



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0137946
(43) 공개일자 2015년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0128496

(22) 출원일자 2014년09월25일
심사청구일자 2014년09월25일

(30) 우선권주장
1020140065268 2014년05월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)

고민성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

유미특허법인

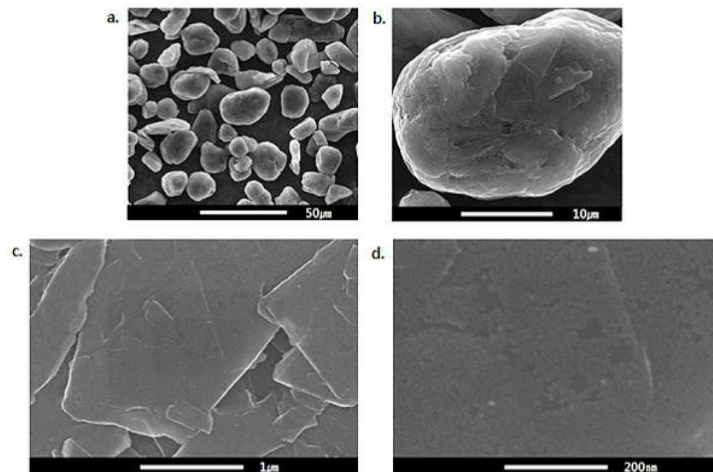
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 음극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 음극판, 및 리튬 이차전지

(57) 요약

탄소계 소재, 상기 탄소계 소재의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질, 상기 음극 활물질로 제작된 음극판, 상기 음극 활물질의 이의 제조 방법, 및 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128851

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 2014년 대학 IT 연구센터 육성·지원 사업

연구과제명 휴대전자기기용 리튬이차전지 소재기술연구

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01~2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 소재,
상기 탄소계 소재의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층 및
상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질.

청구항 2

제1항에서,
상기 탄소계 소재 내부에 실리콘 입자가 포함된 음극 활물질.

청구항 3

제1항에서,
상기 실리콘 코팅층의 두께는 15nm 내지 30nm인 음극 활물질.

청구항 4

제1항에서,
상기 실리콘 코팅층은 실리콘 입자가 상기 탄소계 소재의 표면에 아일랜드 형태 또는 실리콘 입자가 서로 중첩된 박막 형태로 존재하는 것인 음극 활물질.

청구항 5

제4항에서,
상기 실리콘 입자는 반구(hemisphere) 형태인 음극 활물질.

청구항 6

제2항에서,
상기 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm인 음극 활물질.

청구항 7

제4항에서,
상기 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm인 음극 활물질.

청구항 8

제4항에서,
상기 실리콘 입자는 상기 탄소계 소재의 표면에 균일하게 분포되어 있는 음극 활물질.

청구항 9

제1항에서,
상기 실리콘 코팅층 내 실리콘 입자는 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자인 음극 활물질.

청구항 10

제2항에서,

상기 탄소계 소재 내부의 실리콘 입자는 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자인 음극 활물질.

청구항 11

제1항에서,

상기 음극 활물질은,

상기 음극 활물질 총량에 대하여,

상기 탄소계 소재 92 중량% 내지 96 중량%;

상기 실리콘 코팅층 3 중량% 내지 6 중량%; 및

상기 탄소 코팅층은 0.1 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 음극 활물질.

청구항 12

제1항에서,

상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재인 음극 활물질.

청구항 13

제1항에서,

상기 탄소계 소재는 그래파이트인 음극 활물질.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 음극 활물질로 제작된 음극판.

청구항 15

제14항에서,

상기 음극판의 전극밀도는 1.0 g/cc 내지 2.0 g/cc인 음극판.

청구항 16

제14항에서,

상기 음극판은 "50 사이클 이후 음극판의 두께"/"1 사이클 이후 음극판의 두께"가 0.5 미만인 음극판.

청구항 17

탄소계 소재를 준비하는 단계;

상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계; 및

탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제17항에서,

상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제17항에서,

상기 실리콘은 비정질 또는 준결정질 실리콘인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제18항에서,

상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는

실란 가스를 사용하여 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제17항에서,

상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 420℃ 내지 650℃에서 수행되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제17항에서,

상기 탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계에서,

상기 열분해 온도는 800℃ 내지 1000℃인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제17항에서,

상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제17항에서,

상기 탄소계 소재는 그래파이트인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극,

양극, 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 음극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 음극판, 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자기기의 구동용 전원으로서 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다. 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다.

[0003] 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 재료로는 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료가 있다. 특히 실리콘 등의 재료는 고용량을 구현하고 전지의 소형화를 가능하게 하는 장점이 있다.

[0004] 그러나 이들 재료는 리튬을 흡수 저장할 때에 결정구조의 변화를 야기시켜 체적이 팽창하는 문제점이 있다. 실리콘의 경우 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 상온에서 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 3.7배까지 팽창한다. 이에 따라 전지 수명이 급격히 저하되는 문제가 있다. 또한 실리콘 등의 재료는 흑연보다 전기 전도도가 낮아 단독으로 사용하기에 어려움이 있으며, 상기 재료와 코팅막의 계면에 저항이 크다는 문제가 있다.

[0005] 이러한 실리콘 등의 음극 활물질의 문제점들을 해결하는 방안에 대하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 음극 활물질의 부피 팽창을 완화할 수 있고 전기 전도도가 우수하며 물리화학적으로 안정한 음극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하고, 가역 용량이 높고 고용특성, 수명특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는 탄소계 소재, 상기 탄소계 소재의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0008] 상기 탄소계 소재 내부에 실리콘 입자가 포함될 수 있다.

[0009] 상기 실리콘 코팅층의 두께는 15nm 내지 30nm일 수 있다.

[0010] 상기 실리콘 코팅층은 실리콘 입자가 상기 탄소계 소재의 표면에 아일랜드 형태 또는 실리콘 입자가 서로 중첩된 박막 형태로 존재하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 실리콘 입자는 반구(hemisphere) 형태일 수 있다.

[0012] 상기 탄소계 소재 내부 및 실리콘 코팅층 내 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm 일 수 있다.

[0013] 상기 실리콘 입자는 상기 탄소계 소재의 표면에 균일하게 분포되어 있을 수 있다.

[0014] 상기 탄소계 소재 내부 및 실리콘 코팅층 내 실리콘 입자는 비정질 또는 준결정질 실리콘일 수 있다.

[0015] 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 상기 탄소계 소재 92 중량% 내지 96 중량%; 상기 실리콘 코팅층 3 중량% 내지 6 중량%; 및 상기 탄소 코팅층 0.1 중량% 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.

[0016] 상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재일 수 있다.

[0017] 상기 탄소계 소재는 그래파이트일 수 있다.

[0018] 상기 음극 활물질은 500mAh/g 내지 600mAh/g의 용량을 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질로 제조된 음극판을 제공한다.

[0020] 상기 음극판은 1.0 g/cc 내지 2.0 g/cc의 전극밀도를 가질 수 있다.

[0021] 상기 음극판은, "50 사이클 이후 음극판의 두께"/"1 사이클 이후 음극판의 두께"가 0.5 미만일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 탄소계 소재를 준비하는 단계; 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계; 및 탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 실리콘은 비정질 또는 준결정질 실리콘일 수 있다.

[0025] 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 실란 가스를 사용하여 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것일 수 있다.

[0026] 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 420℃ 내지 650℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계에서, 상기 열분해 온도는 800℃ 내지 1000℃ 일 수 있다.

[0028] 상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재일 수 있다.

[0029] 상기 탄소계 소재는 그래파이트일 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차

전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0031] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 부피 팽창 문제가 완화되고 전기 전도도가 우수하며 물리화학적으로 안정하다. 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 가역 용량이 높고, 출력특성 및 수명특성 등이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀의 초기 용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀의 cycle retention을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀의 cycle efficiency를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 음극 활물질의 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 음극 활물질의 절단면에 대한 투과전자현미경(HRTEM) 사진이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 음극 활물질 표면의 성분을 분석한 EDX 데이터 및 주사전자현미경 사진이다.
- 도 7 내지 도 9는 실시예 1에 따른 음극 활물질 절단면의 성분을 분석한 EDX 데이터이다.
- 도 10은 실시예 1에 따른 음극 활물질로 제조한 음극판의 초기 사이클 및 50 사이클 이후의 두께 변화를 나타낸 음극판 단면의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 11은 실시예 1에 따른 음극 활물질로 제조한 음극판의 초기 사이클 및 50 사이클 이후의 음극판 표면 변화를 나타낸 주사전자현미경 사진이다.
- 도 12는 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 음극 활물질의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에서는 탄소계 소재, 상기 탄소계 소재의 표면에 위치하는 실리콘 코팅층 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [0035] 탄소계 소재는 용량이 낮으며, 고속 충전 시 출력 특성이 현저하게 떨어지는 문제가 있다. 또한, 실리콘은 충전 및 방전 시 상당한 부피 팽창을 하는 물질이기에 심각한 극판 손상을 가져올 수 있을 뿐만 아니라, 이로 인해 용량이 급속도로 감소하는 결과를 초래한다.
- [0036] 그러나, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은 탄소계 소재 표면에 실리콘을 아일랜드 형태 또는 얇은 박막 형태로 코팅시킴으로써, 음극 활물질의 용량을 500mAh/g 이상, 예컨대 500mAh/g 내지 600 mAh/g까지 늘리고, 전지 평가시 50cycle 이상에서 전극두께 기준으로 극판 팽창율을 50% 미만까지 확보하면서 출력 특성 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0037] 나아가, 최외각에 위치하는 탄소 코팅층은 전자 전달 경로를 제공하여 전기 전도도를 향상시키고, 충전 및 방전 시 실리콘 등의 금속의 부피 변화를 제어함으로써, 극판 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층은 상기 금속 코팅층이 전해액과 바로 맞닿아서 발생할 수 있는 계면 부반응을 막아주고, 계면의 전기 전도도를 향상시키며, 전극의 부피 팽창을 제어하는 역할도 할 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 탄소계 소재는 실리콘이 떨어져 나가지 않게 지지하는 매트릭스 역할을 하면서 전자를 충분히 전달시키고 충전 및 방전 중의 부피 팽창을 조절하는 역할을 할 수 있다.
- [0039] 상기 실리콘 코팅층은 15nm 내지 30nm의 두께를 가질 수 있다. 실리콘 코팅층이 상기 범위의 두께를 가질 경우, 매우 얇은 박막 형태가 되어, 충전 및 방전 시 금속의 부피 팽창을 크게 제어할 수 있으며, 율속 역시 크게 증가하게 된다. 나아가, 일반적인 리튬 이차전지용 음극 활물질 제조 시에는 서로 다른 물질을 혼합하여 슬러리를

제작하는데, 이 경우 층분리가 일어나는 문제가 있다. 그러나 상기 실리콘 코팅층은 매우 얇은 박막 형태로 탄소계 소재와 결합되어 있기에, 상기와 같은 층분리가 일어나는 문제점을 해결할 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 부피 팽창에 안정성을 가지면서, 급속 충전 및 방전이 가능하게 된다.

[0040] 구체적으로 상기 실리콘 코팅층은 실리콘 입자가 상기 탄소계 소재의 표면에 아일랜드 형태 또는 실리콘 입자 서로 중첩된 박막 형태로 존재하는 것일 수 있다. 이에 따라 일 구현예에 따른 음극 활물질은 충전 및 방전에 따른 실리콘 등 실리콘의 팽창 문제를 완화할 수 있고, 탄소계 소재의 물리적, 전기적 특성을 그대로 이용할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 탄소계 소재는 다공성 탄소계 소재일 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 다공성 탄소계 소재 내부에 실리콘 입자를 포함할 수 있다.

[0042] 상기 탄소계 소재 내부의 실리콘 입자의 평균 입경은 상기 실리콘 코팅층 내부의 실리콘 입자와 동일할 수 있다. 또한, 상기 탄소계 소재 내부의 실리콘 입자는 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자일 수 있다.

[0043] 상기 실리콘 입자는 예를 들어 반구(hemisphere) 형태일 수 있다.

[0044] 상기 실리콘 입자의 평균 입경은 5nm 내지 20nm, 예컨대 10nm 내지 20nm, 5nm 내지 15nm일 수 있다.

[0045] 상기 실리콘 입자는 상기 탄소계 소재의 표면에 균일하게 분포되어 있을 수 있다.

[0046] 상기 실리콘 코팅층 내 실리콘은 비정질 또는 준결정질 실리콘일 수 있다. 이 경우 상기 실리콘 코팅층은 부피 팽창에 따라 결정이 깨지는 위험이 적고 안정적인 구조를 유지할 수 있다. 비정질 또는 준결정질 실리콘은 결정질 실리콘과는 달리 리튬이 흡수되는 방향성이 없어 균일하게 부피팽창을 하며 리튬 이동 속도가 높다. 비정질 또는 준결정질 실리콘은 결정질 실리콘에 비해 리튬 흡수나 탈리에 스트레스나 스트레인(strain)이 적게 걸리기에 안정적으로 구조를 유지할 수 있다. 또한, 기존의 실리콘 파우더는 분산이 고르게 잘 되지 않는다는 문제를 안고 있었으나, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 실리콘 입자들이 탄소계 소재의 표면에 매우 고르게 분포될 수 있다. 나아가, 상기 실리콘 입자가 상기 탄소계 소재의 표면에 아일랜드 형태 또는 얇은 박막 형태로 존재하여, 실리콘의 방해를 받지 않고 상기 탄소계 소재의 물리적, 전기적 특성을 최대한 이용할 수 있다. 또한, 이 경우 첫 사이클 화성효율(Coulombic efficiency)이 약 90%에 달하게 된다.

[0047] 상기 음극 활물질은, 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 상기 탄소계 소재 92 중량% 내지 96 중량%; 상기 실리콘 코팅층 3 중량% 내지 6 중량%; 및 상기 탄소 코팅층 0.1 중량% 내지 2 중량%를 포함할 수 있다.

[0048] 상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재, 예컨대 그래파이트일 수 있다.

[0049] 상기 탄소계 소재는 다공성일 수 있다. 예컨대, 상기 탄소계 소재는 다공성 그래파이트일 수 있다.

[0050] 상기 음극 활물질은 500mAh/g 이상, 예컨대 500mAh/g 내지 600mAh/g의 용량을 가질 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질로 제조된 음극판을 제공한다.

[0052] 상기 음극판은 1.0 g/cc 내지 2.0 g/cc의 전극밀도를 가질 수 있다.

[0053] 상기 음극판은 전극 두께를 기준으로, "50 사이클 이후 음극판의 부피(두께)"/"1 사이클 이후 음극판의 부피(두께)"가 0.5 미만일 수 있다. 즉, 상기 음극판은 전극 두께를 기준으로, 50 사이클 이후의 부피팽창율이 50% 미만일 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 탄소계 소재를 준비하는 단계; 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계; 및 탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0055] 상기 제조 방법을 통하여 전술한 음극 활물질을 제조할 수 있다.

[0056] 상기 실리콘은 비정질 또는 준결정질 실리콘일 수 있다.

[0057] 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘을 코팅하는 단계는 실란 가스를 사용하여 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘을 화학 증착시키는 것일 수 있다.

[0058] 기존의 실리콘 분말은 분산도가 낮다는 문제가 있었으나, 화학 기상 증착법을 이용하여 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘을 증착시킬 경우 실리콘 입자들을 매우 균일하게 증착시킬 수 있다. 또한 상기 화학 기상 증착법

을 이용하면, 상기 탄소계 소재의 표면에 실리콘 입자를 아일랜드 형태 또는 실리콘 입자들이 서로 중첩된 박막 형태로 코팅할 수 있다.

[0059] 또한, 실란 가스를 사용하여 실리콘을 화학 증착시키므로, 탄소계 소재 표면에 실리콘 코팅층이 형성되는 것뿐만 아니라, 탄소계 소재 내부에도 실리콘이 포함될 수 있다.

[0060] 이때 상기 탄소계 소재에 실리콘을 코팅하는 단계는 420℃ 내지 650℃에서 수행될 수 있다. 이 경우 고순도의 실리콘, 예컨대 비정질 또는 준결정질 실리콘을 다량으로 증착할 수 있다.

[0061] 420℃ 미만의 온도에서는 실란 가스의 분해가 일어나지 않으며, 650℃ 초과 온도에서는 결정질 실리콘이 형성되게 되는데, 상기 결정질 실리콘은 비정질 또는 준결정질 실리콘에 비하여 스트레스나 스트레인에 취약할 뿐 아니라 리튬 흡수나 탈리 속도가 상대적으로 낮다.

[0062] 상기 탄화수소가스를 열분해시켜 상기 코팅된 실리콘 상에 탄소층을 코팅하는 단계에서, 상기 열분해 온도는 800℃ 내지 1000℃, 예컨대, 850℃ 내지 950℃일 수 있고, 상기 열분해 시간은 장입량에 따라 유동적일 수 있다.

[0063] 상기 탄소계 소재는 결정질계 탄소계 소재, 예컨대 그래파이트일 수 있다.

[0064] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0065] 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 상세한 설명은 생략한다.

[0066] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.

[0067] 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.

[0068] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.

[0069] 상기 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.

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] 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, 아세틸렌 블랙, 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 사용할 수 있다.

[0074] 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.

[0075] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 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 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0076]

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); 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

[0077]

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.

[0078]

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 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0079]

상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전제를 포함한다.

[0080]

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.

[0081]

상기 도전제는 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, 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.

[0082]

상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083]

상기 음극과 양극은 활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을

전류 집전체에 도포하여 제조한다. 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.

[0084] 본 발명의 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0085] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0086] 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 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.

[0087] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] 실시예

[0089] (음극 활물질의 제조)

[0090] 비교예 1

[0091] 아무것도 코팅되어 있지 않은 그래파이트(bare Graphite)(BTR社, SG-17)를 음극 활물질로 사용하였다.

[0092] 비교예 2

[0093] 비교예 1의 그래파이트 50g을 550℃의 온도 조건 하에서, SiH₄(g)를 50sccm/60min의 속도로 화학 증착시켜, 그라파이트 상에 실리콘 코팅층이 형성된 음극 활물질을 제조하였다.

[0094] 비교예 3

[0095] 비교예 2의 음극 활물질을 900℃로 열처리하였다.

[0096] 실시예 1

[0097] 비교예 2의 음극 활물질을 900℃의 온도 조건 하에서, C₂H₂(g)를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극 활물질을 제조하였다. 이 때, 음극활물질 총량에 대해 그래파이트는 95 중량%, 실리콘은 4 중량%, 최외각의 탄소는 1 중량%로 포함된다.

[0098] (음극판의 제조)

[0099] 상기 제조한 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 95.8 : 1 : 3.2의 비율로 슬러리를 제조하였다. 이 때 상기 도전재는 super-P를 사용하였고, 상기 바인더는 스티렌부타디엔 고무 (styrene butadiene rubber; SBR)와 소듐 카르복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose; CMC)를 1.5 : 1.7의 중량비로 혼합하여 사용하였다.

[0100] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 약 2시간 가량 건조 후, 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다.

[0101] (반쪽 셀의 제조)

[0102] 상기 제조된 음극판과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate; DEC)와 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC) 를 7:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF₆가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2016 코인형 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0103] **시험예 1: 음극 활물질의 형상 분석**

[0104] 도 4는 실시예 1에 따른 음극 활물질 표면의 주사 전자 현미경 사진이다. 도 4의 a, b, c 및 d는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0105] 도 6의 a는 실시예 1에 따른 음극 활물질 표면의 원소성분을 분석한 EDX 데이터이고, b는 상기 EDX 데이터에 따라 원소성분별로 색깔을 달리하여 음극 활물질 표면을 mapping한 사진이다.

[0106] 한편, 도 5는 실시예 1에 따른 음극 활물질 절단면의 주사 전자 현미경 사진이다. 도 5의 a 및 b는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0107] 도 7의 a는 실시예 1에 따른 음극 활물질 절단면의 원소성분을 색깔을 달리하여 mapping한 사진이고, b는 상기 a의 사진을 원소성분별로 나타낸 사진이다.

[0108] 도 8의 a는 실시예 1에 따른 음극 활물질 절단면의 투과 전자 현미경 사진이고, b는 상기 a의 노란색 선 부분의 원소성분을 분석한 EDX 데이터이다.

[0109] 도 9의 a는 실시예 1에 따른 음극 활물질 절단면의 투과 전자 현미경 사진이고, b는 상기 a의 사진 부분의 원소성분을 색깔을 달리하여 mapping한 사진이다.

[0110] 상기 도 4 내지 도 9를 통하여 그라파이트 표면에 약 20nm 미만의 비정질 실리콘이 고르게 분포되어 있고, 그 위에 탄소가 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 7 및 도 9로부터 실리콘 입자가 그라파이트 내에 포함되어 있음도 확인할 수 있다.

[0111] **시험예 2: 음극 활물질의 탭밀도 및 비표면적 분석**

[0112] 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 음극 활물질을, 입도 분석기(MICROTRAC社, S3500)를 이용하여 입경을 측정하고, 밀도 측정기(micromeritics社, GeoPyc 1360)를 이용하여 탭밀도를 측정하고, 분말 표면적 측정기(micromeritics社, TriStar II)를 이용하여 비표면적을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	음극 활물질의 입경 (μm)					탭밀도 (g/cc)	비표면적 (m^2/g)
	D _{-min}	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{max}		
실시예 1	7.78	13.37	18.93	27.39	57.06	1.07	3.69
비교예 1	7.78	12.71	18.30	27.00	57.06	1.02	5.28
비교예 2	7.78	12.88	18.29	26.53	57.06	0.96	2.73
비교예 3	7.78	13.28	18.64	26.86	57.06	0.93	3.36

[0114] 상기 표 1로부터, 실시예 1의 음극 활물질은 비교예 1 내지 비교예 3의 음극 활물질보다 탭밀도가 높아 용량특성이 우수함을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1의 음극 활물질 및 비교예 1 내지 비교예 3의 음극 활물질은 비표면적의 차이가 대동소이한 점으로부터, 실시예 1의 음극 활물질은 소재의 물리적 성질을 잘 유지하면서, 용량특성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0115] **시험예 3: 충방전에 따른 음극판의 변화 분석**

[0116] 도 10은 실시예 1에 따른 음극 활물질을 이용하여 제조한 음극판 단면의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0117] 도 10의 위쪽 사진은 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 최초 음극판 단면의 주사 전자 현미경 사진이고, a, b 및 c는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0118] 도 10의 아래쪽 사진은 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 음극판 단면의 50 사이클 후의 음극판의 주사 전자 현미경 사진이고, d, e 및 f는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0119] 상기 도 10으로부터 일 구현예에 따른 음극 활물질을 적용한 음극판은 적은 부피 팽창율을 가짐을 확인할 수 있

다.

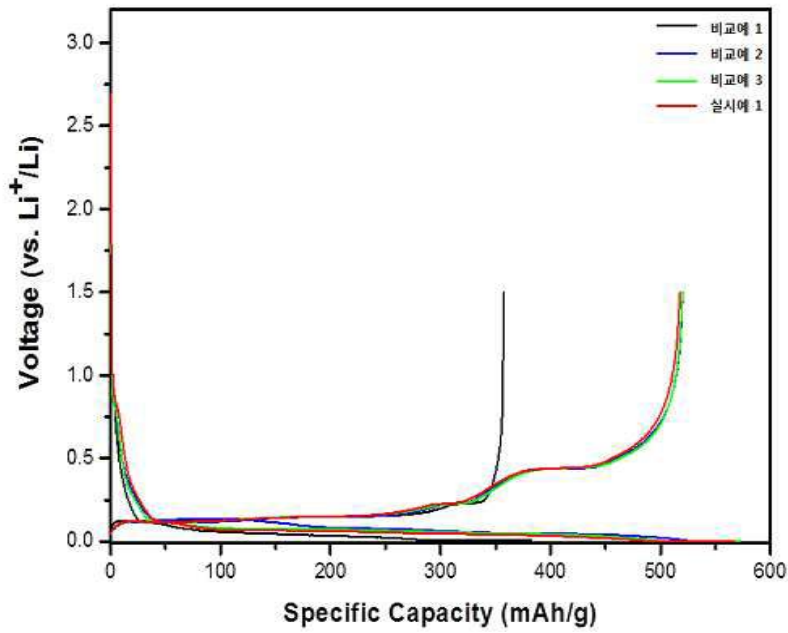
- [0120] 도 11은 실시예 1에 따른 음극 활물질을 이용하여 제조한 음극판 표면의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0121] 도 11의 위쪽 사진은 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 최초 음극판 표면의 주사 전자 현미경 사진이고, a, b 및 c는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0122] 도 11의 아래쪽 사진은 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 음극판 표면의 50 사이클 후의 음극판의 주사 전자 현미경 사진이고, d, e 및 f는 저배율에서부터 고배율까지의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0123] 상기 도 11으로부터 일 구현예에 따른 음극 활물질을 적용한 음극판은 적은 부피 팽창율을 가짐을 확인할 수 있다.

[0124] **시험예 4: 반쪽 셀의 전기화학적 특성 평가**

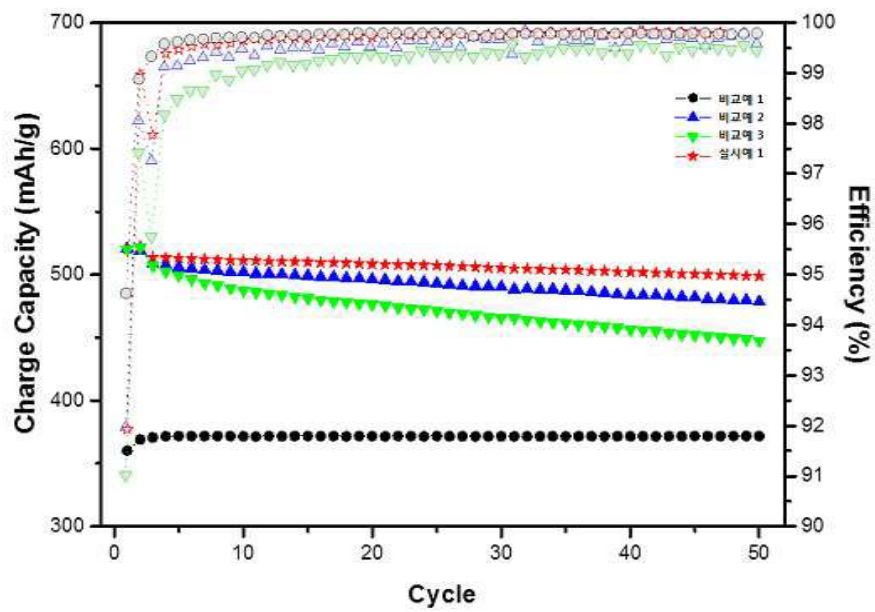
- [0125] 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀에 대하여 전기화학적 특성을 평가하였고 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 이 때 방전은 1/10C(CCCV methode), 컷 오프 전압은 0.005V~1.5V로 하거나, 방전은 0.5C(CCCV methode), 컷 오프 전압은 0.005V~1.0V로 하였다.
- [0126] 도 1은 반쪽 셀의 초기 용량 변화를 나타내는 그래프이다. 비교예 1의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀보다, 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀이 500 mAh/g 이상의 고용량 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0127] 도 2는 반쪽 셀의 cycle retention 변화를 나타내는 그래프로, 사이클이 진행될수록, 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀이 비교예 1 내지 비교예 3의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀보다 우수한 용량 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0128] 도 3은 반쪽 셀의 cycle efficiency 변화를 나타내는 그래프로, 사이클이 진행될수록, 실시예 1의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀이 비교예 1 내지 비교예 3의 음극 활물질을 적용한 반쪽 셀보다 사이클 효율이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0129] 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.

도면

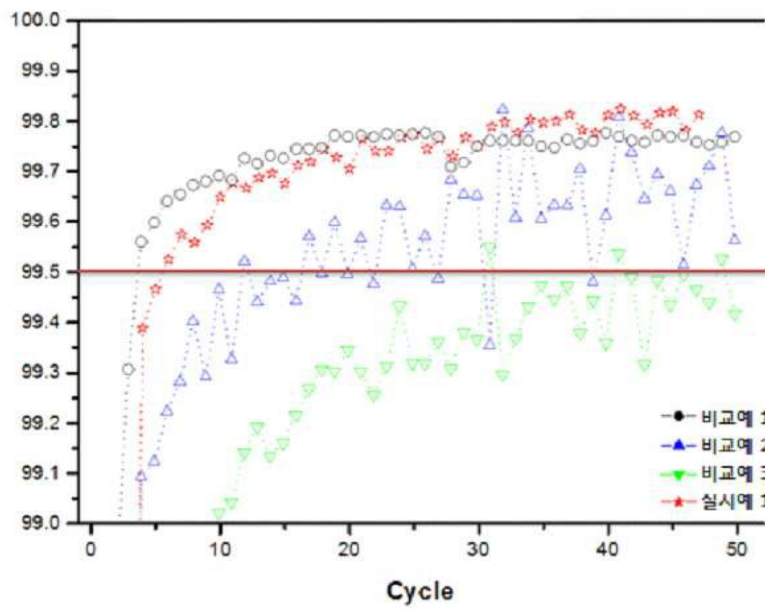
도면1



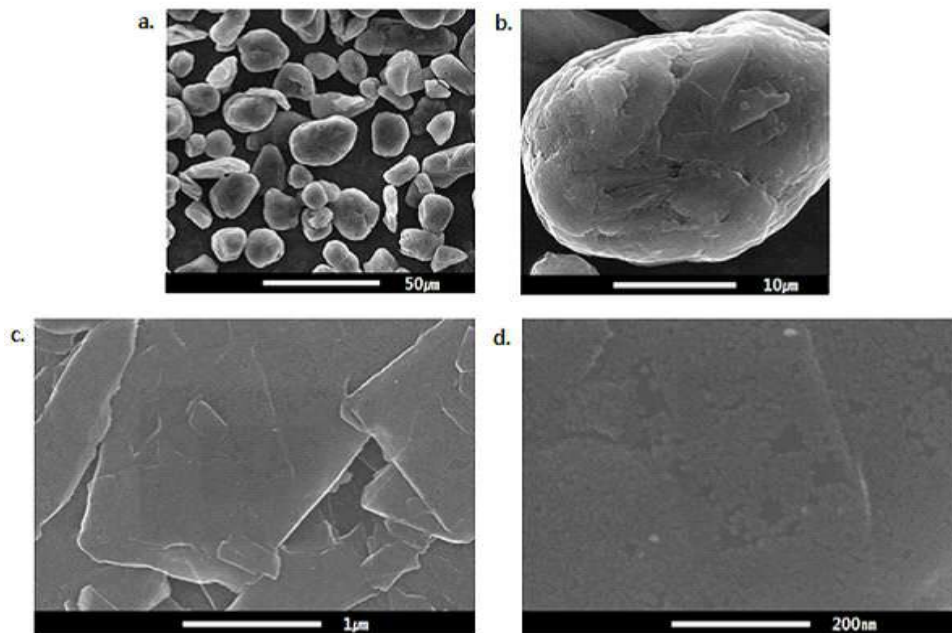
도면2



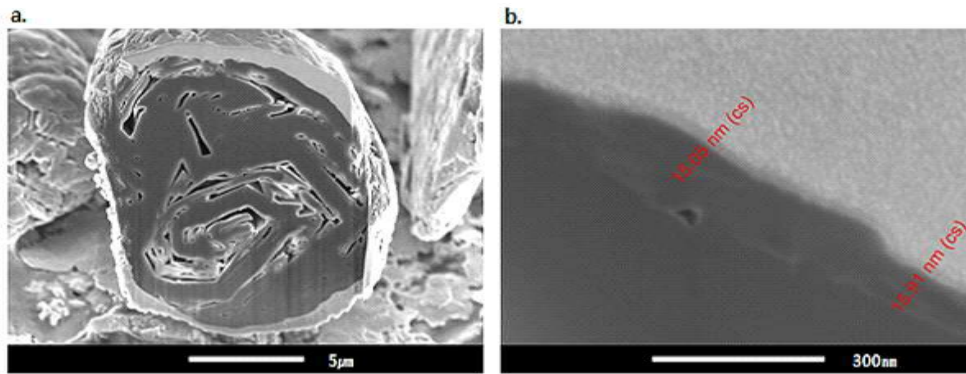
도면3



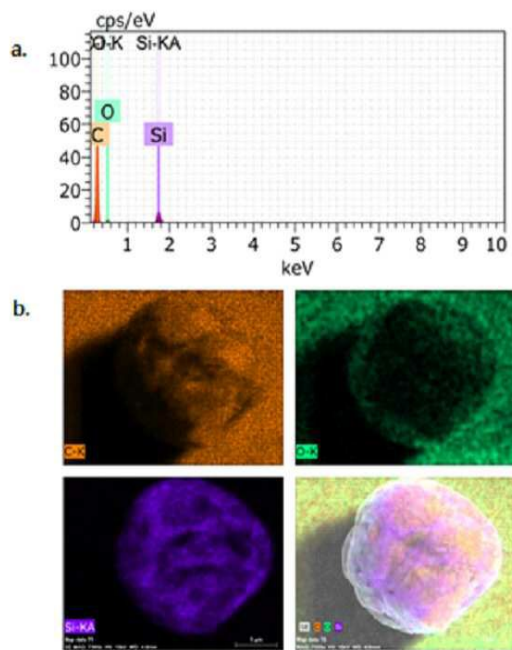
도면4



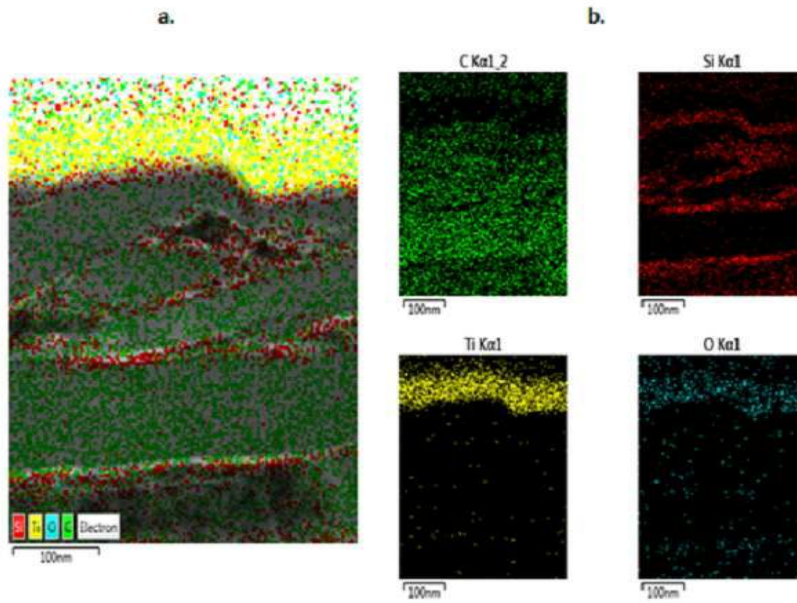
도면5



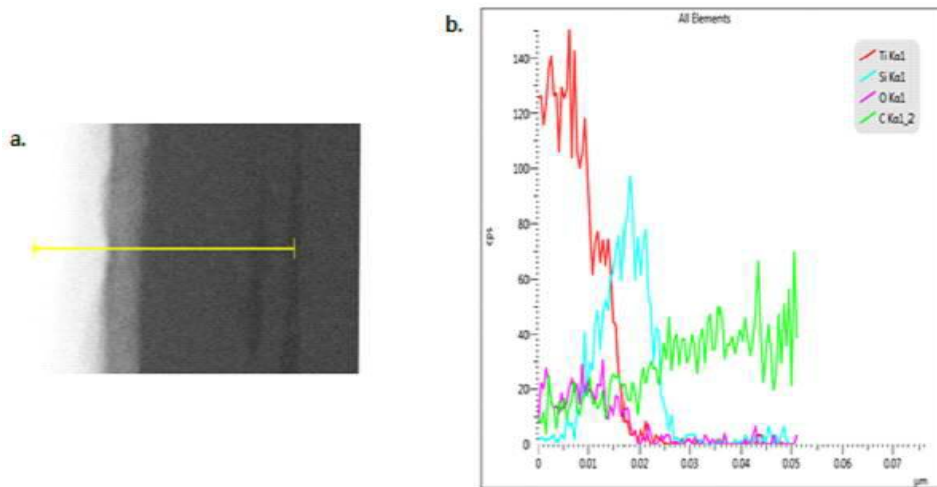
도면6



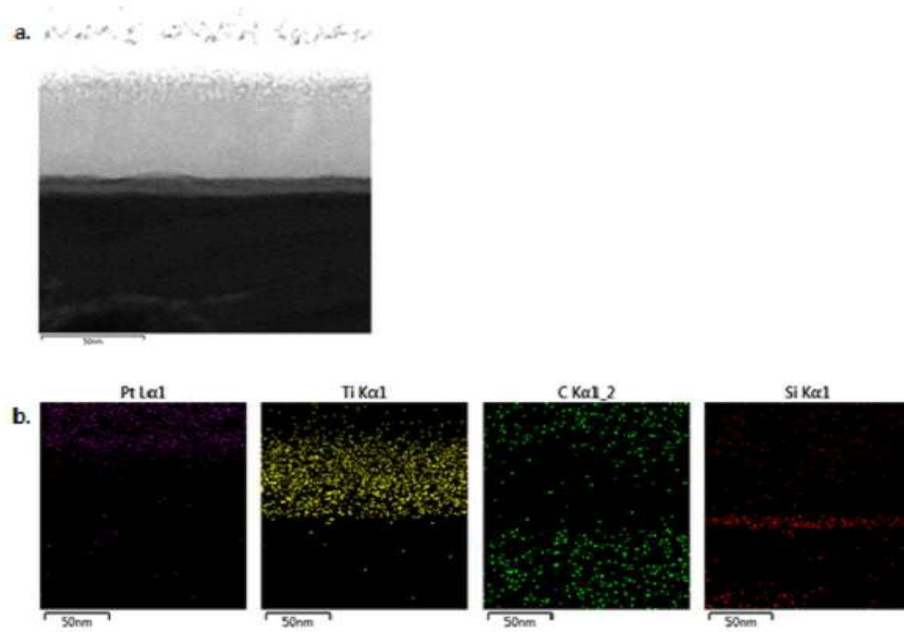
도면7



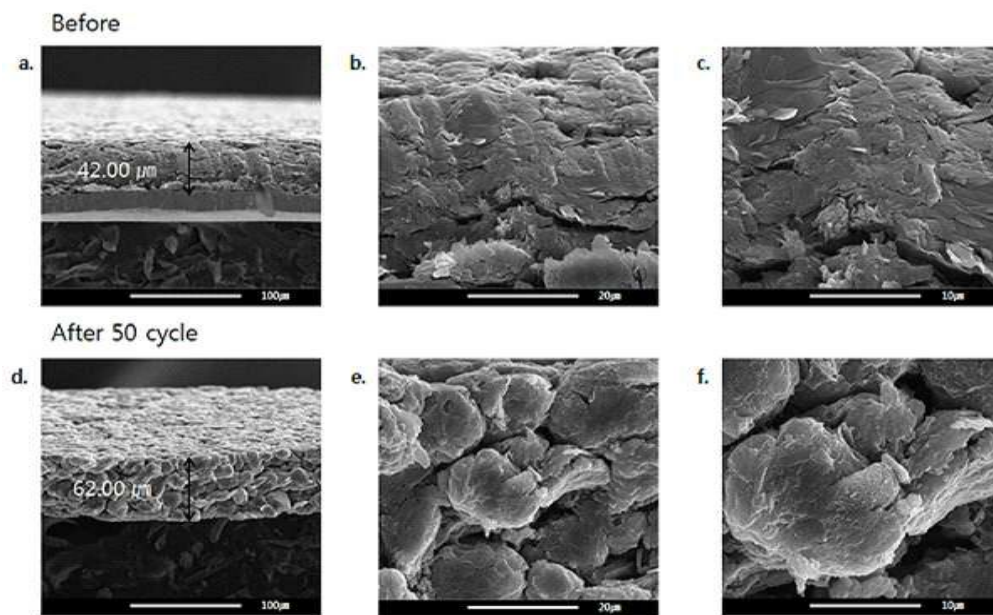
도면8



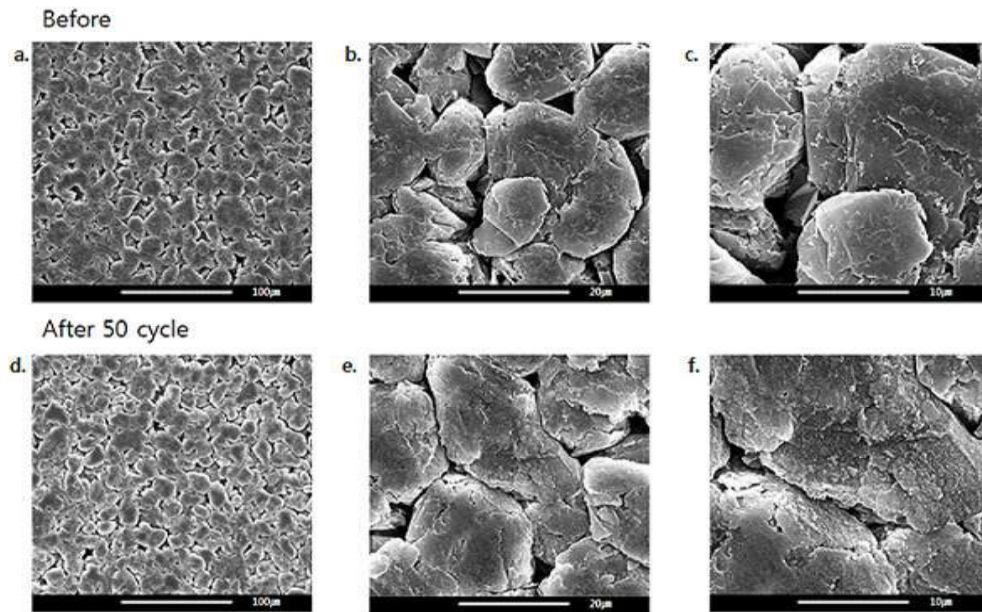
도면9



도면10



도면11



도면12

