



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0103389
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/133 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0102675
(22) 출원일자 2024년08월01일
심사청구일자 2024년08월01일
(30) 우선권주장
1020230194514 2023년12월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
엔에이치케미칼주식회사
울산광역시 울주군 온산읍 온산로 218
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한
국기술교육대학교내)
(72) 발명자
최영국
충청남도 당진시 당진시장북길 18 (읍내동, 미라)
306호
박태준
세종특별자치시 보람동로 14 (보람동,
호려울마을8단지) 805동 503호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

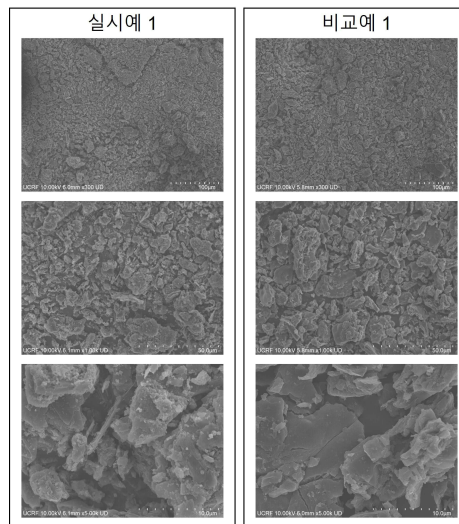
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극재 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 실리콘 나노입자 및 흑연 입자를 분산상으로 포함하고 탄소체를 연속상으로 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 위치하는 탄소 코팅층을 포함하는 이차전지용 음극재 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이차전지용 음극재는 충방전에 따른 실리콘 나노입자의 팽창을 억제하고, 고용량 및 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/364 (2025.01)
H01M 4/386 (2025.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

나윤채

세종특별자치시 누리로 27 (한솔동, 첫마을6단지)
 607동 401호

(72) 발명자

한송이

충청남도 천안시 서북구 성정3길 21 (성정동, 선풍
 그린빌라) 201호

김정규

서울특별시 마포구 양화로 45 (서교동, 메세나폴리스)
 102동 2404호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370812
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
과제수행기관명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
연구기간	2023.04.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노입자 및 흑연 입자를 분산상으로 포함하고 연속상의 탄소체를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하며,

상기 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼(Raman Spectroscopy)에서, D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 1 미만이며, G 밴드 피크의 반치전폭(F_G)은 90 cm^{-1} 이하인, 이차전지용 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 라만 분광 스펙트럼에서,

상기 반치전폭을 형성하는 G 밴드 곡선의 두 교점 중 최저 파수와 상기 G 밴드 곡선 피크의 최대 파수의 차이(D_A)와, 상기 두 교점 중 최고 파수와 상기 최대 파수의 차이(D_B)의 비($D_A : D_B$)는 1 : 1.1 내지 1.5인, 이차전지용 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 라만 분광 스펙트럼의 파수 1581.5 내지 1586.0 cm^{-1} 에서 상기 G 밴드 최대 피크 강도(I_G)를 가지는, 이차전지용 음극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 음극재는 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴의 (111)면으로부터 산출된 실리콘 결정자 크기가 10 nm 이상인, 이차전지용 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,

X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴에서, 2θ 가 $26.5\pm 0.5^\circ$ 및 $28\pm 0.5^\circ$ 에서 회절 피크를 가지며, $26\pm 0.5^\circ$ 의 피크가 $28\pm 0.5^\circ$ 의 피크보다 강도가 더 큰, 이차전지용 음극재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 음극재는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통한 Si2p 분석 패턴에서, $100\pm 1\text{ eV}$ 에서 피크의 강도가 $104\pm 1\text{ eV}$ 에서 피크의 강도보다 큰, 이차전지용 음극재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 음극재는 질소 흡탈착 등온선 그래프의 상대압력 $0.8(P/P_0)$ 에서의 흡착량 차($HI_{0.8}$)와 상대압력 $0.6(P/P_0)$ 에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)의 비($HI_{0.8}/HI_{0.6}$)가 1.5 이상인, 이차전지용 음극재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소체는 소프트 카본인, 이차전지용 음극재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소체는 석탄계 또는 석유계 피치로부터 유래된 것인, 이차전지용 음극재.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는 부피 적산 D_{50} 에 해당하는 평균 직경이 20 내지 70 nm인, 이차전지용 음극재.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 코어 총 중량 중 실리콘 나노입자는 흑연 입자보다 더 많은 함량으로 포함되는, 이차전지용 음극재.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 코어는 이온 전도성 물질을 더 포함하는, 이차전지용 음극재.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 흑연 입자는 천연 흑연 입자인, 이차전지용 음극재.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 음극재는 부피 적산 D_{50} 에 해당하는 평균 직경이 8 내지 20 μm 인, 이차전지용 음극재.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm인, 이차전지용 음극재.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 음극재를 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘계 이차전지용 음극재 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 운송 수단의 전동화가 가속화되고, 고용량의 에너지 저장장치(ESS)의 수요가 증가하면서 고에너지 밀도를 가지는 이차전지에 대한 수요가 계속 증가하고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성되며, 음극에 사용되는 활물질로는 흑연이 범용적으로 널리 사용되고 있다. 고에너지 밀도의 리튬 이차전지는 단위 부피 당 많은 에너지를 저장하여야 하기 때문에 신속한 충전 및 높은 용량의 요구 조건을 모두 충족하여야 한다. 그러나 음극 활물질로 사용되는 흑

연은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g에 불과하여 고용량의 요구 조건에 부적합하고, 흑연의 구조적 변화로 인해 빠른 충전이 전지 내부 구조에 스트레스를 줄 수 있고 전지 수명의 단축으로 이어질 수 있어 신속한 충전도 한계를 가질 수 있다.

[0004] 고용량 리튬 이차전지의 개발을 위해, 이론적 최대 용량이 4,200 mAh/g인 실리콘이 음극 활물질로 부각되고 있다. 그러나, 실리콘을 음극재로 사용하는 경우, 충방전 사이클링이 반복됨에 따라 실리콘의 큰 부피 변화에 의한 입자 탈리 및 접촉저항의 증가 등에 의해 사이클 특성이 매우 떨어지는 문제점을 가진다.

[0005] 이에 따라 충방전 과정에서 실리콘의 큰 부피 변화에도 입자의 구조를 안정적으로 유지하고, 우수한 사이클 특성 및 고출력 특성을 가지는 실리콘계 이차전지용 음극재의 개발이 여전히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) : CN 109103438 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 해결과제는 충방전 과정에서 실리콘의 큰 부피 변화에도 입자의 구조를 안정적으로 유지하고, 우수한 사이클 특성 및 고출력 특성을 가지는 실리콘계 이차전지용 음극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는 실리콘 나노입자 및 흑연 입자를 분산상으로 포함하고 연속상의 탄소체를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하며, 상기 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼(Raman Spectroscopy)에서, D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 1 미만이며, G 밴드 피크의 반치전폭(F_G)은 90 cm^{-1} 이하이다.

[0009] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 라만 분광 스펙트럼에서, 상기 반치전폭을 형성하는 G 밴드 곡선의 두 교점 중 최저 파수와 상기 G 밴드 곡선 피크의 최대 파수의 차이(D_A)와, 상기 두 교점 중 최고 파수와 상기 최대 파수의 차이(D_B)의 비($D_A : D_B$)는 1 : 1.1 내지 1.5일 수 있다.

[0010] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 라만 분광 스펙트럼의 파수 $1581.5\text{ 내지 }1586.0\text{ cm}^{-1}$ 에서 상기 G 밴드 최대 피크 강도(I_G)를 가질 수 있다.

[0011] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 이차전지용 음극재는 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴의 (111)면으로부터 산출된 실리콘 결정자 크기가 10 nm 이상일 수 있다.

[0012] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴에서, 2θ 가 $26.5 \pm 0.5^\circ$ 및 $28 \pm 0.5^\circ$ 에서 회절 피크를 가지며, $26 \pm 0.5^\circ$ 의 피크가 $28 \pm 0.5^\circ$ 의 피크보다 강도가 더 클 수 있다.

[0013] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 이차전지용 음극재는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통한 Si2p 분석 패턴에서, $100 \pm 1\text{ eV}$ 에서 피크의 강도가 $104 \pm 1\text{ eV}$ 에서 피크의 강도보다 클 수 있다.

[0014] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 이차전지용 음극재는 질소 흡탈착 등온선 그래프의 상대압력 $0.8(P/P_0)$ 에서의 흡착량 차($HI_{0.8}$)와 상대압력 $0.6(P/P_0)$ 에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)의 비($HI_{0.8}/HI_{0.6}$)가 1.5 이상일 수 있다.

[0015] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 탄소체는 소프트 카본일 수 있다.

- [0016] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 탄소체는 석탄계 또는 석유계 피치로부터 유래된 것일 수 있다.
- [0017] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 실리콘 나노입자는 부피 적산 D_{50} 에 해당하는 평균 직경이 20 내지 70 nm일 수 있다.
- [0018] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 코어 총 중량 중 실리콘 나노입자는 흑연 입자보다 더 많은 함량으로 포함될 수 있다.
- [0019] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 코어는 이온 전도성 물질을 더 포함할 수 있다.
- [0020] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 흑연 입자는 천연 흑연 입자일 수 있다.
- [0021] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 음극재는 부피 적산 D_{50} 에 해당하는 평균 직경이 8 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0022] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재에 있어서, 상기 탄소 코팅층의 두께는 5 내지 200 nm일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 이차전지는 상술한 이차전지용 음극재를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극재의 주사전자현미경 관찰 이미지,
 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극재의 라만 분광 스펙트럼,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극재의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과,
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극재의 XRD(X-ray Diffraction)결과,
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극재의 질소 흡탈착 등온선,
 도 7은 도 6에 도시된 질소 흡탈착 등온선을 BJH (Barrett Jouner Halenda)법을 통해 기공 크기에 따른 기공 부피 분포로 전환한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0027] 도면에서 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실시형태들을 설명함에 있어서, 본 발명과 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 그리고, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 상세한 설명에서 사용되는 용어는 단지 본 발명의 실시형태들을 기술하기 위한 것이며, 결코 제한적이지는 안 된다. 명확하게 달리 사용되지 않는 한, 단수 형태의 표현은 복수 형태의 의미를 포함한다.
- [0029] 본 설명에서, "포함" 또는 "구비"와 같은 표현은 어떤 특성들, 숫자들, 단계들, 동작들, 요소들, 이들의 일부 또는 조합을 가리키기 위한 것이며, 기술된 것 이외에 하나 또는 그 이상의 다른 특성, 숫자, 단계, 동작, 요소, 이들의 일부 또는 조합의 존재 또는 가능성을 배제하도록 해석되어서는 안 된다.
- [0030] 본 발명의 명세서에서 특별히 달리 규정하지 아니하는 한, % 단위는 중량%를 의미한다.
- [0031] 본 명세서에서, '상', '상부', '상면', '하', '하부', '하면', '측면' 등의 용어는 도면을 기준으로 한 것이며, 실제로는 소자나 구성요소가 배치되는 방향에 따라 달라질 수 있을 것이다.
- [0032] 덧붙여, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 '연결'되어 있다고 할 때, 이는 '직접적으로 연결'되어 있

는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 요소를 사이에 두고 '간접적으로 연결'되어 있는 경우도 포함한다.

- [0033] 아래에서는 본 발명의 각 실시형태 또는 실시예를 통하여 본 발명이 상세히 설명될 것이다. 본 명세서에 기재되어 있는 각 실시형태 또는 실시예는 단지 하나의 실시형태 또는 실시예에 한정하여 설명하는 것에 그치지 않고 다른 실시형태 또는 실시예와의 조합도 가능하다는 점에 유의할 필요가 있다. 따라서 특허청구범위의 청구항 인용은 실시형태에 대한 하나의 예시에 해당하는 것일 뿐 본 발명의 기술적 사상이 인용된 청구항과의 조합으로만 해석되어서는 안되며, 다양한 청구항과의 조합도 본 발명의 기술적 사상의 범주에 포함된다.
- [0034] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0035] 본 명세서에서 직경(입경) 분포는 특별한 정의가 없는 한, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정한 것을 의미한다. 직경 분포의 분석을 위해, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 레이저 회절 입도 측정 장치에 도입하고 입자들이 레이저 빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다.
- [0036] 본 명세서에서, 기공의 크기 분류는 국제순수응용화학연합(IUPAC)의 정의에 따른다. 상세하게, IUPAC 정의에 따라, 마이크로 기공은 직경이 2 nm 이하인 기공을 의미하며, 메조 기공은 직경이 2 nm 내지 50 nm인 기공을, 매크로 기공은 직경이 50 nm이상의 기공을 의미한다.
- [0037] 본 출원인은 실리콘-카본 복합 음극재에서, 라만 분광 특성에 따라 음극재의 전기화학적 특성이 현저하게 영향을 받음을 발견하였다. 특히, 코어-셸(Core-Shell) 구조로, 코어에 분산상의 실리콘 나노입자와 흑연 입자 그리고 연속상의 탄소체를 포함하며, 셸에 탄소 코팅층을 포함하는 음극재에서 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼이 특정 양상을 만족할 때, 음극재의 전기화학적 물성이 현저하게 향상됨을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0038] 본 발명에서 이차전지용 음극재는 리튬 이차전지용 음극재를 의미할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 이차전지용 음극의 음극재로도 활용될 수도 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 이차전지용 음극재는, 실리콘 나노입자 및 흑연 입자를 분산상으로 포함하고 연속상의 탄소체를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하며, 상기 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼(Raman Spectroscopy)에서, D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 1 미만이며, G 밴드 피크의 반치전폭(F_G)은 90 cm^{-1} 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼에서 D 밴드 피크 강도(I_D)는 $1310\text{ 내지 }1380\text{ cm}^{-1}$ 파수 영역에 위치하는 피크의 최대 강도이며, G 밴드 피크의 강도의 비(I_G)는 동일 라만 분광 분석에서, $1560\text{ 내지 }1630\text{ cm}^{-1}$ 파수 영역에 위치하는 피크의 최대 강도를 의미한다. 반드시 이에 한정되는 것은 아니나, 실험적으로, 라만 분광 스펙트럼은 532 nm 파장의 레이저를 이용하여 상온 및 대기분위기에서 라만 분광 분석 장치(WITec GmbH)를 이용하여 측정된 것일 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 상기 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 1 미만, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하 또는 0.5 이하 일 수 있으며, 비한정적으로 0.05 이상일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 0.05 이상 내지 1 미만, 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.8, 0.2 내지 0.7 또는 0.3 내지 0.6일 수 있다.
- [0042] 상기 반치전폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)은 상기 라만 분광 스펙트럼의 베이스라인을 기준으로 상기 D 밴드와 G 밴드를 피크 분리(peak deconvolution)하고, 상기 베이스라인으로부터 측정된 상기 각 스펙트럼 피크(D 밴드 및 G 밴드)의 높이의 절반에서 측정된 스펙트럼의 폭이다.
- [0043] 구체적으로 상기 G 밴드 피크의 반치전폭(F_G)은 90 cm^{-1} 이하, 80 cm^{-1} 이하, 70 cm^{-1} 이하, 60 cm^{-1} 이하 또는 50 cm^{-1} 이하일 수 있으며, 비한정적으로 10 cm^{-1} 이상일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 반치전폭은 $10\text{ 내지 }90\text{ cm}^{-1}$, $10\text{ 내지 }80\text{ cm}^{-1}$, $20\text{ 내지 }70\text{ cm}^{-1}$, $30\text{ 내지 }60\text{ cm}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0044] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 라만 분광 스펙트럼에서 상기 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비

(I_D/I_G)는 0.1 내지 0.9이고 상기 반치전폭은 10 내지 90 cm^{-1} 일 수 있다. 또는 상기 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 0.2 내지 0.7이고, 상기 반치전폭은 20 내지 70 cm^{-1} 일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 최대 강도의 비(I_D/I_G)는 0.3 내지 0.6이고, 상기 반치전폭은 30 내지 60 cm^{-1} 일 수 있다.

[0045] 이와 같이, 라만 분광 스펙트럼에서 상술한 양상을 만족하는 이차전지용 음극재는 당업계에 알려진 실리콘-카본 복합 음극재보다 코어와 탄소 코팅층이 매우 유기적으로 결합되어 있으며, 결합이 거의 없는 매우 균질한 탄소 막질을 가질 수 있다. 이에, 상기 이차전지용 음극재는 기존 실리콘-카본 복합 음극재 대비 전기화학 특성이 현저히 개선될 수 있다. 구체적으로, 균질한 탄소 막질을 형성하는 상기 이차전지용 음극재는 균일하고 높은 전기 전도도를 가져 이차전지의 초기 충방전 효율이 매우 향상될 수 있다. 또한, 균일한 탄소 막질은 안정적이고 얇은 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층 형성을 촉진하며, 초기 충전 효율이 향상될 수 있다. 나아가, 구조적 안정성이 향상되고, 결합에 의한 부반응이 감소하여 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0046] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 라만 분광 스펙트럼에서, 상기 반치전폭을 형성하는 G 밴드 곡선의 두 교점 중 최저 파수와 상기 G 밴드 곡선 피크의 최대 파수의 차이(D_A)와, 상기 두 교점 중 최고 파수와 상기 최대 파수의 차이(D_B)의 비($D_A : D_B$)는 1 : 1.1 내지 1.5, 1 : 1.15 내지 1.4 또는 1 : 1.2 내지 1.35일 수 있다.

[0047] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 라만 분광 스펙트럼의 파수 1581.5 내지 1586.0 cm^{-1} , 구체적으로 1582.5 내지 1856.0 cm^{-1} , 더욱 구체적으로 1582.5 내지 1585.5 cm^{-1} 에서 상기 G 밴드 최대 피크 강도(I_G)를 가질 수 있다.

[0048] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 이차전지용 음극재는 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴에서도 특정 양상을 만족할 수 있다. 구체적으로, 상기 이차전지용 음극재는 이차전지용 음극재는 CuK α 선을 이용한 X선 회절 패턴에서, 2θ 가 $26.5 \pm 0.5^\circ$ 및 $28 \pm 0.5^\circ$ 에서 회절 피크를 가질 수 있다. 이때, 상기 이차전지용 음극재는 2θ 가 $26 \pm 0.5^\circ$ 의 피크가 $28 \pm 0.5^\circ$ 의 피크보다 강도가 더 큰 것일 수 있다.

[0049] 또한, 하나의 실시형태에 있어서, 상기 이차전지용 음극재는 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴의 $2\theta = 28^\circ \pm 2^\circ$ 범위의 (111)면으로부터 산출된 실리콘 결정자 크기가 10 nm 이상, 11 nm 이상, 12 nm 이상 또는 13 nm 이상일 수 있으며, 비한정적으로 20 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘 결정자 크기는 10 내지 20 nm, 10 내지 18 nm, 10 내지 15 nm, 또는 11 내지 15 nm일 수 있다.

[0050] 상기 실리콘 결정자 크기는 하기 Scherrer 식으로부터 계산될 수 있다.

[식 1]

$$L = (0.9 \times \lambda) / (FWHM \times \cos \theta)$$

[0053] 식 1에서 L = 결정 크기, λ = Cu Ka 파장, FWHM= 반치전폭(Full Width at Half Maximum), θ = 반치전폭의 중심회절각도이다.

[0054] 상기 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴의 $2\theta = 28^\circ \pm 2^\circ$ 범위의 (111)면 피크의 반치전폭은 0.6° 이상, 0.7° 이상, 0.8° 이상 0.9° 이상 또는 1° 이상일 수 있으며, 비한정적으로, 1.2° 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 반치전폭은 0.6° 내지 1.2° , 0.8° 내지 1.2° 또는 0.9° 내지 1.1° 일 수 있다.

[0055] 일 실시형태에 있어서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극재는 X선 회절(XRD) 스펙트럼 상에서 $2\theta = 28^\circ \pm 2^\circ$ 범위의 (111)면 피크의 반치전폭이 0.9° 내지 1.1° 를 나타내며, 이로부터 산출된 실리콘 결정자의 크기가 10 nm 내지 15 nm일 수 있다.

[0056] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통한 Si2p 분석 패턴에서, 100 ± 1 eV에서 피크의 강도가 104 ± 1 eV에서 피크의 강도보다 클 수 있다.

[0057] 또한, 상기 이차전지용 음극재는 XPS를 통한 Si2p 분석 패턴에서, 100 ± 1 eV의 피크의 면적이 104 ± 1 eV 피크의 면적보다 클 수 있다. 구체적으로, 100 ± 1 eV의 피크의 면적(A_{100})과 104 ± 1 eV 피크의 면적(A_{104})의 면적비(A_{100}/A_{104})가 1 초과, 1.3 이상, 1.5 이상, 1.7 이상 또는 1.9 이상일 수 있으며, 비한정적으로 3 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 면적비(A_{100}/A_{104})는 1.1 내지 3, 1.3 내지 2.5, 1.5 내지 2.5, 1.7 내지 2.3 또는 1.9 내

지 2.1일 수 있다. 상기 100 ± 1 eV의 피크는 Si-Si 결합 피크를 의미하며, 100 ± 4 eV의 피크는 Si-O 결합 피크를 의미한다. 이차전지용 음극재가 이를 만족함에 따라 상기 이차전지용 음극재는 전극의 용량이 높게 유지되고 리튬 이온의 삽입/탈리가 용이하여 충방전 성능이 더욱 개선될 수 있다.

[0058] 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는 질소 흡탈착 등온선 그래프의 상대압력 $0.8(P/P_0)$ 에서의 흡착량 차($HI_{0.8}$)와 상대압력 $0.6(P/P_0)$ 에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)의 비($HI_{0.8}/HI_{0.6}$)가 1.5 이상, 1.7 이상, 1.9이상, 2.0 이상, 2.1 이상, 2.3 이상 또는 2.5 이상일 수 있으며, 비한정적으로, 3.0 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 흡착량의 비($HI_{0.8}/HI_{0.6}$)는 1.5 내지 3.0, 1.7 내지 2.9, 1.9 내지 2.8, 2.0 내지 2.7 또는 2.3 내지 2.7일 수 있다.

[0059] 비한정적인 예로, 상기 상대압력 $0.8(P/P_0)$ 에서의 흡착량 차($HI_{0.8}$)는 0.5 내지 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 0.6 내지 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, 또는 0.7 내지 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다. 또한, 비한정적인 예로, 상기 상대압력 $0.6(P/P_0)$ 에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)는 0.1 내지 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, 0.2 내지 $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 0.3 내지 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.

[0060] 상기 질소 흡탈착 등온선 그래프는 이차전지용 음극재의 질소 흡착 측정에 의해 얻어지는 질소 흡착 과정의 등온선(흡착 등온선)과 질소 탈착 과정의 등온선(탈착 등온선)이 취합된 등온선 그래프를 의미한다. 상기 질소 상대압력(P/P_0)의 x축과 질소 흡착량($\text{cm}^3/\text{g STP}$)의 y축의 그래프로 상술하면, 질소 흡탈착 등온선은 동일 x축과 동일 y축을 가지며, 질소 흡착 등온선과 질소 탈착 등온선이 같이 도시된 그래프를 의미한다.

[0061] 상기 상대압력 $0.8(P/P_0)$ 에서의 흡착량 차와 상대압력 $0.6(P/P_0)$ 에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)는 질소 흡탈착 등온선에서, 각각의 상대압력에서 질소 탈착 등온선에서의 질소 흡착량과 질소 흡착 등온선에서의 질소 흡착량의 차이 즉, 질소 탈착 등온선과 질소 흡착 등온선이 서로 이격된 크기를 의미할 수 있다. 구체적으로, 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는, 질소 흡탈착 등온선상 적어도 0.10 내지 0.98 의 질소 상대압력(P/P_0) 구간에서 서로 이격된 형태, 즉, 히스테리시스(hysteresis)를 가질 수 있다.

[0062] 이와 같은 이차전지용 음극재는 크기가 다양한 메조기공이 매우 잘 발달되어 있고, 서로 다른 크기의 기공들이 상호연결(Interconnection)되어 기공 네트워크가 형성된 것을 의미할 수 있다. 구체적으로, 하나의 실시형태에 있어서, 상기 질소 흡착 등온선에 기반한 이차전지용 음극재의 BET 비표면적은 3.5 내지 $6 \text{ m}^2/\text{g}$, 3.7 내지 $6 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 4 내지 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 나노 크기의 실리콘을 다량 함유함에도 불구하고 낮은 비표면적을 가질 수 있다.

[0063] 또한, 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는 상술한 바와 같이 코어와 셸 즉, 코어와 탄소 코팅층이 유기적으로 결합되어 있으며, 탄소 코팅층이 균질하게 형성되고, 상술한 기공 특성을 만족함에 따라, 상술한 바와 같이 산화실리콘 대비 다량의 실리콘 원소를 포함함에도 불구하고, 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 변화를 용이하게 수용할 수 있어 구조적 안정성을 증가시킬 수 있으며, 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0064] 상술한 바와 같이, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 이차전지용 음극재는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함한다. 이와 같은 이차전지용 음극재는 음극재로써 사용가능한 크기라면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 이차전지용 음극재는 평균 직경(D_{50})이 8 내지 $20 \mu\text{m}$, 10 내지 $20 \mu\text{m}$ 또는 10 내지 $15 \mu\text{m}$ 일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0065] 구체적으로 상기 코어는 실리콘 나노입자 및 흑연 입자를 분산상으로 포함하고 연속상의 탄소체를 포함한다.

[0066] 구체적으로, 상기 실리콘 나노입자는 결정질, 비정질, 또는 결정질과 비정질이 혼재하는 복합상일 수 있으며, 실질적으로 결정질일 수 있다.

[0067] 상기 실리콘 나노입자의 평균 직경(D_{50})은 1 nm 내지 100 nm , 구체적으로 1 내지 90 nm , 10 내지 80 nm , 20 내지 70 nm , 30 내지 60 nm 또는 40 내지 60 nm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 실리콘 나노입자의 표면에 존재하는 산소의 함량은 실리콘 총량에 비해 매우 낮게 포함될 수 있다. 즉, 산소 대 실리콘의 원자 비(O/Si)는 매우 낮은 값을 가질 수 있으며, 이에 따라 음극재에 포함되는 대부분의 실리콘이 충방전에 기여할 수 있다.

[0069] 상기 흑연 입자는 천연 흑연 입자 또는 인조 흑연 입자를 포함할 수 있으며, 구체적으로 천연 흑연 입자를 포함

할 수 있다. 구체적으로 상기 흑연 입자는 천연 흑연 입자 또는 천연 흑연 입자 및 인조 흑연 입자의 혼합물일 수 있다.

[0070] 상기 흑연 입자의 평균 직경(D_{50})은 0.01 내지 50 μm , 0.01 내지 30 μm 또는 0.01 내지 20 μm 또는 0.01 내지 10 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 코어 총 중량 중 실리콘 나노입자는 흑연 나노입자보다 더 많은 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘 나노입자 100 중량부에 대하여 흑연 입자는 1 내지 100 중량부, 20 내지 90 중량부 또는 40 내지 80 중량부로 포함될 수 있다.

[0072] 상기 탄소체는 소프트 카본일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소체는 석탄계 잔사유, 석유계 잔사유, 석탄계 피치 또는 석유계 피치로부터 유래된 것일 수 있다. 일 실시예에 있어서 상기 석탄계 또는 석유계 피치의 평균 분자량은 1000 내지 10,000 Da일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0073] 상술한 바와 같이, 코어는 분산성 성분인 실리콘 나노입자와 흑연 입자를 포함하고, 연속상 성분인 탄소체를 포함한다. 코어는 총 중량에 대하여 상기 코어 총 중량에 대하여, 상기 분산상 성분 : 상기 연속상 성분의 중량비가 1 : 0.1 내지 10, 1 : 0.5 내지 9, 1 : 1 내지 7 또는 1 : 1 내지 5일 수 있다.

[0074] 하나의 실시형태에 있어서, 일 실시예에 있어서, 상기 코어는 이온 전도성 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 이온 전도성 물질은 Nasicon계 이온 전도체일 수 있으며, 구체적으로 $\text{SiC}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ($x=0.5$ 내지 3의 실수, $y=1$ 내지 5의 실수, $z=2$ 내지 15의 실수)계 이온 전도체일 수 있다. 구체적인 예를 들면 SiCP_2O_7 또는 $\text{Si}_2\text{C}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ 이 예시될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 이온전도체는 코어 내에 포함되는 탄소체를 형성하는 전구체, 즉 석탄계 잔사유, 석유계 잔사유, 석탄계 피치 또는 석유계 피치와 혼합된 후 고온 탄화조건에서 화학적 변성이 발생하지 않는 우수한 열적 안정성을 가진다. 상기 이온 전도성 물질은 코어 내에서 특히 리튬 이온에 대해 매우 우수한 전도성을 나타내는 점에서 바람직하다.

[0075] 상기 실리콘 나노입자 100 중량부에 대하여 이온 전도성 물질은 10 내지 80 중량부 또는 30 내지 70 중량부로 포함될 수 있다.

[0076] 상기 탄소 코팅층은 코어 표면 상에 코팅된 탄소 피막을 의미하는 것으로, 코어를 보호하고 코어의 실리콘의 부피 변화를 억제할 수 있으며, 비정질에 가까운 성질을 가짐에도 불구하고 우수한 도전성 및 전기화학적 특성을 부여할 수 있다.

[0077] 일 실시예로, 탄소 코팅층은 비정질 탄소층일 수 있다. 비정질 탄소층은 코어의 표면을 안정적으로 감싸 실리콘의 부피 변화를 방지할 수 있다.

[0078] 일 실시예로, 탄소 코팅층은 음극재 총 중량 중 0.1 내지 20 중량%, 구체적으로 0.5 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0079] 탄소 코팅층의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 탄소 코팅층의 평균 두께는 1 내지 200 nm, 5 내지 200 nm, 5 내지 150 nm 또는 10 내지 100 nm 수준일 수 있다. 실험적으로, 탄소 코팅층의 두께는 투과전자현미경(TEM), 주사투과전자현미경(STEM)등을 통해 얻어지는 이미지를 이용하여 랜덤하게 10곳 이상, 실질적으로 10 내지 20 곳의 위치에서 탄소 코팅층의 두께를 측정하여 그 평균값을 취한 것일 수 있다. 상기 범위에서 코어의 표면을 안정적으로 감쌀 수 있다.

[0080] 하나의 실시형태에 있어서, 탄소 코팅층은 소프트 카본, 하드 카본 또는 이들의 조합일 수 있으며, 탄소 전구물질로부터 유래한 것일 수 있다. 상기 탄소 전구물질은 MALDI-TOF로 측정된 평균분자량이 100 내지 10,000 Da 인 다환 방향족 화합물일 수 있다.

[0081] 비한정적인 예로, 상기 탄소 코팅층은 나프탈렌, 안트라센, 피렌과 같은 축합 다환 방향족 탄화수소(PAH) 및 그 유도체, 페놀-포르알데히드 수지나 푸르푸릴 알코올 수지 등의 방향족 구조를 가진 열경화성 수지, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 그 유도체 등의 열가소성 수지 또는 다당체 등을 포함하는 탄소 전구물질로부터 유래한 하드 카본일 수 있으나 이에 제한하지 않는다.

[0082] 이와 달리, 상기 탄소 코팅층은 석유계 피치, 콜타르 피치, 메소페이즈 피치와 같은 흑연화성 피치류를 포함하는 탄소 전구물질로부터 유래한 소프트 카본일 수 있으나 이에 제한하지 않는다.

[0083] 본 발명은 전술한 바와 같은 이차전지용 음극재를 포함하는 이차전지를 제공한다.

- [0084] 일 실시예에 따른 이차전지는 리튬 이차 전지일 수 있으며, 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 위치하는 양극 합제층을 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 양극은 양극재, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하는 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅 및 건조하여 제조될 수 있다. 전극의 제조방법은 이 기술분야에 공지이며, 공지된 전극의 제조방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 도전재는, 예를 들면, 카본 블랙, 초미세 그래파이트 입자, 아세틸렌 블랙, 탄소나노튜브 또는 탄소 나노파이버와 같은 탄소계 도전재 등이 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 분리막은 양극과 음극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 높은 리튬 이동도를 가지면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 분리막은, 예를 들면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것일 수 있으며, 부직포 또는 미세다공막의 형태일 수 있다. 한편, 상기 전해질로 고체 전해질이 사용되는 경우, 통상적인 분리막은 포함되지 않고 고체 전해질이 분리막으로 대체되어 결합 수도 있다.
- [0089] 상기 리튬 이차 전지에 주입되는 전해질로는 전지의 충방전에 관여하는 활성 이온, 예를 들어, 리튬 이온을 전도하는 전해질로서, 비수계 전해액 또는 고체 전해질 등이 선택될 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명에 따른 음극재의 초기 충방전 효율은 85 % 이상일 수 있으며, 초기방전용량은 1500 mAh/g 이상일 수 있다.
- [0091] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0092] **(실시예 1)**
- [0093] (1) 실리콘 나노입자의 제조
- [0094] 부피 적산 D_{50} 평균 직경이 50 nm인 실리콘 분말(순도 99.9 %) 100 g과 중량평균분자량 40,000인 폴리비닐피롤리돈(Sigma-Aldrich) 1.5 g을 500 ml의 이소프로필알코올에 혼합한 후 교반하여 제1분산액을 제조하였다.
- [0095] 부피 적산 D_{50} 평균 직경이 8 μm 인 천연 흑연 분말 70 g, 이온성 도전재로 SiCP_2O_7 50 g 및 폴리에틸렌글리콜 1.5 g을 500 ml의 이소프로필알코올에 혼합한 후 교반하여 제2분산액을 제조하였다.
- [0096] 연마 비드로서 지르코니아 볼(직경 0.5 mm)이 장착된 샌드밀에 상기 제1분산액을 투입하고, 12시간 동안 1차 분쇄를 수행하였다. 상기 분산액의 함량은 지르코니아 볼과 실리콘 분말의 중량비가 20:1이 되도록 상기 샌드밀에 투입되었다. 이어서 제2분산액을 상기 샌드밀에 추가적으로 투입하고 36시간 동안 2차 분쇄를 수행하였다.
- [0097] 분쇄가 완료된 실리콘 나노입자 슬러리는 실리콘 나노입자:흑연 입자:이온성 도전재의 중량비가 각각 50:35:25 이었고, 주사전자현미경을 통해 총 100개의 입자의 직경을 측정한 후 평균 직경을 계산하였고, 평균 직경은 50 nm로 나타났다.
- [0098] (2) 분무 건조 및 분급
- [0099] 상기 (1)로부터 제조된 슬러리를 혼합하고, 혼합 슬러리를 연속로(continuous furnace)에서 5 시간 동안 120 °C의 온도에서 건조하여 조대 입자를 제조하였다.
- [0100] (3) 조대 입자의 분쇄
- [0101] 상기 (2)로부터 제조된 조대 입자를 구형도 0.7 이상 및 단일(monomodal) 피크의 직경 분포가 되도록 샌드밀에서 분쇄하고, 400 메쉬의 체를 통해 체질을 수행하여 분말을 제조하였다.
- [0102] (4) 코어의 제조
- [0103] 흑연 나노입자, 실리콘 나노입자 및 이온성 도전재가 혼합된 건조 분말과 콜타르 피치를 Planetary mixer에 투입하고 2시간 동안 선속도 10 m/s로 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 이때 건조 분말과 콜타르 피치의 중량비는 1 : 5으로 설정하였다. 이어서 도가니에 상기 혼합물 300 g을 장입하고, 질소 분위기에서 산소함량이 50 ppm 이하가 될 때까지 공기를 제거한 다음, 4.1 °C/min의 승온속도로 850 °C에 도달한 후 2 시간 동안 탄화 과정을 수

행하여 복합 입자를 제조하였다. 제조된 복합 입자는 평균 직경이 12 μm 가 되도록 파쇄를 수행하여 조대 코어입자를 제조하였다.

[0104] (5) 조대 코어입자의 분쇄

[0105] 상기 (4)로부터 제조된 조대 코어입자를 구형도 0.7 이상 및 단일(monomodal) 피크의 직경 분포가 되도록 샌드 밀에서 분쇄하여 코어입자를 제조하였다.

[0106] (5) 탄소 코팅층의 형성

[0107] 상기 코어를 도가니에 장입하고, 열분해하여 얻어진 피치를 믹서(Planetary mixer)에 투입하고 2시간 동안 선속도 10 m/s로 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 이때 질소 분위기에서 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 900 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후 2 시간 동안 탄화 과정을 수행하여 복합 입자를 제조하였다. 코팅층에 사용된 피치의 양은 코어 입자 표면을 55 nm의 두께로 코팅하고 분급을 용이하게 할 정도의 수량을 제어하여 사용하였다. 제조된 음극재 복합 입자는 부피 적산 D_{50} 평균 직경이 12.5 μm 인 것으로 나타났다.

[0108] (실시예 2)

[0109] 상기 실시예 1에서, 실리콘 나노입자:흑연 입자:이온성 도전재의 중량비가 각각 55:35:20인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극재 복합 입자를 제조하였다.

[0110] (실시예 3)

[0111] 상기 실시예 1에서, 코어의 제조시 건조 분말과 콜타르 피치의 중량비를 1 : 4으로 설정한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극재 복합 입자를 제조하였다.

[0112] [비교예 1]

[0113] 상기 실시예 1에서, 실리콘 나노입자 제조 시, 평균 직경이 75 nm인 실리콘 분말을 사용하고, 코어의 제조 시, 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 800 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후 2 시간 동안 탄화 과정을 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극재 복합입자를 제조하였다.

[0114] 상세한 설명 및 특허청구범위에 기재된 물성 및 전기화학적 특성은 아래에 제시된 분석 및 측정 방법에 따라 분석 및 측정된 것이다.

[0115] [음극재 물성 분석 및 측정]

[0116] (1) 표면 관찰

[0117] 제조된 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였으며, 도 1에 SEM 이미지를 도시하였다.

[0118] (2) 라만 분광 분석

[0119] 제조된 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재의 탄소 코팅층의 라만 분광 스펙트럼은 532 nm 파장의 레이저를 이용하여 상온 및 대기분위기에서 측정되었다.

[0120] 도 2에 측정된 라만 분광 스펙트럼을 도시하였으며, 하기 표 1에 라만 분광 스펙트럼의 D 밴드 피크와 G 밴드 피크의 강도의 비 I_D/I_G , G 밴드의 반치전폭(F_G), G 밴드 최대 피크 강도(I_G)가 나타난 파수, 최고 파수와 최대 파수의 차이의 비($D_A : D_B$)을 기재하였다.

[0121] 이때, 상기 최고 파수와 최대 파수의 차이의 비($D_A : D_B$)는 도 3에 도시된 바와 같이, G 밴드의 반치전폭을 형성하는 G 밴드 곡선의 두 교점 중 최저 파수와 상기 G 밴드 곡선 피크의 최대 파수의 차이(D_A)와, 상기 두 교점 중 최고 파수와 상기 최대 파수의 차이(D_B)의 비($D_A : D_B$)를 나타낸다.

표 1

구분	라만 분광 스펙트럼			
	I_D/I_G	F_G	I_G 파수	$D_A : D_B$
실시예 1	0.47	46.7	1584.84	1:1.29

비교예 1	1.02	101	1588.87	1:0.95
-------	------	-----	---------	--------

[0123] (3) XPS 측정

[0124] 제조된 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재에 대해 XPS를 측정하였다. XPS 분석은 (Thermo Fisher Scientific (U.K.)사, K-ALPHA)를 사용하였으며, (X-ray : 12000 V, 6 mA, 72 W, Analyzer Spatial Resolution: < 30 um (by knife edge method), Analyzer Energy Resolution: < 0.5 eV FWHM (Ag 3d5/2 peak) 하여 측정하였고, 결과를 하기 도 4에 도시하였다. 측정된 XPS 데이터는 Thermo Advantage 소프트웨어로 처리되었으며, 백그라운드 (background) 신호는 Shirley 방법으로 제거되었다. Si2p 스펙트럼에 대해, Si-Si 결합 피크(100 ± 1 eV), Si-O 결합 피크(104 ± 1 eV), 총 2개 피크가 있는 것으로 가정하고, 가우시안 함수로 피팅하여 파형 분리 (deconvolution)하였고, 분리된 파형의 면적을 산출하였다.

[0125] 도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 1은 비교예 1과 달리 100 ± 1 eV에서 피크의 강도가 104 ± 1 eV에서 피크의 강도보다 큼을 확인할 수 있었으며, 실시예 1의 Si-Si 결합 피크의 면적(A_{100})과 Si-O 결합 피크의 면적(A_{104})의 면적비 (A_{100}/A_{104})는 1.91임을 확인하였다.

[0126] (4) X-ray 회절 분석

[0127] 제조된 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재에 대해 XRD를 측정하였다. XRD는 40 kV, 15 mA, 4° /min, Cu-K α 방사선, $\lambda = 0.15406$ nm (Bruker D8 Discover) 분석 조건을 통해 분석하였으며, 도 5에 결과를 도시하였다.

[0128] 도 5를 참조하면, 2θ 가 각각 $26 \pm 0.5^\circ$ 및 $28 \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 나타냈으며, $26 \pm 0.5^\circ$ 의 피크가 $28 \pm 0.5^\circ$ 의 피크보다 강도가 더 큰 것으로 나타났으며, $2\theta = 28^\circ \pm 0.5^\circ$ 범위의 (111)면 피크의 반치전폭은 실시예는 1.0041° , 비교예는 0.5274° 이었다.

[0129] 또한, XRD 결과와 하기 식 2의 Scherrer 식을 통해 실리콘 결정자 크기를 산출한 결과, 실시예는 13.814 nm, 비교예는 8.159 nm로, 실시예의 결정자 크기는 10 nm 이상임을 확인할 수 있었다.

[0130] [식 2]

[0131]
$$L = (0.9 \times \lambda) / (FWHM \times \cos \theta)$$

[0132] 식 1에서 L = 결정 크기, λ = Cu Ka 파장, FWHM= 반치전폭(Full Width at Half Maximum), θ = 반치전폭의 중심회절각도이다.

[0133] (5) 질소 흡탈착 등온선

[0134] 제조된 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재를 0.1 Torr 이하의 진공 및 150 $^\circ$ C의 온도로 12 시간 동안 건조하여 전처리를 수행한 후, 질소 흡탈착 등온선을 측정하였다. 질소 흡탈착 등온선은 질소의 흡착가스, 액체 질소를 이용한 77K의 온도 및 0.05의 상대압(P/P_0) 측정 정밀도로 비표면적 측정 장치(Tristar II 3020, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정되었으며, 도 6에 질소 흡탈착 등온선을 도시하였다. 실시예 1에 따른 음극재의 질소 흡착 곡선은 NH15 ads, 탈착 곡선은 NH15 des로 표시하였으며, 비교예 1에 따른 음극재의 질소 흡착 곡선은 NH12 ads, 탈착 곡선은 NH12 des로 표시하였다.

[0135] 도 6을 참고하면, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극재는 0.10 내지 0.98의 질소 상대압력(P/P_0) 구간에서 서로 이격된 형태, 즉, 히스테리시스(hysteresis)를 가지나, 실시예 1에 따른 음극재는 상대압력 0.8(P/P_0)에서의 흡착량 차($HI_{0.8}$)와 상대압력 0.6(P/P_0)에서의 흡착량의 차($HI_{0.6}$)의 비($HI_{0.8}/HI_{0.6}$)가 2.56인 반면, 비교예 1은 1.29이었다.

[0136] 이후, BJH 방법을 이용하여, 질소 흡착 등온선 또는 질소 탈착 등온선에서 질소 상대압(P/P_0)을 기공 크기(Pore Diameter)로, 질소 흡착량(cm^3/g STP)을 기공 크기에 따른 기공 부피의 분포으로 전환하고 하기 도 7에 결과를 도시하였다. 도 7을 참고하면 비교예 1과 달리, 10nm 이하의 메조기공이 다양한 크기별로 분포하며 다량 존재함을 확인할 수 있었다.

[0137] 또한, BET 법을 통해 측정된 비표면적은 비교예 1은 3.2973 m^2/g 인 반면 실시예의 경우 5.4985 m^2/g 으로, 비교

예 대비 실시예의 비교면적인 약 1.67배 정도 증가함을 확인할 수 있었다.

[전지 성능 평가]

1. 반쪽셀 제조

상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1에서 제조한 각각의 음극재 복합입자 : 도전재 : 바인더를 91 : 3 : 6의 비율로 증류수에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 때 상기 도전재는 카본블랙(super-P)를 사용하였고, 상기 바인더는 Polyacrylic acid를 사용하였다.

상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 100 °C 오븐에서 2 시간 동안 건조 후, 40 μ m로 롤 프레스하여 90°C 진공 오븐에서 약 12 시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다. 상기 제조된 음극판, 상대 전극으로 리튬 호일, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate)와 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl carbonate; EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF₆가 1.0M 농도로 녹아 있고 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)가 10 중량%가 함유된 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2032 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

2. 초기 방전용량 및 초기 효율 측정

제조된 반쪽셀을 25 °C에서 0.1 C rate의 전류로 전지 전압이 0.005 V(vs. Li)에 이를 때까지는 정전류를 인가하였고 전지 전압이 0.005 V에 이르면 전류가 0.002 C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5 V(vs.Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다. 하기 표 2에 실시예 및 비교예에 따른 화성공정으로부터 측정된 초기방전용량 및 초기효율을 기재하였다.

표 2

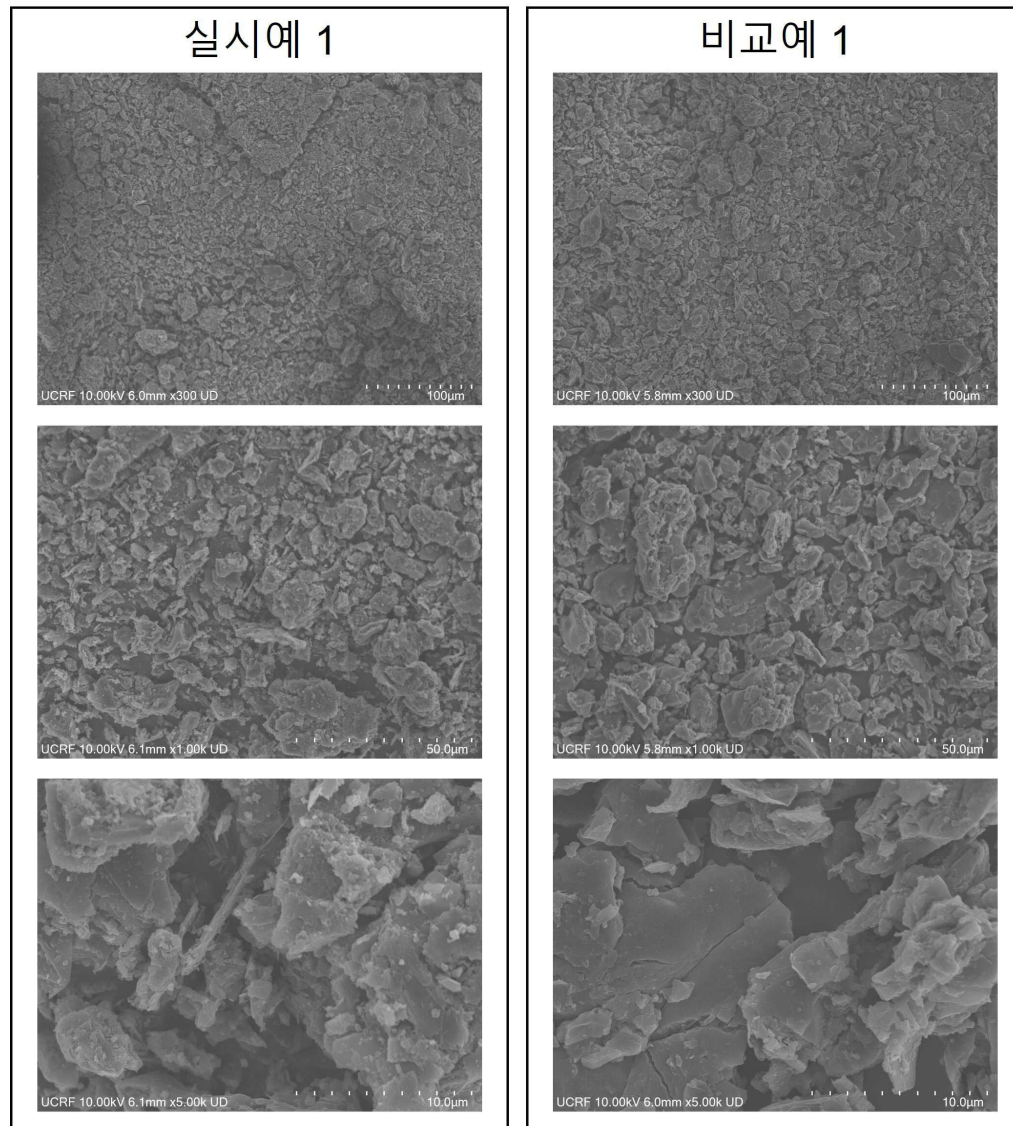
구분	초기방전용량(mAh/g)	초기효율(%)
실시예 1	1500	90
실시예 2	1670	89
실시예 3	1520	91
비교예 1	1180	83

전지 성능 평가 결과, 실시예 1의 초기 방전 용량은 0.1 C에서 1500 mAh/g으로 나타났고, 초기 효율은 90 %로 나타났다. 반면 비교예 1의 초기 방전 용량은 1180 mAh/g으로 나타났고, 초기 효율은 83 %로 나타났다.

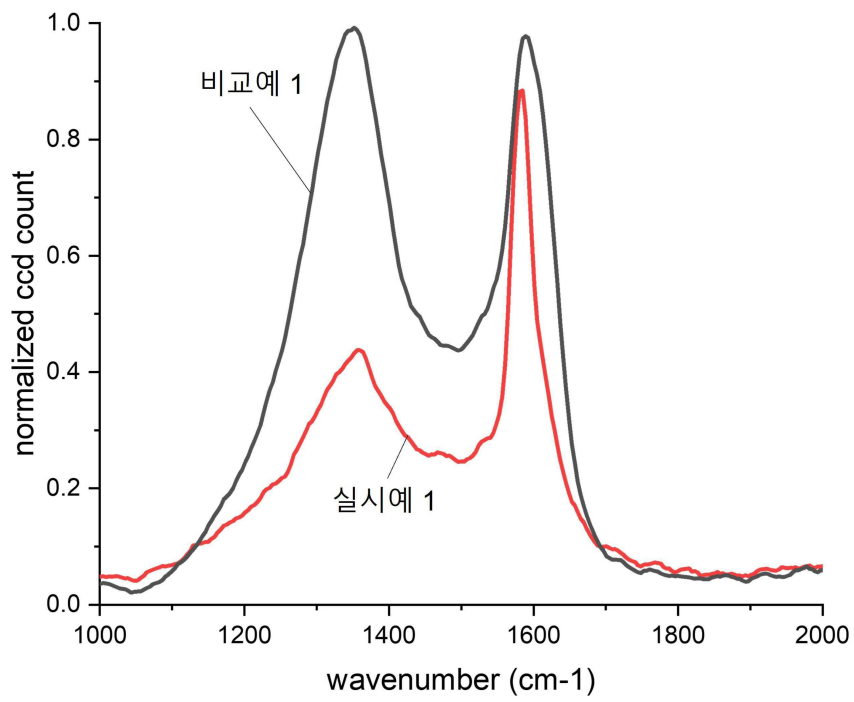
이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

도면

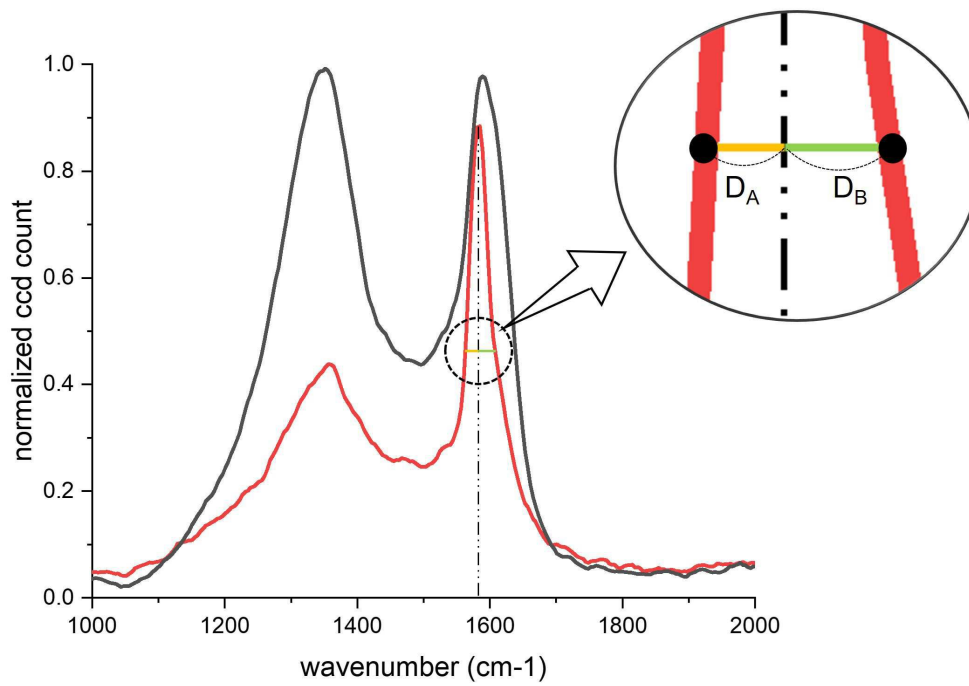
도면1



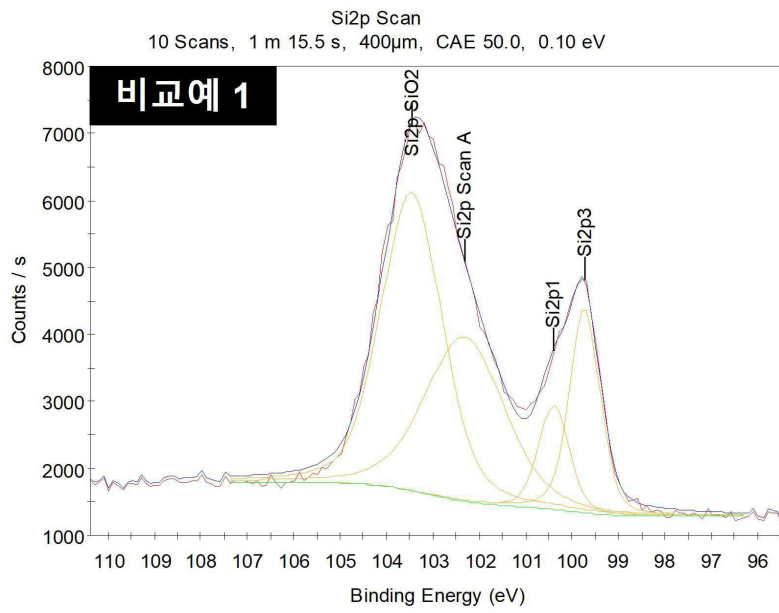
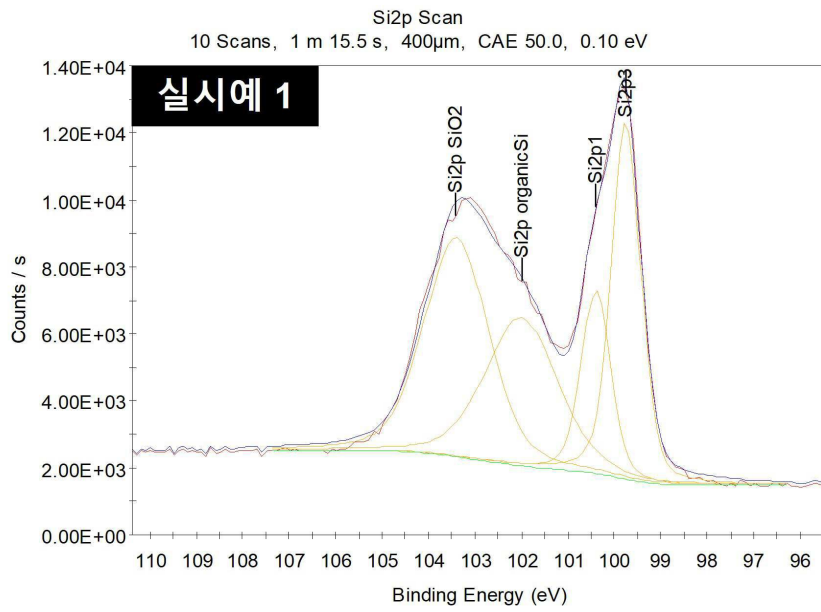
도면2



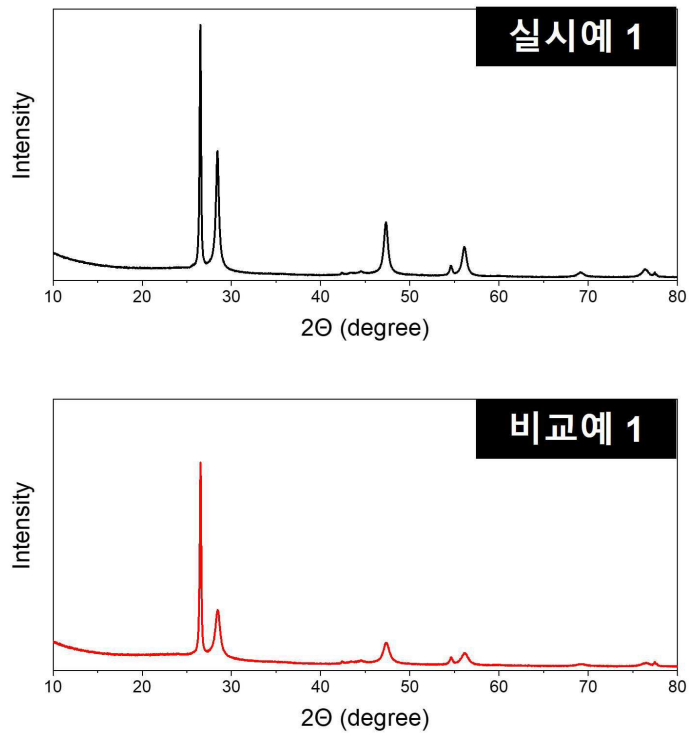
도면3



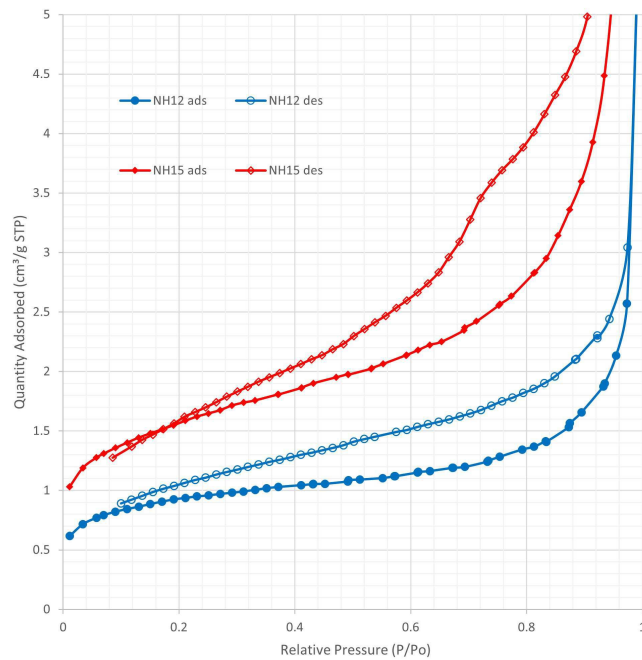
도면4



도면5



도면6



도면7

