

# (19) 대한민국특허청(KR)

# (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

**H01M 4/58** (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01) **H01M 10/02** (2006.01)

(21) 출원번호10-2008-0015265(22) 출원일자2008년02월20일

심사청구일자 **2009년11월20일** (65) 공개번호 **10-2009-0090033** 

(43) 공개일자 2009년08월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060087003 A\*

JP2000058043 A

JP10308207 A

KR1020040100058 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(45) 공고일자 2011년12월13일

(11) 등록번호 10-1093918

(24) 등록일자 2011년12월07일

(73) 특허권자

## 삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

#### 김봉철

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(74) 대리인

서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박진

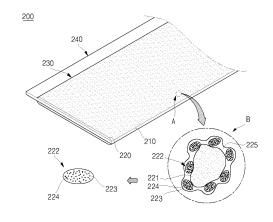
# (54) 리튬이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는리튬이차전지

# (57) 요 약

본 발명은 방전용량, 충/방전 효율 및 수명특성을 현저히 향상시킨 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

본 발명에 따른 리튬이차전지는 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극, 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되어 함께 권취되는 세퍼레이터, 및 상기 리튬 이온을 이용시킬 수 있는 전해질을 포함하고, 상기 음극활물질은 리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자, 상기 흑연입자의 표면 상에 결합 형성되는 금속복합체, 및 상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자의 표면에 형성된 탄소코팅층을 포함하고, 상기 금속복합체는 상기 리튬과 합금화하지 않는 금속으로 형성되는 제1 금속화합물과, 상기 리튬과 합금화하는 금속으로 형성되는 제2 금속화합물을 포함하여 이루어지고 상기제1 금속화합물은 상기 제2 금속화합물과 화합물을 형성한다.

#### 대 표 도 - 도2



#### 특허청구의 범위

#### 청구항 1

리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자, 및

상기 흑연입자의 표면 상에 결합 형성되는 금속복합체

를 포함하고,

상기 금속복합체는 구리(Cu), 니켈(Ni), 티탄(Ti) 및 철(Fe)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 금속화합물과, 실리콘(Si)인 제2 금속화합물을 포함하여 이루어지고,

상기 제1 금속화합물은 상기 제2 금속화합물과 화합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물 질.

# 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속복합체와 상기 흑연입자의 결합은 상기 제1 금속화합물에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이 차전지용 음극활물질.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속복합체는 상기 제1 금속화합물의 기지에 상기 제2 금속화합물의 입자가 분포되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자는 표면에 탄소코팅층이 더 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속복합체에 포함되는 상기 제2 금속화합물의 함량은 상기 금속복합체 전체 대비 25 내지 50wt%인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.

#### 청구항 8

리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극활물질을 포함하는 양극,

리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극활물질을 포함하는 음극,

상기 양극 및 음극 사이에 개재되어 함께 권취되는 세퍼레이터, 및

상기 리튬 이온을 이용시킬 수 있는 전해질

을 포함하고,

상기 음극활물질은 리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자,

상기 흑연입자의 표면 상에 결합 형성되는 금속복합체, 및

상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자의 표면에 형성된 탄소코팅층

을 포함하고,

상기 금속복합체는 구리(Cu), 니켈(Ni), 티탄(Ti) 및 철(Fe)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 금속화합물과, 실리콘(Si)인 제2 금속화합물을 포함하여 이루어지고,

상기 제1 금속화합물은 상기 제2 금속화합물과 화합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제8항에 있어서,

상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자는 표면에 탄소코팅층이 더 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전 지.

# 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

# 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대한 것이다.

#### 배경기술

- [0002] 일반적으로 비디오 카메라, 휴대용 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동전원으로 사용되는 이차전지에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 이차전지는, 예를 들면, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지, 리튬 이차전지 등이 있다. 이들 중에서 리튬 이차전지는 재충전이 가능하고 소형 및 대용량화가 가능한 것으로서, 작동 전압이 높고 단위 중량 당 에너지 밀도가 높다는 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다.
- [0003] 리튬이차전지의 음극활물질로 종래에는 에너지 밀도가 매우 높은 리튬 금속을 사용하는 것이 제안되었으나, 충전시에 음극에 덴드라이트(dendrite)가 형성되고, 이는 계속되는 충/방전시에 세퍼레이터를 관통하여 대극인 양극에 이르러 내부 단락을 일으킬 우려가 있다. 또한 석출된 덴드라이트는 리튬 전극의 비표면적 증가에 따른 반응성을 급격히 증가시키고 전극 표면에서 전해액과 반응하여 전자전도성이 결여된 고분자 막이 형성된다. 이때문에 전지 저항이 급속히 증가하거나 전자전도의 네트워크로부터 고립된 입자가 존재하게 되고 이는 방전을 저해하는 요소로서 작용하게 된다.
- [0004] 이러한 문제점 때문에 음극활물질로 리튬 금속 대신 리튬 이온을 흡수/방출할 수 있는 흑연 재료를 사용하는 방법이 제안되었다. 일반적으로 흑연 음극활물질은 금속 리튬이 석출되지 않기 때문에 덴드라이트에 의한 내부 단락이 발생되지 않고 이에 따른 부가적인 단점이 발생되지 않는다. 그러나 흑연의 경우 이론적인 리튬 흡장 능력이 372mAh/g으로, 리튬 금속 이론 용량의 10%에 해당하는 매우 작은 용량이며, 수명열화가 심하다는 문제점이 있다.
- [0005] 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 현재 활발히 연구되고 있는 물질이 금속계 또는 금속간 화합물계의 음극활물질이다. 그러나 이러한 금속 등을 포함한 금속 활물질의 경우 이론적 방전 용량은 매우 높지만 전기화학적인 가역성 및 이에 따른 충/방전 효율, 그리고 전기화학적인 싸이클링시 충방전 용량의 저하 속도가 매우 빠른단점을 나타내고 있다.

# 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 방전용량, 충/방전 효율 및 수명특성을 현저히 향상시킨 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

# 과제 해결수단

- [0007] 본 발명에 따른 음극활물질은 리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자, 및 상기 흑연입자의 표면 상에 결합 형성되는 금속복합체를 포함하고, 상기 금속복합체는 구리(Cu), 니켈(Ni), 티탄(Ti) 및 철(Fe)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 금속화합물과, 실리콘(Si)인 제2 금속화합물을 포함하여 이루어지고, 상기 제1 금속화합물은 상기 제2 금속화합물과 화합물을 형성한다.
- [0008] 삭제
- [0009] 상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자는 표면에 탄소코팅층이 더 형성될 수 있고, 상기 금속복합체는 상기 제1 금속화합물의 기지에 상기 제2 금속화합물의 입자가 분포되어 이루어질 수 있는데, 이 경우, 상기 금속복합체와 상기 흑연입자의 결합은 상기 제1 금속화합물에 의해 이루어질 수 있다. 또한, 상기 금속복합체에 포함되는 상기 제2 금속화합물의 함량은 상기 금속복합체 전체 대비 25 내지 50wt%일 수 있다.
- [0010] 한편, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 본 발명에 따른 리튬이차전지는 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양 극활물질을 포함하는 양극, 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음 극 사이에 개재되어 함께 권취되는 세퍼레이터, 및 상기 리튬 이온을 이용시킬 수 있는 전해질을 포함하고, 상기 음극활물질은 리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자, 상기 흑연입자의 표면 상에 결합 형성되는 금속복합체, 및 상기 금속복합체가 결합된 상기 흑연입자의 표면에 형성된 탄소코팅층을 포함하고, 상기 금속복합체는 상기 리튬과 합금화하지 않는 금속으로 형성되는 제1 금속화합물과, 상기 리튬과 합금화하는 금속으로 형성되는 제2 금속화합물을 포함하여 이루어지고, 상기 제1 금속화합물은 상기 제2 금속화합물과 화합물을 형성한다.

#### 直 과

- [0011] 본 발명은 충방전 과정에서 제2 금속화합물이 리튬을 흡장 또는 방출하더라도 제1 및 제2 금속화합물이 화합물을 형성하므로 제2 금속화합물이 제1 금속화합물에 의하여 안정적으로 지지되게 되므로 충방전 효율 및 수명특성이 현저하게 증대된다.
- [0012] 또한, 본 발명은 음극활물질로 금속복합체를 사용하므로 리튬 흡장 능력을 현저하게 향상시키면서도, 전기화학 적인 가역성를 확보할 수 있다.

# 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명의 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 후술하는 실시예는 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한도내에서 다양한 형태로 변형될 수 있다. 이하에서 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어 들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어들은 관련 기술 문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다. 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [0014] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이차전지를 개략적으로 도시한 사시도이다. 한편, 도 1에서는 원통형 리튬이차전지에 대하여 도시하고 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 각형이나 파우치형에 적용 가능하다.
- [0015] 도면을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬이차전지(1000)는 양극(100)과 음극(200), 양극(100) 및 음극(200) 사이에 개재되어 함께 권취되는 세퍼레이터(300), 양극(100)과 음극(200) 및 세퍼레이터(300)에 합침된 전해액(미도

시)을 포함하여 이루어진다.

- [0016] 또한, 리튬이차전지(1000)는 도시된 바와 같이 양극(100) 및 음극(200)과 세퍼레이터(300)를 수용하는 캔(400), 캔(400) 상부의 개구부를 마감하는 캡조립체(500)를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0017] 양극(100)은 박판의 알루미늄 호일로 형성되는 양극집전체(미도시)의 양면에 리튬계 산화물을 주성분으로 하는 양극활물질(미도시)이 도포되어 형성된다. 또한, 양극집전체의 양단에는 양극활물질층이 코팅되지 않은 영역인 양극무지부(미도시)가 소정영역으로 형성된다. 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)로 LiMn204, LiCo02, LiNiO2, LiFeO2 등을 사용할 수 있다
- [0018] 음극(200)은 박판의 구리 호일의 음극집전체(도 2의 참조부호 210, 이하동일)와 음극집전체(도 2의 참조부호 210, 이하동일)의 양면에 음극활물질(도 2의 참조부호 220, 이하동일)이 도포되어 코팅부(도 2의 참조부호 230, 이하동일)형성된다. 또한 음극집전체(210)의 양단에는 음극활물질(220)이 코팅되지 않은 영역인 음극무지부(도 2의 참조부호 240, 이하동일)가 형성된다.
- [0019] 한편, 음극(200)에 포함되는 음극활물질(220)은 리튬과 합금화하지 않는 금속과 리튬과 합금화하는 금속복합체를 이용하여 리튬 이차전지의 방전용량, 충방전효율 및 수명특성 등을 현저히 증대시키는데, 더욱 자세한 구성은 뒤에서 상세히 설명한다.
- [0020] 세퍼레이터(300)는 양극(100)과 음극(200)과의 전자전도를 차단하고 리튬 이온의 이동을 원히 할 수 있는 다공성 재료를 포함하여 형성될 수 있다. 세퍼레이터(300)는 일례로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 또는 이들의 복합필름을 사용할 수 있다. 이때, 세퍼레이터(300)는 이와 같은 필름 세퍼레이터 외에 세라막 물질을 양극(100) 또는 음극(200)에 더욱 코팅하여 형성될 수 있다. 따라서, 필름 세퍼레이터의 열적 단점을 보완하여 리튬이차전지의 내부단락에 대한 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0021] 전해액(미도시)은 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 비수성 유기용매와 리튬염을 포함한다. 전해액으로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세트니트릴, 테트라 하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, ɣ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 디프로필카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 또는 디메틸에테르 등 의 비양자성 용매 또는 이들 용매 중에서 2 중 이상을 혼합한 혼합 용매에 LiPF6, LiBF4, LiSbF6, LiAsF6, LiClO4, LiCF3SO3, LiCF3SO2)2N, LiC4F9SO3, LiSbF6, LiAlO4, LiAlCl4, LiN(CxF2x+1SO2)(CyF2y+1SO2)(단, x,y는 자연수), LiCl, LiI 등의 리튬염으로 이루어지는 전해질 1 종 또는 2 중 이상을 혼합하여 용해한 것을 사용할 수 있다.
- [0022] 캔(400)은 양극(100)과 음극(200) 및 세퍼레이터(300)가 수용될 수 있는 소정 공간이 형성된다. 캔(400)은 금 속재료로 형성될 수 있으며, 그 자체가 단자역할을 수행하는 것이 가능하다. 캔(400)의 상부는 개구(開口)되는 데, 캡조립체(500)에 의해 마감된다.
- [0023] 도 2는 본 발명에 따른 리튬이차전지에 포함되는 음극을 개략적으로 도시한 사시도이다.
- [0024] 전술한 바와 같이, 음극(200)은 음극집전체(210)와 음극집전체(210) 상에 형성된 음극활물질(220)을 포함한다. 또한, 음극활물질(220)이 형성된 음극집전체(210) 영역을 코팅부(230)로 음극활물질이 형성되지 않는 음극집전체 영역을 음극무지부(240)로 정의할 수 있다.
- [0025] 음극활물질(220)은 리튬을 흡수 및 방출할 수 있는 흑연입자(221), 흑연입자(221)의 표면 상에 결합된 금속복합 체(222) 및 금속복합체(222)가 결합된 흑연입자(221)의 표면에 코팅된 탄소코팅층(225)을 포함하여 이루어진다.
- [0026] 흑연입자(221)는 리튬이온의 가역적인 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션 가능한 화합물이면 가능하다. 예들 들면 천연흑연, 인조흑연, 비정질탄소를 포함하는 탄소재료 중 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 형성된다. 흑연 입자는 전극 특성상의 초기 효율이 낮아지는 문제를 방지하고, 음극활물질(220) 코팅시 코팅 두께의 용이한 제어를 위해 5/m 내지 50/m의 크기로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0027] 금속복합체(222)는 리튬과 합금화하지 않는 금속으로 형성되는 제1 금속화합물(223)과, 리튬과 합금화하는 금속으로 형성되는 제2 금속화합물(224)을 포함하여 이루어지는데, 제1 금속화합물(223)과 제2 금속화합물(224)은 서로 화합물을 형성한다. 도 2에 도시한 바와 같이 제1 금속화합물(223) 기지(matrix)에 제2 금속화합물(224)

의 입자들이 분산되어 형성되고, 금속복합체(222)와 흑연입자(221)의 결합은 제1 금속화합물(224)에 의해 매개되어 이루어질 수 있다.

- [0028] 제1 금속화합물(223)은 구리(Cu), 니켈(Ni), 티탄(Ti), 철(Fe) 및 이의 등가물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 이루어질 수 있고, 제2 금속화합물(224)은 실리콘(Si)일 수 있다. 이때, 상기한 제1 금속화합물(223)은 1500℃ 이하의 온도에서 열처리 하면 실리콘(Si)과 화합물을 형성하게 된다. 제1 금속화합물(223)이 실리콘(Si)과 화합물을 형성하므로 실리콘(Si)이 리튬을 흡장 또는 방출하더라도 제1 및 제2 금속화합물(223,224)이 화합물을 형성하므로 제 2 금속화합물(224)이 제1 금속화합물(223)에 의해 견고하게 지지된다. 즉, 제2 금속화합물(224)의 격자체적의 급격한 증가 또는 감소가 발생되지 않게 된다. 따라서, 리튬이차전지(1000)의 충방전 효율 및 수명특성이 현저히 증대된다.
- [0029] 이때, 금속복합체(222)에 포함되는 제1 금속화합물(223)의 함량은 전체 금속복합체(222) 대비 20 내지 50wt%인 것이 바람직하다. 제1 금속화합물(223)의 함량이 20wt%보다 작으면 상대적으로 제1 금속화합물(223)이 함량이 작아 제2 금속화합물(224)이 제1 금속화합물의 기지 내부에 분포되지 않을 수 있으므로, 제2 금속화합물(224)의 격자체적의 증가를 효율적으로 억제할 수 없기 때문이다. 또한 제1 금속화합물(223)의 함량이 50wt%보다 크면 상대적으로 제2 금속화합물(224)의 함량이 작아지게 되어 방전 용량이 작아져 리튬이자전지(1000)의 용량이 저하되기 때문이다.
- [0030] 한편, 탄소코팅층(225)은 마이크로 이하의 두께로 탄소가 코팅되어 형성되며, 흑연입자(221)의 표면을 코팅하는 동시에 금속복합체(222)가 흑연입자(221)의 표면에 부착되도록 한다. 탄소코팅층(225)은 흑연화가 진행되지 않으므로 전해액이 접촉되어도 전해액이 분해될 염려가 없으며, 음극재료의 충방전 효율을 높일 수 있다.
- [0031] 탄소코팅층(225)은 핏치류와 열경화성 수지 등의 고분자 재료를 소성 처리하여 형성하게 된다. 핏치류로는 액상으로 탄소화가 진행된 연핏치로부터 경핏치까지의 콜타르 핏치 등을 예로 들 수 있다. 또한 상기 열경화성 수지로는 페놀 수지나 퓨란 수지 비닐계 수지 또는 타르계 수지, 폴리비닐알코올계 수지 등이 사용된다. 탄소코팅층(225)은 CVD(Chemical Vapor Deposition) 공정과 같은 증착공정을 통하여 흑연입자(221)의 표면에 직접형성될 수 있다. 이러한 경우에 탄소코팅층(225)은 별도의 소정 공정을 거치지 않고도 흑연입자(221)의 표면에 형성될 수 있다.
- [0032] 이상과 같이 금속복합체(222)가 포함된 음극활물질(220)의 경우에는 리튬과 합금화하는 금속으로 형성되는 제2 금속화합물(224)이 제1 금속화합물(223)의 기지에 섬을 이룬 화합물의 형태로 형성된다. 따라서, 충방전 과정에서 제2 금속화합물(224)이 리튬을 흡장 또는 방출하더라도 제1 금속화합물(223)에 의하여 지지되게 된다. 따라서, 충방전 효율 및 수명특성이 현저하게 증대된다. 또한, 음극활물질로 금속복합체를 사용하므로 리튬 흡장 능력을 현저하게 향상시키면서도, 전기화학적인 가역성를 확보할 수 있다
- [0033] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명을 하기한 실시예로 한정하는 것은 아니다.

#### [0034] 실시예1

- [0035] 제1 금속화합물인 Ni 40wt%와 제2금속화합물인 Si 60wt%를 혼합하여 진공유도 가열 용해법에 의하여 용해하여 분말을 형성한다. 이때, 제2 금속화합물인 Si은 0.06μm의 평균입자로 형성된 분말을 사용하여, 형성된 금속복합체의 내부에는 Si가 금속 또는 Si02와 같은 산화물 상태로 존재하게 된다. 금속복합체와 흑연입자는 메틸 알코올을 사용하여 슬러리 상태로 만든다. 이때, 금속복합체는 평균입자 크기가 0.5μm이며, 흑연입자는 평균 입자크기가 15μm인 입자를 사용한다. 또한, 전체 음극활물질에 대한 금속복합체의 함량은 30wt%이다. 음극활물질 표면에 탄소코팅층을 형성하는 경우에는 페놀수지를 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하게 된다. 음극활물질 슬러리를 질소 가스 분위기 하에서 1000℃로 소성하여 음극활물질을 제조한다. 이때, 제1 금속화합물인 Ni과 제2 금속화합물인 Si는 서로 화합물을 형성하는데, Si가 Ni기지 내부로 침투하는 형태가 된다. 이러한 음극활물질 90wt% 및 폴리테트라 플루오루 에틸렌 바인더 10wt%를 N-메틸 피롤리돈 용매에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0036] 상기 제조된 음극활물질 슬러리를 닥터블레이드법에 의해서 두께 10μm의 동박에 도포하고, 진공분위기 중에서 100℃, 24시간 건조해서 N-메틸 피롤리돈을 휘발시키고 직경 16mm의 원형으로 잘라 두께 80μm의 음극활물질 층이 적충된 코인형의 음극판을 제조하였다.
- [0037] 실시예2

- [0038] 제1 금속화합물로 Ti 30wt%와 제2 금속화합물인 Si을 70wt% 혼합하여 금속복합체를 만든 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하였다.
- [0039] 비교예1
- [0040] 제1 금속화합물로 Zr 30wt%와 제2 금속화합물인 Si을70wt% 혼합했지만, 제1 금속화합물과 제2 금속화합물이 서로 화합물을 형성하지 않은 금속복합체를 만든 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하였다.
- [0041] 비교예2
- [0042] 금속복합체 대신에 평균 입자 크기가 0.06µm인 Si 금속분말만을 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하였다.
- [0043] [충방전 성능을 포함한 전기화학적 성능 평가]
- [0044] 실시예1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 음극을 이용하여 대극으로 원형의 금속 리튬 박을 사용하여 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다. 전해액으로는 에틸렌 카보네이트와 디메톡시에탄의 1:1 부피부 혼합용 때 중에 LiPF6가 1몰랄농도(mol/L)가 되도록 용해시킨 것을 사용했다.
- [0045] 제조된 반쪽 전지를 충방전 전류 밀도는 0.2C로 충전하고 충전종지 정압을 0V(vs Li/Li+), 방전종지 전압을 2.0V(vs Li/Li+)로 하여 충방전 시험을 행하였다. 그 결과를 아래 표1에 나타내었다.
- [0046] [ 丑 1]

[0047]		충전용량	방전 용량	충방전효율	수명(%)
		(mAh/g, 0.2C)	(mAh/g, 0.2C)		
	실시예1	470	426	93	93
	실시예2	463	422	92	93
	비교예1	447	415	86	86
	비교예2	421	410	82	57

- [0048] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예1 및 2의 음극활물질을 이용한 전지가 비교예에 비해서 충방전 용량, 충방전 효율 및 수명 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 즉, 전술한 바와 같이 제2금속화합물이 리튬을 흡장 방출하는 경우에 제1금속화합물이 제2 금속화합물과 서로 화합물을 형성하면서 제2 금속화합물을 둘러싸고 있기때문이다.
- [0049] 한편, 비교예1의 경우에는 비교예2 보다 충방전 용량, 충방전 효율 및 수명 특성이 우수하지만 제1 금속화합물이 제2 금속화합물과 서로 화합물을 형성하고 있지 않기 때문에 제2 금속화합물의 체적변화를 지지하는 정도가약해 실시예들에 비해 특성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예2의 경우에는 실시예1 및 2와 비교하여방전용량은 유사하게 나타나고 있으나, 충방전 진행중 제2금속화합물의 체적증가에 따라 금속분말에 균열이 발생하므로 흑연입자와의 사이에 미세 간극이 형성되므로 다른 특성은 불리하게 나타났다.
- [0050] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 사상에 해당한다.

## 도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이차전지를 개략적으로 도시한 사시도이다.
- [0052] 도 2는 본 발명에 따른 리튬이차전지에 포함되는 음극을 개략적으로 도시한 사시도이다.
- [0053] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>
- [0054] 100 : 양극 200 : 음극
- [0055] 210 : 음극집전체 220 : 음극활물질

[0056] 221 : 흑연입자 222 : 금속복합체

[0057] 223 : 제1금속화합물 224 : 제2금속화합물

[0058] 225 : 탄소코팅층 230 : 코팅부

[0059] 240 : 음극무지부 300 : 세퍼레이터

[0060] 400 : 캔 500 : 캡조립체

# 도면

# 도면1

# 1000 500 200 300 100

# 도면2

