

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0011154 (43) 공개일자 2013년01월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 10/05</i> (2010.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/60</i> (2006.01) <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) (21) 출원번호 10-2011-0072111 (22) 출원일자 2011년07월20일 심사청구일자 2011년07월21일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 배영산 대전광역시 유성구 대학로 99, 기숙사 8동 342호 (궁동, 충남대학교) 민정혜 대전광역시 유성구 대학로75번길 12-16, 카리나오피스텔 402호 (궁동) 송승완 대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 열매마을 406-1402 (지족동) (74) 대리인 특허법인한벗

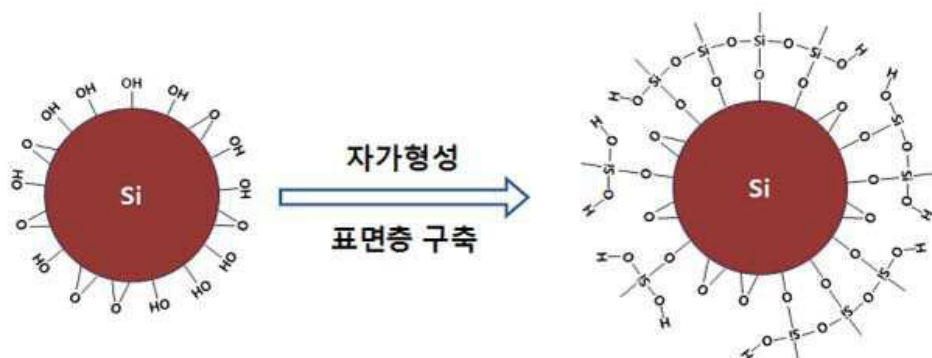
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **충방전 성능이 향상된 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 이차전지에 대한 것으로서, (a) 실리콘계 입자, 및 상기 입자 표면에 형성된 실록산층을 함유하는 음극활물질을 포함하는 음극; (b) 양극; (c) 제1 실란계 화합물을 포함하는 전해액; 및 (d) 분리막을 구비한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0027665

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자 사업

연구과제명 고용량 나노전극과 난연성 이온성 액체 전해질 기술의 융합을 통한 차세대 에너지 저장 소
재 개발

주관기관 충남대학교

연구기간 2009.09.01 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 실리콘계 입자, 및 상기 입자 표면에 형성된 실록산층을 함유하는 음극활물질을 포함하는 음극;
 (b) 양극;
 (c) 제1 실란계 화합물을 포함하는 전해액; 및
 (d) 분리막
 을 구비하는 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 Si, Si-M 합금(여기서, M은 Ni, Cu, Fe로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속임), SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$), Si-카본, Si-M-카본(여기서, M은 Ni, Cu, Fe로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속임) 및 SiO_x -카본($0.3 \leq x \leq 1.5$)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 이차전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 실리콘계 입자 중 카본 함량은 실리콘계 입자의 전체 중량을 기준으로 3 내지 95 중량%인 것이 특징인 이차전지.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 카본은 비정질 카본 또는 결정질 카본인 것이 특징인 이차전지.

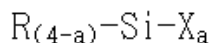
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실록산층은 상기 제1 실란계 화합물과 동일 또는 상이한 제2 실란계 화합물과 실리콘계 입자의 반응에 의해서 형성된 것이 특징인 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 실란계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물인 것이 특징인 이차전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 의 알킬기이고,

X은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 의 선형 알콕시기, $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 의 환형 알콕시기, 할로겐기 및 시아노기(-CN)로 이루어진 군에서 선택되며,

a는 $1 \leq a \leq 3$ 임).

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 실란계 화합물의 함량은 전해액의 전체 중량을 기준으로 1 ~ 20 중량%인 것이 특징인 이차전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고용량인 동시에 충방전 특성 및 수명 특성이 우수한 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더, 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지에 이르기까지 적용 분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 및 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬이차전지가 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 인하여, 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 이차전지에 비해서 각광을 받고 있다.

[0004] 일반적으로 리튬이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리(intercalation and deintercalation)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[0005] 현재 리튬이차전지의 음극을 구성하는 음극활물질로는 충방전 사이클의 수명이나 비용 면에서 유리한 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나 탄소계 물질의 용량 한계를 극복하기 위해서는 고용량의 음극활물질 사용이 필요하다.

[0006] 이러한 요구를 충족하기 위하여, 리튬과 전기화학적으로 합금화가 가능하며, 탄소계 재료보다 높은 충방전 용량을 나타내는 Si계 재료(Si-based material), 예컨대 Si나, Si계 합금 재료의 사용이 제안되어 왔다.

[0007] 그러나, Si계 재료로 된 음극의 경우, 리튬과의 합금 형성시 300 % 이상의 큰 구조적 부피 변화가 일어나고, 큰 입도 변화를 동반하여, 결국 전지의 성능이 퇴화되는 문제가 있다. 또한, 전해액에 LiPF₆이 포함된 경우, Si 표면에서 LiPF₆와 전해액 내 존재하는 불화수소산(HF)과의 계면반응이 일어나 전지의 충방전 특성을 저하시키는 문제가 있다. 아울러, 음극과 전해액의 계면 반응에 의해 전지의 충방전시 Si계 재료의 부피 변화가 더 촉진되는 문제가 있다.

[0008] 최근 이러한 문제를 해결하고자, 한국공개특허 제2009-0042953호에서는 실란계 화합물을 전해액에 포함시켜 음극과 전해액의 부반응을 억제하고자 하였다. 그러나, 실란계 화합물을 전해액 첨가제로 사용하더라도, 전지의 성능, 충방전 특성 등의 저하 문제가 여전히 존재하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 고용량인 동시에 충방전 특성 및 수명 특성이 모두 우수한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 (a) 실리콘계 입자, 및 상기 입자 표면에 형성된 실록산층을 함유하는 음극활물질을 포함하는 음극; (b) 양극; (c) 제1 실란계 화합물을 포함하는 전해액; 및 (d) 분리막을 구비하는 이차전지, 특히 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 이차전지는 실리콘계 입자 표면에 실록산층이 형성된 음극활물질로 된 음극과 실란계 화합물을 포함하는 전해액을 함께 사용함으로써, 용량 감소를 방지할 뿐만 아니라, 충방전 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 음극활물질 제조시 실리콘계 입자 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산층이 자가 형성되는 모습을 나타낸다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 음극활물질과 이의 대조군인 실리콘 입자의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 이차전지의 충·방전 그래프로서, 1, 2, 5는 각각 1회, 2회 및 5회 사이클의 충방전 곡선을 나타낸다.
- 도 4는 비교예 1에서 제조된 이차전지의 충·방전 그래프로서, 1, 2, 5는 각각 1회, 2회 및 5회 사이클의 충방전 곡선을 나타낸다.
- 도 5는 비교예 2에서 제조된 이차전지의 충·방전 그래프로서, 1, 2는 각각 1회 및 2회 사이클의 충방전 곡선을 나타낸다.
- 도 6은 실시예 2에서 제조된 이차전지의 순환 전류-전압 그래프(cyclic voltammogram)로서, #1 ~ #5는 각각 1회 ~ 5회의 사이클의 순환 전류-전압 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 본 발명에서 사용 가능한 결정질 실리콘의 X-선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0014] 본 발명은 실리콘계 입자 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산층이 형성된 음극활물질을 포함하는 음극과 실란계 화합물을 포함하는 전해액을 함께 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명에 따른 이차전지는 실록산층에 의해서 실리콘계 입자와 전해액이 직접적으로 접촉하는 것을 차단할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 이차전지는 전지의 충·방전시 실리콘계 입자의 부피 변화로 인하여 실리콘계 입자에 균열이 발생하고, 실록산층이 부분적으로 파괴되어 입자의 벌크(즉, 새로운 표면) 부분이 전해액에 노출되더라도, 노출된 벌크 부위와 전해액 내 실란계 화합물 간의 반응에 의해서 실록산층을 새롭게 형성할 수 있어, 실리콘계 입자와 전해액의 접촉을 다시 차단시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 이차전지는 약 1000 mAh/g 이상의 고용량을 가지면서, 충방전 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0016] 이하, 본 발명에 따른 이차전지의 각 구성 요소에 대하여 설명한다.
- [0017] <음극>
- [0018] 본 발명의 음극활물질은 실리콘계 입자; 및 상기 입자 표면에 형성된 실록산층을 포함한다. 상기 실록산층은 실리콘계 입자 표면 전체에 형성됨으로써, 실리콘계 입자와 전해액의 직접 접촉을 차단할 수 있다. 이로 인해, 실리콘계 입자 표면과, 전해액에 포함된 불화수소산(HF), 유기 용매 및/또는 LiPF_6 의 반응이 일어나지 않기 때문에, 전해액량의 감소, 리튬 이온(Li^+)량의 감소, 비가역적 전해질 분해물 생성을 방지 또는 감소시킬 수 있으며, 결국 전지의 용량 감소를 방지할 수 있고, 전지의 충방전 특성 및 수명 특성 저하를 방지할 수 있다. 더욱이, 상기 실록산층은 실리콘계 입자의 표면과 실란계 화합물 용액이 접촉하여 형성되기 때문에, 전지의 초기 충전시 전해액 내 첨가제인 실란계 화합물과 음극의 반응에 의해서 음극 표면 일부에 형성되는 SEI 막에 비해서, 두꺼우면서 균일하다. 따라서, 상기 실록산층은 전지의 충·방전시 실리콘계 입자의 부피 변화에 의해서 쉽게 붕괴될 수 있는 SEI 막에 비해서 잘 붕괴되지 않으며, 나아가 실록산층이 실리콘계 입자의 부피 변화를 완화시켜 입자 부서짐을 억제하고 음극활물질의 열화를 방지할 수 있도록 하여 전지의 용량 감소를 방지할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실리콘계(Si-based) 입자는 규소(Si) 함유 물질로서, 예를 들면, 규소 금속, 이종 금속이 포함된 규소 합금, 규소 산화물, 규소 함유 카본 복합체 등이 있다. 구체적으로, 실리콘계(Si-based) 입자의 예로는 Si 금속, Si-M(여기서, M은 Ni, Cu, Fe 등이거나, 2 이상의 이들의 합금일 수 있다. M은 특히 Ni, Cu, Fe로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 것이 바람직하다), SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$), Si-카본, Si-M-카본(여기서, M은 Ni, Cu, Fe 등이거나, 2 이상의 이들의 합금일 수 있다. M은 특히 Ni, Cu, Fe로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 것이 바람직하다), SiO_x -카본($0.3 \leq x \leq 1.5$) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0020] 상기 실리콘계 입자 중에서 Si-카본, Si-M-카본, SiO_x -카본($0.3 \leq x \leq 1.5$) 등과 같이 카본을 포함하는 실리콘계 입자의 경우, 카본 함량은 실리콘계 입자의 전체 중량을 기준으로 약 3 내지 95 중량% 범위일 수 있다. 카본은

석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch), 각종 유기 재료(organic material) 등을 열처리하여 만든 비정질 카본이거나, 흑연화도가 큰 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀, 소프트카본, 하드카본, 카본블랙, MCMB(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(Carbon fiber) 등과 같은 결정질 카본일 수 있다.

[0021] 상기 실리콘계 입자 중 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$)나, Si-카본, Si-M 합금, Si-M-카본, SiO_x -카본 ($0.3 \leq x \leq 1.5$) 등과 같은 복합체는 당 업계에 알려져 있는 방법을 통해 얻을 수 있다. 예를 들어, 볼-밀링(ball-milling)과 같은 수단으로 Si 입자와 SiO , SiO_2 를 분쇄, 혼합함과 동시에 기계적 합금(Mechanical Alloying) 처리하여 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$)를 얻을 수 있다. 또한, 카본 물질이 함유된 용액에 Si 입자를 첨가한 후 열처리하여 Si-카본을 얻을 수 있다.

[0022] 실리콘계 입자는 결정질 또는 비정질일 수 있다. 예컨대, 도 7에 도시된 바와 같이, X-선 회절 패턴에서 실리콘(Si) 정방정계 결정 구조에 의한 피크들이 관찰되는 결정질의 실리콘 나노 입자를 사용할 수 있으며, 한편 전지의 충방전시 결정구조 변화 스트레인이 적은 비정질 실리콘 입자를 사용할 수도 있다.

[0023] 상기 실리콘계 입자의 입경은 특별히 제한되지 않으나, 5 nm 내지 20 μm 범위인 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 실록산층은 실리콘계 입자와 실란계 화합물(이하, '제2 실란계 화합물'이라 함)의 반응에 의해서 실리콘계 입자의 표면에 형성되는 3차원 네트워크 구조의 표면층이다. 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이, 실리콘계 입자 표면에는 실리콘계 입자와 공기 중의 산소나 물과의 반응으로 인하여 생성되는 실라놀기(Si-OH)가 존재한다. 따라서, 실리콘계 입자와 제2 실란계 화합물이 접촉하면, 실라놀기(Si-OH)와 제2 실란계 화합물(여컨대, R-Si-(OR')_3)의 알콕시기($-\text{OR}'$)간에 축합 반응이 일어나고, 이로 인해 실리콘계 입자 표면에는 화학적으로 안정한 $-\text{Si-O-Si-}$ 결합이 수평 방향 및 수직 방향으로 형성되어 3차원 네트워크 구조의 실록산층이 자가 형성된다. 이때, 실록산층은 실리콘계 입자 표면에 단순 부착되어 있는 것이 아니라, 안정한 화학결합을 형성하여 실리콘계 입자의 표면을 안정하게 보호할 수 있다(도 1 참조). 이러한 실록산 층의 형성 여부는 도 2의 흡수 피크로부터 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실록산층은 전지의 충방전시 실리콘계 입자의 부피 변화에 의해 쉽게 붕괴되지 않으며, 설령 붕괴되더라도 전해액 내 실란계 화합물과 노출된 실리콘계 입자의 반응에 의해서 재형성될 수 있다.

[0025] 본 발명에서, 음극활물질에 포함되는 실리콘계 입자와 실록산층의 함량 비율은 특별히 제한되지 않으나, 고용량 이면서 전지의 충방전 특성과 수명 특성을 향상시키기 위해, 실리콘계 입자의 표면이 실록산층에 의해서 균일하게 커버되어 있는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 음극활물질은 실리콘계 입자와 제2 실란계 화합물 간의 반응을 통해 얻을 수 있다.

[0027] 구체적으로, 본 발명의 음극활물질은 (i) 실란계 용액에 실리콘계 입자를 첨가하여 상기 실란계 용액의 실란계 화합물과 실리콘계 입자를 축합 반응시키는 단계; 및 (ii) 상기 (i)단계에서 얻은 물질을, 진공 또는 불활성가스 분위기하에서 건조시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있는데, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 상기 (i)단계는 실란계 용액에 실리콘계 입자를 첨가하여 제2 실란계 화합물과 실리콘계 입자를 축합 반응시킴으로써, 실리콘계 입자의 표면에 실록산층을 형성하는 단계이다. 구체적으로, 실란계 용액에 실리콘계 입자를 첨가하면, 실란계 용액에 용해되어 있는 제2 실란계 화합물의 알콕시기와 실리콘계 입자 표면의 실라놀기 간에 축합 반응이 일어나면서, 실리콘계 입자 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산층이 자가 형성된다.

[0029] 상기 제2 실란계 화합물은 실리콘계 입자와 반응하여 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산층을 형성하는 물질로서, 전해액에 포함된 실란계 화합물(이하, '제1 실란계 화합물')과 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 상기 제2 실란계 화합물의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란[tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane], 트리메톡시메틸실란(trimethoxymethylsilane) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0030] 상기 제2 실란계 화합물의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 실리콘계 입자 표면에 실록산층이 균일하게 형성되도록, 실리콘계 입자 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부로 조절하는 것이 바람직하다.

[0031] 한편, 상기 실란계 용액에 실리콘계 입자를 첨가한 후, 약 0.5 내지 1.5 시간 동안 초음파 기계 등을 이용하여 실란계 용액과 실리콘계 입자를 균일하게 혼합할 수 있다. 이로써, 실리콘계 입자 표면에 실록산층이 균일한 두께로 형성될 수 있다.

[0032] 또한, 하기 (ii)단계 수행 전에, 상기 실리콘계 입자의 표면에 실록산층이 형성된 물질을 용매로 세척하여 상기

물질에 남아 있는 여분의 제2 실란계 화합물을 제거할 수 있다. 이때 사용되는 용매의 예로는 테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 헥산 등이 있다.

[0033] 본 발명에 따른 음극활물질의 제조에 있어, (ii)단계는 실란계 화합물의 가수분해를 방지하기 위해, 상기 (i)단계에서 얻은 물질, 즉 실리콘계 입자 표면에 실록산층이 형성된 물질을, 진공 또는 불활성가스 분위기하에서 건조시켜, 상기 물질에 남아 있는 용매를 제거하는 단계이다. 이로써, 실리콘계 입자; 및 상기 입자 표면에 형성된 실록산층을 포함하는 본 발명의 음극활물질을 얻을 수 있다.

[0034] 여기서, 불활성가스의 예로는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다.

[0035] 건조 온도는 상기 물질에 남아있는 용매를 제거할 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 다만 상기 물질의 실록산층이 연소되지 않도록 하기 위해서, 건조 온도 범위는 약 30 내지 60 °C인 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에서 음극은 당 분야에서 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 음극활물질에, 바인더 및 용매, 필요에 따라 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다. 한편, 음극 내 전기전도성을 보다 향상시키기 위해서, 본 발명의 음극활물질을 흑연과 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, 흑연의 함량은 음극 전체 100 중량부를 기준으로 5 ~ 90 중량부일 수 있다.

[0037] 상기 음극의 제조시 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP), 디메틸 포름아미드(DMF) 등이 있다. 이들 중 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP)을 용매로 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 사용 가능한 바인더의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenedifluoride, PVdF), 폴리아미드-이미드(polyamide-imide, PAI), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE), 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴니트릴 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 바인더의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 음극활물질들을 강하게 결합시키기 위해 음극 100 중량부에 대하여 약 3 내지 40 중량부 범위인 것이 바람직하다

[0040] 또, 상기 도전재로는 일반적으로 카본블랙(carbon black)을 사용할 수 있다. 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(Chevron Chemical Company 또는 Gulf Oil Company 제품 등), 케트젠블랙(Ketjen Black) EC 계열(Armak Company 제품 등), 불칸(Vulcan)XC-72(Cabot Company 제품 등) 및 슈퍼 P(MMM사 제품) 등이 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0041] 이러한 도전재는 사용시 전지의 사이클수명을 향상시킬 수 있지만 전지의 용량을 저하시킬 수도 있다. 이러한 점 때문에 도전재의 함량은 음극 전체 100 중량부에 대하여 약 10 내지 40 중량부인 것이 바람직하다.

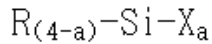
[0042] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 음극활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있으면서 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로는, 구리, 니켈, 스테인레스 등에 의해서 제조되는 메쉬(mesh), 호일(foil) 등이 있다. 이들 중 두께가 약 8 μm 이상인 동박이 바람직하다.

[0043] <전해액>

[0044] 본 발명의 전해액은 전해질 염; 전해액 용매; 및 실란계 화합물(이하, '제1 실란계 화합물'이라 함)을 포함한다. 상기 제1 실란계 화합물을 전해액 첨가제로 포함함으로써, 전지의 충·방전이 반복됨에 따라 실록산층이 일부 붕괴될 경우에도, 노출된 실리콘계 입자 부위에 제1 실란계 화합물이 반응함으로써, 실록산층을 재형성할 수 있다. 이로써, 노출된 실리콘계 입자와 전해액의 접촉이 차단되고, 이에 따라 실리콘계 입자와 전해액 간의 반응으로 인한 전해액량 및 리튬 이온량을 감소시켜 전지의 용량 저하를 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 충방전 특성 및 수명 특성 저하도 최소화할 수 있다.

[0045] 본 발명에서, 제1 실란계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물일 수 있는데, 이에 제한되지 않는다.

화학식 1



[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

상기 화학식 1에서,

R은 C₁~C₅의 알킬기 또는 비닐기이고,

X은 C₁~C₅의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 C₁~C₅의 선형 알콕시기, C₁~C₅의 알콕시기로 치환되거나 또는 비치환된 C₁~C₅의 환형 알콕시기, 할로젠기 및 시아노기(-CN)로 이루어진 군에서 선택되며,

a는 1≤a≤3이다.

구체적으로, 상기 제1 실란계 화합물의 예로는, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란[tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane], 트리메톡시메틸실란(trimethoxymethylsilane) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

본 발명에서 제공하는 전해액에 있어, 제1 실란계 화합물의 함량은 전지의 성능을 향상시키고자 하는 목표에 따라 조절이 가능하다. 다만, 실록산층의 붕괴시 노출된 실리콘계 입자와 반응하여 노출된 실리콘계 입자 표면에 실록산층이 신속하게 재형성될 수 있도록, 상기 제1 실란계 화합물의 함량을 총 전해액 중량을 기준으로 약 1 내지 20 중량% 범위로, 약 2 내지 10 중량% 범위로 조절하는 것이 바람직하다.

본 발명의 전해액에 있어, 사용 가능한 전해질 염은 A⁺B⁻와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺와 같은 알칼리 금속 양이온으로 이루어진 이온을 포함하고, B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함한다. 특히, 리튬염이 바람직하다.

상기 전해액 용매는 당 업계에 알려진 통상적인 유기 용매, 예컨대 환형 카보네이트 및/또는 선형 카보네이트가 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 상기 유기 용매의 할로젠 유도체도 사용할 수 있다.

<양극>

본 발명의 이차전지에 적용될 양극은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 양극활물질이 양극 집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 양극활물질은 종래 이차전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 LiM_xO_y(M = Co, Ni, Mn, Co_aNi_bMn_c)와 같은 리튬 전이금속 복합산화물(예를 들면, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 복합산화물, LiNiO₂ 등의 리튬 니켈 산화물, LiCoO₂ 등의 리튬 코발트 산화물 및 이들 산화물의 망간, 니켈, 코발트의 일부를 다른 전이금속 등으로 치환한 것 또는 리튬을 함유한 산화바나듐 등) 또는 올리빈 화합물(예를 들면, LiMO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni 또는 이들의 혼합물)) 등이 있다. 바람직하게는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1), LiNi_{1-y}Co_yO₂, LiCo_{1-y}O₂, LiCo_{1-y}Mn_yO₂, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ (여기에서, 0≤y≤1), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄(0<a<2, 0<b<2, 0<c<2, a+b+c=2), LiMn_{2-z}Ni_zO₄, LiMn_{2-z}Co_zO₄ (여기에서, 0<z<2), LiMnPO₄, LiFePO₄ 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

<분리막>

분리막은 특별한 제한이 없으나, 다공성 분리막이 사용 가능하며, 예를 들면 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 이차전지는 (a) 실리콘계 입자; 및 실리콘계 입자 표면에 형성된 실록산층을 함유하는 음극활물질을 포함하는 음극, (b) 양극, (c) 제1 실란계 화합물을 포함하는 전해액과, (d) 분리막으로 구

성될 수 있다.

[0060] 본 발명에서는 충전과 방전을 통해 지속적인 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 이차전지로 지칭한다. 특히, 리튬이차전지가 바람직하며, 이들의 비제한적인 예로는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지 또는 리튬 공기 전지 등이 있다.

[0061] 본 발명의 이차전지를 제조하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면, 상기 양(兩) 전극 사이에 분리막을 개재(介在)하여 조립한 후, 공융혼합물을 포함하는 전해질을 주입하여 제조된다.

[0062] 상기 이차전지의 외형은 제한이 없으나, 캔으로 된 원통형, 코인형, 각형, 파우치(pouch)형, 휘어짐이 가능한 flexible 형이 가능하다.

[0063] 전술한 바와 같은 본 발명의 이차전지는 고용량인 동시에 전지의 충방전 특성 및 수명 특성이 우수하기 때문에, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 스마트 그리드와 연계된 대형 에너지 저장 시스템뿐 아니라, wearable 또는 flexible 전자기기 등에 다양하게 활용될 수 있다.

[0064] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이다. 그러나, 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

[0065] <실시예 1>

[0066] 1-1. 음극활물질의 제조

[0067] 25ml의 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란[tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane] 용액에, 도 7에 도시된 바와 같이 X-선 회절패턴에서 Si 정방정계 결정 구조에 의한 피크들이 관찰되는, 입경이 약 50 ~ 70 nm인 결정질 실리콘(Si) 분말 1 g을 첨가한 후, 초음파 기계를 이용하여 약 1시간 동안 균일하게 혼합하여 실리콘 입자 표면에 실록산층을 형성하였다. 이후, 원심분리기를 이용하여 남은 실란 용액으로부터 실록산층이 형성된 실리콘 입자를 분리하였다. 이후, 실록산층이 형성된 실리콘 입자를 에탄올과 아세톤으로 세척하여 잔여 실란 화합물을 제거한 후, 진공 또는 불활성 가스 분위기하에서 건조시켜 최종 음극활물질을 얻었다.

[0068] 1-2. 제1 실란계 화합물 함유 전해액 제조

[0069] 1M의 LiPF_6 이 용해되어 있는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)와 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC)의 혼합 용매(3 : 7의 부피비)로 이루어진 비수 전해액에, 상기 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란 10 중량%부를 첨가하여 제1실란계 화합물 함유 전해액을 얻었다.

[0070] 1-3. 이차전지의 제조

[0071] 실시예 1-1에서 제조된 음극활물질, 도전제로서 탄소분말, 바인더로서 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 50 : 35 : 15의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP)에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체에 도포하여 음극을 제조하였다.

[0072] 상기와 같이 제조된 음극을 작업전극으로 사용하고, 상대전극 및 기준전극으로 리튬 금속을 사용하였으며, 양(兩) 전극 사이에 분리막 폴리프로필렌(polypropylene)을 개재(介在)시킨 후 실시예 1-2에서 제조된 제1 실란계 화합물 함유 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 완성하였다.

[0073] <실시예 2>

[0074] 상기 실시예 1-3에서 음극 슬러리 제조시, 실시예 1-1의 음극활물질, 도전제인 탄소분말 및 바인더인 폴리아크릴산을 50 : 35 : 15의 중량비로 사용하는 대신에 실시예 1-1의 음극활물질, 흑연, 도전제인 탄소 분말 및 바인더인 폴리아미드-이미드(polyamide-imide)를 40 : 40 : 5 : 15의 중량비로 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 이차전지를 제조하였다.

[0075] <비교예 1>

[0076] 상기 실시예 1에서 전해액의 제조시, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 이차전지를 제조하였다.

[0077] <비교예 2>

[0078] 상기 실시예 1에서 음극의 제조시, 실시예 1-1에서 제조된 음극활물질 대신 실록산층이 형성되지 않은 결정질 실리콘 분말(입경: 약 50 ~ 70 nm)을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 이차전지를 제조하였다.

[0079] <실험예 1> - 음극활물질의 실록산층 형성 여부

[0080] 본 발명에 따른 음극활물질을 제조시, 실리콘 입자 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산 표면층 형성 여부를 확인하기 위하여, 실시예 1-1에서 제조된 음극활물질 표면의 화학적 구조를 FT-IR 분광기를 이용하여 측정하였고, 이의 대조군으로서 입경이 약 50 ~ 70 nm인 실리콘 분말을 사용하였다. 측정 결과를 도 2에 나타내었다.

[0081] 대조군인 실리콘 분말의 FT-IR 분광 스펙트럼(a)을 살펴보면, 약 800 ~ 1200 cm^{-1} 에서만 흡수 피크가 나타났는데, 이는 실리콘 분말에 존재하는 실리콘 산화물의 Si-O와 실라놀 Si-OH에 의한 분자 진동 흡수 피크인 것으로 추정할 수 있었다.

[0082] 반면, 실시예 1-1에서 얻은 음극활물질의 FT-IR 분광 스펙트럼(b)을 살펴보면, 실리콘 분말에 의한 흡수 피크뿐만 아니라 약 1300 ~ 1700 cm^{-1} 와 약 2700 ~ 3000 cm^{-1} 에서 흡수 피크들이 나타났는데, 이는 실리콘 입자 표면의 실록산층에 의한 분자 진동 흡수 피크이다.

[0083] 이로부터, 본 발명에 의해 제조된 음극활물질의 경우, 실리콘계 입자의 표면에 3차원 네트워크 구조의 실록산층이 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0084] <실험예 2> - 이차전지의 충·방전 특성

[0085] 본 발명에 따른 이차전지의 충·방전 특성을 하기와 같이 분석하였다.

[0086] 실시예 1에서 제조된 이차전지에 대해, 175 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도(약 0.02 C)로 0.1 ~ 1.2 V vs. Li/Li^+ 구간에서 정전류-정전압(CC-CV) 방식으로 충전 및 방전을 실시하였고, 이의 대조군으로서 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지를 사용하여 충전 및 방전을 실시하였다. 도 3 ~ 5는 음극의 용량(capacity)을 무게당 용량(specific gravimetric capacity)으로 환산한 결과로서, 도 3, 도 4 및 도 5는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 이차전지의 충방전 그래프를 나타낸다.

[0087] 1) 측정 결과, 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 이차전지(음극활물질로 실리콘 입자 표면에 실록산층이 형성된 물질을 사용하면서, 전해액 첨가제로 실란계 화합물을 사용함)의 경우, 초기 충전 용량이 약 1582 mAh/g이었고, 초기 방전 용량이 약 1020 mAh/g으로, 초기 충·방전 효율이 약 65 %이었으나, 2 ~ 5회 사이클에서 약 1140 mAh/g의 방전용량을 유지하여 약 95 % 이상의 높은 충·방전 효율을 유지하였다.

[0088] 2) 비교예 1에서 제조된 이차전지(음극활물질로 실리콘 입자 표면에 실록산층이 형성된 물질을 사용하였으나, 실란계 전해액 첨가제를 사용하지 않음)의 경우, 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 초기 충전 용량은 약 1934 mAh/g이고, 초기 방전 용량은 약 1335 mAh/g으로, 초기 충·방전 효율은 약 69 %이었으며, 2회 사이클부터는 충·방전 효율이 약 77 % 이상으로 증가하였으나, 방전 용량이 지속적으로 감소하였다(도 4 참조).

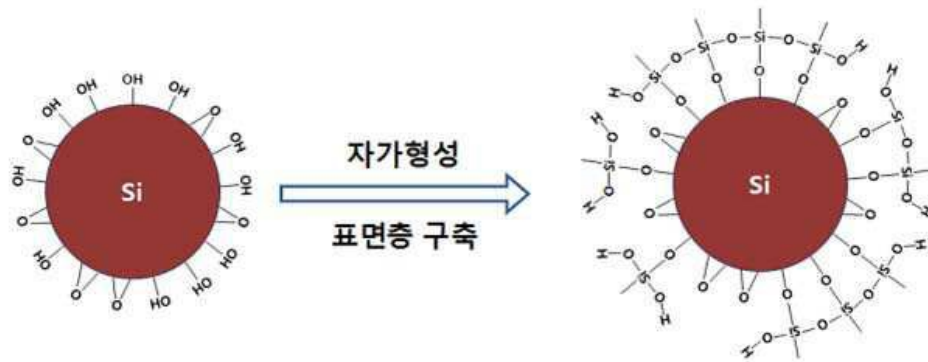
[0089] 이와 같이, 전지의 충·방전이 지속될수록 방전 용량이 낮아지는 비교예 1의 이차전지와 달리, 실시예 1의 이차전지는 방전 용량을 계속 일정하게 유지하였다. 또한, 비교예 1의 이차전지가 약 77 % 정도로만 충·방전 효율이 증가한 반면, 실시예 1의 이차전지는 약 95 % 이상의 높은 충·방전 효율을 유지하였다. 이는 지속적인 전지의 충·방전시 실리콘 입자의 부피 팽창에 의해서 실록산층에 균열이 발생하여 실리콘 입자 표면이 전해질에 노출될 경우, 실시예 1의 이차전지는 전해액 내 실란계 화합물과 노출된 실리콘 입자 표면이 반응하여 노출된 실리콘 입자 표면에 실록산층이 재형성될 수 있는 반면, 비교예 1의 이차전지는 전해액이 실란계 화합물을 함유하지 않기 때문에, 실리콘 입자 표면에 실록산층이 재형성되지 못할 뿐만 아니라, 실리콘 입자와 전해액의 접촉

으로 인한 전해액의 분해 반응이 일어나서, 결국 전지의 성능 저하가 초래되기 때문으로 생각된다.

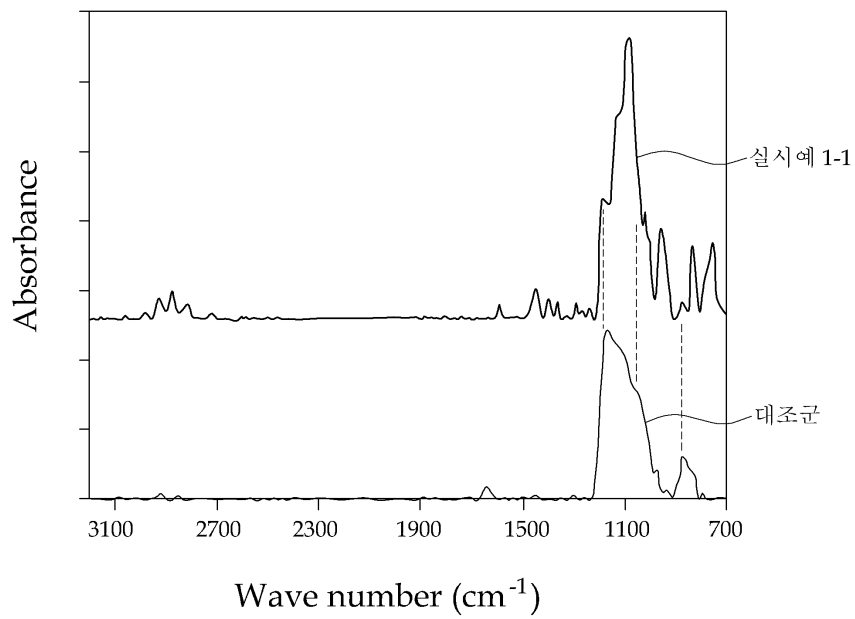
- [0090] 3) 비교예 2에서 제조된 이차전지(음극활물질로 실리콘 입자를 사용하고, 전해액 첨가제로 실란계 화합물을 사용함)의 경우, 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 초기 충전용량이 약 2746 mAh/g으로 높으나, 초기 충전 중 약 0.5 ~ 0.85 V 전압구간에서 음극과 전해액의 접촉으로 인한 전해질의 환원 분해 반응과 음극과 실란계 화합물의 반응에 의한 SEI층 형성으로 인한 평탄면(plateau)이 관찰되었으며, 초기 충·방전시 전해질의 환원에 따른 비가역적인 계면 반응으로 인해 초기 방전 용량이 증가되었으나, SEI막 형성시 리튬 이온(Li^+)의 소비에 의해 초기 충방전 효율이 약 57 %로 낮았다.
- [0091] 이와 같이, 실시예 1의 이차전지의 초기 충·방전 효율은 비교예 2의 이차전지에 비해 높게 나타났다. 이는 실시예 1의 이차전지와 비교예 1의 이차전지 모두 실리콘 입자 표면에 안정한 실록산층이 존재함으로써, 초기 충·방전시 실리콘 입자와 전해액 접촉으로 인한 전해액의 환원 분해 반응을 방지하고, 나아가 전지의 충·방전이 반복됨에 따라 전해액의 분해 방지뿐만 아니라, 실리콘 입자의 부피 팽창을 실록산층이 완화시키기 때문으로 생각된다.
- [0092] 한편, 비교예 2의 이차전지는 2회 사이클의 방전 곡선에서 평탄면이 관찰되지 않았으며, 2회 사이클부터는 전지의 충·방전 효율이 약 75 % 이상으로 증가하였으나, 충·방전이 계속될수록 방전 용량이 지속적으로 감소하였으며, 또한 충·방전 효율도 실시예 1의 이차전지나 비교예 1의 이차전지에 비해 낮았다(도 5 참조).
- [0093] 이는 비교예 2의 이차전지의 경우, 실시예 1의 이차전지나 비교예 1의 이차전지와 달리, 반복적인 전지의 충·방전시 음극의 부피 팽창을 완화시키는 실록산층이 존재하지 않기 때문에, 음극의 부피 팽창으로 인해서 음극에 균열이 발생하여 전지의 성능 저하를 초래하였으며, 또한 음극의 균열로 전해액에 노출되는 실리콘 입자가 전해액 내 실란계 화합물과 반응하여 실록산층이 형성되더라도, 사이클 초기부터 지속적인 부피변화와 입도변화로 인해 음극의 표면이 안정화되지 않아 성능퇴화를 일어나는 것으로 생각된다.
- [0094] <실험예 3> - 이차전지의 전기화학적 특성
- [0095] 본 발명에 따른 이차전지의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여, 하기와 같이 순환 전류-전압법(cyclic voltammetry)을 수행하였다.
- [0096] 실시예 2에서 제조된 이차전지를 리튬 대비 전위(Li/Li^+)가 0.02 ~ 1.5 V인 구간에서 0.1 mV/s의 전위주사속도로 전류밀도를 측정하였고, 측정 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0097] 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 초기 리튬이 삽입될 때 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI) 막의 형성으로 인한 비가역성 외에는, 전지의 충·방전시 리튬의 삽입-탈착 용량이 비교적 잘 유지되어 전기화학적 반응이 가역적으로 일어났다. 본 발명의 이차전지를 사용할 경우 실리콘 입자의 표면에 실록산층이 존재하여, 충·방전 사이클 수명특성이 향상될 뿐만 아니라, 충·방전이 진행되더라도 LiPF_6 로부터 유도된 PF_xO_y 화합물 및 HF 성분과 실리콘 입자 표면 사이의 계면 반응으로 인한 전해질 분해 반응이 억제되어, 전지의 사이클 성능이 안정화될 수 있다.

도면

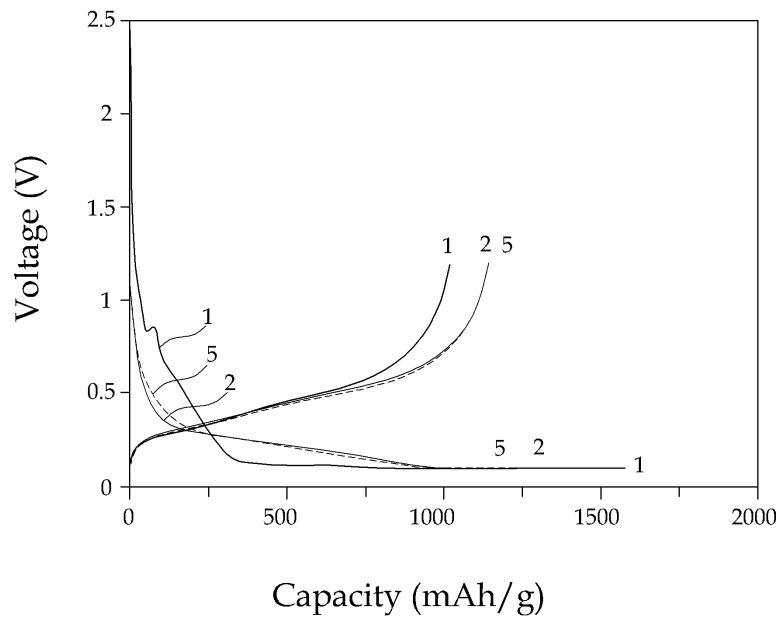
도면1



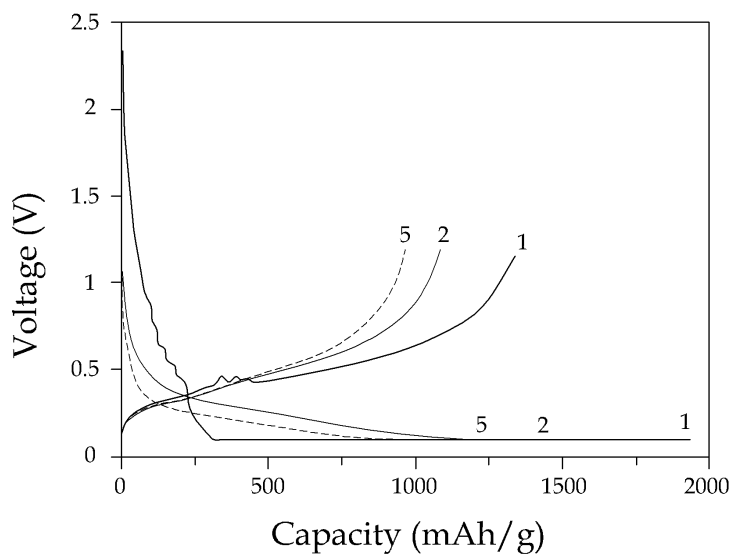
도면2



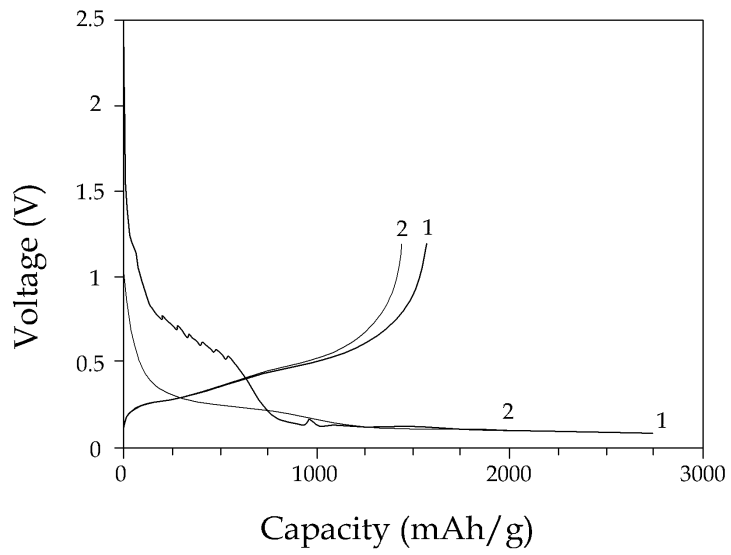
도면3



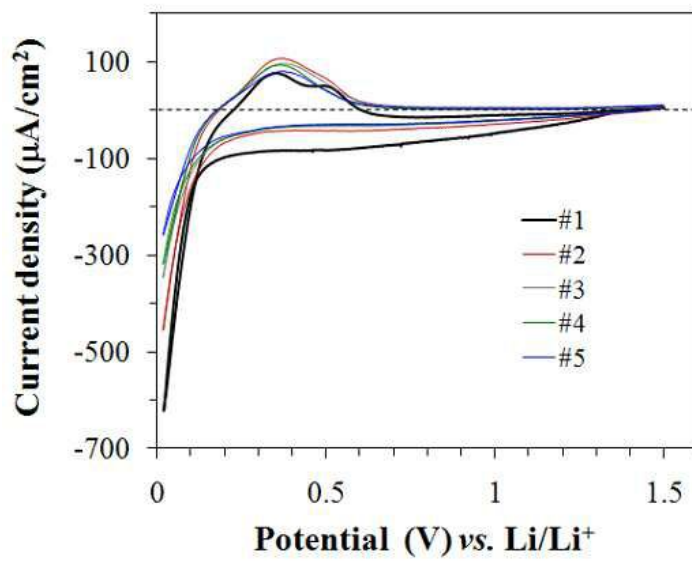
도면4



도면5



도면6



도면7

