



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0067261
(43) 공개일자 2022년05월24일

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

(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0153782
(22) 출원일자 2020년11월17일
심사청구일자 없음

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

(72) 발명자
이대혁
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
김영욱
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
팬코리아특허법인

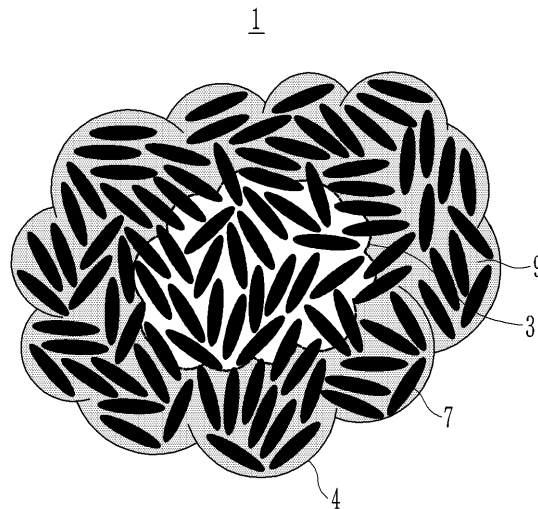
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하며, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 적중심부에 공극을 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서, 상기 중심부의 반지름은 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 반지름의 30% 내지 50%에 해당하고, 상기 실리콘-카본 복합체는 실리콘 나노 입자 및 비정질 탄소를 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

(72) 발명자

김재명

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

나재호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

신창수

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

염철

충청남도 천안시 서북구 번영로 467 (성성동)

원종민

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

이중호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

추희영

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

중심부에 공극을 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서,
상기 중심부의 반지름은 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 반지름의 30% 내지 50%에 해당하고,
상기 실리콘-카본 복합체는 실리콘 나노 입자 및 비정질 탄소를 포함하는 것인
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 중심부는 적어도 하나의 실리콘 나노 입자를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자의 입경은 10nm 내지 200nm인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질의 입경은 5 μ m 내지 20 μ m인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자는 인편상(flake type)인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자는 종횡비(폭/두께)가 5 내지 20인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노 입자의 CuK α 선을 이용한 X선 회절에 의한(111)면의 회절 피크의 반가폭 FWHM(111)은 0.5도(°) 내지 7도(°)인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극;
양극 활물질을 포함하는 양극; 및
비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 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 나타낸다.

[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 삽입/탈리가 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본 등을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔으나, 흑연 음극 활물질은 용량이 360mAh/g으로 낮고, 그에 따라 비용량 또한 낮아, 최근에는 보다 고용량을 얻기 위하여 실리콘이나 주석을 기반으로 하는 비탄소계 음극 활물질에 관한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 충방전시 부피 팽창을 억제할 수 있어, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있는 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 구현예에 따르면, 중심부에 공극을 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서, 상기 중심부의 반지름은 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 반지름의 30% 내지 50%에 해당하고, 상기 실리콘-카본 복합체는 실리콘 나노 입자 및 비정질 탄소를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0008] 상기 중심부는 적어도 하나의 실리콘 나노 입자를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 실리콘 나노 입자는 입경이 10nm 내지 200nm일 수 있다.

[0010] 상기 음극 활물질의 입경은 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다.

[0011] 상기 실리콘 나노 입자는 인편상(flake type)일 수 있다.

[0012] 상기 실리콘 나노 입자는 종횡비(폭/두께)가 5 내지 20일 수 있다.

[0013] 상기 실리콘 나노 입자의 CuK α 선을 이용한 X선 회절에 의한(111)면의 회절 피크의 반가폭 FWHM(111)은 0.5도($^\circ$) 내지 7도($^\circ$)일 수 있다.

[0014] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0015] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0016] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 충방전시 발생하는 부피 팽창에 의한 스트레스를 감소시킬 수 있어, 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 간략하게 나타낸 도면.

도 2는 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 간략하게 나타낸 도면.

도 3은 실시예 1에 따른 음극 활물질에 대한 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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.
- [0019] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 중심부에 공극을 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질로서, 상기 실리콘-카본 복합체는 실리콘 나노 입자 및 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질에서, 상기 중심부는 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 반지름의 30% 내지 50%에 해당하는 반지름을 가질 수 있다.
- [0020] 도 1은 이러한 음극 활물질을 개략적으로 나타낸 것으로서, 음극 활물질(1)은 중심부(3)에 공극(4)를 포함하는 실리콘-카본 복합체로서, 상기 실리콘-카본 복합체는 실리콘 나노 입자(7) 및 비정질 탄소(9)를 포함한다.
- [0021] 또한, 상기 중심부(3)의 반지름(a)는 활물질의 반지름(b)의 30% 내지 50%에 해당될 수 있다.
- [0022] 이와 같이, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 중심부에 공극이 있으며, 이 중심부에는 비정질 탄소는 실질적으로 포함되지 않고, 실리콘 나노 입자만 포함될 수 있다. 중심부에는 비정질 탄소가 포함되지 않고, 실리콘 나노 입자만 포함되는 경우, 중심부에 공극이 존재하므로, 이 공극으로 충방전시 발생할 수 있는 부피 팽창을 수용할 수 있기에, 음극 활물질의 전체 부피 팽창은 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0023] 일 구현예에서, 상기 중심부의 반지름은 음극 활물질 반지름의 30% 내지 50%일 수 있다. 중심부의 반지름이 상기 범위보다 작은 경우, 초기 충방전시 발생하는 부피 팽창을 수용하기 어려워, 초기 팽창율이 과도하게 증가할 수 있다. 또한, 중심부의 반지름이 상기 범위보다 큰 경우, 충방전이 진행됨에 따라 음극 활물질과 전해질의 부반응에 의한 SEI(solid electrolyte interface) 발생이 심화되어, 음극 활물질의 전체 부피 팽창이 심화될 수 있고, 또한 사이클 수명 특성이 열화될 수 있다.
- [0024] 상기 음극 활물질의 입경은 5 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 크기 및 입경은 평균 입경일 수 있다. 이때, 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. 평균 입경(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, 동적 광산란법(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.
- [0025] 상기 음극 활물질의 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 보다 우수한 고율 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0026] 상기 중심부에 공극이 존재하지 않는 경우에는, 충방전시 음극 활물질의 부피 팽창이 과도하게 발생하여 적절하지 않다.
- [0027] 일 구현예에서, 상기 중심부는 비정질 탄소를 포함하지 않으며, 비정질 탄소는 음극 활물질의 표면부에만 존재할 수 있다. 이때, 표면부란, 중심부로부터 음극 활물질의 최표면까지의 영역을 의미한다. 만약 중심부에도 비정질 탄소가 표면부와 동일하게 포함되는 경우에는, 충방전시 음극 활물질의 부피 팽창을 흡수할 수 있는 공간이 없기에, 충방전시 음극 활물질의 부피 팽창이 과도하게 발생하여 적절하지 않다. 일 구현예에서, 중심부에 비정질 탄소가 불순물로 다소 포함될 수 있어도, 거의 제로에 가까운 수준으로 존재하므로, 비정질 탄소는 실질적으로 중심부에 존재하지 않는 것으로 볼 수 있다.
- [0028] 또한, 실리콘 나노 입자는 음극 활물질에 전체적으로 실질적으로 균일하게 포함되는 것으로서, 즉 중심부와 표면에 실질적으로 균일한 농도로 존재하는 것이다. 실리콘 나노 입자가 음극 활물질에 전체적으로 실질적으로 균일하게 존재하는 경우, 실리콘 함량이 높아 높은 용량을 발휘할 수 있다. 만약 실리콘 나노 입자가 중심부에만 존재하고, 표면부에는 존재하지 않는 경우에는 용량이 저하될 수 있다.

- [0029] 일 구현예에 따른 음극 활물질에서, 실리콘 나노 입자는 중심부 및 표면부에 모두 존재하고, 비정질 탄소는 중심부에 존재하지 않고, 표면부에만 존재하는 것이기에, 음극 활물질의 표면부는 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 것이다. 이와 같이, 표면부가 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 것이, 비정질 탄소만을 포함하는 활물질에 비하여 향상된 용량을 나타낼 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 따른 실리콘-탄소 복합체는 적어도 하나의 실리콘 나노 입자들의 1차 입자들이 조립된 2차 입자를 포함하며, 비정질 탄소가 2차 입자 표면을 둘러싸면서 위치하고, 또한 1차 입자들 사이에 비정질 탄소가 충전되어, 1차 입자 표면을 둘러싸면서 위치할 수 있다. 1차 입자들 사이에 비정질 탄소가 충전되어 있으면, 실리콘 나노 입자가 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있어, 보다 안정적인 계면을 형성할 수 있으며, 또한 실리콘 나노 입자의 부피 팽창을 보다 효과적으로 완충(buffer)시킬 수 있다. 또한, 비정질 탄소가 실리콘 나노 입자들 사이에 충전되어 나노 입자 표면에 위치하므로, 실리콘 나노 입자와 전해액간의 전자가 이동하는 통로 역할을 하여 전도성을 더욱 향상시킬 수 있어, 전극 저항을 더욱 감소시킬 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 표면부는 공극이 존재하지 않는, 실질적으로 거의 존재하지 않는 치밀층일 수 있다. 이와 같이, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 표면부가 공극이 실질적으로 거의 없는 치밀한 형태이기에, 전해질이 활물질 내부로 침투되는 현상을 억제할 수 있고, 이로 인한 전해액과의 부반응이 감소하여, 사이클 수명 특성을 유지할 수 있다.
- [0032] 상기 비정질 탄소는 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 핏치 탄화물, 소성된 코크스 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0033] 상기 실리콘 나노 입자의 입경이 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 나노 입자의 크기가 상기 범위에 포함되는 경우에는, 음극 활물질과 전해액의 부반응이 억제되고 Si 나노 입자의 팽창이 저감되어 전지의 초기효율 및 수명특성을 개선할 수 있는 장점이 있을 수 있다.
- [0034] 일 구현예에서, 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 입경은 2 μ m 내지 15 μ m일 수 있으며, 5 μ m 내지 10 μ m일 수도 있다. 2차 입자의 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 보다 우수한 고율 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0035] 상기 실리콘 나노 입자는 인편상(flake type)일 수 있다. 즉, 실리콘 나노 입자는 장축 및 단축을 갖는 인편상일 수 있으며, 이때, 상기 Si 입자의 장축/단축의 비, 예를 들어, 종횡비(폭/두께)가 5 내지 20일 수 있다. Si 입자의 장축/단축의 비가 상기 범위에 포함되는 경우에는 실리콘 나노 입자의 팽창을 저감시킬 수 있어, 이 활물질을 포함하는 전지의 초기효율 및 수명특성을 개선시킬 수 있다.
- [0036] 일 구현예에서, 상기 실리콘 1차 입자의 CuK α 선을 이용한 X선 회절에 의한(111)면의 회절 피크의 반가폭 FWHM(111)은 0.5도($^{\circ}$) 내지 7도($^{\circ}$)일 수 있다. 상기 실리콘 1차 입자의 반가폭 FWHM(111)이 상기 범위에 포함되는 경우에는, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 상기 X선 회절 측정은 타겟선으로 CuK α 선을 사용한 것이고, 이 때 측정 조건은 $2\theta=40^{\circ}$ 내지 50° 및 스캔 스피드($^{\circ}/S$)가 0.04 내지 0.06, 스텝 사이즈(step size, $^{\circ}/\text{스텝}$)는 0.01 내지 0.03의 측정 조건에서 측정된 것이다.
- [0038] 일 구현예에서, 상기 음극 활물질에 포함된 실리콘 나노 입자와 비정질 탄소의 혼합비는 80:20 내지 60:40 중량비일 수 있다. 실리콘 나노 입자와 비정질 탄소의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 수명 팽창율, 용량 유지율 등의 물성을 효과적으로 유지할 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 다음 공정으로 제조될 수 있다.
- [0040] 먼저, 실리콘 나노 입자를 준비한다. 이 실리콘 나노 입자는 입경이 10nm 내지 200nm인 나노 입자일 수 있다. 이러한 실리콘 나노 입자는 분쇄 공정 등의 통상적인 나노 입자를 얻을 수 있는 공정을 실시하여 얻을 수 있다. 상기 실리콘 나노 입자의 CuK α 선을 이용한 X선 회절에 의한(111)면의 회절 피크의 반가폭 FWHM(111)은 0.35($^{\circ}$) 내지 7도($^{\circ}$)일 수 있다. 상기 실리콘 나노 입자는 종횡비(폭/두께)가 5 내지 20일 수 있다.
- [0041] 상기 실리콘 나노 입자를 용매에 첨가하여 실리콘 입자액을 제조한다. 상기 용매로는 실리콘 입자를 산화시키지 않으면서, 휘발이 용이한 알코올류를 적절하게 사용할 수 있고, 일 예로 이소프로필 알코올, 에탄올, 메탄올, 부탄올, N-메틸 피롤리돈, 프로필렌 글리콜 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 입자액의 농도는 10 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.

- [0042] 상기 용매에 첨가 공정시, 분산제를 더욱 첨가할 수 있다. 이 분산제로는 스테아린산(stearic acid), 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴 산, 갈산(gallic acid), 카르복시메틸 셀룰로즈, 수크로스, 에틸렌 글리콜, 시트릭 산(citric acid) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0043] 상기 혼합 공정은 비드 밀 또는 볼밀을 이용하여 실시할 수 있다. 이 혼합 공정은 0.5시간 내지 3시간 동안 실시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 혼합 공정은 1000rpm 내지 3000rpm의 속도로 실시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 분산제를 더욱 사용하는 경우, 상기 실리콘 입자와 분산제의 혼합비는 3:1 중량비 내지 9:1 중량비로 혼합할 수 있다. 혼합비가 이 범위에 포함되는 경우, 실리콘 입자 표면에 분산제가 보다 고르게 분포하여, 혼합 공정시, 효율, 특히 밀을 이용한 밀링 효율을 증가시킬 수 있고, 혼합 공정 및 이하에서 실시하는 분무 건조 공정시, 실리콘 산화를 보다 억제하고, 1차 입자들을 보다 보다 균일하게 조립시킬 수 있다.
- [0045] 얻어진 혼합액을 균질기(homogenizer)를 이용하여, 균일하게 분산하는 공정을 더욱 실시할 수도 있다.
- [0046] 이어서, 제조된 실리콘 입자액을 분무 건조한다. 이 분무 건조 공정에 따라 실리콘 나노 입자인 1차 입자들이 조립되어 실리콘 2차 입자들이 형성될 수 있다. 상기 분무 건조 공정은 120℃ 내지 170℃에서 실시할 수 있다. 상기 분무 건조 공정을 상기 온도 범위에서 실시하는 경우, 실리콘 1차 입자들이 보다 치밀하게 조립되어, 즉실리콘 1차 입자들과, 이들이 조립된 실리콘 2차입자들 사이의 거리가 매우 좁게 치밀하게 조립될 수 있다. 따라서, 실리콘 1차 입자들 사이 및 실리콘 2차 입자들 사이의 공극이 보다 작게 형성될 수 있고, 이에 음극 활물질 내에 포함되는 비정질 탄소 함량을 원하는 수준으로 적절하게 감소시킬 수 있다.
- [0047] 이어서, 얻어진 2차 입자를 비정질 탄소 전구체와 혼합한다.
- [0048] 이때, 2차 입자와 비정질 탄소 전구체의 혼합비는 80:20 내지 60:40 중량비일 수 있다. 2차 입자와 비정질 탄소 전구체의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 비정질 탄소가 최종 음극 활물질에 너무 과량으로 포함되지 않고, 또한, 최종 음극 활물질 표면에 비정질 탄소층을 별도로 형성하지 않으므로, 보다 적절한 실리콘 이용율을 얻을 수 있어, 우수한 초기 효율을 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치(mesophase pitch), 석유계 핏치, 메조 카본 핏치(meso carbon pitch), 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다.
- [0050] 얻어진 혼합물을 열처리하여 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조한다.
- [0051] 상기 열처리 공정은 10℃/분 내지 15℃/분의 승온 속도로 700℃ 내지 1000℃까지 온도를 승온시킨 후, 승온된 온도에서 열처리하는 공정으로 실시할 수 있다. 승온된 온도에서 열처리하는 시간은 1 시간 내지 4시간일 수 있다.
- [0052] 열처리 공정을 실시하면, 비정질 탄소 전구체가 용융되면서 활물질 내부로 확산되면서, 비정질 탄소가 전환되는데, 이 공정시 승온 속도를 상기 범위로 조절하면, 비정질 탄소 전구체가 중심부까지 확산되기 전에, 표면부에 확산되어 있는 상태에서 비정질 탄소가 전환 공정이 일어난다. 따라서, 제조된 음극 활물질의 중심부에는 비정질 탄소가 존재하지 않고, 표면부에만 비정질 탄소가 존재할 수 있다. 또한, 상기 승온 속도에서 열처리를 실시하면, 비정질 탄소 전구체가 확산되어 있는 표면부와, 실리콘 나노 입자만 존재하는 중심부가 형성되며, 이때 중심부의 반지름이 음극 활물질의 반지름의 30% 내지 50%에 해당할 수 있다.
- [0053] 상기 열처리 공정의 승온 속도가 상기 범위보다 낮은 경우에는, 비정질 탄소 전구체가 중심부까지 확산된 후, 비정질 탄소로의 전환 공정이 발생하여, 적절하지 않다.
- [0054] 또한, 상기 열처리 공정시, 비정질 탄소 전구체가 표면부에 존재하는 실리콘 나노 입자인 1차 입자들 사이에 존재하게 되면서, 2차 입자 표면을 둘러싸게 형성될 수 있다. 이때, 상기 열처리 공정의 승온 속도가 상기 범위보다 높은 경우에는 비정질 탄소 전구체가 2차 입자들 사이로 전혀 침투하지 않고 2차 입자들 겉표면에만 위치한 상태로 탄화되는 문제점이 있을 수 있다.
- [0055] 상기 열처리 공정은 N₂ 분위기, 아르곤 분위기 하에서 실시할 수 있다. 상기 열처리 공정의 분위기가 상기 조건에 포함되는 경우, 실리콘의 산화와 SiC의 생성을 억제하면서, 비정질 탄소를 효과적으로 형성할 수 있어, 활물질 저항을 감소시킬 수 있다.

- [0056] 이어서, 제조된 음극 활물질을 분쇄하는 공정을 더욱 실시할 수 있으며, 이 분쇄하는 공정은 에어젯 밀(air jet mill), 커터밀(cutter mill), 또는 플래내터리 밀(planetary mill) 공정으로 실시할 수 있다. 이 분쇄 공정은 최종 활물질의 입경이 5 μ m 내지 20 μ m이 되도록 실시할 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0058] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 일 구현예에 따른 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 음극 활물질층은 결정질 탄소 음극 활물질을 더욱 포함할 수도 있다. 상기 결정질 탄소 음극 활물질의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있다.
- [0060] 음극 활물질층이 일 구현예에 따른 음극 활물질을 제1 음극 활물질로 포함하고, 결정질 탄소 음극 활물질을 제2 음극 활물질로 포함하는 경우, 제1 음극 활물질이 제2 음극 활물질 입자들 사이에 위치하여, 제2 음극 활물질과 잘 접촉할 수 있고, 이에 음극 팽창을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 이때, 제1 음극 활물질 : 제2 음극 활물질의 혼합비는 1 : 99 내지 40 : 60 중량비일 수 있다. 제1 음극 활물질과 제2 음극 활물질을 상기 범위로 혼합 사용하는 경우, 음극 전류 밀도를 더욱 향상시킬 수 있고, 보다 박막 전극을 제조할 수 있다. 또한, 음극 내 실리콘을 포함하는 제1 음극 활물질이 보다 균일하게 존재할 수 있으며, 이에 따라 음극 팽창을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0061] 상기 음극 활물질층에서, 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0062] 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.
- [0063] 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.
- [0064] 상기 비수성 바인더로는 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0065] 상기 수성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버(ABR), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로실폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] 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.
- [0069] 상기 음극은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성한다. 상기 용매로는 물을 사용할 수 있다.
- [0070] 이와 같은 음극 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한

다.

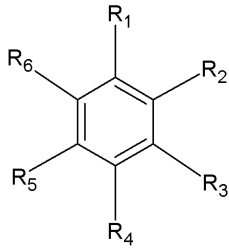
- [0071] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 상에 형성되고, 양극 ??루질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0072] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_{2-c}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_{c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c1 \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_{c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c1 \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_{c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c1 \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_{c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_{c1}^1$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)
- [0073] 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; D^1 는 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.
- [0074] 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.
- [0075] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [0076] 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.
- [0077] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리텐 플루오라이드,

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0078] 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.
- [0079] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박, 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 양극 활물질 층 및 음극 활물질 층은 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 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. 또한 음극 활물질 층에 수계 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0082] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0083] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0084] 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, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란 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 탄소수2 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.
- [0085] 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.
- [0086] 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.
- [0087] 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.
- [0088] 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.
- [0089] 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.

[0090] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0091] [화학식 1]



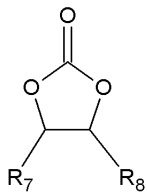
[0092]

[0093] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0094] 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-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 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-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 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.

[0095] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0096] [화학식 2]



[0097]

[0098] (상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 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.)

[0099] 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.

[0100] 상기 전해질은 비닐에틸렌 카보네이트, 프로판 설통, 숙시노니트릴 또는 이들의 조합을 더욱 포함할 수 있으며, 이때 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0101] 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(SO₃C₂F₅)₂, 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.

- [0102] 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.
- [0103] 도 2에 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.
- [0104] 도 2를 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.
- [0105] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] (실시예 1)
- [0107] 에탄올 용매에, 평균 입경(D50)이 100nm인 실리콘 나노 입자와 폴리비닐피롤리돈 분산제를 혼합하고, 볼밀을 이용하여, 1500rpm의 속도로 1시간 동안 분산시키는 혼합 공정을 실시하여 농도가 11 중량%인 실리콘 입자액을 제조하였다. 이때, 실리콘 나노 입자와 폴리비닐피롤리돈 분산제의 혼합비는 5:1 중량비로 하였다.
- [0108] 얻어진 Si 입자의 CuK α 선을 이용한 X선 회절에 의한(111)면의 회절 피크의 반가폭 FWHM(111)은 0.5도(°)이었다. 이때, X선 회절 분석은 2 θ = 10° 내지 50° 범위 내에서, 스캔 스피드(°/S)가 0.054, 스텝 사이즈(step size, °/스텝)는 0.01313 및 시간/스텝(Time per step)이 62.475s의 측정 조건에서 측정하였다. 또한, Si 입자의 종횡비(폭/두께)는 약 5이었다.
- [0109] 얻어진 혼합물을 균질기를 실시하여 30분간 균질 분산시켰다.
- [0110] 이어서, 얻어진 균질 분산액을 분무 건조를 130℃에서 실시하였다. 이 분무 건조로 실리콘 나노 입자인 1차 입자들이 조립되어 2차 입자가 형성되었다.
- [0111] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 77 : 23 중량비로 혼합하였다. 얻어진 이 혼합물을 10℃/분의 승온 속도로 800℃까지 승온시킨 후, 800℃에서 2시간 동안 열처리를 실시하였다. 이 열처리 공정은 N₂ 분위기 하에서 실시하였다.
- [0112] 열처리 생성물을 에어젯 밀을 이용하여 분쇄하여, 평균 입경(D50)이 8 μ m인 음극 활물질을 제조하였다.
- [0113] 제조된 음극 활물질은 중심부에 공극이 형성된 실리콘-카본 복합체였으며, 상기 중심부에는 실리콘 나노 입자만 존재하는 것이었다. 상기 중심부의 크기(직경)는 3 μ m이었으며, 제조된 음극 활물질의 평균 입경(D50)은 8 μ m이었다. 따라서, 중심부의 반지름 크기가 음극 활물질의 반지름의 37.5%에 해당되는 것이다.
- [0114] 상기 음극 활물질을 97.8 중량% 및 스티렌부타디엔러버(Styrene Butadiene Rubber)1.2 중량%, 카르복시메틸 셀룰로즈(Carboxymethyl cellulose) 1.0 중량%를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 Cu 포일 전류 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0115] 상기 음극, 리튬 대극 및 전해질을 이용하여 이론 용량이 530mAh/g인 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해질은 1.5M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트(20:10:70 부피비)를 사용하였다.
- [0116] (실시예 2)
- [0117] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 80 : 20 중량비로 혼합하고, 열처리 공정을 승온 속도를 15℃/분로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균 입경(D50)이 8 μ m인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.

- [0118] 제조된 음극 활물질은 중심부에 공극이 형성된 실리콘-카본 복합체였으며, 상기 중심부에는 실리콘 나노 입자만 존재하는 것이었다. 상기 중심부의 크기(직경)는 3.6 μm 이었으며, 제조된 음극 활물질의 평균 입경(D50)은 8 μm 이었다. 따라서, 중심부의 반지름은 음극 활물질의 반지름의 45%에 해당되는 것이다
- [0119] (비교예 1)
- [0120] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 60 : 40 중량비로 혼합하고, 열처리 공정을 승온 속도를 5 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균 입경(D50)이 8 μm 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- [0121] 제조된 음극 활물질은 전체적으로 실리콘-카본 복합체로 구성되었고, 즉 중심부와 표면부 모두 실리콘-카본 복합체가 존재하며, 공극이 존재하지 않는 음극 활물질이었다.
- [0122] (비교예 2)
- [0123] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 80 : 20 중량비로 혼합하고, 열처리 공정을 승온 속도를 5 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균 입경(D50)이 8 μm 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- [0124] 제조된 음극 활물질은 전체적으로 실리콘-카본 복합체로 구성되었고, 즉 중심부와 표면부 모두 실리콘-카본 복합체가 존재하며, 전체적으로 공극이 존재하는 음극 활물질이었다.
- [0125] (비교예 3)
- [0126] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 72 : 28 중량비로 혼합하고, 열처리 공정을 승온 속도를 7 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균 입경(D50)이 8 μm 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- [0127] 제조된 음극 활물질은 중심부에 공극이 형성된 실리콘-카본 복합체였으며, 상기 중심부에는 실리콘 나노 입자만 존재하는 것이었다. 상기 중심부의 크기(직경)는 1.5 μm 이었으며, 제조된 음극 활물질의 평균 입경(D50)은 8 μm 이었다. 따라서, 중심부의 반지름은 음극 활물질의 반지름의 18.8%에 해당되는 것이다.
- [0128] (비교예 4)
- [0129] 형성된 2차 입자와 메조 카본 핏치를 90 : 10 중량비로 혼합하고, 열처리 공정을 승온 속도를 20 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균 입경(D50)이 8 μm 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- [0130] 제조된 음극 활물질은 중심부에 공극이 형성된 실리콘-카본 복합체였으며, 상기 중심부에는 실리콘 나노 입자만 존재하였다. 상기 중심부의 크기(직경)는 5.5 μm 이었으며, 제조된 음극 활물질의 평균 입경(D50)은 8 μm 이었다. 따라서, 중심부의 반지름은 음극 활물질의 반지름의 68.5%에 해당되는 것이다.
- [0131] 실험예 1) X-선 광전자 분광 평가(맵핑 실험(mapping test))
- [0132] 상기 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 표면(도 3의 X축 distance: 0 μm)에서부터 중심부쪽으로(도 3의 X축 distance: 4 μm) Si과 비정질 탄소(즉 탄소)의 농도를 X선 광전자 분석법(XPS)으로 측정하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다. X선 광전자 분석법은 활물질에 아르곤 이온으로 0.5nm/분(SiO_2 환산)의 스퍼터링 속도(sputtering rate)로 스퍼터링을 실시하면서 실시하였다.
- [0133] 도 3에 나타난 것과 같이, 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질은 실리콘은 전체적으로 균일하게 존재하는 반면, 비정질 탄소는 중심부에서 실질적으로 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.
- [0134] 실험예 2) 활물질 용량 평가
- [0135] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 3 및 4에 따른 반쪽 전지를 0.1C로 1회 충방전을 실시하여, 방전 용량을 구하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0136] 실험예 3) 초기 효율 평가
- [0137] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 3 및 4에 따른 반쪽 전지를 0.1C로 1회 충방전을 실시하여, 충전 용량 및 방전 용량을 구하였다. 얻어진 충전 용량에 대한 방전 용량비를 구하여, 그 결과를 초기 효율로 하기 표 1에 나

타내었다.

[0138] 실험예 4) 초기 팽창율 평가

[0139] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 3 및 4에 따른 반쪽 전지를 0.1C로 1회 충방전을 실시하였다. 충방전 실시 전의 전지 두께와, 1회 충방전을 실시한 후의 전지 두께를 측정하여, 충방전 실시 전의 전지 두께에 대한 1회 충방전을 실시한 후의 전지 두께비를 구하였다. 그 결과를 하기 표 1에 초기 팽창율로 나타내었다.

[0140] 실험예 5) 수명 팽창율 평가

[0141] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 3 및 4에 따른 반쪽 전지를 0.1C로 1회, 0.2C로 1회, 0.5C로 50회 충방전을 실시하였다. 0.2C 충방전 후의 전지 두께와, 0.5C 50회 충방전을 실시한 후의 전지 두께를 측정하여, 충방전 실시 전의 전지 두께에 대한 50회 충방전을 실시한 후의 전지 두께비를 구하였다. 그 결과를 하기 표 1에 수명 팽창율로 나타내었다.

[0142] 실험예 5) 용량 유지율

[0143] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 3 및 4에 따른 반쪽 전지를 1C로 100회 충방전을 실시하고, 1회 방전 용량 및 100회 방전 용량을 구하였다. 1회 방전 용량에 대한 100회 방전 용량비를 구하여, 그 결과를 하기 표 1에 용량 유지율로 나타내었다.

표 1

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 1	실시예 2	비교예 4
음극 활물질 방전용량 (mAh/g)	1690.2	1954.3	1871.5	1917.4	1963.8	2137.1
초기 효율(%)	89.6	84.6	88.6	87.1	86.3	80.4
초기 팽창율(%)	38.5	33.2	36.6	33.3	32.6	31.5
수명 팽창율(%)	24.6	41.2	25.7	26.1	28.1	38.7
용량 유지율(%)	79.6	53.1	77.7	77.1	75.3	63.0

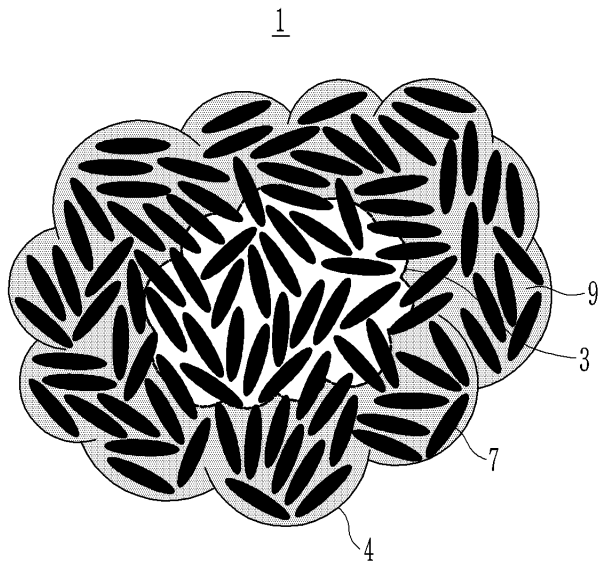
[0144] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 2의 음극 활물질은 우수한 방전 용량 및 적절한 초기 효율을 나타내고, 또한 수명 팽창율 및 용량 유지율은 실질적으로 사용가능한 수준인 각각 30% 이하 및 75% 이상을 유지하면서, 매우 낮은 초기 팽창율을 나타냄을 알 수 있다.

[0145] 이에 대하여, 비교예 1의 경우, 방전 용량이 매우 낮고, 초기 팽창율이 열화되어 적절하지 않으며, 비교예 2의 경우에는, 수명 팽창율 및 용량 유지율이 현저하게 열화되었음을 알 수 있다. 아울러, 비교예 3의 경우 용량이 다소 낮고, 초기 팽창율이 다소 높은 문제가 있고, 비교예 4의 경우에는 수명 팽창율 및 용량 유지율이 열화되었음을 알 수 있다.

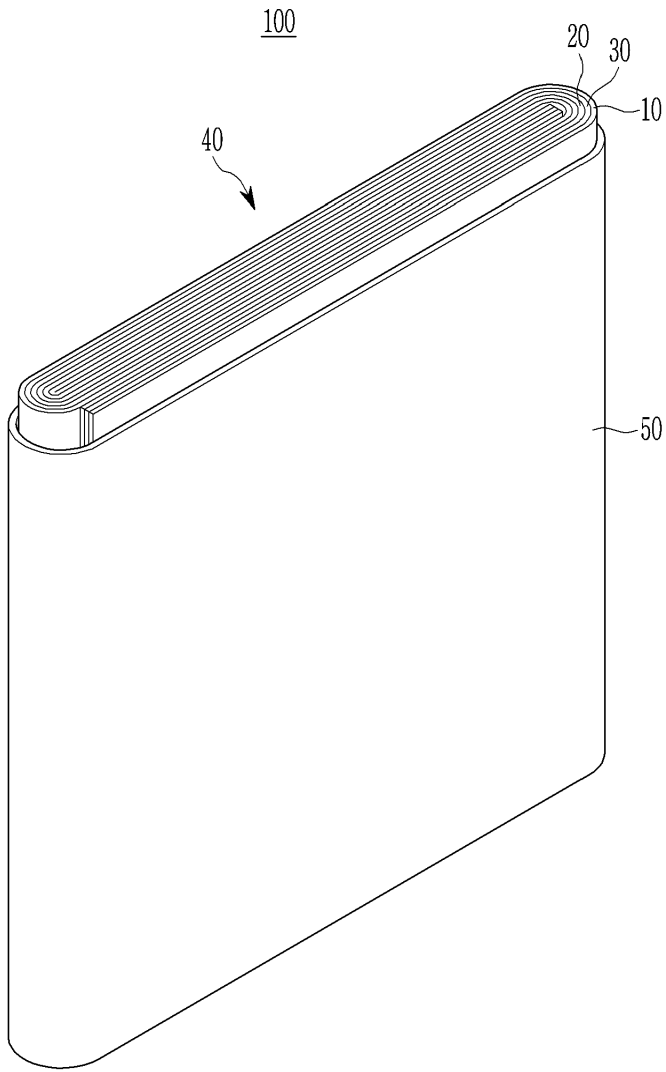
[0147] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

