



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0077458
(43) 공개일자 2024년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0165603
(22) 출원일자 2023년11월24일
심사청구일자 2023년11월24일
(30) 우선권주장
1020220159297 2022년11월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
(주)씨케이브리지
경기도 용인시 기흥구 홍덕1로 13, 제타워동 제8층 제808호(영덕동, 홍덕아이티밸리)
(72) 발명자
이재균
경기도 용인시 기흥구 홍덕1로 13 홍덕IT밸리 타워동 8층 808호
이상명
경기도 용인시 기흥구 홍덕1로 13 홍덕IT밸리 타워동 8층 808호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서영호

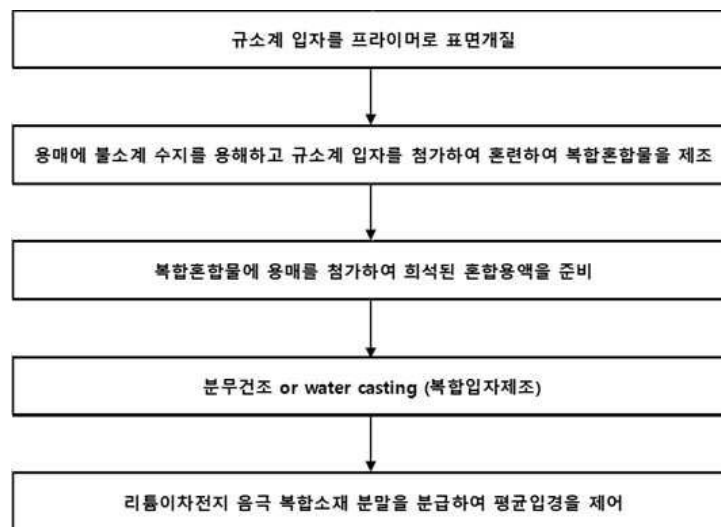
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극 활물질 복합소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 실리콘계 입자의 표면에 불소계 수지를 일정 함량범위로 코팅하여 접촉 손실(contact loss) 및 전해액과의 부반응, 저항 증가에 의한 열화 현상을 방지할 수 있는 음극 활물질 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

신호식

경기도 용인시 기흥구 흥덕1로 13 흥덕IT밸리 타워
동 8층 808호

최재민

경기도 용인시 기흥구 흥덕1로 13 흥덕IT밸리 타워
동 8층 808호

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 있어서,
실리콘계 화합물;
상기 실리콘계 화합물의 표면을 코팅하는 불소계 수지; 및
전도성 입자를 포함하고,
프라이머를 포함하고,
상기 전도성 입자는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 0.1~5 중량%로 포함되며,
상기 전도성 입자의 평균입경(D_{50})은 0.1~20 μm 인 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 실리콘계 화합물은 실리콘, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$), 실리콘-금속 합금, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 금속 합금 및 실리콘-탄소 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 전도성 입자는 흑연, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 실리콘계 화합물에 포함되는 실리콘의 함량범위는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 20~70 중량%인 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 불소계 수지는 상기 실리콘계 화합물 100 중량부 대비 0.1~20 중량부로 포함되는 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 프라이머는 다이메톡시다이페닐실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디실트리메톡시실란, 메틸트라이메톡시실란, 메틸트리톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 옥타디실트리톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 테라에톡시실란, 트리플루오프로필트리톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 헥사메틸다이실라잔, 헥실트리메톡시실란, 3-아크록실프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 실리콘계 입자의 표면에 불소계 수지를 일정 함량범위로 코팅하여 접촉 손실(contact loss) 및 부반응, 저항 증가에 의한 열화 현상을 방지할 수 있는 음극 활물질 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 또는 LiCrO_2 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 소프트카본(이흑연화성 탄소) 및 하드카본(난흑연화성 탄소) 등의 탄소계 물질(carbon based meterial), 또는 산화실리콘(SiO_x) 등의 물질이 사용되고 있다. 상기 음극 활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 발생하여 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 400 mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점을 지니고 있다.

[0004] 따라서, 음극 활물질로서 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)을 가지는 실리콘(silicon, Si)을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되어 왔다.

[0005] 실리콘계 음극 소재는 리튬과 반응 시 반응전과 대비하여 3~4배 가까운 부피 팽창 현상(swelling)이 발생되고, 이로 인해 활물질이 분쇄되는 현상(pulverization)으로 입자가 깨지면서 전기적 접촉 손실(contact loss)이 발생될 뿐만 아니라 새로운 계면이 형성됨에 따른 전해액 분해반응으로 인한 저항증가로 이차전지의 급격한 수명 열화가 발생하는 문제가 있다.

[0006] 리튬 이차전지의 내부 환경은 유기용매인 전해액의 부반응, 충전 또는 방전 시 전압환경, 상기 부반응으로 생성되는 불산(HF) 등으로 인해 고분자의 화학적 안정성이 취약해질 수 있는 환경으로, 고분자를 포함하는 실리콘 입자가 리튬 이차전지 소재로 사용될 경우에는 전해액에 의한 고분자층 용해, 과도한 부피 팽창 현상(swelling)으로 인해 고분자층의 파괴가 가속화되어 음극 소재에서 코팅막으로서의 기능이 약화될 수 있다.

[0007] 불산(HF), 유기용매를 포함하는 베이스 전해액에 4V 이상의 전압을 통과시킨다면 실리콘계 음극 소재 표면에서 전해액 분해현상으로 인한 문제가 발생할 수 있다. 이와 같은 경우 생성되는 부산물인 활성 화학종과 리튬이온이 부반응을 일으켜 이차전지 용량의 비가역적 손실이 발생할 수 있으며, 부반응 산물에 의해 전극 내부의 저항이 과도하게 증가함에 따른 이차전지의 출력 저하 및 수명성능 열화가 발생할 수 있다.

[0008] 상기와 같은 문제를 해소하기 위해 고분자를 포함하는 실리콘 입자의 제조방법이 연구되고 있으며, 종래의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0009] 종래 제조방법의 예로는 실리콘 미립자와 고분자 단량체를 용매 중에서 혼합하여 중합 한 후, 이를 수세 및 건조하여 실리콘 입자를 포함한 고분자를 제조하는 방법이 있는데, 상기 방법은 입자간 응집현상으로 인해 입도의 제어가 어렵고, 수세 시 수처리에 따른 과도한 환경 비용, 건조 시 과도한 에너지 비용이 발생할 수 있다.

[0010] 다른 종래 제조방법의 예로 고분자와 실리콘입자를 용융-혼합하여 경화 후 분쇄하는 방법이 있는데, 경화를 통해 생성된 한 덩어리의 혼합물을 분쇄하기 때문에 입자와 고분자의 입계 또는 실리콘입자 자체가 깨지는 경우 실리콘입자가 노출되는 경우가 발생할 수 밖에 없다.

- [0011] 또한 상기 분쇄를 하기 위해 가하는 높은 에너지는 실리콘/고분자의 계면을 불안정하게 만들어 고분자와 실리콘의 접착력을 약하게 만들 수 있는데, 이 경우 노출된 실리콘입자는 전해액과 직접 닿음으로 인해 전해액 분해반응이 발생되어 초기 비가역용량 증가로 전지의 활용용량이 낮아지는 문제를 발생시키며, 약해진 실리콘/고분자의 계면은 충전 또는 방전 시 실리콘의 팽창에 의해 쉽게 고분자 층이 박리되어 실리콘입자의 탈락이 발생됨에 따른 수명급락 현상을 초래할 가능성이 있다.
- [0012] 상기 분쇄공정의 경우 고분자의 연성 및 실리콘입자의 고강도 특성으로 인해 깨짐이 아닌 짓이겨짐, 늘어남 등의 현상이 발생하여 분쇄공정 자체가 적합하지 않을 뿐 아니라, 고분자의 코팅 및 매트릭스구조 자체의 구현에 적합하지 않다.
- [0013] 상기와 같이, 종래의 실리콘 입자를 포함하는 고분자의 경우 불산(HF), 유기용매를 포함하는 베이스 전해액에 전압을 가해주는 이차전지 환경 내에서 화학적 안정성의 유지가 어려워 부반응에 의한 전지가 열화되는 문제가 발생해 왔다.
- [0014] 또한, 부피 팽창 현상(swelling)의 억제를 위해서는 탄소를 코팅하는 방법이 사용되었는데, 이 방법은 탄소의 취성(brittleness)으로 인해 코팅층이 쉽게 깨져 상기의 목적 달성이 어려운 단점이 존재한다.
- [0015] 따라서, 리튬 이차전지 음극의 접촉 손실(contact loss) 및 부반응, 저항 증가에 의한 열화 현상을 방지할 수 있는 신규의 실리콘계 활물질 입자 및 이의 제조방법의 연구개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 접촉 손실(contact loss) 및 전해액과의 부반응, 저항 증가에 의한 열화 현상을 방지할 수 있는 음극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재는 실리콘계 화합물; 상기 실리콘계 화합물의 표면을 코팅하는 불소계 수지; 및 전도성 입자를 포함하고, 프라이머를 포함하고, 상기 전도성 입자는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 0.1~5 중량%로 포함되며, 상기 전도성 입자의 평균입경(D_{50})은 0.1~20 μm 일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 실리콘계 화합물은 실리콘, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$), 실리콘-금속 합금, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 금속 합금 및 실리콘-탄소 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 전도성 입자는 흑연, 이흑연화성 탄소(soft carbon), 난흑연화성 탄소(hard carbon) 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 실리콘계 화합물에 포함되는 실리콘의 함량범위는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 20~70 중량% 일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 불소계 수지는 상기 실리콘계 화합물 100 중량부 대비 0.1~20 중량부로 포함될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시형태의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재는 용매에 불소계 수지를 용해하여 수지용액을 준비하는 1단계; 실리콘계 화합물 분말과 수지용액을 고형분 농도를 70% 이상으로 하여 혼련(kneading)하여 리튬 이차전지 음극 활물질 복합혼합물을 제조하는 제2 단계; 및 혼합물에 용매를 추가 첨가하여 농도가 희석된 혼합용액을 제조하는 제3단계; 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 상기 혼합 용액을 분무 건조장치를 이용하여 건조하여 리튬이차전지 음극활물질 복합소재 분말을 제조하는 제4단계; 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 분말을 분급

하여 평균입경(D_{50})을 제어하는 제5 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 프라이머의 일 구성으로서의 "리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재"는 상기 실리콘계 화합물과 촉합반응을 수행하면서 불소화 수지와와의 강한 결합을 유도하는 반응기 (아미노기, 비닐기, 에폭시기, 알콕시기, 할로젠기) 등 하나 이상 갖는 화합물이다. 구체적으로, 다이메톡시다이페닐실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디실트리메톡시실란, 메틸트라이메톡시실란, 메틸트리톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 옥타디실트리톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 테라에톡시실란, 트리플루오로프로필트리톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 헥사메틸다이실라잔, 헥실트리메톡시실란, 3- 아크록실프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란 및 이를 포함하는 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 제1단계의 혼합용액에는 전도성 입자가 더 첨가될 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 제1단계의 실리콘계 화합물은 표면이 유기화합물로 개질된 것 일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 제2 단계는 5~60분 동안 30~250 rpm의 속도로 혼련하는 과정을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극소재 및 이의 제조방법은 기계 화학적으로 안정성이 뛰어난 불소계 수지를 실리콘계 화합물에 코팅하고 복합화 함으로써, 전극으로부터 실리콘계 화합물이 탈리되는 현상과 실리콘계 화합물 표면에서 분해산물(SEI)이 과도하게 쌓임으로 발생하는 비가역용량 및 저항의 증가 현상을 방지하여 이차전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0032] 또한, 코팅되는 불소계 수지가 기계적 강도를 유지하면서 전해액을 함유함으로써 음극소재의 이온전도도를 향상시켜 이차전지의 씨레이트 성능(C-rate)을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 리튬 이차전지용 음극소재 및 이의 제조방법을 나타낸 도면이다.

도 2(a)는 비교예 1의 소재, 도 2(b)는 실시예 1의 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 맵핑(mapping) 이미지를 나타낸 것이다.

도 4(a)는 비교예 1의 소재, 도 4(b)는 실험예 2-2의 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과와 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 맵핑(mapping) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 흑연을 포함하지 않은 음극활물질 복합소재(실리콘계 화합물 +프라이머+ 불소계 수지)의 코인셀 첫사이클 충방전 곡선data로, 도 5a의 실시예 3은 적정량의 PVDF 코팅을 한 음극소재, 도 5b의 비교예 3은 PVDF 코팅을 하지 않은 음극소재, 도 5c의 비교예 4는 PVDF 코팅이 과도하게 된 음극소재를 사용한 코인셀 첫사이클 충방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극소재 및 이의 제조방법은 기계 화학적으로 안정성이 뛰어난 불소계 수지를 실리콘계 화합물에 코팅하고 복합화 함으로써, 전극으로부터 실리콘계 화합물이 탈리되는 현상과 실리콘계 화합물 표면에서 분해산물(SEI)이 과도하게 쌓임으로 발생하는 비가역용량 및 저항의 증가 현상을 방지하여 이차전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0036] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수

있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들에 대한 설명은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

- [0037] 본 발명에서의 평균입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재는 실리콘계 화합물; 상기 실리콘계 화합물의 표면을 코팅하는 불소계 수지; 및 전도성 입자를 포함하고, 상기 전도성 입자는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 0.1~5 중량%로 포함되며, 상기 전도성 입자의 평균입경(D_{50})은 0.1~20 μm 일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 실리콘계 화합물은 실리콘, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$), 실리콘-금속 합금, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 금속 합금 및 실리콘-탄소 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 일 수 있다. 이때, 상기 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$) 결정형 SiO_2 , 비결정형 SiO_2 , 결정형Si 및 비결정형Si로 구성된 복합물일 수 있다.
- [0040] 상기 실리콘-금속 합금 또는 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 금속 합금에서, 상기 금속은 전이금속일 수 있고, Al, Cu, Zr, Ni, Ti, Co, Cr, V, Mn 및 Fe 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 이때, 실리콘-금속 합금 또는 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 금속 합금은 전체 금속합금의 중량 대비 20 중량% 이상의 실리콘을 포함하는 합금 소재를 의미한다.
- [0041] 본 발명의 실리콘계 화합물에 포함되는 실리콘의 함량범위는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 20~70 중량% 일 수 있는데, 20 중량% 미만으로 포함될 경우 제조되는 리튬 이차전지의 용량이 작아질 수 있으며, 70 중량% 이상으로 포함될 경우 리튬이온과의 합금화 반응에 의해 과도한 부피팽창에 따라 입자의 크랙(crack)현상이 유발되어 전해액과의 부반응으로 인해 전지의 효율 및 용량유지율이 현저히 저하될 수 있는 문제가 발생할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함되는 불소계 수지는 전해액을 보액(전해액을 흡액하여 머금고 유지 함.)하여 이온전도성을 나타낼 수 있는 것이면 제한 없이 사용 가능하지만, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 플리테트라플로루에틸렌(PTFE) 및 테트라 플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP)에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0043] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 전해액에 과도하게 팽윤되지 않아 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 기계적 강도를 적절히 유지할 수 있으면서도 전해액을 함침할 수 있어 이온전도 성능이 우수하므로, 상기 불소계 수지 중 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 포함되는 것이 가장 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함되는 불소계 수지의 중량평균분자량(M_w)는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 100,000~1,000,000인 것이 바람직 한데, 100,000 미만일 경우에는 수지의 경도는 강하나 연성이 없어, 활물질의 부피팽창을 유연하게 수용하지 못하는 한 문제가 있을 수 있고, 1,000,000을 초과할 경우에는 용액의 점도가 높고 수지의 접착력이 강하여 공정상 입자화가 어려운 한 문제가 있을 수 있다.
- [0045] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 불소계 수지는 상기 실리콘계 화합물 100 중량부 대비 0.1~20 중량부로 포함될 수 있는데, 0.1 중량부 미만으로 포함될 경우 불소계 수지의 양이 너무 적게 포함되어 실리콘계 입자의 팽창에 충분한 기계적 강도를 제공하기 어려우며, 바인더와 입자사이의 접착력 강화효과가 현저히 저하되어 입자의 탈락에 따른 수명저하 현상이 발생될 수 있고, 실리콘계 입자의 표면을 충분히 코팅하지 못해 전해액과 부반응을 효과적으로 막아주기 어려울 수 있다. 20 중량부를 초과하여 포함될 경우 용량에 기여하지 못하는 고분자의 비율이 높아지며 고분자의 전해액 팽윤으로 팽창률이 높아지고, 고분자의 가소성으로 인해 전극 압연 시 전극의 기공이 막혀 저항이 증가하여 비에너지 밀도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0046] 상기 불소계 수지는 화학적으로 안정하고 기계적 물성이 우수하여 상기 실리콘계 화합물의 표면을 감싸는 셸(shell) 구조 및 네트워크 골격을 형성함으로써, 실리콘계 입자가 리튬과 반응하여 부피팽창 할 때 입자의 깨짐 현상을 억제할 수 있고, 셀링 입자가 깨지더라도 불소계 수지로 형성된 셸(shell) 구조 및 네트워크 골격의 내부에 이를 가둠으로써 실리콘계 입자의 탈락에 의한 소실을 방지할 수 있다.
- [0047] 상기 불소계 수지가 형성하는 셸(shell) 구조 및 네트워크 골격은 인접한 입자, 예를 들면 하기에서 설명할 전

도성 입자와의 기계적 접촉을 유지함으로써 전자 또는 리튬이온의 전도성을 향상시킬 수 있다.

- [0048] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에는 불소계 수지 및 실리콘계 화합물의 구조내에 전자전도성을 향상시키기 위해 전도성 입자를 포함할 수 있는데, 상기 전도성 입자는 입상, 판상 또는 선형 입자의 형태를 가질 수 있으며, 금속 및 탄소 또는 이들 중 어느 한 가지 이상으로 구성된 혼합물일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에 포함된 전도성 입자는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 이흑연화성 탄소(soft carbon); 난흑연화성 탄소(hard carbon); 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 전도성 입자 소재 중에서 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에는 흑연, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 포함되는 것이 바람직 할 수 있는데, 전도성이 우수하며, 화학적으로 안정하여 리튬이온과의 반응성이 적어 전해액 분해반응이 작다. 따라서, 전지의 수명 특성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0051] 상기 전도성 입자는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 전체 중량 대비 0.1~5 중량%로 포함될 수 있는데, 0.1 중량% 미만으로 포함될 경우 충분한 전도성을 확보할 수 있는 네트워크(network) 형성이 어려워질 수 있고, 5 중량% 초과하여 포함될 경우 전지의 용량이 저하되고 불소계 수지 고분자 쉘(shell) 구조의 바깥으로 노출되는 전도성 입자의 비율이 높아 전해액 부반응 현상이 증가하거나, 비표면적인 높은 전도성 입자의 특성상 불소계 고분자의 접착력 및 기계적 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0052] 상기 전도성 입자의 평균입경(D_{50})은 0.1~20 μm 일 수 있는데, 0.1 μm 미만일 경우에는 과도한 응집에 의해 분산이 어려운 문제가 있을 수 있고, 20 μm 를 초과할 경우에는 충분한 도전 네트워크 형성에 필요한 입자개수가 부족한 문제가 있을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 실리콘계 화합물의 평균입경(D_{50})은 0.05~15 μm 일 수 있는데, 0.05 μm 미만일 경우 입자의 비표면적 및 실리콘계 화합물 표면의 산화층 비율이 높아 부반응성 및 비용량이 낮아져 전지의 활용용량이 낮아질 수 있으며, 15 μm 를 초과할 경우 리튬 이온의 확산 속도가 느려지고, 실리콘계 화합물 입자의 팽창력이 커져 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 입자가 파괴되어 전지의 수명이 열화되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 평균입경(D_{50})은 1~20 μm 일 수 있는데, 1 μm 미만일 경우 입자가 너무 작아 음극 전극의 기공을 막아 리튬 이차전지의 출력성능을 저하시킬 수 있고, 20 μm 를 초과할 경우 리튬 이온 확산 거리 증대로 저항이 증가하여 리튬 이차전지 출력 성능이 저하되고 전극 두께 방향의 상당 비율이 실리콘계 소재로 구성됨에 따라 실리콘계 복합입자의 부피팽창 시 과도한 팽창응력이 집중되어 전극 합체의 탈리 및 파괴에 따른 전지 수명 급락현상을 초래할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 "프라이머"는 모재와 기능성 코팅층 간에 나노 두께로 코팅하여 밀착력을 향상시키는 버퍼 코팅층의 역할을 수행할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재는 용매에 불소계 수지를 용해하여 수지 용액을 준비하는 1단계; 실리콘계 화합물 분말과 상기 수지 용액을 고형분 농도 70% 이상으로 하여 혼련(kneading)하여 실리콘계 화합물 분말표면과 수지용액이 친화력 높게 혼합되어 혼합물을 만드는 제2단계; 혼합물에 용매를 추가 첨가하여 혼합함으로써 분무건조하기 용이한 농도로 혼합용액을 제조하는 제3단계; 혼합 용액을분무 건조하여 복합소재 분말을 제조하는 제4단계; 및 상기 리튬이차전지용 음극 활물질 복합소재 분말을 분급하여 평균입경(D_{50})을 제어하는 제5단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0057] 상기 불소계 수지는 전해액을 보액하여 이온전도성을 나타낼 수 있는 것이면 제한없이 사용 가능하지만, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 플리테트라플로로에틸렌(PTFE) 및 테트라 플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP)에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있다.
- [0058] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 전해액에 과도하게 팽윤되지 않아 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 기계적 강도를 적절히 유지할 수 있으면서도 전해액을 함침할 수 있어 이온전도 성능이 우수하므로, 상기 불소계 수지 중 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

- [0059] 상기 불소계 수지를 용해하는 용매로는 아세톤, 테트라히드로퓨란, 아세토니트릴, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 디메틸아세트아마이드, NMP(N-methyl pyrrolidone), 물 등이 있고, 이들 용매를 2개 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0060] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재는 용매에 불소계 수지를 용해하여 수지 용액을 준비하는 1단계는 혼합조 내에서 상기 용매에 불소계 수지를 40~80° C에서 500~1500 rpm의 속도로 30분~2시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계일 수 있다.
- [0061] 상기 제1 단계의 혼합용액에는 전도성 입자가 더 첨가될 수 있는데, 상기 전도성 입자는 입상, 판상 또는 선형 입자의 형태를 가질 수 있으며, 금속 및 탄소 또는 이들 중 어느 한 가지 이상으로 구성된 혼합물일 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 전도성 입자는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 이흑연화성 탄소(soft carbon); 난흑연화성 탄소(hard carbon); 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 전도성 입자 소재 중에서 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재에는 흑연, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 포함되는 것이 바람직 할 수 있는데, 전도성이 우수하며, 화학적으로 안정하여 리튬이온과의 반응성이 적어 전해액 분해반응이 작다. 따라서, 전지의 수명 특성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0064] 상기 혼합 용액의 불소계 수지는 상기 실리콘계 화합물 100 중량부 대비 0.1~20 중량부로 포함되는 것이 바람직 하다.
- [0065] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 제조방법에는 상기 혼합용액을 고형분 농도를 70% 이상으로 하여 혼련(kneading)하여 리튬 이차전지 음극 활물질 복합혼합물을 제조하는 제2 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 제2 단계에서는 혼합용액의 고형분 농도를 70% 이상으로 하여 단계를 수행해야 하는데, 고형분 농도를 70% 미만으로 할 경우에는 혼련 에너지가 충분하지 않아 실리콘계 화합물 입자 표면에 수지용액이 충분히 일렉트로웨팅 (electrowetting)되지 않거나, 미립자인 도전성 입자의 분산도가 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [0067] 상기 제2 단계는 5~60분 동안 30~250 rpm의 속도로 혼련하는 과정을 포함할 수 있는데, 상기 혼련 과정에서 5분 미만으로 혼련할 경우, 실리콘계 입자 표면에 수지용액이 충분히 일렉트로웨팅 (electrowetting)되지 않거나 도전성 입자가 충분히 분산 및 혼합되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 60분을 초과하여 혼련할 경우, 과도한 마찰력으로 인해 실리콘계 화합물의 입자표면 손상에 의해 미분이 발생하거나 표면에너지가 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0068] 상기 혼련 과정에서 30 rpm 미만의 속도로 혼련할 경우, 혼련에너지가 부족하여 실리콘계 입자 표면에 수지용액이 충분히 웨팅 (wetting) 되지 않거나 도전성 입자가 충분히 분산 및 혼합되지 않는 문제가 발생할 수 있고 250 rpm을 초과한 속도로 혼련할 경우, 분말의 운동 속도가 커지므로 분말과 용액이 함께 움직이는 혼련 현상 (kneading)보다는 용매와 분말이 분절되어 움직이는 밀링 현상(milling)이 지배적인 환경이 되므로 실리콘계 화합물의 입자표면 손상에 의한 미분이 발생하는 문제가 생길 수 있다.
- [0069] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 제조방법에는 상기 복합혼합물을 분무건조 하기 용이한 농도로 희석하기 위해 용매를 첨가하여 혼합하는 혼합용액 제조단계를 포함할 수 있는데, 이때 고형분 농도는 3%내지 30% 가 바람직하다. 3% 미만의 고형분 농도는 공정수율 및 공정 에너지 효율 저하 문제가 있고, 30% 이상의 농도에서는 점도로 인해 분무건조 공정 설비 내에서 흐름성 저하, 노즐압력 증가 등의 문제가 있다.
- [0070] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 제조방법에는 120~150℃의 온도 범위에서 상기 혼합 용액을 분무 건조장치를 이용하여 건조하는 제4 단계를 포함할 수 있는데, 120℃미만의 온도 조건에서 수행될 경우 용매가 충분히 건조되지 않아 입자가 크게 뭉치는 문제가 발생할 수 있고, 150℃를 초과하는 온도 조건에서 수행될 경우 불소계 수지가 용해(melting)되어 입자와 입자간 붙는 현상 및 수지의 열중합, 분해 등의 열변성에 의한 물성변화 문제가 발생할 수 있다.
- [0071] 상기 분무 건조장치는 방폭형 또는 일반 분무건조기를 사용할 수 있다.

- [0072] 여기에서 분무건조의 대상인 상기 혼합 용액의 주입부 온도는 120~180℃, 배출부 온도는 70~110℃ 일 수 있다. 액체의 주입 속도 및 압축 공기의량은 분무건조기의 용량, 증발량, 액적 크기, 액체의 점도에 따라 변경될 수 있으며, 분무건조 후 불소계 수지가 코팅된 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재가 회수될 수 있다.
- [0073] 분무건조 진행 시 주입부 온도가 120℃ 미만이면, 잔류 수분에 의해 건조분말 제조가 어렵고 섭씨 180℃를 초과하면, 실리콘의 산화가 유발되는 문제가 있을 수 있다.
- [0074] 상기 배출부 온도가 섭씨 70℃ 미만이면, 습윤하여 복합소재 입자의 회수가 어렵고, 110℃를 초과하면 열변형 문제로 회수용기 선택의 폭이 좁고, 실리콘의 산화가 유발되는 등의 문제가 있다.
- [0075] 본 발명의 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 제조방법에는 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 분말을 분급하여 평균입경(D₅₀)을 제어하는 제5 단계가 포함될 수 있다.
- [0076] 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 분말을 분급하는 방법으로는 분리가 가능한 것이면 어느 것이든 좋지만, 체분급기, 기류분급기를 사용하여 분급하고, 평균입경(D₅₀) 또는 입도 분포를 제어할 수 있다.
- [0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위해서 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0079] **실시예 0 : 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재의 제조**
- [0080] <불소계수지와 SiO_x의 접착력(접합성) 향상을 위한 SiO_x 입자 표면의 표면개질(primer 도입 단계)>
- [0082] (1). 반응기에 산화규소(SiO_x) 2kg을 에탄올 4L에 분산한 후 상온에서 600rpm으로 교반하면서 프라이머인 헥실트리메톡시실란(hexyltrimethoxysilane, HTMS) 20mL를 천천히 적가하였다. 순차적으로 암모니아수(NH₄OH, ~30%) 40mL를 투입한 후 40℃에서 4시간 동안 반응하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 통해 HTMS로 개질된 SiO_x(SiO_x-HTMS)와 잔류 HTMS와 NH₄OH를 분리하였고, 에탄올로 3차례 세척과 원심분리를 반복하였다. 세척이 끝난 SiO_x-HTMS를 60℃에서 감압 건조하였다.
- [0084] (2). 혼합조 내에서 NMP(N-methyl pyrrolidone) 용매 850 mL에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 수지 200g를 800rpm의 속도로 40℃에서 1시간 동안 교반하여 완전히 용해하고 여기에 HTMS프라이머로 개질된 SiO_x(SiO_x-HTMS) 1800g을 첨가하여 100rpm으로 혼련하여 혼합물을 준비하였다.
- [0086] <분무건조 방식>
- [0087] (3-1). 반응용기에서 상기 혼합물에 NMP를 17.15L를 첨가하여 1200rpm의 속도로 1시간 동안 교반하여 고형분 농도 10%로 희석된 혼합 용액을 제조한 후 190℃에서 상기 혼합 용액을 분무건조장치인 Yamato Spray Dryer(ADL311SA)를 이용하여 건조하였다. 여기에서 상기 분무 건조장치의 주입부의 온도는 170℃ 배출부의 온도는 100℃로 하여 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)로 표면 코팅된 실리콘계 음극 활물질 복합소재 분말 약1800g을 얻었다.
- [0089] <Water casting 방식>
- [0090] (3-2). 반응용기에서 상기 혼합물에 NMP를 17.15L를 첨가하여 1200rpm의 속도로 1시간 동안 교반하여 고형분 농도 10%로 희석된 혼합 용액을 제조한 후 400 rpm으로 교반하는 증류수 600L에 100mL/min의 속도로 상기 혼합용액을 적가하여 고형화한 후 원심분리를 통해 용매와 분리하여 60℃ 온도로 건조하여 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)로 표면 코팅된 실리콘계 음극 활물질 복합소재 분말 약 1600g을 얻었다.
- [0092] (4). 상기 리튬 이차전지 음극 활물질 복합소재 분말을 분급하여 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)로 표면 코팅

된 평균입경(D50) 10 μm 인 실리콘계 음극 활물질 복합소재 분말 약 1500g을 제조하였다.

[0094] 실시예1: 분무건조 방식을 이용한 불소계 수지가 10% 코팅 된 리튬 이차전지 음극 활물질의 제조

[0095] 상기 실시예0의 (3-1)의 공정과 같은 방법으로 불소계 수지가 3% 코팅된 실리콘계 음극활물질 소재를 제조하였다.

[0097] 실시예2: Water casting방식을 이용한 불소계 수지가 10% 코팅 된 리튬 이차전지 음극 활물질의 제조

[0098] 상기 실시예0의 (3-2)의 공정과 같은 방법으로 불소계 수지가 10% 코팅된 실리콘계 음극활물질 소재를 제조하였다.

[0100] 비교예1: 표면이 불소계 수지로 코팅되지 않은 리튬 이차전지 음극 활물질의 제조

[0101] 상기 실시예 0의 (1)의 공정에서 사용한 것과 같은 SiO_x 를 사용하였으나 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 수지로 코팅하지 않은 것이 다르다.

[0103] 비교예2: 표면에 불소계 수지가 50%로 과다 코팅된 음극활물질의 제조

[0104] 상기 실시예 0의 (1)의 공정에서 폴리비닐리덴 수지 1000g을 NMP 4.5L에 용해시키고(3-1) 내지 (3-2)공정에서 34L의 NMP로 희석하는 것을 제외하면, 같은 방법으로 제조하였다.

[0106] 실험예 1: 프라이머가 도입된 산화실리콘(SiO_x)의 EDS 분석

[0107] 상기 실시예 0에서 산화실리콘(SiO_x)이 프라이머(HTMS)로 개질되었음을 확인하기 위해 하기의 표 1에 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 정량분석 결과를 바탕으로 계산된 SiO_x 와 SiO_x -HTMS 소재의 표면 원소조성을 나타내었다.

[0108] C의 비율이 높아지고, Si 및 O의 비율이 낮아짐을 확인하여 SiO_x 표면의 HTMS의 개질을 통해 소수성을 띄는 C_6H_{13} -탄화수소막이 형성됨을 확인하였다.

표 1

	Element	At.No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error[%] (3 sigma)
SiO_x	C	6	9.52	11.61	19.19	2.99
	O	8	28.15	34.33	42.60	8.70
	Si	14	44.31	54.05	38.20	6.15
	Pt	78	0.00	0.00	0.00	0.00
			81.98	100.00	100.00	
SiO_x -HTMS	C	6	9.89	12.71	20.85	3.13
	O	8	26.30	33.80	41.63	8.20
	Si	14	41.63	53.49	37.53	5.78
	Pt	78	0.00	0.00	0.00	0.00
			77.82	100.00	100.00	

[0112] 실험예 2-1: 분무건조 방식으로 제조한 음극 활물질 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석

[0113] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리콘계 음극 활물질 소재에 대하여 구조체 입자의 형상 및 내부 미세

구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM) 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 2에 나타내었다.

도 2(a)는 비교예 1의 소재, 도 2(b)는 실시예 1의 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 2(a)에서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 이산화규소(SiO_2)의 표면에 형성되지 않은 것이 나타났고, 도 2(b)에서는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 이산화규소(SiO_2)의 표면에 무정형으로 형성된 것이 확인되었다.

도 3은 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 맵핑(mapping) 이미지를 나타낸 것으로, 도 3(a)는 비교예 1의 소재, 도 3(b)는 실시예 0의 소재의 분석 결과를 나타낸 도면이다. 이를 통해 도 3(b)에서 실시예 0의 소재에서 무정형의 형성된 부분(진한 녹색)이 PVDF 수지로 확인되었다.

하기의 표 2은 상기 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 정량분석 결과를 바탕으로 계산된 상기 실시예 1 및 비교예 1의 소재의 조성을 나타낸 것이다. 비교예 1에서는 소재 표면에 불소(F)가 존재하지 않지만 제조예 1에서 불소(F)가 0.84% 정도 존재함을 확인할 수 있었다.

표 2

	Element	At.No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
실시예1	C	6	30.61	20.88	45.06
	O	8	21.85	14.91	24.15
	Si	14	41.33	28.20	26.02
	F	9	1.23	0.84	1.15
비교예1	C	6	21.38	14.76	33.36
	O	8	26.96	18.60	31.57
	Si	14	45.73	31.55	30.50

실험예 2-2: Water Casting 방식으로 제조한 음극 활물질 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석

상기 실시예2 및 비교예 1에서 제조된 실리콘계 음극 활물질 소재에 대하여 구조체 입자의 형상 및 내부 미세구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM) 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

도 4(a)는 비교제조예 1의 소재, 도 4(b)는 실험예 2-2의 소재의 주사전자현미경(FE-SEM) 분석 결과와 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 맵핑(mapping) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4(a)에서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 이산화규소(SiO_2)의 표면에 형성되지 않은 것이 나타났고, 도 4(b)에서는 약 100nm 크기의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 자기조립나노구조체가 산화규소(SiO_x)의 표면에 조립막을 형성하고 있는 것으로 확인되었다. 또한 EDS확인 한 결과 나노구조체가 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)으로 확인(녹색)되었다.

하기의 표 3은 상기 에너지 분산형 분광분석법(EDS, energy dispersive spectrometer)을 통한 정량분석 결과를 바탕으로 계산된 상기 실시예2 및 비교예 2의 소재의 조성을 나타낸 것이다. 비교예 1에서는 소재 표면에 불소(F)가 존재하지 않지만 실시예2에서 불소(F)가 4.864% 정도 존재함을 확인할 수 있었다.

표 3

	Element	At.No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error[%] (3 sigma)
실시예2	C	6	18.88	23.77	35.78	6.00
	O	8	22.16	27.89	31.53	7.09
	F	9	4.06	5.11	4.86	1.42
	Si	14	34.35	43.23	27.84	4.77
	Pt	78	0.00	0.00	0.00	0.00
			79.45	100.00	100.00	
비교예2	C	6	10.40	13.78	22.62	3.31
	O	8	23.96	31.77	39.14	7.51
	F	9	0.06	0.08	0.08	0.03
	Si	14	41.0	54.38	38.17	5.70
	Pt	78	0.00	0.00	0.00	0.00
			75.44	100.00	100.00	

실험예 3: 비표면적 및 기공부피 분석

상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질 복합소재 분말 2g의 비표면적과 기공부피를 분석하기 위하여, 질소 흡탈착 실험을 수행하였다.

질소 흡탈착 실험은 BET 비표면적 분석장비(BET, Brunauer Emmett Teller)를 이용하여, 흡착 등온 곡선 을 얻기 위해 77K의 온도 하에서 N₂ 흡착을 수행하였다.

이때, 비표면적($a_{s, BET}$)은 BET식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 이용하였으며, 총 기공부피(total pore volume)는 상기 조건에서 흡착된 질소의 양을 통해 산출하였다.

하기의 표 4는 BET 비표면적 분석 결과를 나타낸 것이고, 각 항목의 의미는 하기와 같다.

V_m : 시료 표면에 단분자층을 형성하는 데에 필요한 흡착량 (cm^3/g)

$a_{s, BET}$: 시료의 비표면적 ($m^2 g^{-1}$)

C: BET 상수 (BET constant)

total pore volume: 총 기공 부피 ($cm^3 g^{-1}$)

표 4

항목	실시예 1	비교예 1
V_m	$0.99cm^3(STP)g^{-1}$	$1.027cm^3(STP)g^{-1}$
$a_{s, BET}$	$4.309m^2 g^{-1}$	$4.47m^2 g^{-1}$
C	59.426	132.59

total pore volume ($P/P_0 = 0.99$ 조건에서)	$0.032258 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$0.01724 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
---	--	---------------------------------------

[0150] **실험예 4: 기공크기 분석**

[0151] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 소재의 기공 크기는 Micromeritics사의 Surface area analyzer(ASAP-2420)로 측정하였다. 구체적으로, 실시예 1 및 비교예 1로부터 획득한 샘플의 질소 가스 등온 흡탈착 곡선(nitrogen gas sorption isotherm)에서 얻어지는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기공 크기 분포 곡선의 최대 피크 위치를 측정하여 분말 입자의 기공 크기를 측정하였다.

[0152] 하기의 표 5는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기공 크기 분석 결과를 나타낸 것이고, 각 항목의 의미는 하기와 같다.

[0153] V_p : 세공 용적($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

[0154] $d_{p, \text{ peak}}(\text{Vol})$:

[0155] a_p : 기공의 비표면적

[0156] average pore diameter: 평균 기공 직경

[0157] median pore diameter: 중간 기공 직경

표 5

[0159]

항목	실시예 1	비교예 1
V_p	$0.031452 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$0.016656 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$d_{p, \text{ peak}}(\text{Vol})$	103.54nm	90.216nm
a_p	$4.8915 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$4.5296 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Average pore diameter	25.72nm	14.709nm
Median pore diameter	54.246nm	24.057nm

[0161] 상기와 같이 실시예 1은 비교예 1과 대비하여 평균 기공 직경(average pore diameter) 및 중간 기공 직경(median pore diameter)의 크기가 커서, 음극소재로서 사용된 실리콘의 구조변화를 최소화하고, 충-방전 전기화학반응 동안 부피팽창을 완하시켜 사이클 안정성을 높일 수 있다.

[0163] **실험예 5: 충전 용량, 방전 용량 및 쿨롱 효율의 평가**

[0164] 실시예 0의 분말을 슬러리 형태로 제조하기 위하여 실시예0의 분말 19.2wt.%, 인조흑연 76.8%, Super P 1wt.%, CMC 1.3wt.% 및 SBR 1.7wt.%의 비율로 물과 함께 혼합하여 고형분 농도 50% 상태로 제조하였다. 상기 슬러리를 구리(Cu) 금속 박막에 $160 \text{ mg}/25 \text{ cm}^2$ 의($6 \text{ mg}/\text{cm}^2$) 로딩으로 도포, 건조하였고, 이때 순환되는 공기의 온도는 70°C 였다.

[0166] 이어서, 상기 슬러리가 도포, 건조된 음극 집전체를 압연(roll press)하고 120°C 의 진공 오븐에서 8시간 동안 건조시켜 음극을 제조하였다.

[0167] 상기 음극을 각각 1.13cm^2 의 원형으로 절단하여 이를 작업 전극(working electrode)으로 하고, 상대 전극(counter electrode)은 Li-metal을 사용하였다.

[0168] 상기 상대 전극과 작업 전극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피가 4:3:3인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 이 용해된 전해액을 주입하여 Li-metal 및 음극이 1장씩 포함된 코인 하프 전지(coin-half-cell)을 5개 제조하여 가장 높은 값과 낮은 값을 제외하여 3개 셀의 값을 평균하였다.

[0169] 상기 코인 하프 전지(coin-half-cell)를 하기의 표 6와 같은 조건으로 **25도의 온도에서** 각각 충전 용량, 방전 용량 및 쿨롱 효율을 평가하는 실험을 진행하였다.

표 6

사이클	전류밀도 조건	충전 cut-off 전압	방전 cut-off 전압	휴지시간
1~3	$0.3\text{mA}/\text{cm}^2$	0.01V	1.5V	10분
4~50	$0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$			

[0174] 상기 1~3 사이클에서는 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 충전하여 전압 0.01V 도달 시 cut-off한 후 OCV상태로 10분의 휴지기를 두고, $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 방전하다가 전압이 1.5V에 도달 시 cut-off 되도록 설정하여 각 사이클 충전 및 방전을 진행하였다.

[0175] 상기 4~50 사이클에서는 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 충전하여 전압 0.01V 도달 시 cut-off한 후 OCV상태로 10분의 휴지기를 두고, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 방전하다가 전압이 1.5V에 도달 시 cut-off 되도록 설정하여 각 사이클 충전 및 방전을 진행하였다.

[0176] 상기 코인 하프 전지(coin-half-cell)를 상기 표 6의 조건으로 첫사이클 충전 용량, 방전 용량, 초기비가역용량, 쿨롱 효율(Coulombic efficiency), 50사이클 용량유지율 및 전극접착력을 평가한 결과는 하기의 표 7 과 같았다.

[0177] 실시예 1에서 50사이클용량유지율은 91.3으로 비교예1과 비교예2보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

표 7

	실시예 1	비교예 1	비교예2
첫사이클 충전용량 (mAh/g)	617.4	711.68	492.8
첫사이클 방전용량(mAh/g)	528.6	602.2	425.9
초기비가역용량(mAh/g)	88.9	109.4	66.9
초기효율(%)	85.6	84.6	86.4
50사이클용량유지율	91.3	52.3	87.8
전극접착력(N)	0.42	0.23	0.43

[0182] 또한 실시예 0의 분말을 슬러리 형태로 제조하기 위하여 실시예0의 분말 96%, Super P 1wt.%, CMC 1.3wt.% 및 SBR 1.7wt.%의 비율로 물과 함께 혼합하여 고형분 농도 50% 상태로 제조하였다. 상기 슬러리를 구리(Cu) 금속

박막에 160mg/25cm²의(6mg/cm²) 로딩으로 도포, 건조하였고, 이때 순환되는 공기의 온도는 70℃였다. 상기 표 6의 조건으로 첫사이클 충전 용량, 방전 용량, 초기비가역용량, 쿨롱 효율(Coulombic efficiency), 50사이클 용량유지를 및 전극접착력을 평가해 보았고 그 평가 결과는 하기의 표 8과 같았다.

[0183] 실시예 3에서 50사이클용량유지율은 69.5로 비교예3과 비교예4보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0184] 표8과 도 5-1, 5-2, 5-3에서 실시예 3은 적정량의 PVDF 코팅이 된 음극소재이고 비교예 3은 PVDF 코팅을 하지 않은 음극소재이며 비교예 4는 PVDF 코팅이 과도한 음극소재이다.

표 8

[0186]

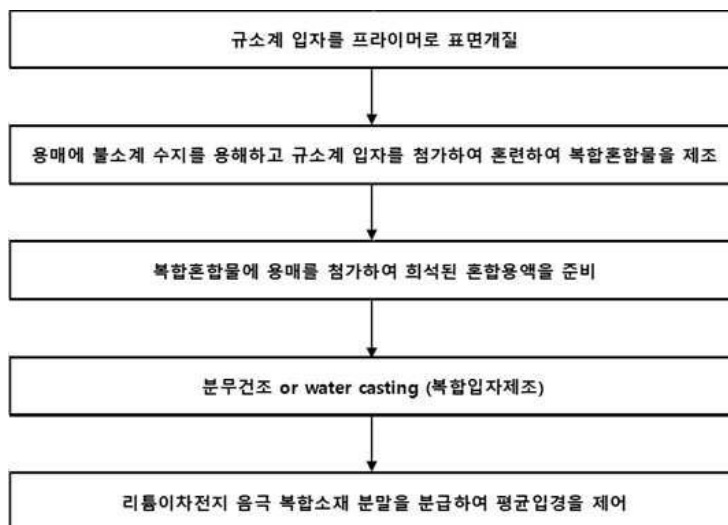
	실시예 3	비교예 3	비교예4
첫사이클 충전용량 (mAh/g)	2095.7	2263.5	1034.6
첫사이클 방전용량(mAh/g)	1467.3	1630.7	744.9
초기비가역용량(mAh/g)	628.4	632.8	289.7
초기효율(%)	70	72	72
50사이클용량유지율	69.5	36.2	60.3

[0189] 각 실시예 및 비교예의 음극소재는 동등 수준의 초기효율을 나타내나, 초기 충전 시의 전압곡선을 통해 충전 저항 수준이 다를 수 있다. 초기 충전 시의 전압곡선 그래프는 도 5에 나타내었다.

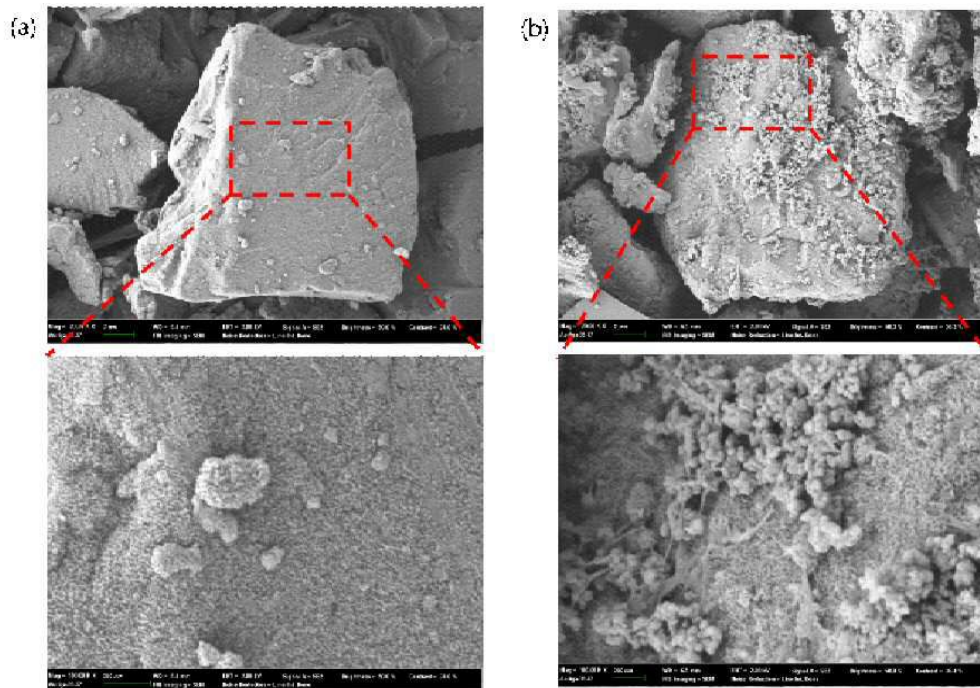
[0190] 실시예 3의 경우 충전 곡선 전압 비교 시 비교예 3대비 충전 전압이 높게 형성되어 있으며, 0.01V에서 시작하는 CV충전량 비율이 비교예3 대비 현저히 낮음을 볼 때 본 발명자들이 PVDF코팅에 의해 기대하는 낮은 표면저항이 실현되었다고 볼 수 있다. 반면 비교예4의 경우 CV충전량 비율이 전체의 40% 수준으로 매우 높음을 알 수 있고 이는 초기 부도체인 PVDF가 표면에 과량으로 존재함에 따라 저항으로 작용되었기 때문으로 볼 수 있다.

도면

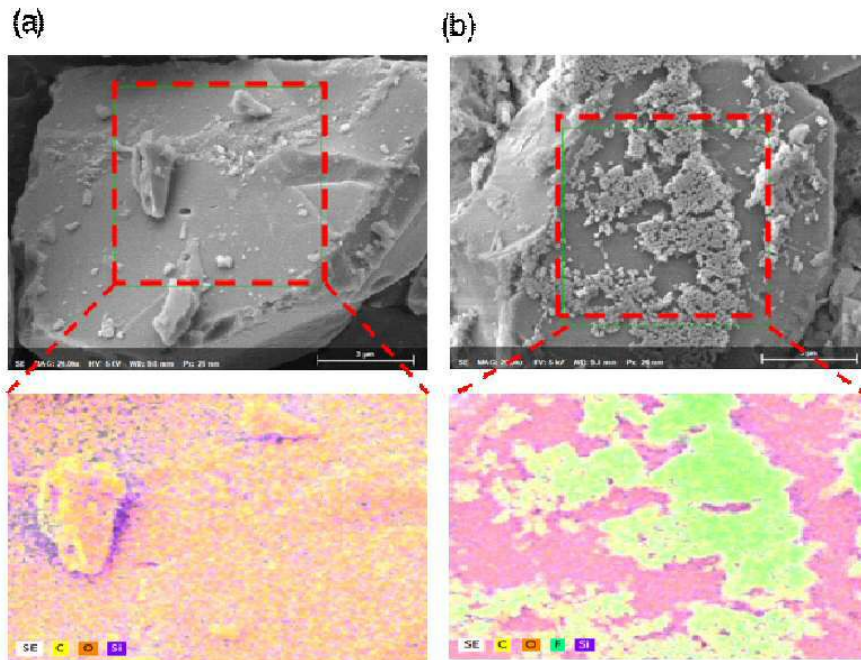
도면1



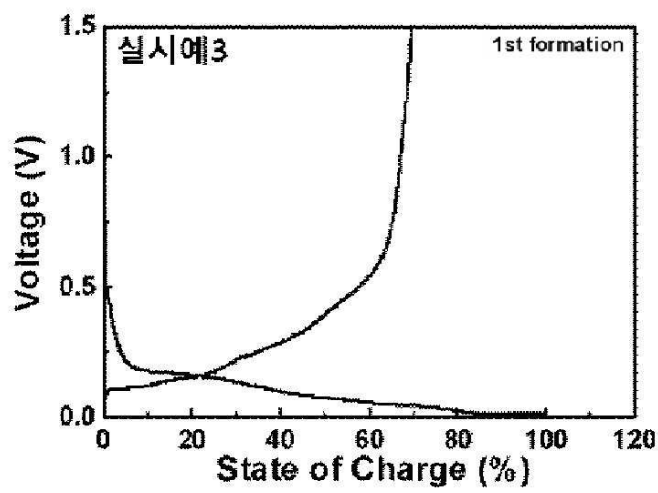
도면2



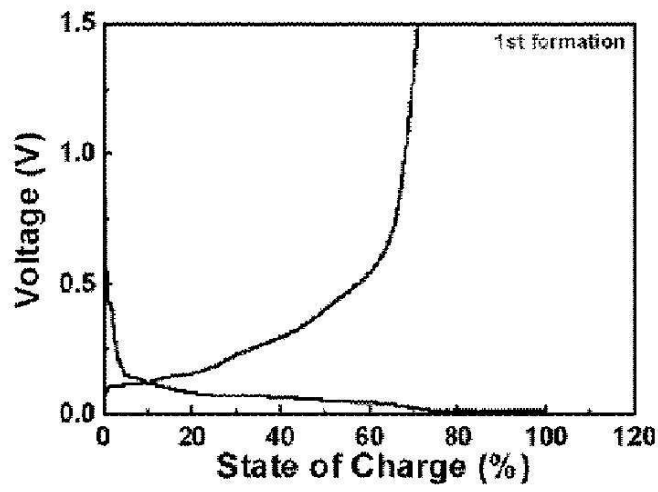
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

