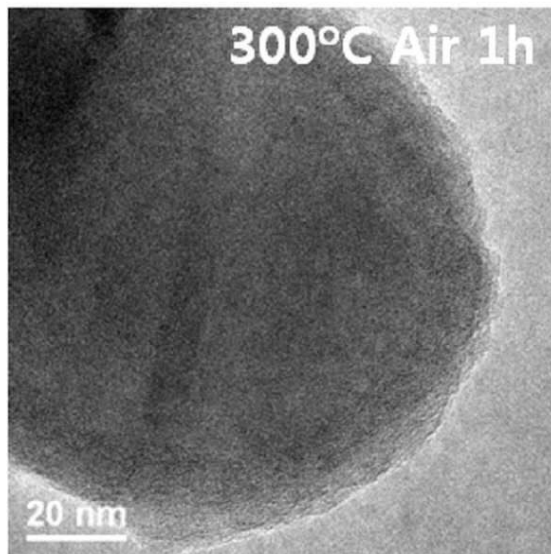
도면3



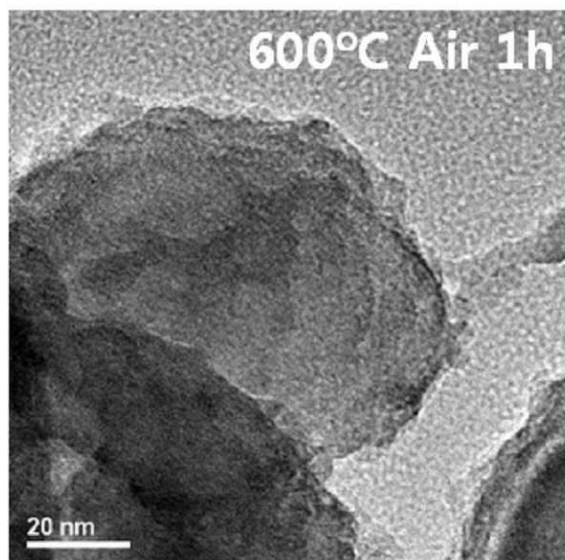
도면4



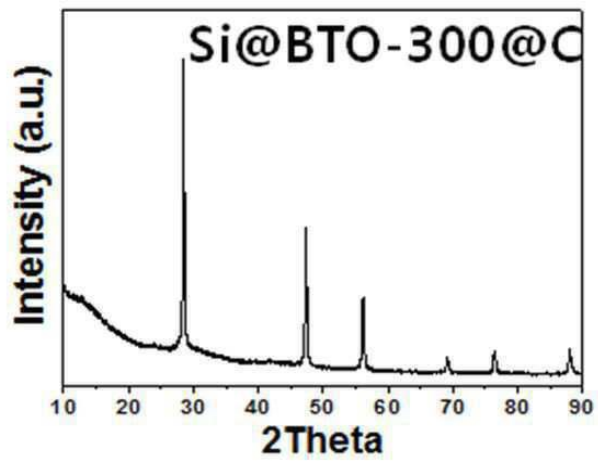
도면5



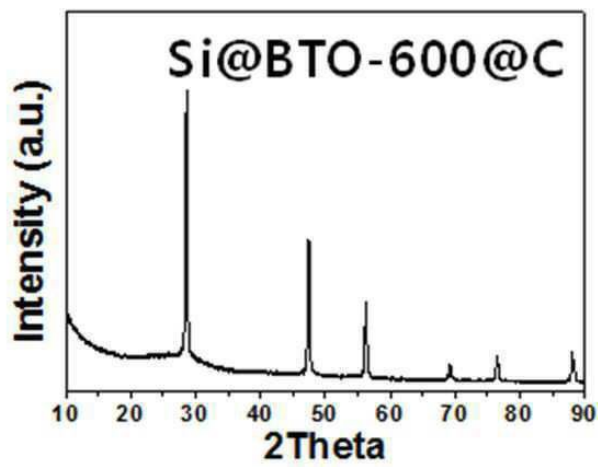
도면6



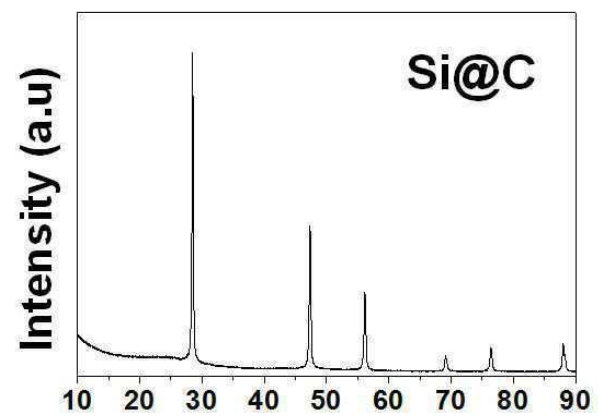
도면7



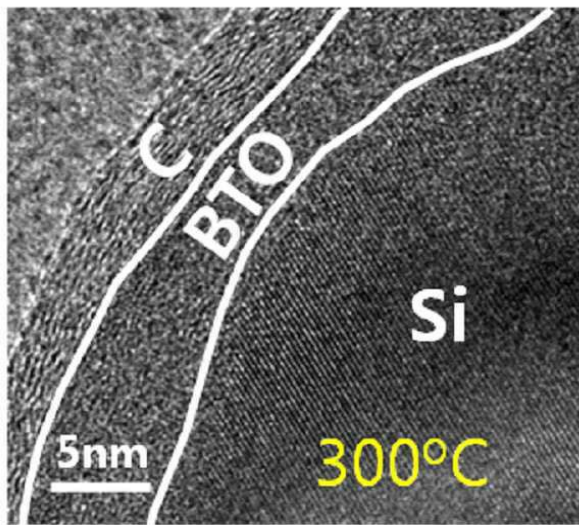
도면8



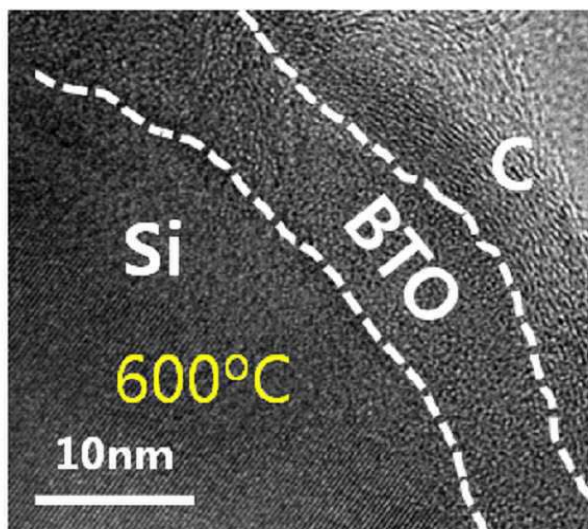
도면9



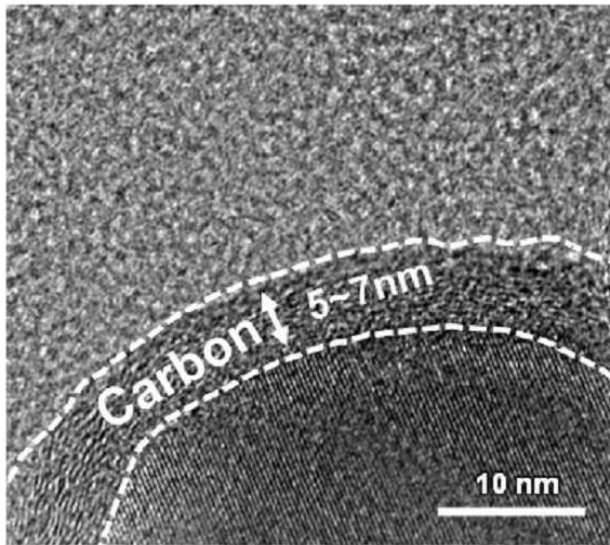
도면10



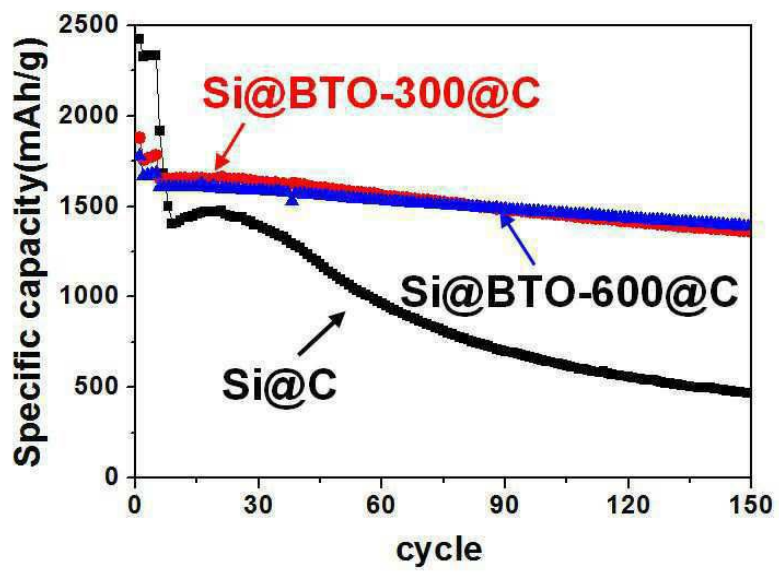
도면11



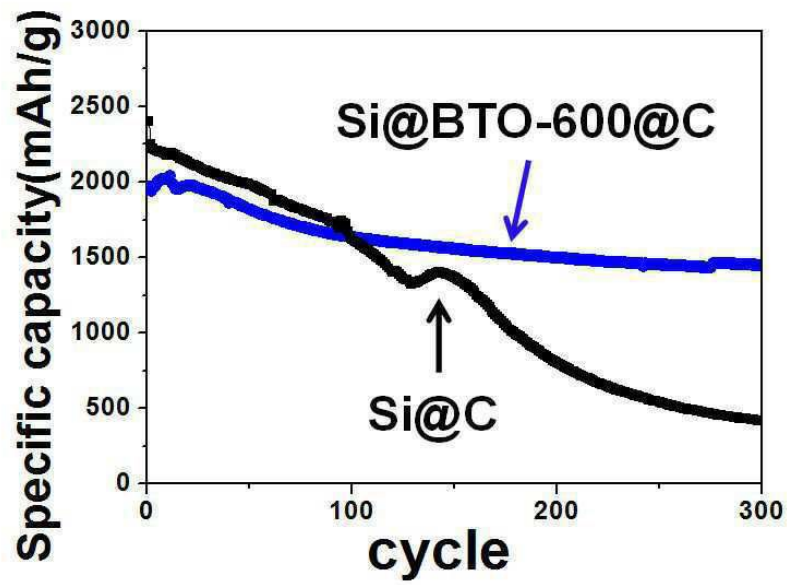
도면12



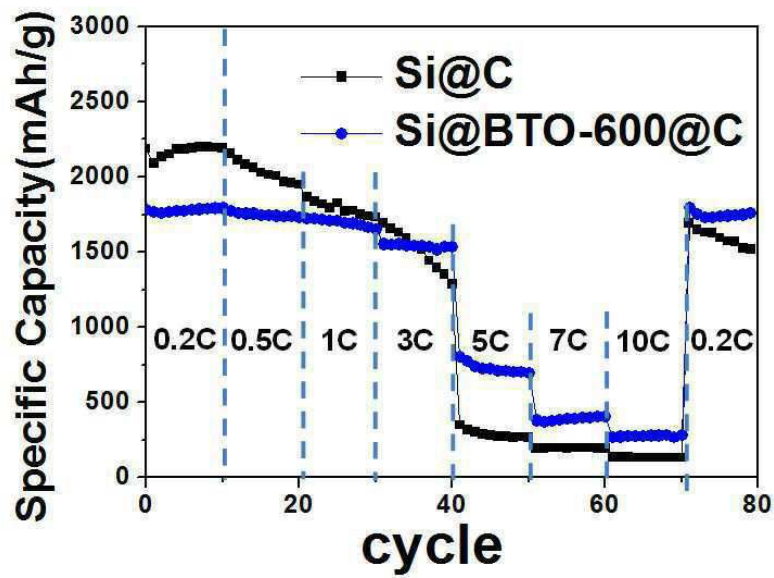
도면13



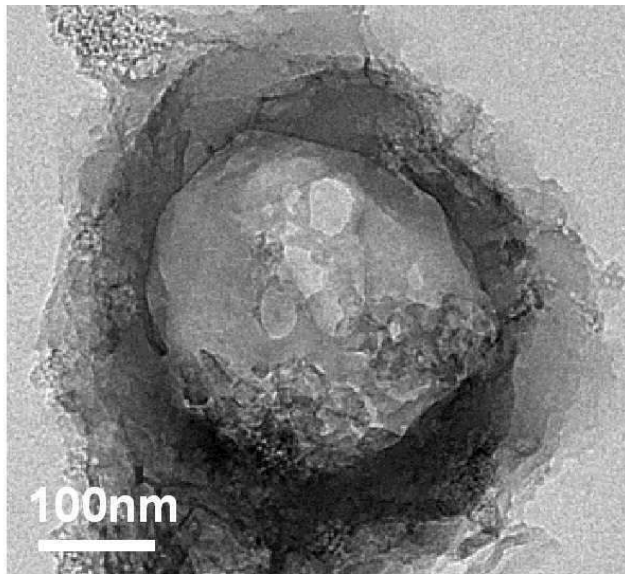
도면14



도면15



도면16



도면17

