



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0061009
(43) 공개일자 2021년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0148722
(22) 출원일자 2019년11월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자
신창수
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
나재호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
팬코리아특허법인

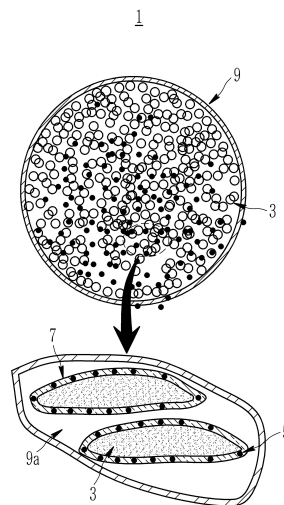
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 실리콘 입자, 금속 입자 및 제1 비정질 탄소가 혼합된 복합체 및 상기 복합체 표면을 둘러싸는 제2 비정질 탄소를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

(72) 발명자

남명균

경기도 수원시 장안구 덕영대로497번길 14-17, 20
3호(천천동)

유필진

서울특별시 강남구 개포로 307, 3동 505호 (개포동, 우성3차아파트)

최관현

경기도 수원시 장안구 화산로187번길 19, 109동
1302호 (천천동, 천천 삼성래미안)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 입자, 금속 입자 및 제1 비정질 탄소가 혼합된 복합체; 및
상기 복합체 표면을 둘러싸는 제2 비정질 탄소;
를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 입자는 상기 실리콘 입자 표면에 위치하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 복합체는 상기 실리콘 입자 표면에 상기 금속 입자가 위치하고, 상기 제1 비정질 탄소가 상기 실리콘 입자 및 상기 금속 입자를 둘러싸는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 입자는 Ni, Ti, Sn 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 실리콘 입자는 로드(rod), 인편상(flake) 또는 구형인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리콘 입자는 로드(rod) 또는 인편상(flake)이고,
상기 실리콘 입자의 종횡비(장축/단축)는 5 내지 20인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 실리콘 입자는 구형이고,
상기 실리콘 입자의 입경은 5nm 내지 300nm인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 금속 입자는 구형인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 금속 입자의 입경은 1nm 내지 20nm인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 비정질 탄소는 상기 복합체 표면에 연속적으로 위치하는 층 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 음극 활물질이 주로 사용되었으나, 이러한 탄소계 음극 활물질은 360mAh/g 정도로 용량이 낮은 문제가 있어, 최근에는 용량이 4배 이상 높은 실리콘계 음극 활물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 실리콘은 탄소계 음극 활물질, 특히 흑연에 비하여, 충방전시 발생할 수 있는 부피 팽창이 현저하게 발생(흑연 대비 300%)할 수 있고, 이로 인하여 전해액 소모에 의한 전지 열화가 발생하는 문제로 인하여, 실질적으로는 제한적으로 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 우수한 초기 효율과 안정적인 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 구현예는 실리콘 입자, 금속 입자 및 제1 비정질 탄소를 포함하는 복합체; 및 상기 복합체 표면을 둘러싸는 제2 비정질 탄소를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0008] 상기 금속 입자는 상기 실리콘 입자 표면에 위치할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 복합체는 상기 실리콘 입자 표면에 상기 금속 입자가 위치하고, 상기 제1 비정질 탄소가 상기 실리콘 입자 및 상기 금속 입자를 둘러싸는 것일 수 있다.

[0009] 상기 금속 입자는 Ni, Ti, Sn 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0010] 상기 실리콘 입자는 로드(rod), 인편상(flake) 또는 구형일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 실리콘 입자는 로드(rod) 또는 인편상(flake)이면, 상기 실리콘 입자의 종횡비(장축/단축)는 5 내지 20일 수 있다. 또한, 상기 실

리콘 입자는 구형이면, 상기 실리콘 입자의 입경은 5nm 내지 300nm 일 수 있다.

- [0011] 상기 금속 입자는 구형일 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 금속 입자가 구형이면, 입경은 1nm 내지 20nm일 수 있다.
- [0012] 상기 제2 비정질 탄소는 상기 복합체 표면에 연속적으로 위치하는 층 형태로 존재할 수 있다.
- [0013] 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.
- [0014] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0015] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 초기 효율이 우수하고, 안정적인 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 일 구현예에 따른 음극 활물질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.
- 도 2는 일 구현예에 따른 음극 활물질을 제조하는 공정을 간략하게 나타낸 도면.
- 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 제조 공정에서, 각 공정에 따른 구조를 나타낸 TEM 사진.
- 도 5는 실시예 1 및 2와 비교예 1에 따른 반쪽 전지의 임피던스를 측정하여 나타낸 그래프.
- 도 6은 실시예 1과 비교예 2 내지 4에 따른 반쪽 전지의 임피던스를 측정하여 나타낸 그래프.
- 도 7은 실시예 1과, 비교예 2 및 3에서 제조된 음극의 강도를 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 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.
- [0018] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 실리콘 입자, 금속 입자 및 제1 비정질 탄소가 혼합된 복합체; 및 상기 복합체 표면을 둘러싸는 제2 비정질 탄소를 포함한다.
- [0019] 일 구현예에서, 상기 제1 비정질 탄소는 탄닌산(tannic acid), 갈산(gallic acid), 도파민(dopamine), 피로갈롤산(pyrogallol acid) 또는 이들의 조합인 화합물로부터 형성된 하드카본일 수 있고, 상기 제2 비정질 탄소는 석유계 핏치, 석탄계 핏치 또는 이들의 조합인 핏치류로부터 형성된 소프트 카본일 수 있다. 또는, 상기 제1 비정질 탄소 및 상기 제2 비정질 탄소를 화합물 또는 핏치류 중 어떠한 전구체로부터 형성되더라도 최종 생성된 비정질 탄소는 유사한 물성을 갖는 것일 수도 있다.
- [0020] 일 구현예에서, 상기 금속 입자는 상기 실리콘 입자 표면에 위치할 수 있으며, 상기 금속 입자는 실리콘 입자 표면과 직접 접촉하여 위치하는, 예를 들어 담지되어 있을 수 있으며, 또는 금속 입자가 실리콘 입자 표면과 일정 거리를 두고 위치할 수도 있다.
- [0021] 또한, 상기 복합체는 상기 실리콘 입자 표면에 상기 금속 입자가 위치하고, 상기 제1 비정질 탄소가 상기 실리콘 입자 및 상기 금속 입자를 둘러싸는 형태일 수 있다. 이와 같이, 금속 입자가 실리콘 입자 표면에 어떠한 형태로 존재하더라도, 실리콘 입자 표면에 존재하는 경우, 실리콘 입자 표면을 둘러싸는 제1 비정질 탄소 내에 포함되게 되고, 이에 따라 실리콘 입자와 제1 비정질 탄소를 포함하는 복합체의 강도 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있고, 이에 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 상기 복합체에서, 제1 비정질 탄소가 포함되는 경우, 특히 실리콘 입자 및 금속 입자를 둘러싸도록 포함되는 경우, 전기 전도도를 향상시키고, 강도를 유지하는 역할을 할 수 있다.
- [0023] 상기 제1 비정질 탄소의 함량은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 20 중량% 일 수 있고, 10 중량% 내지 20 중량%일 수도 있다. 상기 제1 비정질 탄소의 함량이 상기 범위에 포함되는

경우, 실리콘 입자 및 금속 입자를 보다 잘 둘러쌀 수 있으며, 금속 입자를 복합체 내에 잘 분산시킬 수 있으므로, 제1 비정질 탄소가 포함됨에 따른 효과를 보다 향상시킬 수 있다.

- [0024] 상기 실리콘 입자는 로드(rod), 인편상(flake) 또는 구형일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 실리콘 입자가 로드(rod) 또는 인편상(flake)이면, 상기 실리콘 입자의 종횡비(장축/단축)는 5 내지 20일 수 있다. 실리콘 입자의 종횡비가 이 범위에 포함되는 경우, 이 활물질을 포함하는 전지의 장수명 특성을 제공할 수 있으며, 충방전시 활물질 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 상기 실리콘 입자가 로드 또는 인편상인 경우, 크기는 5nm 내지 300nm일 수 있다. 실리콘 입자의 크기가 상기 범위에 포함되는 경우, 이 활물질을 포함하는 전지의 장수명 특성을 제공할 수 있으며, 충방전시 활물질 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0025] 상기 실리콘 입자가 구형이면, 상기 실리콘 입자의 입경은 5nm 내지 300nm일 수 있다. 실리콘 입자의 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 이 활물질을 포함하는 전지의 장수명 특성을 제공할 수 있으며, 충방전시 활물질 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0026] 상기 입경은 입자 입경들의 평균 입경일 수 있으며, 이 평균 입경이란, 누적 체적 부피로 측정하는 입경(D50)을 의미할 수 있다. 이러한 입경(D50)은 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미하는 평균 입경(D50)을 의미한다.
- [0027] 평균 입자 크기(D50) 측정은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 사진 또는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope) 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후, 이로부터 계산하여 평균 입경(D50) 값을 얻을 수 있다.
- [0028] 상기 실리콘 입자의 함량은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 20 중량% 내지 80 중량%일 수 있으며, 40 중량% 내지 70 중량%일 수 있다. 실리콘 입자의 함량이 이 범위에 포함되는 경우, 이 음극 활물질을 포함하는 전지의 용량을 향상시킬 수 있으며, 장수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0029] 상기 금속 입자는 Ni, Ti, Sn 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 금속 입자는 구형일 수 있으며, 이때 입경은 1nm 내지 20nm일 수 있고, 1 내지 10nm일 수 있다. 금속 입자 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 음극 활물질의 저항을 저감시킬 수 있으며, 또한 이 활물질을 포함하는 전지의 율(rate) 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기 금속 입자의 함량은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 2 중량% 내지 32 중량%일 수 있으며, 일 구현예에 따르면, 2 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 금속 입자의 함량이 이 범위에 포함되는 경우, 활물질의 저항을 저감시킬 수 있으며, 고용량을 나타낼 수 있다.
- [0031] 상기 제2 비정질 탄소는 상기 복합체 표면에 연속적으로(continuous) 위치하는 층 형태(layer-type)로 존재할 수도 있으며, 불연속적으로(uncontinuous) 위치하는 아일랜드 형태(island-type)로 존재할 수도 있다.
- [0032] 상기 제2 비정질 탄소의 함량은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 5 중량% 내지 40 중량%일 수 있으며, 10 중량% 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 제2 비정질 탄소의 함량이 이 범위에 포함되는 경우, 장수명 특성을 나타내며, 이 활물질을 포함하는 전지의 충방전시 비가역 용량이 저하될 수 있다.
- [0033] 도 1은 이러한 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 음극 활물질(1)은 실리콘 입자(3), 금속 입자(5) 및 제1 비정질 탄소(7)를 포함하는 복합체를 포함하고, 이 복합체를 둘러싸는 제2 비정질 탄소(9)를 포함한다. 또한, 상기 복합체는 실리콘 입자(3), 이 실리콘 입자(3) 표면에 위치하는 금속 입자(5) 및 실리콘 입자(5) 및 금속 입자(7)를 둘러싸는 제1 비정질 탄소(7)를 포함한다. 또한, 도 1에 나타낸 것과 같이, 상기 복합체들 사이에 상기 제2 비정질 탄소(9a)가 충전되어 위치할 수도 있다. 도 1은 금속 입자(5)는 실리콘 입자(3) 입자 표면에 위치하는 경우를 일 예로 나타낸 것이나, 이에 한정되는 것은 아니며, 앞서 설명한 바와 같이, 금속 입자 및 실리콘 입자가 비정질 탄소로 둘러싸이는 영역 내에서, 금속 입자와 실리콘 입자가 일정 거리를 두고 위치할 수도 있음은 물론이다. 또한, 도 1은 제2 비정질 탄소가 복합체 표면에 연속적으로 위치하는 층 형태로 존재하는 경우를 일 예로 나타낸 것이나, 복합체 표면에 불연속적으로 위치하는 아일랜드 형태로 존재할 수 있음 또한 물론이다.
- [0034] 일 구현예에 따른 음극 활물질을 제조하는 공정을 도 2에 근거하여 이하에서 설명한다.
- [0035] 먼저, 실리콘 입자를 준비한다. 이 실리콘 입자는 나노 입자일 수 있으며, 이는 입경이 10nm 내지 200nm인 나노 입자일 수 있다. 이러한 나노 입자의 실리콘 입자는 분쇄 공정과 같이, 거대 입자로부터 형성하는 탑-다운

(top-down) 방식 또는 화학기상증착(CVD)와 같이, SiH₄ 등과 같은 Si 유기 가스를 이용하여 원자를 조립해나가는 바텀-업(bottom-up) 방식 등의 통상적인 나노 입자를 얻을 수 있는 공정을 실시하여 얻을 수 있다. 상기 분쇄 공정은 볼밀 공정으로 실시할 수도 있다.

- [0036] 상기 실리콘 입자는 로드(rod), 인편상(flake) 또는 구형일 수 있다.
- [0037] 상기 실리콘 입자, 제1 비정질 탄소 전구체 및 금속 화합물을 혼합하여 혼합물을 얻는다. 상기 제1 비정질 탄소 전구체로는 탄닌산, 갈산(gallic acid), 도파민(dopamine), 피로갈롤산(pyrogallol acid) 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 금속 화합물은 Ni, Ti, Sn 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물로서, 염화물, 수산화물 또는 질화물일 수 있다.
- [0038] 상기 혼합 공정에서, 금속 화합물 내의 금속과 제1 비정질 탄소 전구체의 결합층이 형성될 수 있다.
- [0039] 상기 실리콘 입자, 상기 제1 비정질 탄소 전구체 및 상기 금속 화합물의 혼합비는 50 : 30 : 50 내지 50 : 30 : 28 중량비일 수 있다. 상기 실리콘 입자, 상기 제1 비정질 탄소 전구체 및 상기 금속 화합물의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, Ni₂Si 등과 같은, 실리콘 입자와 금속 화합물간 반응이 발생하여 생성되는 부반응 생성물이 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있어 적절하다.
- [0040] 상기 혼합 공정은 용매를 사용하는 습식 공정으로 실시할 수도 있고, 용매를 사용하지 않는 건식 공정으로 실시할 수도 있다. 상기 용매로는 이소프로판올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0041] 얻어진 혼합물을 수열합성 반응(hydrothermal reaction)을 실시한다. 이 수열합성 반응은 80℃ 내지 150℃에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 수열합성 반응은 오토클레브(autoclave) 형식의 마이크로웨이브 반응기에 넣어 마이크로웨이브 전자기파, 바람직하게는 극초단파(UHF)를 조사하여 실시할 수 있으나, 상기 환원 공정의 열원은 마이크로웨이브 전자기파에 한정되는 것은 아니다. 상기 마이크로웨이브 전자기파는 약 300W 내지 약 1600W의 범위에서 조사되는 것이 좋고, 상기 열합성 반응 온도 범위는 80℃ 내지 150℃, 예를 들어 100℃ 내지 120℃의 온도에서 제어되는 것이 좋다.
- [0042] 이러한 수열합성 공정에 따라 제1 비정질 탄소 전구체와 금속 화합물이 반응하여 반응 생성물이 형성된다. 이어서, 반응 생성물을 분무 건조하여 반응 건조 생성물을 제조한다. 상기 분무 건조 공정은 80℃ 내지 170℃에서, 또는 120℃ 내지 150℃에서 실시할 수 있다. 상기 분무 건조 공정을 상기 온도 범위에서 실시하는 경우, 용매 건조가 효과적으로 발생할 수 있으며, 치밀한 분무 건조 생성물을 제조할 수 있다.
- [0043] 얻어진 분무 건조 생성물을 1차 열처리하여 복합체를 제조한다. 1차 열처리 공정은 300℃ 내지 600℃에서, 또는 400℃ 내지 500℃에서 실시할 수 있다. 상기 1차 열처리 공정을 상기 온도 범위에서 실시하는 경우, 유기물 제거와 메탈 생성 장점이 있을 수 있다. 또한, 상기 1차 열처리 공정은 불활성 분위기 하에서 실시할 수 있으며, 상기 불활성 분위기는 아르곤(Ar) 및 H₂ 가스의 혼합 분위기, 또는 N₂ 가스 분위기일 수 있다. 1차 열처리 공정에 따라, 상기 제1 비정질 탄소 전구체는 제1 비정질 탄소로 전환되어, 복합체 내에 제1 비정질 탄소로 포함된다.
- [0044] 제조된 복합체와 제2 비정질 탄소 전구체를 혼합하고, 이 혼합물을 2차 열처리하여 음극 활물질을 제조한다. 상기 제2 비정질 탄소 전구체로는 석유계 펫치, 석탄계 펫치 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 복합체와 제2 비정질 탄소 전구체의 혼합비는 60 : 40 중량% 내지 90 : 10 중량%일 수 있으며, 80 : 20 중량% 내지 90 : 10 중량%일 수 있다. 상기 복합체와 상기 제2 비정질 탄소 전구체의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 고용량 및 장수명 장점이 있을 수 있다.
- [0045] 상기 2차 열처리 공정은 600℃ 내지 1100℃에서, 또는 900℃ 내지 1000℃에서 실시할 수 있다. 상기 2차 열처리 공정을 상기 온도 범위에서 실시하는 경우, 제조된 활물질의 전기 저항을 효과적으로 저하시킬 수 있고, 또한 충방전 효율을 향상시킬 수 있다. 2차 열처리 공정에 따라, 상기 제2 비정질 탄소 전구체는 제2 비정질 탄소로 전환되어, 복합체 표면에 제2 비정질 탄소로 존재할 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0047] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 일 구현예에 따른 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 음극 활물질층은 탄소계 음극 활물질을 더욱 포함할 수도 있다. 상기 탄소계 음극 활물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상,

린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

- [0049] 상기 음극 활물질층에서, 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 음극 활물질로, 일 구현예에 따른 음극 활물질, 즉 실리콘계 음극 활물질과, 탄소계 음극 활물질을 모두 포함하는 경우, 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합비는 20 : 80 내지 10 : 90 중량비일 수 있다. 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 장수명 및 팽창 장점이 있을 수 있다.
- [0050] 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수성 바인더, 수성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 비수성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 리튬 폴리아크릴레이트 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0053] 상기 수성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0054] 상기 음극 바인더로 수성 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 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0055] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 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 들 수 있다.
- [0056] 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.
- [0057] 상기 음극은 음극 활물질, 셀룰로오스계 화합물, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성한다. 상기 용매로는 물을 사용할 수 있다.
- [0058] 이와 같은 음극 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0059] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성된 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0060] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이티드 인터칼레이션 화합물)을 포함할 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. $Li_aA_{1-b}X_bD_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(0.90 \leq a \leq$

1.8, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 \leq a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_f(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

[0061] 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.

[0062] 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, 코팅 원소의 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.

[0063] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0064] 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0065] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 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.

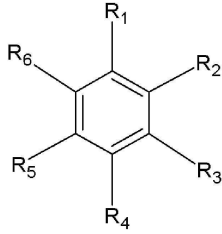
[0066] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.

[0067] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박, 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니다.

- [0068] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성한다. 이와 같은 활물질 층 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0070] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0071] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0075] 상기 비수성 유기용매를 혼합하여 사용하는 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합 용매 환형 카보네이트와 프로피오네이트계 용매의 혼합 용매 또는 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 및 프로피오네이트계 용매의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 프로피오네이트계 용매로는 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0076] 이때, 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트 또는 환형 카보네이트와 프로피오네이트계 용매를 혼합 사용하는 경우에는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다. 또한, 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트 및 프로피오네이트계 용매를 혼합하여 사용하는 경우에는 1:1:1 내지 3:3:4 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다. 물론, 상기 용매들의 혼합비는 원하는 물성에 따라 적절하게 조절할 수도 있다.
- [0077] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0078] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0079] [화학식 1]



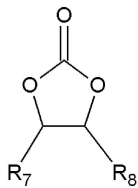
[0080]

[0081] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0082] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0083] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0084] [화학식 2]



[0085]

[0086] (상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇ 및 R₈이 모두 수소는 아니다.)

[0087] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0088] 상기 전해질은 비닐에틸렌 카보네이트, 프로판 설펜, 숙시노니트릴 또는 이들의 조합을 더욱 포함할 수 있으며, 이때 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0089] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(FSO₂)₂N (리튬 비스플루오로설포닐이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서

사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [0090] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 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.
- [0091] 도 3에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.
- [0092] 도 3을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.
- [0093] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예에는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] (실시예 1)
- [0095] Si 입자를 불밀 공정으로 분쇄하여, 크기가 100nm이고, 인편상(flake)인 Si 입자를 준비하였다.
- [0096] 준비된 Si 입자, 탄닌산 및 Ni 클로라이드(NiCl₂)를 50 : 30 : 28 중량비로 이소프로판올 용매에 첨가하여 혼합하고, 분산하여 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물에 대한 75,000배 TEM 사진을 도 4의 a에 나타내었으며, 이를 일부 확대한 150,000배 TEM 사진을 도 4의 a1에 나타내었다. 도 4의 a에서 MPN layer란 Ni과 탄닌산의 결합층을 나타낸다.
- [0097] 제조된 혼합물을 오토클레브 형식의 마이크로웨이브 반응기에 넣어, 1500W의 극초단파를 조사하여, 100℃에서 수열 합성 반응을 실시하였다. 얻어진 수열 합성 반응 생성물을 분무 건조기를 사용하여 120℃에서 분무 건조하였다. 분무 건조 생성물에 대한 300,000배 TEM 사진을 도 4의 b에 나타내고, 이를 일부 확대한 600,000배 사진을 도 4의 b1에 나타내었다. 도 4의 b에서 Si NPs는 Si 나노입자(nanoparticles)를 나타낸 것이고, p-MPN layer는 polymerized MPN 를 나타낸다.
- [0098] 분무 건조 생성물을 Ar 및 H₂의 혼합 분위기(3 : 1 부피비)의 로(furnace)에 투입하고, 450℃로 1차 열처리를 실시하여 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 TEM 사진을 도 4의 c(500,000 배)에 나타내고, 이의 일부를 확대한 1500,000 배 사진을 도 4의 c1에 나타내었다. 제조된 복합체 80 중량%와 석유계 피치 20 중량%를 혼합하고, 이 혼합물을 900℃에서 2차 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다.
- [0099] 제조된 음극 활물질은 실리콘 입자, 이 실리콘 입자 표면에 위치하는 니켈 입자 및 상기 실리콘 입자, 상기 니켈 입자 표면을 둘러싸는 하드 카본 제1 비정질 탄소를 포함하는 복합체, 이 복합체 표면을 둘러싸는 소프트 카본 제2 비정질 탄소를 포함하는 것으로서, 상기 실리콘 입자는 크기가 100nm이고, 인편상이었으며, 중형비(장축/단축)는 5 이었다. 또한, 상기 니켈 입자는 구형으로, 평균 입경(D50)이 10nm이었으며, 제1 비정질 탄소층과 제2 비정질 탄소는 각각 니켈 입자와 복합체 표면을 완전하게 둘러싸는 층 형태였다.
- [0100] 아울러, 음극 활물질에서, 상기 실리콘 입자의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 60 중량%였고, 상기 제1 비정질 탄소의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 10 중량%였으며, 상기 니켈 입자의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 15 중량%였으며, 상기 제2 비정질 탄소의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 15 중량%였다.
- [0101] 상기 음극 활물질 85 중량%, 카본 블랙(상품명: 슈퍼-P) 도전재 5 중량% 및 리튬 폴리아크릴레이트 바인더 10 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 전류 집전체에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 음극을 제조하였다.
- [0102] 제조된 음극, 리튬 금속 대극 및 전해질을 이용하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해질로는 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트의 혼합 용매(20 : 40 : 40 부피

비)를 사용하였다.

- [0103] (실시예 2)
- [0104] 준비된 Si 입자, 탄닌산 및 Ni 클로라이드의 혼합비를 50 : 30 : 50 중량비로 변경하여 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하고, 이 음극 활물질을 이용하여 음극을 제조하였다.
- [0105] 제조된 음극 활물질에서, 상기 실리콘 입자의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 50 중량%였고, 상기 제1 비정질 탄소의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 10 중량%였으며, 상기 니켈 입자의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 25 중량%였으며, 상기 제2 비정질 탄소의 함량은 음극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 15 중량%였다.
- [0106] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0107] (실시예 3)
- [0108] Ni 클로라이드 대신, Sn 클로라이드(SnCl₂)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하고, 이 음극 활물질을 이용하여 음극을 제조하였다.
- [0109] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0110] (비교예 1)
- [0111] Si 입자를 분쇄하여, 크기가 50nm이고, 구형인 Si 입자를 준비하였다. 준비된 Si 입자 표면에 아세틸렌 소스를 이용하여 화학기상증착법을 이용하여, Si 입자 표면에 비정질 탄소층을 형성하여, 음극 활물질을 제조하고, 이 음극 활물질을 이용하여 음극을 제조하였다.
- [0112] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0113] (비교예 2)
- [0114] Si 입자를 분쇄하여, 크기가 50nm이고, 구형인 Si 입자를 준비하였다. 준비된 Si 입자와 도파민을 1:2 중량비로 혼합한 후, 이 혼합물을 N₂ 분위기에서 900℃ 열처리하여, Si 코어 및 이 코어에 형성되고, N 도핑된 하드 카본 비정질 탄소층을 갖는 음극 활물질을 제조하였다. 이 음극 활물질을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0115] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0116] (비교예 3)
- [0117] Si 입자를 분쇄하여, 크기가 50nm이고, 구형인 Si 입자를 준비하였다. 준비된 Si 입자와 석유계 핏치를 1:2 중량비로 혼합한 후, 이 혼합물을 N₂ 분위기에서 900℃ 열처리하여, Si 입자 코어 및 이 코어에 형성된 소프트 카본 비정질 탄소층을 갖는 음극 활물질을 제조하였다. 이 음극 활물질을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0118] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0119] (비교예 4)
- [0120] Si 입자를 분쇄하여, 크기가 50nm이고, 구형인 Si 입자를 준비하였다. 준비된 Si 입자, 탄닌산 및 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide)을 1: 0.2: 0.5 중량비로 혼합 후, 이 혼합물을 N₂ 분위기에서 900℃ 열처리하여, Si 코어 및 이 코어 표면에 형성되고, 하드 카본 및 환원된 그래핀 산화물의 혼합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 제조하였다. 이 음극 활물질을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0121] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0122] (실시예 4)
- [0123] 상기 실시예 1에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 9 : 91 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하

여, 음극을 제조하였다.

- [0124] 제조된 음극, 리튬 금속 대극 및 전해질을 이용하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해질로는 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트의 혼합 용매(20 : 40 : 40 부피비)를 사용하였다.
- [0125] (실시예 5)
- [0126] 상기 실시예 2에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 13 : 87 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0127] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0128] (실시예 6)
- [0129] 상기 실시예 3에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 7 : 93 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0130] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0131] (비교예 5)
- [0132] 상기 비교예 1에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 9: 91 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0133] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0134] (비교예 6)
- [0135] 상기 비교예 2에 따라 제조된 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0136] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 이차 전지를 제조하였다.
- [0137] (비교예 7)
- [0138] 상기 비교예 3에 따라 제조된 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0139] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 이차 전지를 제조하였다.
- [0140] (비교예 8)
- [0141] 상기 비교예 4에 따라 제조된 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0142] 제조된 음극을 이용하여, 상기 실시예 4와 동일하게 실시하여 코인형 반쪽 이차 전지를 제조하였다.
- [0143] 1) 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy: EIS) 측정
- [0144] 제조된 반쪽 전지를 0.7C, 4.4V 컷-오프 및 SOC100 조건하에 충방전을 실시하여, 임피던스를 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)법으로 측정하였다. 그 결과 중, 실시예 1 및 2와, 비교예 1의 결과를 도 5에 나타내었고, 실시예 1과 비교예 2 내지 4의 결과를 도 6에 나타내었다.

[0145] 도 5에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 2의 반쪽 전지의 임피던스가 비교예 1보다 작게 나타났으며, 특히, 도 6에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 음극을 이용한 반쪽 전지의 임피던스가 비교예 2 내지 4에 비하여 현저하게 낮음을 알 수 있다.

[0146] 2) 강도(Hardness) 평가

[0147] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 2 내지 3에서 제조된 음극의 강도를 나노 인덴테이션(nano indentation) 측정 기기(제조사: 로크웰 오토메이션, 제품명: VH3300)를 이용하여, 30kgf의 힘을 가하면서, 측정하였다. 측정된 강도는 인덴테이션 강도(indentation hardness)이다. 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0148] 도 7에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 음극의 강도가 비교예 2 및 3에 비하여 현저하게 높게 나타났음을 알 수 있다.

[0149] 3) 반쪽 전지의 충방전 효율 및 사이클 수명 특성 평가

[0150] 상기 실시예 1 내지 3 및 상기 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.5C로 충방전을 1회 실시하여, 충전 및 방전 용량을 각각 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 1회 충전 용량에 대한 1회 방전 용량비인 충방전 효율을 구하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| | 충전 용량(mAh/g) | 방전 용량(mAh/g) | 충방전 효율(%) |
|-------|--------------|--------------|-----------|
| 실시예 1 | 2414 | 2100 | 87 |
| 실시예 2 | 1867 | 1550 | 83 |
| 실시예 3 | 3023 | 2600 | 86 |
| 비교예 1 | 2716 | 2200 | 81 |
| 비교예 2 | 2308 | 1800 | 78 |
| 비교예 3 | 1975 | 1600 | 81 |
| 비교예 4 | 2400 | 1800 | 75 |

[0152] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1 내지 3의 음극 활물질을 이용한 반쪽 전지는 비교예 1 내지 4에 비하여, 우수한 충방전 효율을 나타내었다.

[0153] 아울러, 상기 실시예 4 내지 6 및 상기 비교예 5 내지 8에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.5C로 충방전을 100회 실시하여, 1회 방전 용량에 대한 100회 방전 용량비를 구하여, 그 결과를 용량 유지율로 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 1회 충전 용량에 대한 1회 방전 용량비인 충방전 효율을 구하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

| | 충전 용량(mAh/g) | 방전 용량(mAh/g) | 충방전 효율(%) | 용량유지율(%) |
|-------|--------------|--------------|-----------|----------|
| 실시예 4 | 549 | 500 | 91 | 74 |
| 실시예 5 | 565 | 503 | 89 | 75 |
| 실시예 6 | 564 | 511 | 91 | 75 |
| 비교예 5 | 569 | 504 | 88 | 32 |
| 비교예 6 | 583 | 506 | 87 | 47 |
| 비교예 7 | 571 | 503 | 88 | 69 |
| 비교예 8 | 593 | 506 | 85 | 42 |

[0155] 상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 4 내지 6의 음극 활물질을 이용한 반쪽 전지는 충방전 효율이 비교예 5 내지 8보다 우수하며, 특히 용량 유지율은 현저하게 우수하게 나타났다.

[0156] (실시예 7)

[0157] 상기 실시예 1에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 9 : 91 중량비) 음극 활물질 98 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.

- [0158] LiCoO₂ 양극 활물질 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 케첸 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 Al 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 양극을 제조하였다.
- [0159] 제조된 음극, 양극 및 전해질을 이용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 전해질로는 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트의 혼합 용매(20 : 40 : 40 부피비)를 사용하였다.
- [0160] (실시에 8)
- [0161] 상기 실시예 3에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 15 : 85 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0162] 제조된 음극을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0163] (비교예 9)
- [0164] 상기 비교예 3에 따라 제조된 활물질과 인조 흑연의 혼합물(혼합비: 13 : 87 중량비) 음극 활물질 97 중량%, 스티렌-부타디엔 러버 바인더 1.5 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 증점제를 1.5 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 활물질 슬러리를 Cu 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여, 음극을 제조하였다.
- [0165] 제조된 음극을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0166] 4) 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성 평가
- [0167] 상기 실시예 7과 8, 상기 비교예 9에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 0.5C로 충방전을 100회 실시하여, 1회 방전 용량에 대한 100회 방전 용량비를 구하여, 그 결과를 용량 유지율로 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 1회 충전 용량에 대한 1회 방전 용량비인 충방전 효율을 구하여, 그 결과를 하기 표 3 나타내었다.

표 3

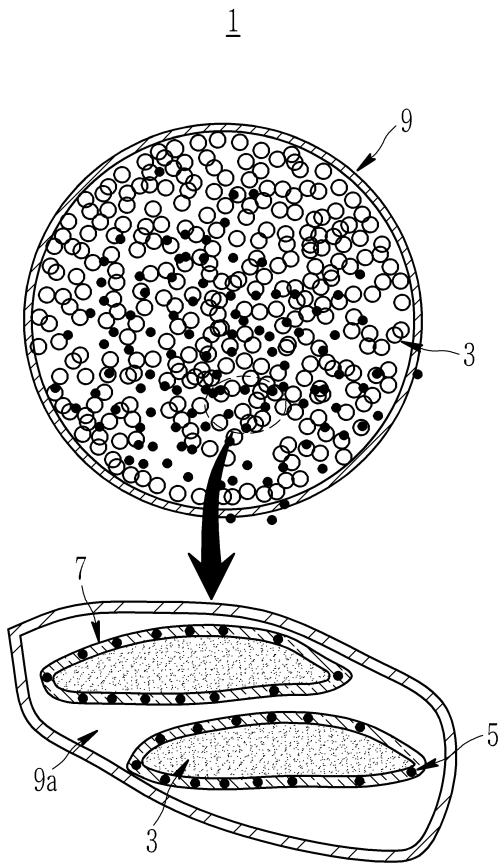
[0168]

| | 초기 효율(%) | 용량 유지율(%) |
|-------|----------|-----------|
| 실시예 7 | 88 | 60 |
| 실시예 8 | 88 | 56 |
| 비교예 9 | 85 | 48 |

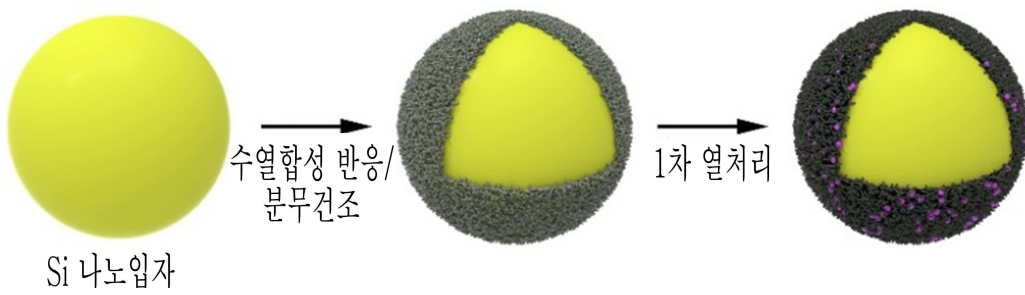
- [0169] 상기 표 3에 나타난 것과 같이, 실시예 7 및 8의 초기 효율은 비교예 9보다 다소 높게 나타났으며, 용량 유지율은 매우 높게 나타났음을 알 수 있다.
- [0170] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

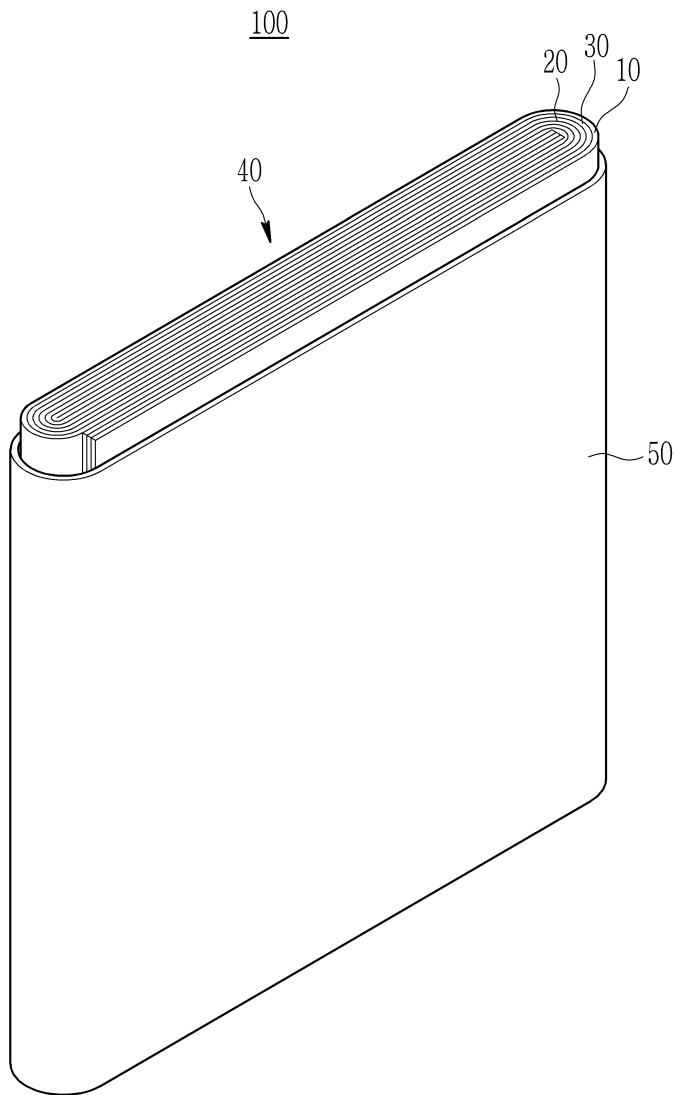
도면1



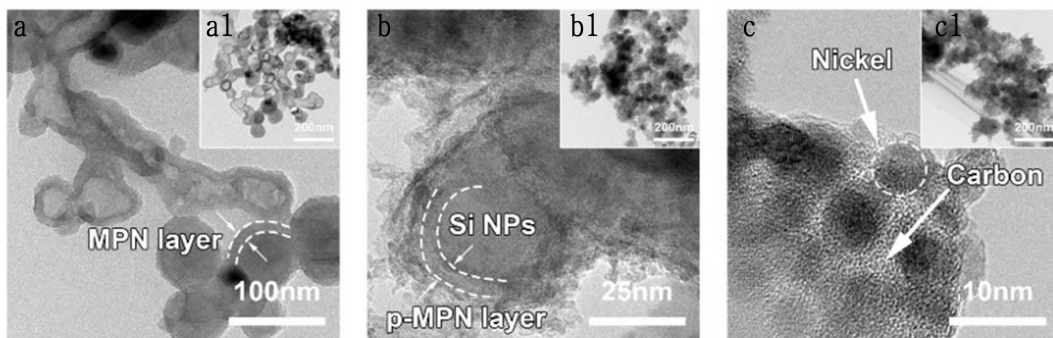
도면2



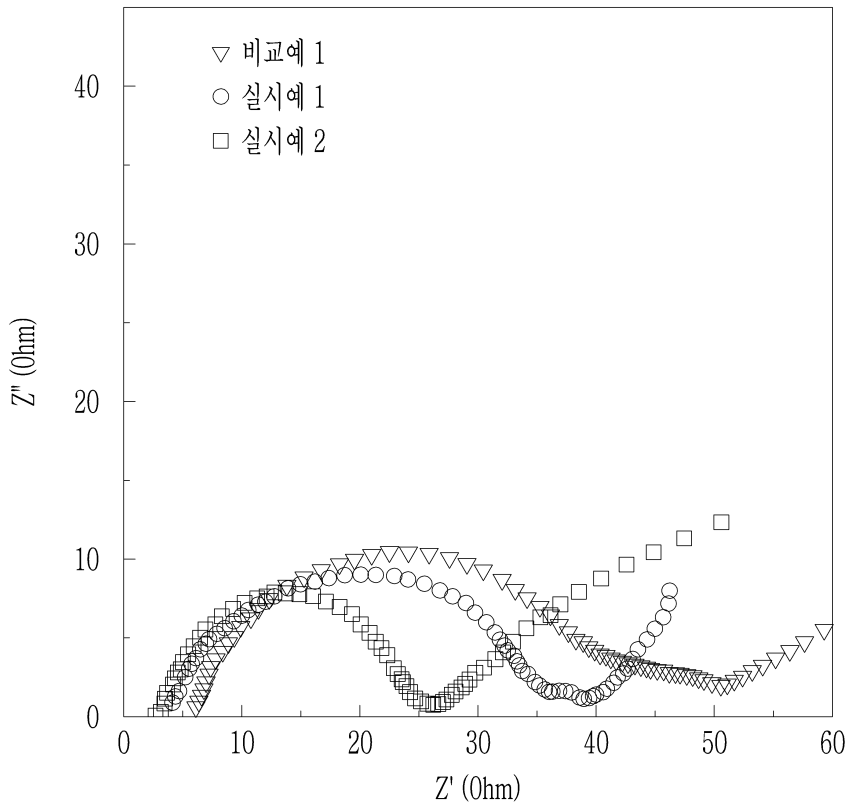
도면3



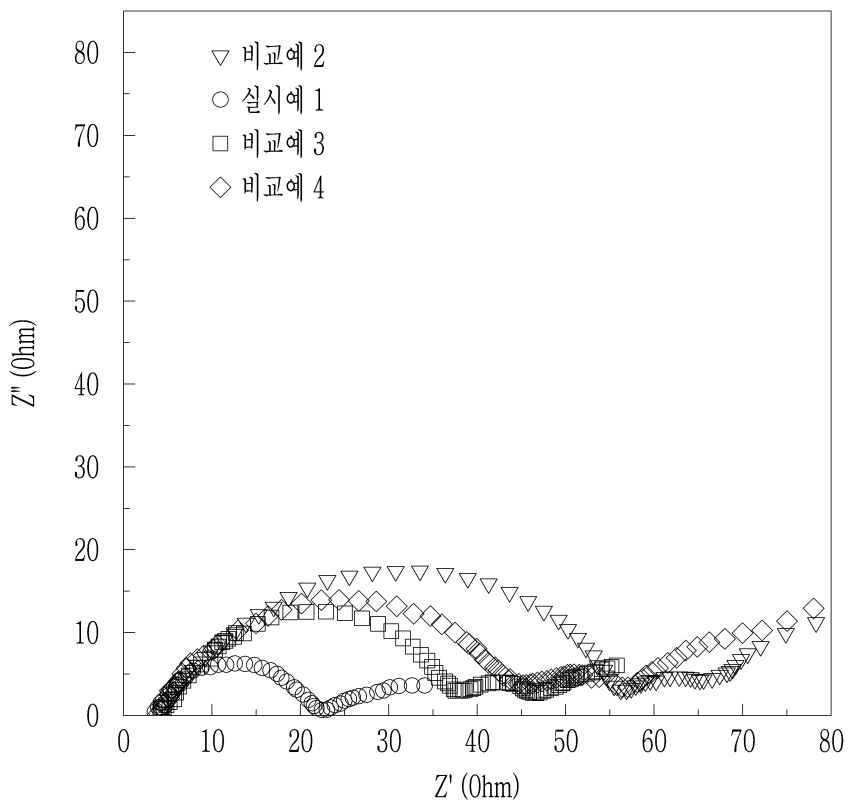
도면4



도면5



도면6



도면7

