



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월25일

(11) 등록번호 10-1555932

(24) 등록일자 2015년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0021271

(22) 출원일자 2013년02월27일

심사청구일자 2013년02월27일

(65) 공개번호 10-2013-0098928

(43) 공개일자 2013년09월05일

(30) 우선권주장

1020120020471 2012년02월28일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR101042009 B1

WO2010058990 A2

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

이용주

대전광역시 유성구 전민로 71, 112동 207호(전민동, 삼성푸른아파트)

김제영

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 102동 1704호(전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필엔enzi

전체 청구항 수 : 총 13 항

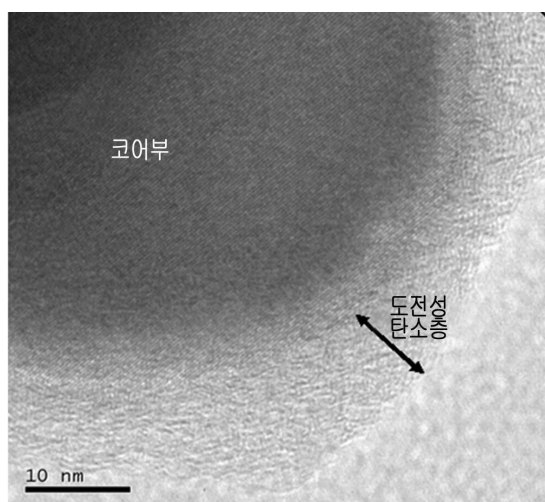
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전극활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 전극활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 리튬 이차전지용 전극활물질은, (a) 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물로 된 제1 입자상, 및 (b) 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함하는 코어부; 및 상기 코어부 외부에 코팅된 도전성 탄소층을 포함한다. 본 발명의 전극활물질은 고용량을 가지며, 전기 전도성이 향상되어 우수한 충방전 율 속 특성을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최승연

대전광역시 서구 둔산대로117번길 66, 504호(만년
동, 골드타워)

정동섭

대전광역시 중구 선화로22번길 25, 102동 1502호(
용두동, 미르마을아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물로 된 제1 입자상, 및 (b) 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함하는 코어부; 및

상기 코어부 외부에 코팅된 도전성 탄소층을 포함하고,

상기 도전성 탄소층은 도전성 탄소 입자로 직접 코팅되어 형성되고,

상기 도전성 탄소 입자의 함량은 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부이고,

상기 도전성 탄소 입자가 결정질인 리튬 이차전지용 전극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 입자상과 제2 입자상은 제1 입자상:제2 입자상 = 5:95 ~ 95:5 중량비로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 입자상의 (준)금속 산화물 중 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 입자상의 (준)금속 및 리튬 함유 산화물은 Li_2SiO_3 , Li_2SnO , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, Li_8SiO_6 , Li_2SnO_3 , Li_5AlO_4 , LiAlO_2 및 LiAl_5O_8 로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전극활물질은 음극활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질.

청구항 8

(S1) 산소를 포함하지 않는 리튬염, 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물을 혼합하고 열처리하여 코어부 물질을 제조하는 단계; 및

(S2) 상기 코어부 물질 표면에 도전성 탄소를 코팅하는 단계를 포함하고,

상기 (S2) 단계에서 도전성 탄소의 코팅은 코어부 물질과 도전성 탄소 입자의 기계적 합금화 방식으로 수행되고,

상기 도전성 탄소 입자의 함량은 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부이고,

상기 도전성 탄소 입자가 결정질인 제1항에 따른 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 산소를 포함하지 않는 리튬염은 LiCl , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSCN , LiSbF_6 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiF , LiBr 및 LiI 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (준)금속 산화물 중 (준)금속은 Si , Sn , Al , Sb , Bi , As , Ge , Pb , Zn , Cd , In , Ti , Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (S1) 단계에서 리튬염 및 (준)금속 산화물의 혼합은 습식 혼합 또는 기계적 혼합인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (S1) 단계에서 열처리하는 500 내지 2,000℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 제조되는 전극활물질은 음극활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법.

청구항 16

전극 집전체, 및 상기 전극 집전체의 적어도 일면에 형성되며 전극활물질을 포함하는 전극활물질층을 구비한 리튬 이차전지의 전극에 있어서,

상기 전극활물질이 제1항 내지 제4항 및 제7항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 전극활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전극.

청구항 17

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 양극 또는 음극이 제16항에 따른 리튬 이차전지용 전극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극활물질 및 그 제조방법과 이를 이용하여 제조되는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 수명이 긴 전지로 가장 주목을 받고 있다. 통상적으로 리튬 이차전지는 탄소 재료나 리튬 금속 합금으로 된 음극, 리튬 금속 산화물로 된 양극 및 유기용매에 리튬염을 용해시킨 전해질을 구비한다.

[0003] 리튬 이차전지의 음극을 구성하는 전극활물질로는 초기에는 리튬 금속이 사용되었다. 하지만 리튬은 가역성 및 안전성이 낮은 문제점이 있어, 현재 리튬 이차전지의 음극활물질로는 주로 탄소재가 사용되고 있다. 탄소재는 리튬 금속에 비해 용량은 작지만, 부피 변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서 유리한 장점이 있다.

[0004] 그러나, 리튬 이차전지의 사용이 확대대면서 점차 고용량 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이며, 이에 따라 용량이 작은 탄소재를 대체할 수 있는 고용량의 전극활물질에 대한 요구가 있다. 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소재보다는 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능한 금속, 예를 들면 Si, Sn 등을 전극활물질로 이용한 시도가 있다.

[0005] 하지만, 이러한 금속계 전극활물질은 리튬의 충방전에 수반된 체적의 변화가 심하여 균열이 생기고 미분화되며, 따라서 이러한 금속계 전극활물질을 사용한 이차 전지는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 된다.

[0006] 이에, Si, Sn 등과 같은 금속의 산화물을 전극활물질로 이용함으로써, 상기 금속계 전극활물질의 사용시 발생되는 균열 및 미분화를 완화하고자 하였다. 그러나, 상기 금속 산화물 전극활물질의 경우, 상기 금속계 전극활물질의 문제를 해결하였으나, 흑연계 전극활물질에 비하여 낮은 초기 효율값을 가지며, 또한 리튬 이온과의 초기 반응시 비가역상인 리튬 산화물이나 리튬 금속 산화물을 형성하여 상기 금속계 전극활물질보다도 초기 효율이 저하되는 문제를 갖고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 탄소계 전극활물질보다 고용량이며, 상대적으로 높은 초기 효율값을 가지며, 초기 효율의 저하를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 전기 전도도가 우수하여 율속 특성이 향상되는 리튬 이차전지용 전극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 리튬 이차전지용 전극활물질은, (a) 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물로 된 제1 입자상, 및 (b) 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함하는 코어부; 및 상기 코어부 외부에 코팅된 도전성 탄소층을 포함한다.

[0009] 또한 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 리튬 이차전지용 전극활물질의 제조방법은 (S1) 산소를 포함하지 않는 리튬염, 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물을 혼합하고 열처리하여 제1항의 코어부를 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 코어부 표면에 도전성 탄소를 코팅하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 전극활물질은 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물로 된 제1 입자상과 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함함으로써 전지의 초기 충방전 이전에 이미 상기 제2 입자상 내에 리튬이 함유되어 있기 때문에, 고용량을 가질 뿐만 아니라 전지의 초기 충방전시 리튬 산화물이나 리튬메탈산화물과 같은 비가역상이 덜 생성되며 이로 인해 양극측의 데드 볼륨(dead volume)이 최소화되어, 초기 효율의 개선 및 유지가 가능하고, 표면의 도전성 코팅으로 인하여 전기 전도도가 향상되어 우수한

음속 특성을 갖는 리튬 이차전지의 제조에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극활물질의 TEM 사진이다.

도 2은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 전극활물질의 TEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 전극활물질의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0013] 본 발명의 전극활물질은 (a) 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물로 된 제1 입자상, 및 (b) 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함하는 코어부; 및 상기 코어부 외부에 코팅된 도전성 탄소층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 음극활물질로서 SiO, SnO 등과 같이 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속 산화물을 이용할 경우, 전지의 초기 충방전시 음극으로 삽입된 리튬이온(Li⁺)과 (준)금속 산화물의 반응으로 인해 리튬 산화물이나 리튬 메탈 산화물 등과 같은 비가역상이 형성된다. 이때, 상기 비가역상이 Si, Sn 등과 같은 금속의 주위를 포위함으로써, 상기 금속의 부피 변화를 완화시켜 줄 수 있기 때문에 상기 Si, Sn 등과 같은 금속으로만 이루어진 전극활물질에 비해서 전극활물질의 부피 변화로 인한 균열이나 미분화가 덜 발생한다.

[0015] 그러나, 상기 비가역상인 리튬 산화물이나 리튬 메탈 산화물의 형성으로 인해 리튬이 소모됨으로써, 실제로 사용될 수 있는 리튬의 양이 감소되기 때문에, 전지의 초기 효율이 저하될 뿐만 아니라, 전지의 용량이 저하된다. 특히, 리튬 공급원이 양극에 있는 현재의 이차전지 시스템에서는 음극의 비가역 용량이 클 경우, 음극의 비가역을 통하여 양극 쪽의 데드 볼륨(dead volume) 증가가 발생하므로, 실제 양극에서 사용할 수 있는 용량보다 적은 용량을 나타내게 되며, 전지의 용량이 감소하게 되는 원인이 된다. 또한, 이와 같은 데드 볼륨으로 인한 낮은 전지 용량 및 각 사이클에서의 낮은 충방전 효율로 인해서 전지의 수명특성이 저하된다.

[0016] 이와 같은 문제점을 해결하고자, 종래에는 리튬 포일이나 리튬 분말과 같은 금속 리튬을 전극활물질의 제조 단계에서 (준)금속산화물과 반응시켜 음극의 비가역으로 인한 양극의 데드 볼륨 발생을 억제시키거나, 또는 전극 제조단계에서 기(既) 제조된 (준)금속산화물 전극의 표면에 상기 금속 리튬을 도포하여 음극의 비가역으로 인한 양극의 데드 볼륨 발생을 억제하고자 하였다.

[0017] 그러나, 이러한 종래 전극은 금속 리튬과 수분의 반응으로 인한 발화 등과 같은 공정상의 안전성 문제로 인해 현재 양산화되지 못하고 있다. 게다가, 상기 종래 전극은 (준)금속산화물로 된 전극의 표면에 금속 리튬이 단순히 존재하고 있기 때문에, 실제로 전지의 충전시 리튬과 (준)금속산화물의 반응으로 인해 비가역상이 형성되는 것을 감소시키지 못한다. 또한, 상기 종래 전극의 전극활물질은 (준)금속산화물로 된 입자상만으로 이루어져 있을 뿐, 본 발명의 전극활물질처럼 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 입자상이 존재하고 있지 않다.

[0018] 이에, 본 발명에 따른 전극활물질은 상기 (준)금속(ex. Si, Sn 등)의 산화물로 된 제1 입자상과 더불어 상기 (준)금속과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물로 된 제2 입자상을 포함하는 코어부를 구비한다.

[0019] 이로써, 본 발명의 전극활물질의 코어부는 전지의 초기 충방전 이전에 이미 상기 제2 입자상 내에 리튬이 함유되어 있기 때문에, 전지의 초기 충방전시 리튬 이온과 (준)금속산화물의 반응으로 인한 리튬산화물이나 리튬메탈산화물과 같은 비가역상이 덜 생성되어 초기효율이 향상될 수 있다. 또한, 음극의 비가역상으로 인한 양극의 데드 볼륨(dead volume) 발생이 최소화될 수 있어 전지의 용량 저하가 초래되지 않는다. 따라서, 본 발명에 따른 전극활물질을 이용하는 이차전지는 초기 효율이 약 50 % 이상이면서, 고용량일 수 있다.

- [0020] 상기 제1 입자상의 (준)금속 산화물의 예로는 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga, 또는 이들의 합금과 같은 준금속 또는 금속의 산화물을 들 수 있는데, 리튬과 합금화가 가능한 준금속 또는 금속의 산화물이라면 특별히 제한하지 않는다.
- [0021] 또한, 상기 제2 입자상의 (준)금속 및 리튬 함유 산화물의 예로는 Li_2SiO_3 , Li_2SnO , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, Li_8SiO_6 , Li_2SnO_3 , Li_5AlO_4 , LiAlO_2 , LiAl_5O_8 등이 있다. 다만, 이에 제한되지 않고, 리튬이 (준)금속 산화물 내에 함유되어 있는 것이라면 결정질이든 비결정질이든 특별히 제한되지 않는다. 이러한 제2 입자상을 전극 활물질에 포함시킴으로써, 전지의 충방전시 음극 내에 리튬산화물과 리튬메탈산화물이 덜 생성되고, 따라서 초기 비가역에 의해 발생하는 양극의 데드 볼륨(dead volume) 발생이 최소화될 수 있다.
- [0022] 상기 (준)금속산화물로 된 제1 입자상과 (준)금속 및 리튬을 함유하는 산화물로 된 제2 입자상은 전극활물질의 코어부 내에서 서로 혼재(混材)되어 있을 수 있다. 상기 하나의 제1 입자상 또는 2 이상의 제1 입자상의 집합체가 제2 입자상들에 의해 포위되어 있을 수 있는 것이 바람직하다.
- [0023] 전술한 제1 입자상과 제2 입자상은 5 : 95 ~ 95 : 5 중량비로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 만약, 제1 입자상의 중량 비율이 5 미만이면 가역용량이 작아 고용량 전극활물질로서의 효과가 미비하고, 또한 제2 입자상 내에 리튬이 과도하게 함유되어 있어 수분 등과의 반응으로 인해 안전성의 문제가 생길 수 있다. 한편, 제1 입자상의 중량 비율이 95 초과이면, 전지의 충방전시 리튬 이온과의 반응으로 인한 비가역상인 리튬산화물이나 리튬 금속산화물이 너무 많이 생성되어 초기효율이 저하될 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 전극활물질은 상기 코어부 외부에 코팅된 도전성 탄소층을 구비한다. 본 발명의 전극활물질 코어부는 전지의 초기효율을 증대시키지만, 전기전도성이 낮아 충방전시에 율속 특성이 좋지 못하다. 율속 특성(rate capability)이란, 충방전의 속도에 대한 특성으로서, 충방전 속도가 우수하면 율속 특성이 우수하다고 볼 수 있다. 본 발명에 따른 코어부는 고용량을 갖지만, 실제 사용되는 전류 영역에서 율속 특성이 좋지 못하면 제용량을 다 사용하지 못할 수 있고, 결국 고용량의 장점을 살리지 못하는 결과를 초래할 수 있다.
- [0025] 따라서, 본 발명의 전극활물질은 도전성 탄소 코팅에 의해 전기 전도성을 높이고 그에 따라 율속 특성을 향상시킴으로써 코어부가 갖는 고용량의 장점이 충분히 발휘할 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 코팅층을 형성하는 도전성 탄소는 도전성을 갖는 탄소계 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 비결정질 또는 결정질일 수 있으며, 도전성 탄소 전구체가 탄화되어 형성되거나, 도전성 탄소 입자가 직접 코팅되어 형성될 수도 있다. 도전성 탄소의 전구체로는 탄소를 함유하고 있는 액상 또는 기상의 유기 화합물이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 도전성 탄소의 전구체로는 핏치, 중질유(heavy oil), 레진과 같은 액상 전구체, 및 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등과 같은 기상 전구체가 있으며, 이때, 상기 레진으로는 가교결합 후 탄화가 될 수 있는 열경화성 수지(thermosetting resin)이 적합하며, 구체적으로는 요소 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화폴리에스테르 수지, 알킬 수지, 알키드 수지, 우레탄 수지 등이 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.
- [0027] 또한, 도전성 탄소 입자로는 아세틸렌 블랙(acetylene black), 썬멜 블랙(thermal black), 퍼니스 블랙(furnace black), 채널 블랙(channel black)과 같은 카본 블랙(carbon black) 및 카본 파이버(carbon fiber), 카본 튜브(carbon tube) 등을 예시할 수 있으나, 이는 단지 예시일뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 도전성 탄소의 함량은 코팅 방법이나 또는 활물질이 사용되는 구체적인 전지의 종류에 따라 다양하게 채택될 수 있다. 예를 들면, 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 2 내지 900 중량부, 또는 2 내지 100 중량부, 또는 2 내지 20 중량부일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 함량이 2 중량부 미만이면 표면에 균일한 코팅이 되지 않아 도전성이 충분히 확보되지 않을 수 있고, 900 중량부를 초과하면 코어부의 비율이 상대적으로 작아져서 고용량을 구현할 수 없다.
- [0029] 먼저, 산소를 포함하지 않는 리튬염, 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속의 산화물을 혼합하고 열처리하여 전술한 코어부 물질을 제조한다(S1).
- [0030] 상기 (준)금속산화물은 리튬과 합금화가 가능한 금속 또는 준금속의 산화물이라면 특별히 제한되지 않는다. 이의 비제한적인 예로는 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금 등의 산화물을 들 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 (준)금속산화물과 혼합되어 제2 입자상 부분을 형성하는 리튬염은, 산소를 포함하지 않는 리튬염이

사용될 수 있다. 이는, 리튬염이 산소를 포함하고 있는 경우, 열처리 단계에서 산화리튬이 생성되어 리튬과 더불어 산소도 금속산화물과 반응하여 초기 효율을 저하시킬 수 있기 때문이다.

[0032] 이러한 산소를 포함하지 않는 리튬염의 예로는 LiCl , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSCN , LiSbF_6 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiF , LiBr , LiI 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0033] 전술한 산소를 포함하지 않는 리튬염과 (준)금속산화물은 5 : 95 ~ 80 : 20 중량 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 만약, 산소를 포함하지 않는 리튬염의 중량 비율이 5 미만이면, (준)금속 산화물과 반응하는 리튬의 양이 충분치 않기 때문에 리튬을 함유하는 제2 입자상이 너무 적게 형성되고, 이로 인해 추후 전지의 초기 충방전 시 음극으로 삽입되는 리튬 이온과 (준)금속산화물의 반응으로 인한 비가역상인 리튬산화물이나 리튬금속산화물이 너무 많이 생성되어 전지의 초기효율 증가 효과가 미비할 수 있다. 한편, 산소를 포함하지 않는 리튬염의 중량 비율이 80 초과이면, 과도한 양의 리튬이 제2 입자상에 함유되어 있어 전지의 안전성 문제가 발생할 수 있으며, 또는 제2 입자상 내 함유될 수 있는 리튬 양이 초과되어 리튬이 석출될 수 있다.

[0034] 본 발명에서 상기 산소를 포함하지 않는 리튬염 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속산화물을 혼합하는 방법으로는 다음과 같은 화학적 또는 기계적 혼합 방법이 있다.

[0035] 우선, 본 발명의 첫번째 실시 형태인 화학적 혼합 방법은, 산소를 포함하지 않는 리튬염을 용매에 용해시켜 제조된 용액에 금속산화물을 분산시켜 분산액을 형성하는 단계; 및 상기 분산액을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0036] 전술한 산소를 포함하지 않는 리튬염을 용해시키고, 합금화가 가능한 (준)금속산화물을 분산시키기 위한 용매 또는 분산매는 특별한 제한이 없으며, 이에 의해서 용해 및 혼합이 균일하게 이루어질 수 있고, 이후 용이하게 제거될 수 있는 것이 바람직하다. 상기 용매 또는 분산매의 비제한적인 예로는 증류수; 에탄올, 메탄올 등의 알코올류; 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 피리딘, 아민류 등 또는 이들의 혼합액 등이 있다.

[0037] 이러한 용매 또는 분산매에 상기 리튬염을 용해시킨 후 상기 (준)금속산화물을 분산시켜 분산액을 형성할 경우, 일반적으로 당 업계에서 알려진 분산 장치를 이용하여 (준)금속산화물이 분산되도록 할 수 있다. 상기 분산 장치로는 분산매에 분산시킬 물질이 분산되도록 하는 장치라면 특별히 제한하지 않으며, 그 예로 초음파 분산장치, 마그네틱 스테어링 장치, 스프레이 드라이어 장치 등을 들 수 있다.

[0038] 이후, 형성된 분산액을 25 내지 28 °C의 실온에서 또는 50 내지 200 °C의 온도에서 건조하여 용매 또는 분산매를 제거하면, (준)금속산화물 표면 상에 리튬염이 형성된 혼합물을 얻을 수 있다. 다만, 용매 또는 분산매를 제거하는 방법은 당 업계에서 알려진 방법들을 이용할 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 전술한 화학적 혼합 방법 이외에 기계적 혼합 방법을 이용하여 산소를 함유하지 않는 리튬염 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속산화물을 균일하게 혼합할 수 있다. 여기서, 기계적 혼합이란 기계적 힘을 가하여 혼합하고자 하는 입자들을 분쇄 및 혼합하여 균일한 혼합물을 형성하는 것이다.

[0040] 일반적으로 기계적 혼합은 화학적으로 불활성 비드(bead) 등을 이용하는 볼 밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼 밀(stirred ball mill), 진동 밀(vibrating mill) 등과 같은 기계적 혼합 장치를 이용하는데, 회전 속도, 볼-분말 무게 비율, 볼의 크기, 혼합 시간, 혼합 온도 및 분위기 등의 공정 변수들을 변화시킬 수 있다. 이때, 우수한 혼합 효과를 얻기 위하여 에탄올과 같은 알코올, 스테아르산(stearic acid)과 같은 고급 지방산을 공정 제어제(processing control agent)로서 첨가할 수 있다. 상기 공정 제어제는 혼합물의 100 중량부를 기준으로 약 2.0 중량부 이하, 바람직하게는 0.5 중량부 이하로 첨가할 수 있다. 상기 공정 제어제를 첨가하는 경우에는 혼합시간을 줄일 수 있다.

[0041] 또한, 기계적 혼합 공정에서는 장시간 동안 고온에서 회전 속도를 높이는 방식으로 혼합 시간, 혼합 온도, 회전 속도 등의 조건을 변화시킬 경우, 산소를 포함하지 않는 리튬염 및 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속산화물을 분쇄 및 혼합하는 것과 동시에 기계적 합금화(Mechanical Alloying) 처리가 이루어질 수 있다. 이러한 기계적 혼합 및 기계적 합금화 공정을 통해서 본 발명은 균일한 조성의 합금 형태인 전극활물질을 얻을 수 있다. 이 경우, 추후에 불활성 분위기에서의 열처리를 행하지 않을 수 있다.

[0042] 상기와 같이 형성된 혼합물을 반응기 내에서 불활성 분위기로 열처리하면, (준)금속산화물과 그 표면에 형성되어 있는 리튬염의 리튬이 서로 반응하여 새로운 결합을 형성하고, 그 결과 합금화가 가능한 (준)금속산화물 및

상기 (준)금속산화물과 동일한 (준)금속 및 리튬을 동시에 함유하는 산화물이 서로 혼재되어 있는 반응물을 얻을 수 있다. 이 과정에서, 상기 리튬염의 음이온 부분이 가스로 방출된다.

[0043] 이 때, 열처리 온도 범위는 산소를 포함하지 않는 리튬염의 용융점 내지 상기 리튬염의 끓는점 사이의 온도이기만 하면 특별한 제한이 없으며, 산소를 포함하지 않는 리튬염의 종류에 따라 달라질 수 있다. 만약, 리튬염의 용융점 미만일 경우에는 리튬염과 (준)금속산화물의 반응이 일어나지 않을 수 있으며, 리튬염의 끓는점을 초과할 경우에는 리튬염이 (준)금속산화물과 충분히 반응하기 전에 상기 리튬염이 가스형태로 방출될 수 있다. 따라서, 상기 열처리 온도 범위는 500 내지 2000 °C 범위인 것이 바람직하다.

[0044] 특히, 산소를 포함하지 않는 리튬염인 LiCl를 (준)금속산화물인 SiO₂와 혼합 후 열처리할 경우에는, 1300 °C 이하의 온도가 바람직하다. 왜냐하면, 상기 SiO₂가 1300 °C 초과의 온도에서 SiO₂와 SiO로 분리되어 성장하는 경향이 강해 SiO의 두께 제어의 장점이 줄어들 수 있다. 따라서, 열처리를 산소를 포함하지 않는 리튬염의 용융점 내지 상기 리튬염의 끓는점 사이의 온도에서 수행하되, 이때 (준)금속산화물의 종류를 고려하는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 혼합물의 열처리는 산소와의 접촉을 차단하기 위하여, 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스 등이 존재하는 불활성 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 만약, 혼합물의 열처리시, 상기 혼합물이 산소와 접촉하게 되면 리튬과 산소가 함께 금속산화물과 반응하여 리튬산화물이나 리튬메탈산화물을 형성하기 때문에, 전지의 초기 효율 증대 효과가 감퇴될 수 있다.

[0046] 다음으로, 상기 코어부 물질 표면에 도전성 탄소를 코팅한다(S2).

[0047] 도전성 탄소의 코팅은 코어부 물질과 액상 또는 기상의 도전성 탄소 전구체를 혼합하고 열처리하여 수행되거나, 코어부 물질과 도전성 탄소 입자의 기계적 합금화 방식으로 수행될 수 있다.

[0048] 탄소 전구체를 사용하는 경우에는, 탄소 전구체를 코어부 물질 표면에 접촉시킨 후 열처리하여 탄소 전구체를 탄화시킴으로써 도전성 탄소 코팅층을 형성하게 된다. 도전성 탄소 코팅층이 코어부 외부에 균일하게 형성되기 위해서는 탄소 전구체가 코어부 물질과 균일하게 혼합되는 것이 바람직하다. 액상의 탄소 전구체를 사용하는 경우에는 분산제를 같이 첨가할 수 있고, 기상의 탄소 전구체를 사용하는 경우에는 코어부 물질에 기상의 탄소 전구체를 연속적으로 투입하면서 코어부 물질 표면에 코팅층이 형성되도록 하는 회전 관상로를 사용할 수 있다. 전구체의 열처리 온도로는 700 내지 1,300°C가 바람직하다. 열처리 시에는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0049] 도전성 탄소 입자를 코어부 물질에 직접 코팅하기 위해서는 전술한 바와 같은 기계적 합금화 방식을 적용할 수 있다. 코어부 물질과 도전성 탄소 입자의 혼합과 동시에 기계적 응력이 가해지면서 도전성 탄소 입자가 코어부 물질 표면에 부착될 수 있다.

[0050] 상기 제조된 본 발명의 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 음극 활물질로 사용될 수 있다.

[0051] 본 발명의 전극 활물질은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법에 따라 양극 또는 음극으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 전극 활물질에 결합제와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.

[0052] 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0053] 전극이 제조되면, 이를 사용하여 당분야에 통상적으로 사용되는, 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 전해액을 구비하는 리튬 이차전지가 제조될 수 있다.

[0054] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻

및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0055] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0056] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0057] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0060] 실시예 1

[0061] <코어부 물질 제조>

[0062] 에탄올 염화리튬(Lithium Chloride, LiCl) 50 중량부를 용해시킨 후, 일산화규소(SiO) 50 중량부를 균일하게 분산시켜 분산액을 얻었다. 이 분산액을 70℃의 온도로 가열하여 용매를 제거하고 혼합물을 얻는다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 800℃의 온도로 열처리하여 본 발명에 따른 코어부 물질을 제조했다.

[0063] <도전성 탄소 코팅>

[0064] 레소르시놀(resorcinol) 40 mmol, 포름알데히드(formaldehyde) 40 mmol(37 중량% 수용액 3000 mL), 촉매로서 소듐카보네이트(sodium carbonate) 0.75 mmol, 분산제로서 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide) 9.88 mmol을 증류수 1000 mL에 분산시킨 후, 상기 코어부 물질 10g을 첨가하고 85℃에서 3일간 가열하여 레소르시놀-포름알데히드 졸(RF sol)을 제조하였다.

[0065] 상기 코어부 물질이 포함된 RF sol을 아르곤 분위기에서 900℃의 온도로 5 시간 동안 열처리하여, 상기 코어부 물질 표면에 도전성 탄소층을 형성하였다.

[0066] 상기 도전성 탄소층의 탄소 함량은 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 5 중량부로 확인되었으며, 코팅 두께는 약 10 nm로 확인되었다. 상기 도전성 탄소층을 구비한 본 발명의 전극활물질의 TEM 사진을 도 1에 나타내었다.

[0067] <전지 제조>

- [0068] 상기 제조된 전극활물질 분말, 바인더로 폴리 비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 및 도전제로 아세틸렌 블랙을 88:10:2의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)와 함께 혼합하여 균일한 전극 슬러리를 제조하였다. 제조된 전극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 65 μm 의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 필요한 크기로 펀칭(punching)하여 전극을 제조하였다.
- [0069] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합하고, 상기 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 비수전해액을 제조하였다.
- [0070] 본 발명에 따라 상기 제조된 전극을 음극으로 사용하고, counter 전극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 코인형 전지를 제조하였다.
- [0071] **실시예 2**
- [0072] 도전성 탄소 코팅을 수행하기 위해 메탄을 원료로 회전 관상로에서 열처리를 진행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극활물질 및 전지를 제조하였다.
- [0073] 메탄을 이용한 도전성 탄소 코팅층 형성방법은 다음과 같다.
- [0074] 20g의 코어부 물질을 회전 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 0.5L/분으로 흘려준 후, 온도를 5℃/분의 속도로 900℃까지 승온하였다. 회전 관상로를 10 rpm/분의 속도로 회전시키면서 아르곤 가스를 1.8L/분, 메탄 가스를 0.3L/분으로 흘려주며 5시간 동안 열처리를 행하여 도전성 탄소 코팅층을 구비한 전극활물질을 제조하였다.
- [0075] 상기 도전성 탄소층의 탄소 함량은 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 5 중량부로 확인되었다. 상기 도전성 탄소층을 구비한 본 발명의 전극활물질의 TEM 사진을 도 2에 나타내었다.
- [0076] **실시예 3**
- [0077] 도전성 탄소 코팅을 수행하기 위해, 코어부를 형성하는 코어부 물질 100 중량부에 대하여 $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ 인 인조흑연 10 중량부를 혼합하고, 직경이 3 mm인 스테인레스 볼과 상기 혼합물 분말의 중량비가 5:1이 되게 한 후, 호소카와 마이크론(Hosokawa Micron)사의 Mechano Fusion 장치를 이용하여 600 rpm/분의 속도로 30 분간 기계적 합금화(mechanical alloying)을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극활물질 및 전지를 제조하였다.
- [0078] 상기 도전성 탄소층을 구비한 본 발명의 전극활물질의 TEM 사진을 도 3에 나타내었다.
- [0079] **비교예 1**
- [0080] 코어부 물질에 코팅 처리를 하지 않은 전극활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극활물질 및 전지를 제조하였다.
- [0081] **비교예 2**
- [0082] 코어부 물질 100 중량부에 대하여 인조흑연 5 중량부를 단순 혼합한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 전극활물질 및 전지를 제조하였다.
- [0083] **실험예 - 전지의 충방전 특성**
- [0084] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전지를 사용하여 충방전 특성을 평가하였다.
- [0085] 전지의 충전은 5mV까지 정전류 충전한 후, 5mV에서 전류가 0.005C에 도달할 때까지 정전하 후 종료하였다. 전지의 방전은 1.0V까지 정전류로 방전을 수행하였다.
- [0086] 율속 특성 평가는, 율속 특성 평가를 수행하기 전에 충전 및 방전을 0.1C으로 진행하였고 이때의 충전 및 방전 용량을 기준으로 하여 충전 및 방전 율속을 계산하여 수행되었다. 방전 율속의 경우에는 충전 율속의 영향을 최소화하기 위하여 충전을 0.1C으로 진행한 후 해당 율속으로 방전하여 실험을 수행하였다.
- [0087] 충방전 특성 평가 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0088]

	분체저항 (ohm · m)	방전용량 (mAh/g)	초기효율 (%)	율속특성(%)					
				충전			방전		
				0.5C	1.0C	2.0C	0.5C	1.0C	2.0C
실시예1	4.12×10^{-1}	1594	78.6	99.2	95.6	91.2	99.4	94.4	90.6
실시예2	3.79×10^{-1}	1596	78.2	99.0	94.7	90.6	99.7	96.1	91.8
실시예3	8.73×10^{-1}	1513	77.9	98.9	94.3	88.5	98.3	92.5	89.0
비교예1	2.53×10^0	1685	78.3	82.5	56.1	33.8	83.2	62.7	39.4
비교예2	6.20×10^1	1596	78.1	85.9	74.4	59.0	88.7	75.1	65.8

[0089]

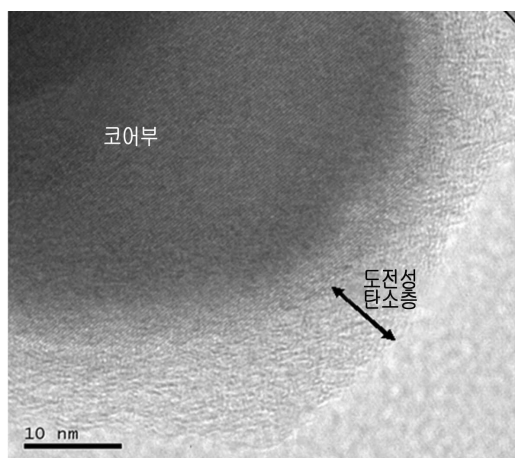
도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2의 경우에서처럼 전구체를 이용하여 열처리하여 코팅을 수행한 경우에는 비정질 탄소층이 코어부를 균일하게 둘러싸고 있음을 알 수 있고, 이로 인해 실시예 1 및 실시예 2의 분체저항이 비교예 1에 비해 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 그에 따라, 실시예의 전지는 충전 및 율속 특성이 크게 향상되어 2.0C의 충전 및 방전 율속에서도 90%에 달하는 율속 특성 결과가 나타났다.

[0090]

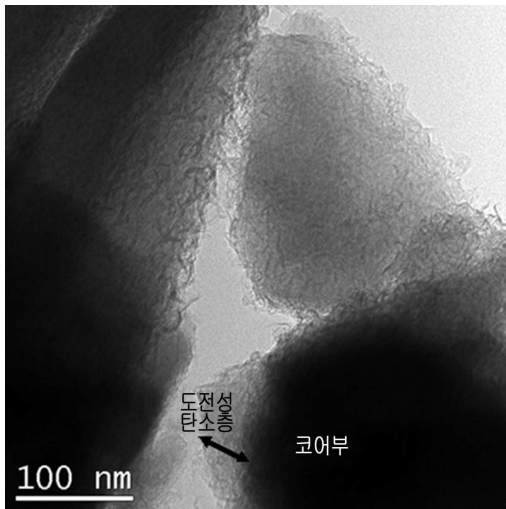
인조흑연을 기계적 합금화 방식으로 코팅한 실시예 3 및 비교예 2의 경우에는 실시예 1 및 실시예 2에 비하여 전도성이 다소 저하되나 전체적으로는 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

