



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0057861
(43) 공개일자 2023년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C23C 14/12 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01) C23C 14/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C23C 14/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0142114

(22) 출원일자 2021년10월22일

심사청구일자 2021년10월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 엑스포로 488, 506-901

김경훈

세종특별자치시 새롬남로 17 새뜸마을2단지
203-2201

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

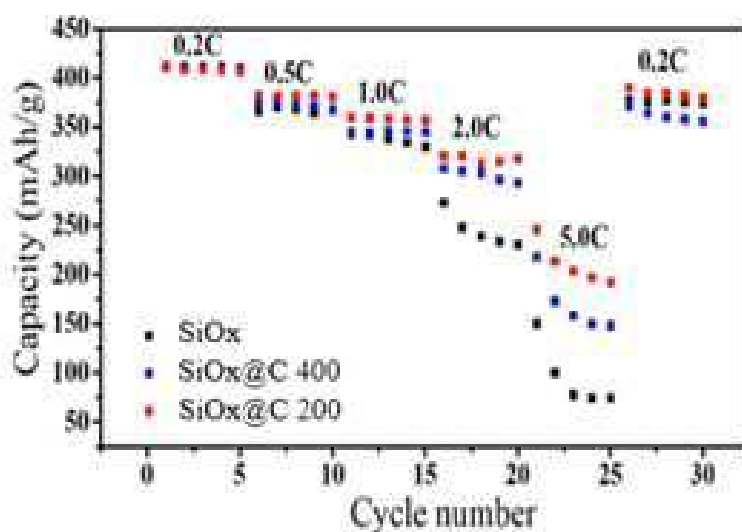
(54) 발명의 명칭 높은 사이클 안정성을 위한 표면 탄소 코팅된 실리콘 산화물계 음극활물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 사이클 안정성을 위한 표면 탄소 코팅된 실리콘 산화물계 음극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법은 불활성분위기 하에 하기 조건 (1) 내지 (4)를 만족하는 석유계 저급 오일을 100 내지 300℃에서 10분 이상 열처리하여 SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5b



의 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 증착하는 단계 및 상기 증착된 비정질 탄소코팅층을 탄화시키는 단계를 포함할 수 있다.

- (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 85 내지 95중량%
- (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량이 5중량% 이하
- (4) 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량% 이하

(52) CPC특허분류

C23C 14/223 (2013.01)

C23C 14/5806 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

김대섭

대전광역시 유성구 죽동로 39, 203-2102

임채훈

대전광역시 유성구 노은동로 111 열매마을10단지아

파트 1007-601

하성민

대전광역시 유성구 신성남로 31 정은빌리지 304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415173304

과제번호 20006777

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 탄소산업기반조성사업

연구과제명 바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물인조흑연 복합체 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)동양환경

연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

불활성 분위기 하에 하기 조건 (1) 내지 (4)를 만족하는 석유계 저급 오일을 100 내지 300℃에서 10분 이상 열처리하여 SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자의 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 증착하는 단계; 및

상기 증착된 비정질 탄소코팅층을 탄화시키는 단계;를 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법:

- (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 85 내지 95중량%
- (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량이 5중량% 이하
- (4) 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량% 이하.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자와 상기 석유계 저급 오일의 중량비가 1:4 내지 1:6인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상온에서부터 100 내지 300℃의 온도까지 4 내지 6℃/min의 승온속도로 가열하는 것을 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 증착하는 단계는,

물리적 기상 증착법(PVD)을 이용하여 증착하는 것을 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄화시키는 단계는,

상기 석유계 저급 오일의 가열온도인 100 내지 300℃에서 900 내지 1000℃까지 8 내지 12℃/min의 승온속도로 가열한 다음, 30분 이상 열처리하는 것을 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 실리콘 산화물계 음극활물질.

청구항 7

SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자 및 상기 입자의 표면 상에 마련된 비정질 탄소코팅층을 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질에 있어서,

514nm 파장의 레이저를 이용한 라만 스펙트럼 분석에서 I_{D1} 은 1300cm^{-1} 내지 1400cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_G 는 1550cm^{-1} 내지 1650cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_{D3} 는 1470cm^{-1} 내지 1520cm^{-1} 에서 나타

나는 최대 피크 강도라고 할 때,

피크 강도비 I_{D1}/I_G 값이 1.0 내지 1.05이며, 표준편차가 0.1 미만이며,

피크 강도비 I_{D3}/I_G 값이 0.5 내지 0.6이며, 표준편차가 0.1 미만인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화물계 음극활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비정질 탄소코팅층의 두께가 10 내지 20nm인 실리콘 산화물계 음극활물질.

청구항 9

제7항에 있어서,

평균 입경이 1 내지 $1.5\mu m$ 인 실리콘 산화물계 음극활물질.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 음극활물질을 포함하는 실리콘 산화물계 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 사이클 안정성을 위한 표면 탄소 코팅된 실리콘 산화물계 음극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 높은 질량/부피당 에너지 밀도, 빠른 출력 특성, 우수한 수명 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 현재 리튬 이차전지의 활용분야는 휴대폰, 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기, 전동공구 외에 최근에는 기후 변화에 따른 친환경 에너지 저장장치로서 전기자동차에도 많이 활용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 전해액, 분리막으로 구성되어 있다. 음극소재로는 탄소 재료가 사용되고 있고, 그 중에서도 흑연(graphite)이 가장 많이 사용되고 있다. 흑연은 리튬과 낮은 반응 전위(~ 0.25 V vs. Li/Li+)를 가질 뿐만 아니라, 충방전 반응에서 구조적으로 안정하게 유지할 수 있어 수명 특성이 다른 음극재에 비해 우수하다는 장점이 있다. 그러나 탄소원자 6개 당 리튬이온 1개만을 가역적으로 반응할 수 있어 이론적 용량이 372 mAh/g으로 낮고, 이 때문에 고에너지 밀도의 리튬 이차전지 구현이 어렵다.

[0004] 흑연 음극재의 특성을 개선하기 위하여 단위 무게 및 단위 부피 당 고용량의 에너지를 저장할 수 있는 음극 소재로서 실리콘(Si)이 연구되고 있다. 실리콘의 이론적 용량은 상온에서 4200 mAh/g으로 기존의 흑연보다 약 10 배 정도의 높은 이론적 용량을 가진다는 장점이 있다. 그러나 실리콘은 흑연에 비해 전기전도성이 낮고, 리튬과 합금화되는 과정에서 발생하는 약 300 ~ 400%의 부피 변화로 인하여 입자의 균열이 생기고 집전체와의 전기적 접촉을 잃게 되어 사이클 안정성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 최근에는 실리콘 음극재의 대체재로써 실리콘 산화물(SiO_x , $0 < x < 2$)계 음극이 많이 연구되고 있다. 그러나 실리콘 산화물계 음극재는 여전히 전기전도성이 낮고, 160%의 급격한 부피 팽창으로 인해 사이클 안정성이 저하된다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1345708호(공고일자: 2013년12월27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 일 양태는 종래 흑연 음극재 대비 용량이 우수하며, 사이클 안정성이 향상된 실리콘 산화물계 음극재를 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명의 일 양태는 높은 표면 전기전도성을 가지는 실리콘 산화물계 음극재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술된 목적을 위해, 본 발명의 일 양태에 따르면 불활성분위기 하에 하기 조건 (1) 내지 (4)를 만족하는 석유계 저급 오일을 100 내지 300℃에서 10분 이상 열처리하여 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자의 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 증착하는 단계 및 상기 증착된 비정질 탄소코팅층을 탄화시키는 단계를 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0010] (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤

[0011] (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 85 내지 95중량%

[0012] (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량이 5중량% 이하

[0013] (4) 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량% 이하

[0014] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법은 상기 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자와 상기 석유계 저급 오일의 중량비가 1:4 내지 1:6인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법은 상온에서부터 100 내지 300℃의 온도까지 4 내지 6℃/min의 승온속도로 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법에 있어서, 상기 증착하는 단계는 물리적 기상 증착법(PVD)을 이용하여 증착하는 것을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법에 있어서, 상기 탄화시키는 단계는 상기 석유계 저급 오일의 가열온도인 100 내지 300℃에서 900 내지 1000℃까지 8 내지 12℃/min의 승온속도로 가열한 다음, 30분 이상 열처리하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 전술한 제조방법에 따라 제조된 실리콘 산화물계 음극활물질을 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자 및 상기 입자의 표면 상에 마련된 비정질 탄소코팅층을 포함하는 실리콘 산화물계 음극활물질에 있어서, 514nm 파장의 레이저를 이용한 라만 스펙트럼 분석에서 I_{D1} 은 1300cm^{-1} 내지 1400cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_G 는 1550cm^{-1} 내지 1650cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_{D3} 는 1470cm^{-1} 내지 1520cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도라고 할 때, 피크 강도비 I_{D1}/I_G 값이 1.0 내지 1.05이며, 표준편차가 0.1 미만이며, 피크 강도비 I_{D3}/I_G 값이 0.5 내지 0.6이며, 표준편차가 0.1 미만인 것을 특징으로 하는 실리콘 산화물계 음극활물질을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질은 상기 비정질 탄소코팅층의 두께가 10 내지 20nm일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질은 평균 입경이 1 내지 $1.5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 전술한 음극활물질을 포함하는 실리콘 산화물계 음극을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질은 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 형성하여 용량이 우수하며, 사이클 안정성이 우수하다.

[0024] 상기의 효과를 확보하기 위한 수단으로서, 본 발명의 일 양태에 따르면 피크 강도비 I_{D1}/I_G 값 범위, 표준편차,

I_{D3}/I_G 값 범위, 표준편차, 비정질 탄소코팅층의 두께 등을 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 Mettler-toledo사의 TGA/DSC1/1600 LF를 이용하여 석유계 저급 오일의 TGA 분석을 수행한 열적 거동 그래프이다.
- 도 2a내지 도 2d는 각 실시예 및 비교예의 XPS 분석 결과 그래프이다. 도 2b는 survey spectra를 통하여 계산한 원자 함량 그래프이다. 도 2c, 도 2d는 C1 디콘볼루션(deconvolution) 결과 그래프이다.
- 도 3은 각 실시예 및 비교예의 라만 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.
- 도 4a 내지 도 4c는 각각 비교예 1, 실시예 1, 비교예 2의 표면 TEM 분석 사진이다.
- 도 4d 내지 도 4f는 각각 비교예 1, 실시예 1, 비교예 2의 SEM 분석 사진이다.
- 도 5a는 0.1C 전류로 충방전을 진행한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5b는 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5c는 1.0C의 율속으로 80회 충방전을 진행한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세하게 설명한다. 다만, 이는 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현 예에 한정되지 않는다. 또한, 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것도 아니다.
- [0027] 또한, 본 발명의 설명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0028] 본 발명을 특별한 정의가 없는 한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 '석유계 저급 오일'은 하기 조건 (1) 내지 (4)를 만족하는 열분해 잔사유의 일 종을 의미한다.
- [0030] (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- [0031] (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 85 내지 95중량%
- [0032] (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량이 5중량% 이하
- [0033] (4) 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량% 이하
- [0034] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0035] 본 발명자들은 탄소 전구체인 피치나 고분자 산화물 등을 사용하여 실리콘 산화물계 음극재 표면에 비정질 탄소 층을 형성하게 되면 형성된 비정질 탄소층이 실리콘 산화물계 음극재 표면 완충제 역할을 수행하여 부피 팽창을 억제한다는 점에 주목하였다.
- [0036] 탄소 전구체는 석탄계 피치, 석유계 피치, 수크로스(sucrose), PVC, PVA 등이 있다. 그 중에서도 특히 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)로 구성된 혼합물인 열분해 잔사유(PFO, pyrolyzed fuel oil)는 석탄계 피치에 비하여 황과 같은 불순물이 적어 고부가 탄소재료에 적합한 원료로 알려져 있다. 또한, 열분해 잔사유를 구성하는 혼합물들은 열처리 온도에 따라 개별적으로 분리된다. 분리된 성분들은 단독 또는 각 성분 간 중합 및/또는 축합반응하여 다양한 구조의 화합물을 형성하며, 이로 인해 열분해 잔사유를 열처리하면 다양한 물리화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0037] 본 발명자들은 전술한 열분해 잔사유 특성에 주목하였다. 본 발명자들은 특정 조건으로 열분해 잔사유를 가열하여 $SiO_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자의 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 형성한 표면 탄소 코팅된 실리콘 산화물계 음극활물질을 개발하고자 하였으며, 기존 흑연 음극재 대비 용량이 우수하며 사이클 안정성이 향상된 실리콘 산

화물계 음극활물질을 개발하고자 하였다.

- [0038] 이하, 본 발명의 각 구성에 대해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질의 제조방법은 하기 조건 (1) 내지 (4)를 만족하는 석유계 저급 오일을 가열하여 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자의 표면 상에 비정질 탄소코팅층을 증착하는 단계 및 상기 증착된 비정질 탄소코팅층을 탄화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- [0041] (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 85 내지 95중량%
- [0042] (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량이 5중량% 이하
- [0043] (4) 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량% 이하
- [0044] 본 발명의 일 양태에 따르면 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자와 상기 석유계 저급 오일의 중량비가 1:4 내지 1:6 일 수 있다. 1:4 미만이면 비정질 탄소코팅층이 충분히 형성되지 않아 실리콘 산화물계 음극재의 부피 팽창을 억제하지 못하여 목적하는 사이클 안정성을 확보할 수 없으며, 1:6을 초과하면 비정질 탄소코팅층이 지나치게 다량 형성되어 초기 용량 및 효율이 감소될 우려가 있다.
- [0045] 본 발명의 일 양태에 따르면 석유계 저급 오일을 가열하는 온도는 100 내지 300℃일 수 있다. 도 1은 Mettler-toledo사의 TGA/DSC1/1600 LF를 이용하여 질소분위기 하에서 석유계 저급 오일의 TGA 분석을 수행한 열적 거동 그래프이다. 도 1을 참조하면 석유계 저급 오일은 100℃에서 급격한 중량 감소가 시작되어 200℃ 부근에서 약 40%의 중량 감소, 300℃에서 60%의 중량 감소가 일어난다. 이는 상기 석유계 저급 오일의 성분 상당량이 200℃ 부근에 비점을 가지는 저분자 휘발분으로 구성되어 있기 때문이다. 따라서, 상기 석유계 저급 오일은 100℃ 이상으로 가열되면 전체 질량의 상당부분을 차지하는 나프탈렌, 벤젠, 인덴 등의 저분자 화합물이 증발되기 시작하여 $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ 를 포함하는 입자의 표면 상에 비정질 탄소코팅층으로 증착된다. 목적하는 물성을 위해서 충분한 비정질 탄소코팅층을 형성하려면 석유계 저급 오일을 100℃ 이상으로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0046] 한편, 가열온도가 300℃를 초과하게 되면 석유계 저급 오일 내 화합물의 축중합 반응이 일어나게 되며, 300℃를 초과하여 가열 시 이러한 축중합 반응 결과생성물이 증발하게 되며, 그 증발분은 적다. 그럼에도 도 1에서 300℃를 초과하는 가열온도에서 석유계 저급 오일의 중량 감소가 커보이는 이유는 파이렌, 페난트렌 등 4환 이상의 다환 고분자 화합물이 소량 증발하였기 때문이다. 즉, 300℃를 초과하는 가열온도에서는 증발량은 적지만 고분자 화합물이 증발하였기 때문에 석유계 저급 오일의 중량 감소가 커보이지만, 실질적으로 300℃를 초과하는 가열온도에서 소량의 고분자 화합물이 증발된다. 소량의 고분자 화합물이 증발되어 마련된 탄소코팅층은 100 내지 300℃에서 다량의 저비점 성분들이 증발되어 마련된 비정질 탄소코팅층에 비해 두께가 얇고 엉성하게 형성된다. 또한, 다환 고분자 화합물은 저분자 화합물 대비 결정성이 높기 때문에 다환 고분자 화합물에 의한 탄소코팅층이 마련된 음극재는 저분자 화합물에 의한 비정질 탄소코팅층이 마련된 음극재 대비 용량 특성이 열외할 우려가 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따르면 석유계 저급 오일을 가열하는 시간은 10분 이상인 것이 바람직하다. 석유계 저급 오일을 가열하는 시간은 보다 바람직하게는 1 내지 10시간일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 2 내지 8시간일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에 따르면 석유계 저급 오일을 가열하는 것은 상온에서부터 100 내지 300℃의 온도까지 4 내지 6℃/min의 승온속도로 가열하는 것을 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 양태에 따르면 석유계 저급 오일을 가열하여 증착하는 단계는 물리적 기상 증착법(PVD, physical vapor deposition)을 이용하여 증착하는 것을 포함할 수 있다. 물리적 기상 증착법은 낮은 압력에서 기상 증착이 일어나기 때문에 재료 표면의 오염 가능성이 낮으며, 수분으로 인한 문제를 차단할 수 있다는 장점이 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따르면 석유계 저급 오일을 가열하는 분위기는 불활성분위기로 조성될 수 있다. 불활성분위기를 조성하기 위한 불활성 기체는 예를 들면 질소, 헬륨, 네온 또는 아르곤 등이 사용될 수 있으며, 해당 기술분야에서 통용되는 불활성 기체라면 상기 종류에 한정되지 않고 모두 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따르면 비정질 탄소코팅층을 탄화시키는 단계는 석유계 저급 오일을 100 내지 300℃로 가열한 다음 연속하여 900 내지 1000℃까지 8 내지 12℃/min의 승온속도로 가열한 다음, 30분 이상 열처리하는 것

을 포함할 수 있다.

- [0052] 상술한 제조방법에 따라 제조되는, 비정질 탄소코팅층이 SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자의 표면 상에 형성된 실리콘 산화물계 음극활물질은 종래 흑연 음극재 대비 용량이 우수하며, 사이클 안정성이 우수하다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질은 SiO_x ($0 < x \leq 2$)를 포함하는 입자 및 상기 입자의 표면 상에 마련된 비정질 탄소코팅층을 포함하며, 514nm 파장의 레이저를 이용한 라만 스펙트럼 분석에서 I_{D1} 은 1300cm^{-1} 내지 1400cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_G 는 1550cm^{-1} 내지 1650cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도이며, I_{D3} 는 1470cm^{-1} 내지 1520cm^{-1} 에서 나타나는 최대 피크 강도라고 할 때 피크 강도비 I_{D1}/I_G 의 값이 1.0 내지 1.05이며, 표준편차가 0.1 미만이며, 피크 강도비 I_{D3}/I_G 의 값이 0.5 내지 0.6이며, 표준편차가 0.1 미만일 수 있다. 상술한 피크 강도비를 만족하면 충분한 비정질 탄소코팅층을 형성할 수 있으며, 상기 피크 강도비 범위를 만족하지 못하면 결정성이 높은 탄소코팅층이 형성되어 리튬의 확산성이 저하되며, 이에 따라 초기 용량 및 효율이 열위할 우려가 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따르면 상기 비정질 탄소코팅층의 두께가 10 내지 20nm일 수 있다. 목적하는 사이클 안정성을 위해서는 비정질 탄소코팅층의 두께가 10nm 이상인 것이 바람직하며, 단 두께가 20nm를 초과하는 경우 초기 용량 및 효율이 저하될 우려가 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에 따른 실리콘 산화물계 음극활물질은 평균 입경이 1 내지 $1.5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 미만이면 탄소코팅층을 형성하기 위한 석유계 저급 오일의 양이 많이 필요하게 되어 공정 효율 상 바람직하지 않다. 평균 입경이 $1.5\mu\text{m}$ 를 초과하게 되면 입자 간 밀도가 커져서 음극활물질 내 SiO_x 함량이 줄어들어 초기 용량 및 효율이 저하될 우려가 있다.
- [0056] 본 발명의 일 양태에 따르면 전술한 음극활물질을 포함하는 실리콘 산화물계 음극을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 실리콘 산화물계 음극은 기존 흑연 음극재 대비 고용량이며, 사이클 안정성이 향상되어 이차전지 관련 기술분야에서 산업적으로 적용 가능성이 매우 높다.
- [0057] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0058] [실시예 1] (실시예 1 또는 ' $\text{SiO}_x\text{@C 200}$ '로 지칭한다)
- [0059] 음극활물질의 제조
- [0060] PVD 방법으로 질소분위기 하에 열분해 잔사유(여천NCC) 5g을 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하여 200°C 에서 1시간 유지 열처리하여 실리콘 산화물 ($1\mu\text{m}$, 대주전자) 1g의 표면에 비정질 탄소코팅층을 증착하였다. 이때, 실리콘 산화물과 열분해 잔사유의 중량비를 1:5이다. 비정질 탄소코팅층을 증착한 다음, 연속하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하여 950°C 에서 1시간 유지 열처리하여 탄화시켰다.
- [0061] 이후 전기화학적 특성을 평가하기 위해 이하의 조건으로 반쪽전지를 제작하였다.
- [0062] 반쪽전지의 제조
- [0063] 제조된 음극활물질 5wt%, MAG 흑연 95wt%의 혼합물:바인더 = 9:1의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이때 증류수를 용매(점도조절제)로 사용하였으며, 바인더는 CMC(carboxymethyl cellulose, MTI)와 SBR(styrene-butadiene rubber, 50wt%, MTI)를 사용하였다.
- [0064] 제조된 음극 슬러리를 구리 호일 상에 코팅한 다음 진공 오븐에서 100°C , 8시간 동안 건조하였다. 건조된 음극을 압연 및 절단한 다음, 상기 제조된 음극을 작동전극으로 하고, 리튬 금속을 상대전극으로 사용하여 2032 코인셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 분리막으로는 Celgard 2400을 사용하였으며, 전해질로는 에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DEC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합용액에 LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다. 제조된 반쪽전지는 24시간의 안정화 시간을 유지하였다.
- [0065] [비교예 1] (비교예 1 또는 ' SiO_x '로 지칭한다)
- [0066] 음극활물질 제조 시 비정질 탄소코팅층을 증착하지 않은 실리콘 산화물을 사용하였다. 반쪽전지의 제조 조건은 실시예 1과 동일하다.

- [0067] [비교예 2] (비교예 2 또는 'SiO_x@C 400'로 지칭한다)
- [0068] 음극활물질 제조 시 증착 열처리 온도가 200℃가 아닌 400℃인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 음극 활물질을 제조하고, 반쪽전지를 제조하였다.
- [0069] 1. 제조된 음극활물질의 표면 탄소코팅층 특성 평가
- [0070] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 표면 특성을 XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer, K-ALPHA+, Thermo VG Scientific, USA)를 이용하여 관찰하여 그 결과를 도 2a에 나타내었다. 도 2a에서 비정질 탄소코팅층을 형성하지 않은 비교예 1(SiO_x)은 103.1, 154.1 eV 근처에서 si2s, si2p peak를 확인할 수 있고, 284.5 eV 근처에서 C1s peak와 532.0 eV 근처에서 O1s peak를 확인할 수 있다. 반면, 비정질 탄소코팅층이 형성된 실시예 1(SiO_x@C 200), 비교예 2(SiO_x@C 400)는 284.5, 532.0 eV 근처에서 C1s, O1s peak만 확인할 수 있다. 이러한 결과는 비정질 탄소코팅층이 실리콘 산화물의 표면을 코팅하고 있어 Si peak가 검출되지 않은 것으로 해석된다.
- [0071] 비정질 탄소코팅층의 원자 함량(at%)를 도 2b와 이하의 표 1에 나타내었다. 비정질 탄소코팅층을 따로 형성하지 않은 비교예 1(SiO_x)에서 21.23at%의 C 원소가 검출되었으나, 이는 XPS 평가 시 사용되는 카본 테이프(carbon tape)에 따른 성분으로 해석된다. 반면, 비정질 탄소코팅층이 형성된 실시예 1, 비교예 2 중에선 200℃에서 증착을 진행한 실시예 1에서 더 높은 탄소 함량과 더 낮은 산소, 실리콘 함량을 나타내었다. 이는 200℃에서 다량의 저비점 증발분이 증착되어 두꺼운 탄소코팅층을 형성하여 실리콘 산화물의 표면이 더 많이 가려졌기 때문으로 해석된다.

표 1

	비교예 1 (SiO _x)	실시예 1 (SiO _x @C 200)	비교예 2 (SiO _x @C 400)
Si (at%)	28.74	0.53	0.81
O (at%)	50.02	7.71	8.96
C (at%)	21.23	91.75	90.23

- [0073] 실시예 1, 비교예 2에 대한 C1 디콘볼루션(deconvolution) 결과와 그 결합 조성을 도 2c, 도 2d 및 이하의 표 2에 나타내었다. 실시예 1, 비교예 2는 284.5, 285.4, 286.1, 288.0, 289.0 eV 부근에서 5개의 피크가 나타났다. 각 피크는 C=C, C-C, C-O-C, C=O, O=C-O 결합을 나타낸다. 표 2를 참조하면 실시예 1 대비 비교예 2는 C=C 결합의 함량이 높았으며, C-C 결합의 함량은 낮았다. 상기 결과로부터 열처리 온도가 증가할수록 C=C 결합의 함량은 증가하고, C-C 결합의 함량은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 열처리 온도에서 상대적으로 높은 결정성과 비점을 가지고 있는 다환계 성분들에 의해 탄소코팅층이 형성되었기 때문이다.

표 2

	결합에너지 (eV)	함량 (at%)	
		실시예 1 (SiO _x @C 200)	비교예 2 (SiO _x @C 400)
C=C	284.5	70.05	73.0
C-C	285.4	17.14	15.24
C-O	286.1	5.49	5.28
C=O	288.0	1.15	2.08
O=C-O	289.0	6.18	4.41
sp ² /sp ³	-	4.09	4.79

- [0075] 탄소코팅층이 형성된 SiO_x의 구조적 특징을 조사하기 위하여 라만 스펙트럼 분석을 실시하였다. 분석장비로는 Raman (LabRAM HR-800, Horiba, Japan)을 사용하였으며, 514nm 파장의 레이저를 이용하였다. 실시예 1, 비교예 1, 2의 라만 스펙트럼 분석 결과를 도 3에 나타내었으며, 도 3으로부터 피크 강도비 I_{D1}/I_G 값과, I_{D3}/I_G 값을 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	비교예 1	실시예 1	비교예 2
I_{D1}/I_G	-	1.00	0.98
I_{D3}/I_G	-	0.55	0.54

[0076] 실시예 1은 본 발명이 한정하는 I_{D1}/I_G 값 및 I_{D3}/I_G 값을 모두 만족하였다.

[0078] 비교예 1은 탄소코팅층을 형성하지 않아, I_{D1} , I_G , I_{D3} 피크가 나타나지 않았다.

[0079] 비교예 2는 본 발명이 한정하는 I_{D1}/I_G 값을 만족하지 못하였다. 이는 증착 시 높은 가열 온도에 의해 다환 성분들이 증발하여 결정성이 높은 탄소코팅층을 형성하였기 때문이다.

[0080] 2. 제조된 음극활물질의 표면 탄소코팅층 형상, 두께 분석

[0081] 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitachi, S-4800, Japan)과 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope, Tecnai G2 F30, USA)을 이용하여 제조된 음극활물질의 표면 탄소코팅층의 형상, 두께를 분석하였다.

[0082] 도 4a 내지 도 4c는 각각 비교예 1, 실시예 1, 비교예 2의 표면 TEM 분석 사진이다. 도 4b를 참조하면 실시예 1에는 SiO_x 표면에 약 10 내지 20nm 두께의 비정질 탄소코팅층이 형성되었고, 도 4c를 참조하면 비교예 2에는 실시예 1에 비해 얇은 탄소코팅층이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 실시예 1은 석유계 저급 오일 내 저비점 성분들이 다량으로 증발되어 비정질 탄소코팅층을 형성하였기 때문이다.

[0083] 도 4d 내지 도 4f는 각각 비교예 1, 실시예 1, 비교예 2의 SEM 분석 사진이다. 도 4e를 참조하면 비정질 탄소코팅층이 표면 상에 마련된 음극활물질의 평균 입경이 1 내지 $1.5\mu m$ 임을 알 수 있다.

[0084] 3. 제조된 전지의 사이클 안정성 평가

[0085] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 반쪽 전지를 활용하여 사이클 안정성을 평가한결과를 도 5a 및 도 5c에 나타내었다.

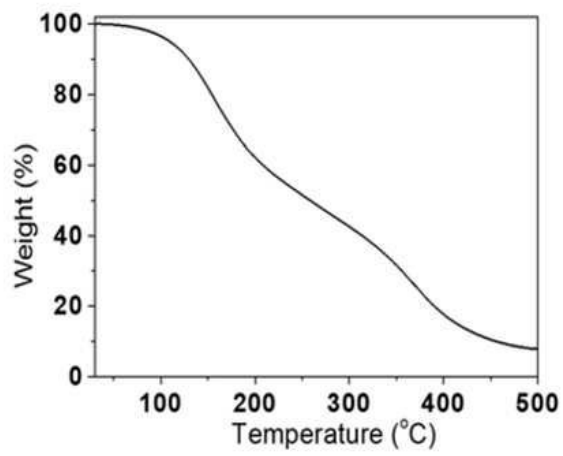
[0086] 도 5a는 0.1C 전류로 충방전을 진행한 결과를 나타낸 도면이다. 도 5a를 참조하면 실시예 1, 비교예 2는 탄소코팅을 아예 하지 않은 비교예 1에 비해 탄소 코팅 후 용량이 약간 감소하였으나, 방전용량이 대략 400 mAh/g 정도로 준수한 값을 보였다.

[0087] 도 5b는 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다. 율속 테스트는 0.1C로 2회 충방전한 다음, 서로 다른 율속 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C, 5.0C, 0.2C로 각각 5회씩 충방전을 실시하였다. 도 5b를 참조하면 저율속인 0.2C, 0.5C에서는 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 방전용량이 유사하였다. 그러나, 1.0C 이후의 충방전에서는 표면에 탄소 코팅된 실시예 1, 비교예 2의 방전용량이 탄소 코팅하지 않은 비교예 1 대비 우수하여 실시예 1, 비교예 2의 사이클 안정성이 비교예 1 대비 상대적으로 우수하였다. 이는 탄소 코팅으로 인하여 전도성이 향상되고, SiO_x 의 부피팽창이 억제되었기 때문이다. 5.0C에서의 충방전에서는 보다 두꺼운 비정질 탄소코팅층을 형성한 실시예 1의 방전용량이 가장 우수하여 실시예 1의 사이클 안정성이 가장 우수함을 알 수 있다.

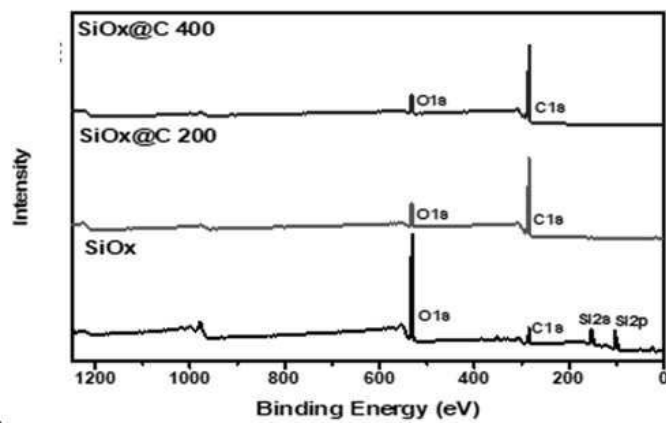
[0088] 도 5c는 1.0C의 율속으로 80회 충방전을 진행한 결과를 나타낸 도면이다. 약 20회 정도의 충방전 시에는 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 방전용량이 유사한 것으로 나타났으나, 그 이후의 충방전 시에는 탄소 코팅된 실시예 1, 비교예 2의 방전용량이 탄소 코팅되지 않은 비교예 1에 비해 우수하여 실시예 1, 비교예 2의 사이클 안정성이 상대적으로 우수하였다. 약 30회 이상의 충방전 시에는 보다 두꺼운 비정질 탄소코팅층을 형성한 실시예 1의 방전용량이 가장 우수하여 실시예 1의 사이클 안정성이 가장 우수함을 알 수 있다. 특히 실시예 1은 충방전 70회에서 90.2%의 용량 유지율을 나타내었다.

도면

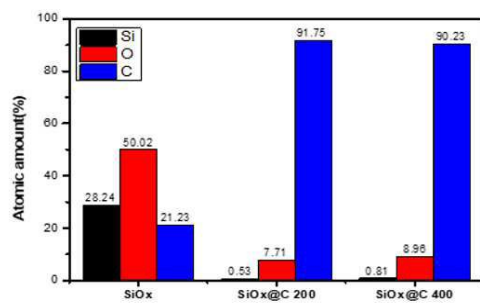
도면1



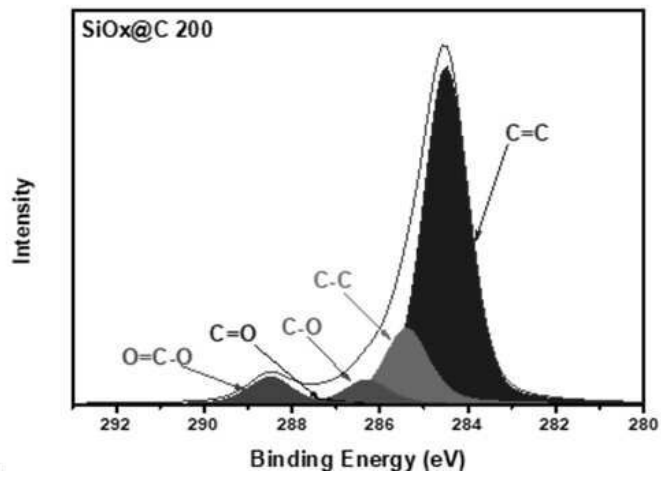
도면2a



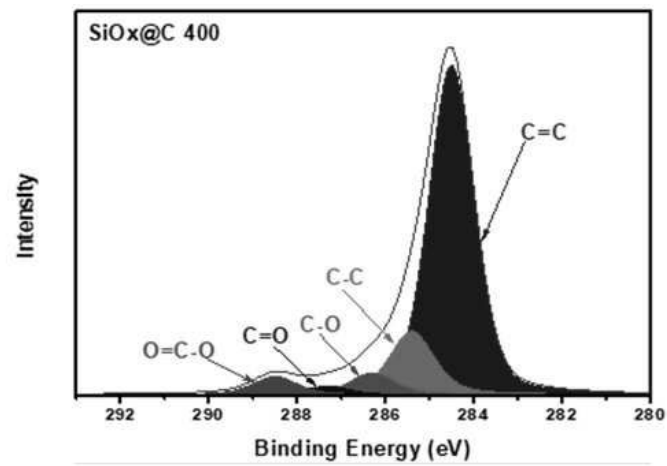
도면2b



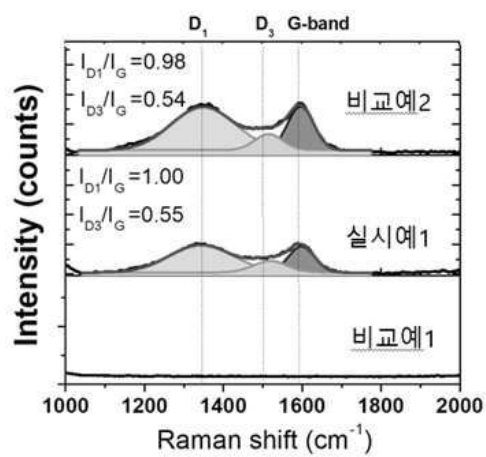
도면2c



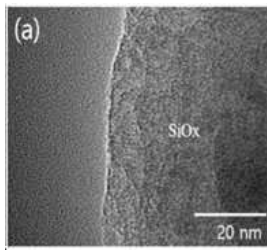
도면2d



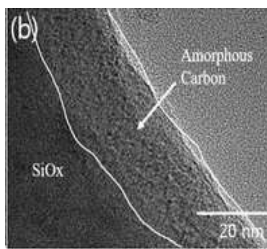
도면3



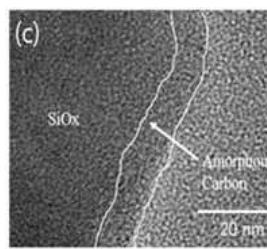
도면4a



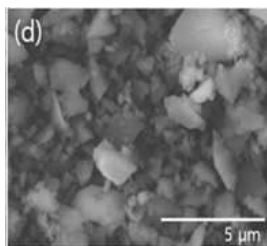
도면4b



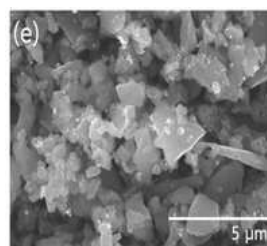
도면4c



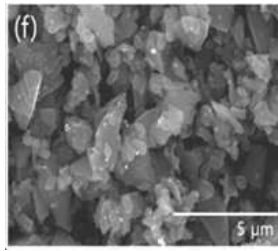
도면4d



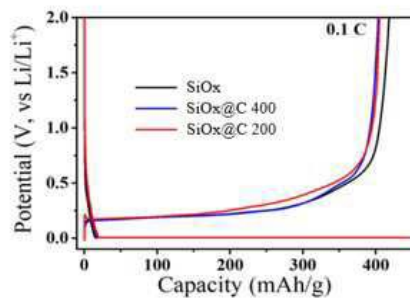
도면4e



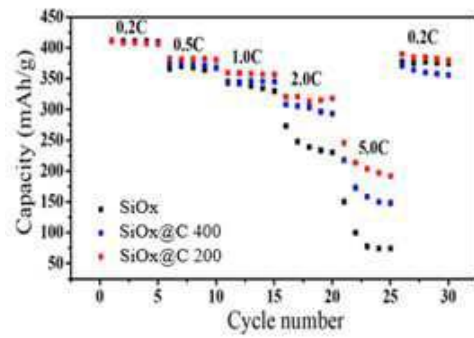
도면4f



도면5a



도면5b



도면5c

