



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월20일
(11) 등록번호 10-1065778
(24) 등록일자 2011년09월09일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0100811
 (22) 출원일자 2008년10월14일
 심사청구일자 2008년10월14일
 (65) 공개번호 10-2010-0041567
 (43) 공개일자 2010년04월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 Carbon nanotube coating silicon doped with Cr as a high capacity anode, Journal of Power Sources, 146, 161-165 (2005)
 Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries, Electrochemistry Communications, 8(1), 51-54 (2006)

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡동 39-1
 (72) 발명자
김형선
 서울 강서구 방화2동 546-1 우림3차아파트 101동 701호
조병원
 서울특별시 은평구 응암동 714번지 15/2 경남아파트 101동 1402호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 13 항

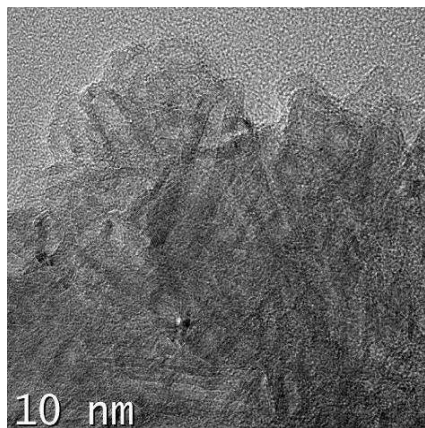
심사관 : 오세주

(54) 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 이차전지용 음극 및 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 이차전지용 음극 및 이차전지에 관한 것으로서, 실리콘과 금속의 복합 입자 표면에 탄소나노튜브가 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자 및 이를 이용한 이차전지용 음극과 이차전지를 제공한다. 또한, 본 발명은 실리콘과 금속의 복합 입자를 준비하고; 상기 복합 입자를 비활성가스와 탄화수소가스의 혼합가스 분위기하에서 열처리하여, 상기 탄화수소가스의 열분해 및 탄화를 통해 상기 복합 입자 표면에 탄소나노튜브를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정경윤

서울 성북구 상월곡동 55-56 우남아파트 102동 90
3호

이중기

서울특별시 강남구 대치동 65번지 쌍용아파트 8동
208호

조원일

서울특별시 노원구 공릉2동 삼익아파트 104동 306
호

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘 입자와 구리 입자 간의 화합물상을 포함하여 이루어진 실리콘-구리 합금 입자의 표면에 탄소나노튜브가 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 복합 입자 내 상기 실리콘과 상기 구리의 중량비는 5:95~95:5인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 이루는 막의 두께는 1~20 nm인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자.

청구항 8

실리콘 입자와 구리 입자를 혼합한 후 밀링하여 실리콘-구리 합금 입자를 얻는 단계;

상기 실리콘-구리 합금 입자를 비활성가스와 탄화수소가스의 혼합가스 분위기하에서 열처리하여, 상기 탄화수소가스의 열분해 및 탄화를 통해 상기 실리콘-구리 합금 입자 표면에 탄소나노튜브를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 열처리는 400~900 °C의 온도 범위 내에서 1~24시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 열처리는 350 °C에서 3시간 열처리한 후, 1~10 °C/분의 속도로 600~900 °C까지 승온시키는 다단계 열처리인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 혼합가스는 아르곤-프로필렌, 아르곤-부틸렌, 질소-프로필렌 및 질소-부틸렌으로 이루어

진 군 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 혼합가스의 전체 중량에 대하여 탄화수소가스의 비율이 5~50 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 제조 방법.

청구항 15

집전체와;

이 집전체의 적어도 일면에 형성되며, 제1항에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 음극 활물질은 흑연을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자와 상기 흑연의 중량비는 5:95~95:5인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 18

집전체와, 이 집전체의 적어도 일면에 형성되며 제1항에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하여 이루어진 음극과;

양극과;

전해질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자의 탄소나노튜브는 상기 전해질과 반응성이 없는 것을 특징으로 하는 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 이차전지용 음극 및 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 통상적으로, 이차전지는, 충전이 불가능한 일차전지와는 달리, 충전 및 방전이 가능한 전지를 말하는 것으로서, 셀룰라 폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 리튬이차전지는 작동전압이 3.6 V로 높고, 단위중량당 에너지밀도가 높다는 측면에서 급속도로 신장되고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 이차전지는 양극, 음극 및 전해질을 포함하여 구성되는데, 특히 음극을 구성하는 음극 활물질이 전지의 성능을 크게 좌우한다.

[0004] 현재 음극 활물질로 상용화되어 사용되는 탄소 소재는 이론적으로 6개의 탄소 원자당 하나의 리튬(LiC₆)을 삽입함으로써 이론적 최대 용량이 372 mAh/g으로 제한되어 용량 증대에 한계가 있다.

[0005] 또한, 다른 음극 활물질로서 실리콘은 이론적 최대 용량이 4200 mAh/g로 탄소계 물질에 비해 월등히 높은 값을 가지고 있으나, 충·방전시 리튬과의 반응에 의해 체적 변화가 200~350%로 상당히 크게 일어남으로써, 지속적인 충·방전 과정 중에 음극 활물질이 집전체로부터 떨어지거나 음극 활물질 상호 간의 접촉 계면 변화에 따른

저항의 증가로 사이클 특성이 크게 나빠지는 단점이 있다.

[0006] 이러한 실리콘 전극 소재의 단점을 극복하기 위하여, 흑연 입자와 실리콘 입자 또는 리튬 분말을 혼합하여 음극 소재를 제조하는 방법 (US Patent 5,888,430호), 범용 실리콘 분말을 질소 분위기에서 미분화하여 실리콘 미립자와 흑연을 혼합하는 방법 (H. Uono et al., Mitsubishi Chemical Group and Keio Univ., Japan), 졸-겔 방법으로 비정질 Si-C-O 음극 소재를 제조하는 방법 (T. Morita, Power Supply & Devices Lab., Toshiba Co., Japan) 등 많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] 그러나, 이들 방법을 통해 제조된 전극들은 제조 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 전기 전도도가 고율 충·방전을 만족시킬 만큼 높지 않다. 또한, 계속되는 전지의 충·방전 반응에서 활물질의 체적 변화로 인한 구조 변화의 제어가 어렵고, 활물질 및 집전체로부터 쉽게 박리되어 전지의 용량과 사이클 성능이 감소되는 문제가 여전히 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은,

[0009] 1) 실리콘 전극 소재의 상용화에 가장 큰 문제점으로 작용하는 충·방전 중에 발생하는 전극 소재의 큰 부피 변화를 제어하고, 또한 실리콘의 낮은 전기 전도도 성질을 향상시킨 전극 소재 (즉, 전극 활물질) 및 그 제조 방법을 제공하고,

[0010] 2) 고출력, 고용량 및 장수명의 특성을 갖는 전극 소재 및 이를 이용한 이차전지를 제공하며,

[0011] 3) 실리콘과 전해질 사이의 반응에 의해 생성되는 부동태(Solid Electrolyte Ingerface; SEI) 피막 형성을 억제하고, 전해질과 접촉하는 부분이 전해질과 반응성이 없는 물질로 이루어지도록 하여 전해질의 분해에 의한 가스 발생을 방지하는 전극 소재 및 그 제조 방법을 제공하고,

[0012] 4) 친환경적이고 단순하면서 경제적으로 음극 소재를 대량으로 생산할 수 있는 방법으로 제공하는 데에 있다.

과제 해결수단

[0013] 이러한 목적들은 다음의 본 발명의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

[0014] (1) 실리콘과 금속의 복합 입자 표면상에 탄소나노튜브가 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자.

[0015] (2) 실리콘과 금속의 복합 입자를 준비하고;

[0016] 상기 복합 입자를 비활성가스와 탄화수소가스의 혼합가스 분위기하에서 열처리하여, 상기 탄화수소가스의 열분해 및 탄화를 통해 상기 복합 입자 표면상에 탄소나노튜브를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자의 제조 방법.

[0017] (3) 집전체와;

[0018] 이 집전체의 적어도 일면에 형성되며, 상기 (1)에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

[0019] (4) 집전체와, 이 집전체의 적어도 일면에 형성되며 상기 (1)에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하여 이루어진 음극과;

[0020] 양극과;

[0021] 전해질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

효과

[0022] 본 발명에 의하면,

[0023] 첫째, 초기의 비가역 용량이 감소하고, 계속되는 충·방전 반응에도 부피 변화로 인한 기계적 안정성이 우수하기 때문에, 전지의 고용량, 고율 충·방전 특성 및 사이클 성능이 향상된다.

[0024] 둘째, 실리콘-금속 복합 입자를 탄소나노튜브가 피복하고 있으므로, 초기 충전시 발생하는 SEI 피막 형성이 억제되어 전기 전도성이 지속적으로 좋게 유지되며 안정적이게 된다. 또한, 탄소나노튜브가 전해질과의 반응성이 없으므로, 전해질의 분해에 의한 가스 발생의 문제를 방지할 수 있게 된다.

[0025] 셋째, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자와 흑연을 혼합하여 음극 소재를 제조하는 방법은, 기존의 흑연 음극 소재 제조 공정을 그대로 이용할 수 있으므로, 음극 소재를 경제적이면서 대량으로 생산할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 실리콘과 금속의 복합 입자 표면에 탄소나노튜브가 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자를 제공한다.

[0027] 이 경우, 상기 복합 입자는 실리콘 입자와 금속 입자 간의 화합물상을 포함하여 이루어진 실리콘-금속 합금 입자일 수도 있고, 혹은 실리콘 입자상에 금속이 무전해 도금에 의해 전착되어 있는 것일 수도 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 복합 입자에 포함되는 금속은 충·방전 중에 발생하는 부피 변화를 억제하고, 전기 전도도를 향상시키며, 또한 상기 복합 입자의 표면에 형성되는 탄소나노튜브의 촉매로서 작용한다. 이러한 금속으로는 인, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티타늄, 구리, 니켈, 철, 크롬, 망간, 코발트, 바나듐, 주석, 인듐, 아연, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴 및 안티몬으로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나가 사용될 수 있는데, 본 발명에서는 주로 구리를 예로서 설명한다.

[0029] 상기 복합 입자 내 상기 실리콘과 상기 금속의 중량비는 5:95~95:5인 것이 바람직하다. 예컨대, 실리콘:금속의 중량비는 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90, 5:95일 수 있다.

[0030] 상기 탄소나노튜브는 상기 복합 입자 중 금속 성분을 촉매로 하여 성장한다. 상기 탄소나노튜브가 이루는 막의 두께는 1~20 nm인 것이 바람직하다. 상기 막의 두께가 1 nm 미만이면 실리콘 입자의 전기적 특성이 향상되는 것을 기대하기 어렵고, 상기 막의 두께가 20 nm를 초과하면 그 두께에 비례하여 전기적 특성이 더욱 향상되는 것이 아니고 오히려 공정상의 비용만 추가될 뿐이다.

[0031] 통상, 이차전지의 음극 활물질 소재로서 실리콘을 사용할 경우, 첫번째 사이클 충전시 음극 활물질층의 표면에서 전해질과 반응하여 부동태(Solid Electrolyte Ingerface; SEI) 피막이 형성되는데, 이 피막은 전기 전도성이 낮아 저항을 증가시키며, 이에 따라 사이클 특성, 수명, 충·방전 효율, 고율 특성과 같은 전지 특성이 저하되는 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자를 이차전지의 음극 활물질 소재로서 사용할 경우에는, 전기 전도성이 우수하면서 전해질과의 반응성이 없는 탄소나노튜브가 실리콘-금속 복합 입자를 피복하고 있으므로, 초기 충전시 발생하는 SEI 피막 형성이 억제되어 전기 전도성이 지속적으로 좋게 유지되며, 안정적이게 된다.

[0032] 또한, 전해질과 접하는 층이 전해질과 반응을 한다면, 전해질이 분해되어 가스가 발생하게 되고, 이는 전지 내에 내압이 차게 하여 전해질 누출과 같은 사고 발생을 유발할 수 있다. 그러나, 상기 탄소나노튜브는 전해질과 반응하지 않으므로, 이와 같은 문제의 발생이 최소화된다.

[0033] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자의 제조 방법은, 실리콘과 금속의 복합 입자를 준비하고; 상기 복합 입자를 비활성가스와 탄화수소가스의 혼합가스 분위기하에서 열처리하여, 상기 탄화수소가스의 열분해 및 탄화를 통해 상기 복합 입자 표면에 탄소나노튜브를 형성하는 것을 포함한다.

[0034] 이 경우, 상기 복합 입자는 실리콘 입자와 금속 입자를 혼합한 후 밀링하여 얻을 수 있다. 예컨대, 마이크로 크기의 실리콘 입자와 구리 입자를 아르곤 분위기에서 400 rpm의 속도로 5시간 동안 볼 밀링한 후, 에탄올을 용매로 하여 5시간 동안 습식 밀링하는 방법으로 합금화하여 얻을 수 있다.

[0035] 또는, 상기 복합 입자는 실리콘 입자상에 금속을 무전해 도금하여 얻을 수도 있다. 예컨대, 평균 입자 크기가 60 nm인 실리콘 입자상에 무전해 구리 도금을 다음과 같이 실시할 수 있다. 도금액의 조성은, 금속염으로 황산동 4 g/l, 착화제로 EDTA2Na 60 g/l, 안정제로 NaCN 60 mg/l, pH 조정제로 5 %의 NaOH를 사용한다. 환원제로 40%의 포르말린 용액 30 ml/l을 이용하여 30 °C에서 도금을 실시한다. 도금 방법은 60 nm 크기의 실리콘 입자 4.5 g을 상기 도금액 450 ml에 넣고, 20분간 균일하게 분산한다. 균일하게 분산된 도금 용액에 NaOH 용액을 첨가하면서 pH 11를 유지한다. 포르말린 용액을 10 ml 첨가하면 구리가 나노 크기의 실리콘 입자 표면에 10 중

량%로 도금된다. 이를 초과하여 증류수로 수세하면 실리콘에 구리가 도금된 입자를 제조할 수 있다.

- [0036] 다음으로, 이와 같이 준비된 상기 복합 입자를 비활성가스와 탄화수소가스의 혼합가스 분위기하에서 열처리한다. 이에 의해, 실리콘-금속 복합 입자의 표면에 탄화수소가스를 탄화시켜 탄소나노튜브를 형성시킴으로써, 실리콘 입자의 전기 전도도와 기계적 안정성을 증대시키고, 계속되는 충·방전 과정에서 실리콘 입자의 부피 팽창률을 획기적으로 감소시킬 수 있다.
- [0037] 상기 혼합가스는 아르곤-프로필렌, 아르곤-부틸렌, 질소-프로필렌 및 질소-부틸렌으로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 이 경우, 상기 혼합가스의 전체 중량에 대하여 탄화수소가스의 비율은 5~50 중량%인 것이 바람직하다. 탄화수소가스를 상기 중량비 범위 내에서 사용하는 이유는 실리콘-금속 복합 입자의 표면에 형성되는 탄소나노튜브의 두께 조절을 용이하도록 하기 위함으로써, 상기 범위 밖에서는 탄소나노튜브의 두께를 1~20 nm로 조절하기 어렵다.
- [0038] 또한, 상기 열처리는 400~900 °C의 온도 범위 내에서 1~24시간 동안 실시하는 것이 바람직하는데, 이에 의해 실리콘-금속 복합 입자 표면에 탄소나노튜브가 치밀하게 피복될 수 있다. 나아가, 우선 350 °C에서 3시간 열처리한 후, 1~10 °C/분, 바람직하게는 5 °C/분의 속도로, 600~900 °C까지 승온시키는 단단계 열처리를 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 조건하에서 열처리 시 탄화수소가 충분히 분해되어 순수한 탄소나노튜브로서 실리콘-금속 복합 입자의 표면에 균일하게 피복된다.
- [0039] 예컨대, 상기 복합 입자를 알루미늄 도가니에 담아 관형로(tubular furnace)에 넣는다. 열처리를 하기 전에 미리 1시간 동안 비활성가스와 탄화수소가스로 구성된 혼합가스를 관형로에 주입함으로써 비활성 분위기를 조성한다. 이것은 비활성 분위기를 미리 조성하여 관형로에 남아있는 잔류 산소를 제거함으로써 열처리 시 탄화수소가스가 산화되지 않고 완전하게 탄화되도록 하기 위함이다. 다음, 실리콘-구리 합금 입자 또는 실리콘 입자상에 구리가 도금된 복합 입자를, 아르곤과 10 중량%의 프로필렌가스로 구성된 혼합가스 분위기에서 700 °C의 고온으로 10시간 동안 열처리함으로써, 상기 합금 입자 내지 복합 입자 표면에 탄화수소가스를 탄화시키고, 자연적으로 상온으로 냉각한 후, 열처리된 합금 입자 내지 복합 입자를 막자사발로 분쇄하고, 200~270 메쉬(mesh)의 체로 걸러, 균일화된 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자를 제조한다. 이와 같이, 상기 복합 입자 표면에 탄화수소가스를 고르게 탄화시키는 방법으로 반응성이 없는 고전도성의 탄소나노튜브를 형성시켜, SEI 피막 형성을 억제하고 전도성을 향상시킴으로써, 용량과 사이클 특성과 수명을 향상시킨 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자를 얻을 수 있다.
- [0040] 한편, 본 발명은 집전체와, 이 집전체의 적어도 일면에 형성되며 위에서 얻은 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자를 포함하는 음극 활물질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0041] 여기서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자 외에 흑연을 더 포함할 수도 있는데, 이 경우 상기 복합 입자와 상기 흑연의 중량비는 5:95~95:5인 것이 바람직하다. 예컨대, 복합 입자:흑연의 중량비는 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 95:5일 수 있다. 상기 흑연으로 천연 흑연과 인조 흑연을 모두 사용할 수 있다.
- [0042] 예컨대, 상기 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자와 흑연을 혼합한 복합체를 전극 소재 (즉, 음극 활물질 소재)로 하고, 결합제(binder)로 1 중량%의 카르복시메틸셀룰로즈(carboxymethyl cellulose, 이하 'CMC') 수용액과 40 중량%의 스티렌 부타디엔 러버(styrene butadiene rubber, 이하 'SBR')가 포함되어 있는 수용액을 사용하여 이들을 혼합, 교반시킨다. 이때, 상기 전극 소재의 비율을 중량비로 50~90 중량%를 취하고, 결합제의 비율을 10~50 중량%의 비율로 하여 이를 균일하게 혼합한다. 경우에 따라서는, 카본 블랙과 같은 도전재를 5~30 중량% 첨가할 수 있으며, 이 경우 상기 전극 소재를 50~90 중량%의 비율로 취하고, 도전재를 5~30 중량%의 비율로 취하며, 결합제는 5~50 중량%의 비율로 취하여 전체 비율이 100 중량%가 되도록 하여 이를 균일하게 혼합한다. 이때, 적절한 점도, 즉 1,000~3,000 centi-poise의 점도를 갖는 슬러리를 만들기 위해, 1~3 배의 CMC를 추가로 첨가할 수 있다. 또한, 상기 슬러리를 균질하게 혼합하기 위하여 혼합기(homogenizer)를 사용하여 3,000 rpm의 회전 속도로 15분간 고속으로 교반시킨다. 마지막으로, 균질화된 슬러리를 음극의 집전체로 사용되는 10 μm 두께의 구리 포일(copper foil)에 닥터블레이드 방법을 이용하여 일정한 두께, 예컨대 50~200 μm로 도포함으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극을 제조할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 위와 같이 하여 제조된 이차전지용 음극과, 양극과, 전해질을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [0044] 본 발명에 따른 이차전지는, 음극 활물질로서 사용되는 상기 탄소나노튜브 피복 실리콘-금속 복합 입자의 탄소

나노튜브가 상기 전해질과 반응성이 없으므로, SEI 피막 형성을 억제하고, 전해질 분해에 따른 가스 발생을 억제할 수 있다.

[0045]

[0046]

이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0047]

실시예 1

[0048]

평균 입자의 크기가 1 μm인 실리콘 입자 4.75 g과 평균 입자의 크기가 3 μm인 구리 입자 0.25 g을 각각 취하여 아르곤 분위기에서 400 rpm의 속도로 5 시간 동안 볼 밀링한 후, 에탄올을 용매로 하여 습식 밀링 방법으로 합금화된 입자를 도가니에 담아 관형로에 넣고, 90 중량% 아르곤과 10 중량% 프로필렌으로 구성된 혼합가스 분위기에서 700 °C에서 10시간 열처리한 후 자연적으로 냉각하였다. 이때, 열처리 분위기는 산화를 방지하기 위해 열처리하기 전에 미리 1시간 이상 90 중량% 아르곤과 10 중량% 프로필렌이 혼합된 가스를 주입시켜 산소를 제거하였다. 열처리된 실리콘-구리 합금 입자를 200 메쉬의 체로 걸러 균일화된 입자를 취하였다.

[0049]

음극 활물질 소재로서 위와 같이 하여 제조된 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 합금 입자 1.87 g, 도전재로서 카본 블랙 0.187 g, 결합제로서 0.1 중량%의 CMC 수용액 4 g과 SBR이 40 중량%로 포함되어 있는 용액 0.25 g을 혼합하여, 구리 포일에 도포하기 쉬운 점도인 1,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 3,000 rpm의 고속으로 15분간 교반하였다. 교반된 슬러리를 10 μm 두께의 구리 포일에 닥터블레이드 방법을 이용하여 100 μm 두께로 도포하여, 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자를 전극 소재로 하는 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 일정한 크기 (3×4 cm)로 절단하여 80 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하였다.

[0050]

상기 음극과 리튬금속 양극을 적층하여 구성하고, 두 전극 사이에 20 μm 두께의 폴리프로필렌(PP) 격리막을 놓으며, 에틸 카보네이트/에틸 메틸 카보네이트/디메틸 카보네이트가 부피비로 1:1:1로 혼합된 유기용매 (이하, "EC/EMC/DMC 용액"이라 함)에 1M LiPF₆가 용해되어 있는 전해액을 주입하고, 알루미늄 파우치를 이용한 전지를 드라이 룸 (이슬점 온도: -50 °C)에서 조립한 후, 이에 대한 충·방전 특성과 사이클 성능을 조사하였다.

[0051]

실시예 2

[0052]

전술한 실시예 1과 같이 하여 제조된 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 합금 입자 1.5 g과, 천연 흑연 3.5 g을 음극 활물질 소재로서 사용하고, 도전재로서 카본 블랙 0.25 g, 결합제로서 0.1 중량%의 CMC 수용액 8 g과 SBR이 40 중량%로 포함되어 있는 수용액 0.25 g과 혼합하여, 구리 포일에 도포하기 쉬운 점도인 1,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 3,000 rpm의 고속으로 15분간 교반하였다. 교반된 슬러리를 10 μm 두께의 구리 포일에 닥터블레이드 방법을 이용하여 100 μm 두께로 도포하여, 탄소나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자와 흑연이 혼합된 복합체 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 일정한 크기 (3×4 cm)로 절단하여 80 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 이하, 제조된 음극 소재에 대하여 전술한 실시예 1에 준하여 전지를 조립하고, 이에 대한 충/방전 특성과 사이클 성능을 조사하였다.

[0053]

실시예 3

[0054]

평균 입자의 크기가 60 nm인 실리콘 입자상에 무전해 구리 도금을 다음과 같이 실시하였다. 도금액의 조성은 금속염으로 황산동 4 g/l, 착화제로 EDTA2Na 60 g/l, 안정제로 NaCN 60 mg/l, pH 조정제로 5%의 NaOH를 사용하여 도금액의 pH를 조정하였고, 환원제로는 40 %의 포르말린 용액 30 ml/l을 이용하여 30 °C에서 도금을 실시하였다. 도금 방법은 60 nm 크기의 실리콘 입자 4.5 g을 상기의 도금액 450 ml에 넣고 20분간 균일하게 분산하였다. 균일하게 분산된 도금액에 NaOH 용액을 첨가하면서 pH 11을 유지하였다. 포르말린 용액을 10 ml 첨가하여 구리가 나노 크기의 실리콘 입자 표면에 10 중량%로 도금되었다. 이를 여과하여 증류수로 수세하여 실리콘에 구리가 도금된 입자를 제조하였다. 이후, 전술한 실시예 1에 준한 열처리를 하였다.

[0055]

음극 소재로서 탄소나노튜브가 피복된 실리콘-구리 복합 입자 0.5 g 및 천연 흑연 4.5 g, 도전재 0.25 g, 결합제인 0.1 중량%의 CMC 수용액 7.5 g과 SBR이 40 중량%로 포함되어 있는 수용액 0.25 g을 혼합하여, 구리 포일에

도포하기 쉬운 점도인 1,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 3,000 rpm의 고속으로 15분간 교반하였다. 교반된 슬러리를 10 μm 두께의 구리 포일에 닥터블레이드 방법을 이용하여 100 μm 두께로 도포하여 탄소 나노튜브 피복 실리콘-구리 복합 입자와 천연 흑연이 혼합된 복합체 음극을 제조하였다. 이하, 제조된 음극 소재에 대하여 전술한 실시예 1에 준하여 전지를 조립하고, 이에 대한 충·방전 특성과 사이클 성능을 조사하였다.

[0056] **비교예 1**

[0057] 평균 입자의 크기가 60 nm인 실리콘 입자상에 무전해 구리 도금을 실시예 3에 준하여 실시하였다. 도금된 실리콘 입자를 아르곤 분위기하에 700 °C로 1시간 동안 열처리를 하였다. 열처리된 실리콘 소재 0.5 g, 천연 흑연 4.5 g, 도전재 0.25 g, 결합제인 0.1 중량%의 CMC 수용액 7.5 g과 SBR이 40 중량%로 포함되어 있는 수용액 0.25 g을 혼합하여, 구리 포일에 도포하기 쉬운 점도인 1,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 3,000 rpm의 고속으로 15분간 교반하였다. 이후, 전극 제조 및 전지 조립은 전술한 실시예 1에 준하여 실시하였다.

[0058] **비교예 2**

[0059] 천연 흑연 2.1 g, 카본 블랙 도전재 0.1 g, 결합제인 0.1 중량%의 CMC 수용액 5 g을 혼합하여 구리 포일에 도포하기 쉬운 점도인 1,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 3,000 rpm의 고속으로 15분간 교반하였다. 교반된 슬러리를 10 μm 두께의 구리 포일에 닥터블레이드 방법을 이용하여 100 μm 두께로 도포하여 흑연 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 일정한 크기 (3×4 cm)로 절단하여 80 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 이하, 제조된 음극 소재에 대하여 전술한 실시예 1에 준하여 전지를 조립하고, 이에 대한 충·방전 특성 및 사이클 성능을 조사하였다.

[0060] **실험 결과**

[0061] 실시예 1에 따라 실리콘-구리 합금상에 형성된 탄소나노튜브를 관찰한 투과전자현미경 사진을 도 1에 나타내었다. 도 2는 실시예 1에 따른 전지의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림으로서, 실험 조건은 0.05~1.0 V vs Li/Li⁺ 전위 구간에서 0.25 mA/cm²의 전류밀도로 실험한 결과이다. 도 2에 의하면, 초기의 충·방전 용량은 각각 330 mAh/g, 450 mAh/g이고, 따라서 충·방전 효율은 73.3%로 나타났다. 5회의 사이클을 진행한 결과, 충·방전 용량은 576 mAh/g, 590 mAh/g으로 증가하였으며, 10회의 사이클에서는 충·방전 용량이 633 mAh/g, 657 mAh/g이고, 충·방전 효율은 96.3%로 증가하였다.

[0062] 도 3은 실시예 2에 따른 전지의 초기 10 사이클의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림으로서, 실험 조건은 도 2에서 명시한 것과 동일하다. 초기의 충·방전 용량은 327 mAh/g, 400 mAh/g이고, 충·방전 효율은 81.2%로 나타났다. 5회와 10회 사이클에는 충·방전 용량이 447 mAh/g, 456 mAh/g으로 동일하며, 초기 사이클에 비하여 용량이 증가하였고, 충·방전 효율은 98%로 나타났다.

[0063] 도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 전지의 사이클 특성을 비교하여 나타낸 그림이다. 실시예 2의 경우, 초기 10 사이클까지는 0.05~1.0 V vs Li/Li⁺ 전위 구간에서 0.25 mA/cm²의 전류밀도에서 실시하고, 이후 같은 전위 구간에서 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 실험한 결과이다. 초기 10 사이클까지는 충·방전 용량이 계속 증가하다가 10 사이클 이후에는 용량이 감소하는 경향을 나타났다. 이는 실리콘 전극의 열화와 함께 비교예 2에서 보는 바와 같이 상대전극으로 사용하는 리튬금속 전극의 열화 현상과 더불어 같이 나타난 현상으로 판단된다. 그러나, 실시예 2에서 나타난 충·방전 용량은 비교예 2에 비해 평균 150 mAh/g의 용량 증가를 나타내고 있다.

[0064] 실시예 3에 따라 형성된 실리콘-구리 복합 입자의 표면 조직을 관찰한 투과전자현미경 사진을 도 5에 나타내었다. 도 6a는 실시예 3에 따른 전지의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림으로서, 실험 조건은 0.005~1.0 V vs Li/Li⁺ 전위 구간에서 0.25 mA/cm² 및 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 실험한 결과이다. 충·방전 용량은 0.25 mA/cm²에서 각각 398 mAh/g, 400 mAh/g으로 나타났으며, 0.5 mA/cm²에서는 368 mAh/g, 370 mAh/g이고, 사이클 효율은 전류밀도에 관계없이 99.5%로 나타났다. 도 6b는 실시예 3에 따른 전지의 싸이클 특성을 나타낸 그림으로서, 초기

10 사이클까지는 0.005~1.0 V vs Li/Li⁺ 전위 구간에서 0.25 mA/cm²의 전류밀도에서 실시하고, 이후 같은 전위 구간에서 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 실험한 결과이다. 0.25 mA/cm²의 전류밀도에서는 사이클에 따라 충·방전 용량의 감소가 나타나지 않고 안정된 사이클 성능을 나타내고 있으며, 0.5 mA/cm²의 전류밀도에서는 충·방전 용량이 감소하였다가 다시 375 mAh/g으로 증가하면서 30 사이클까지 비교적 안정된 성능을 보였다.

[0065] 도 7a는 비교예 1에 따른 전지의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림으로서, 실험 조건은 0.005~1.0 V vs Li/Li⁺ 전위 구간에서 0.25 mA/cm² 및 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 실험한 결과이다. 충·방전 용량은 0.25 mA/cm²에서 각각 367 mAh/g, 374 mAh/g이고, 사이클 효율은 98.1%로 나타났으며, 0.5 mA/cm²에서는 352 mAh/g, 362 mAh/g이고, 사이클 효율은 97.2%로 나타났다. 도 7b는 비교예 1에 따른 전지의 사이클 특성을 나타낸 그림으로서, 초기 10 사이클까지는 충·방전 용량의 감소가 나타나지 않고 안정된 사이클 성능을 나타내고 있으나, 사이클이 진행됨에 따라 충·방전 용량이 지속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

[0066] 이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리 입자의 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM) 사진.

[0068] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리 합금 전극 소재와 리튬금속 전극으로 구성된 전지의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림.

[0069] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리/흑연 복합체 전극 소재와 리튬금속 전극으로 구성된 전지의 충·방전 특성 곡선을 나타낸 그림.

[0070] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리/흑연 복합체 전극 소재와, 비교예 2에 의해 제조된 순수한 천연 흑연 전극과의 사이클 성능을 비교한 그림.

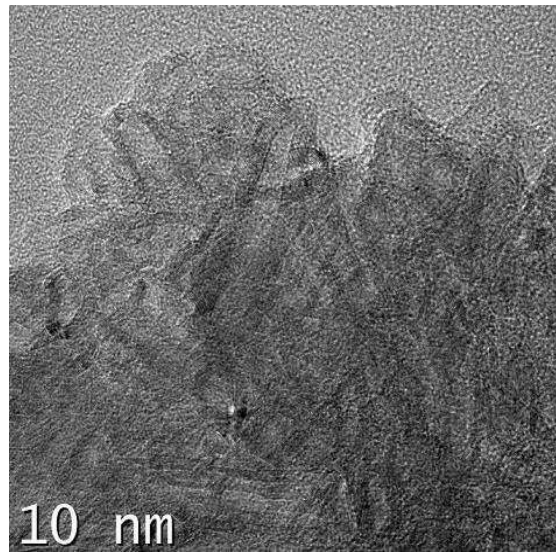
[0071] 도 5는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 나노 크기의 실리콘 입자상에 구리를 도금한 후 열처리 과정을 거쳐 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리 입자의 TEM 사진.

[0072] 도 6a 및 도 6b는 각각 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 본 발명에 의해 제조된 실리콘 입자상에 구리를 도금한 후 열처리 과정을 거쳐 탄소나노튜브가 피복된 실리콘/구리/흑연 복합체 전극소재와 리튬금속 전극으로 구성된 전지의 충·방전 특성 및 사이클 성능을 나타낸 그림.

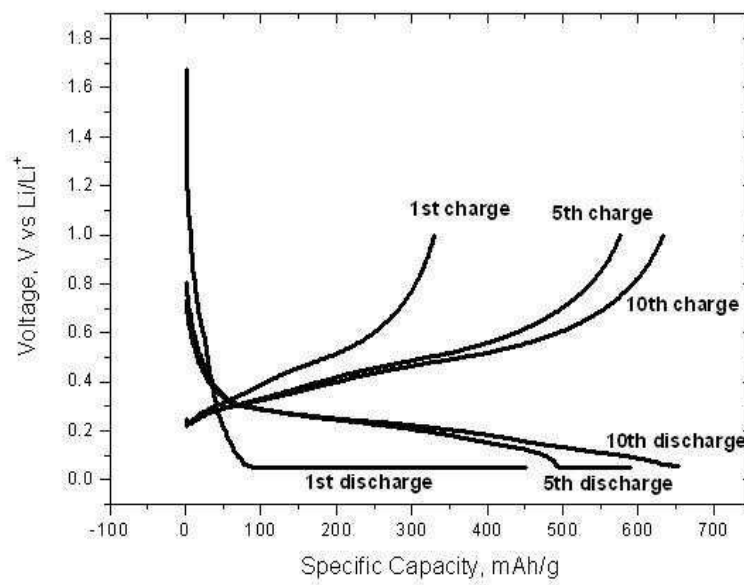
[0073] 도 7a 및 도 7b는 각각 비교예 1에 의해 제조된 실리콘 입자상에 구리를 도금한 후 열처리 과정을 거쳐 탄소나노튜브가 피복되지 않은 실리콘/구리/흑연 복합체 전극 소재와 리튬금속 전극으로 구성된 전지의 충·방전 특성 및 사이클 성능을 나타낸 그림.

도면

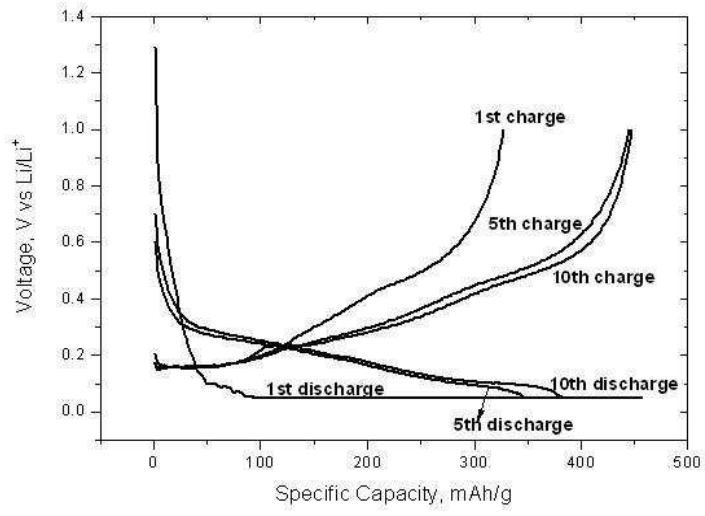
도면1



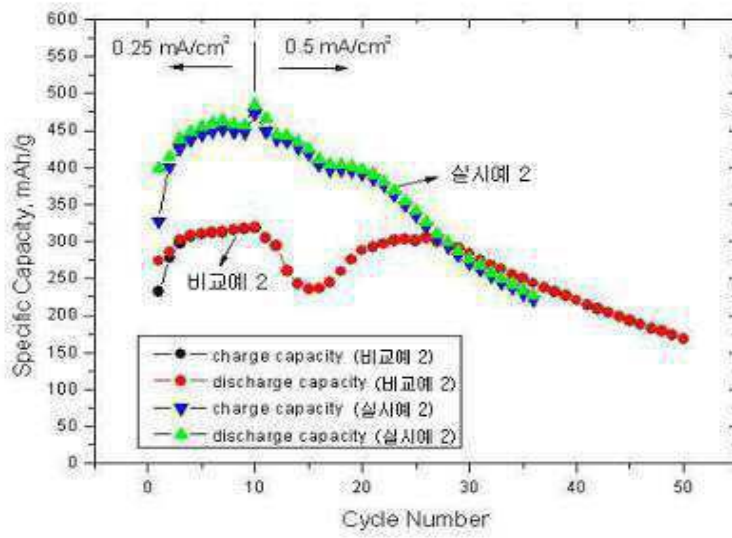
도면2



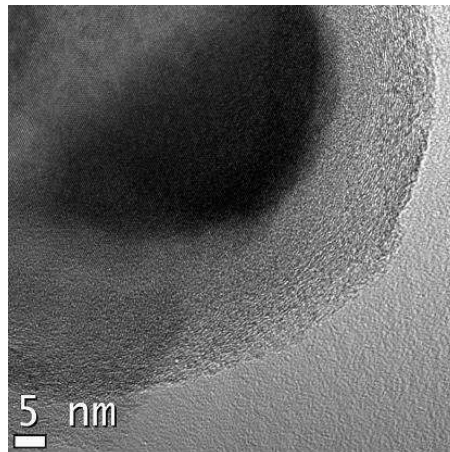
도면3



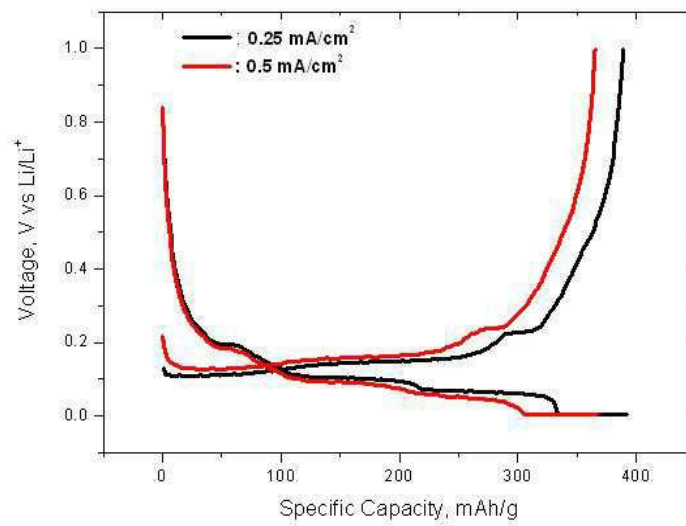
도면4



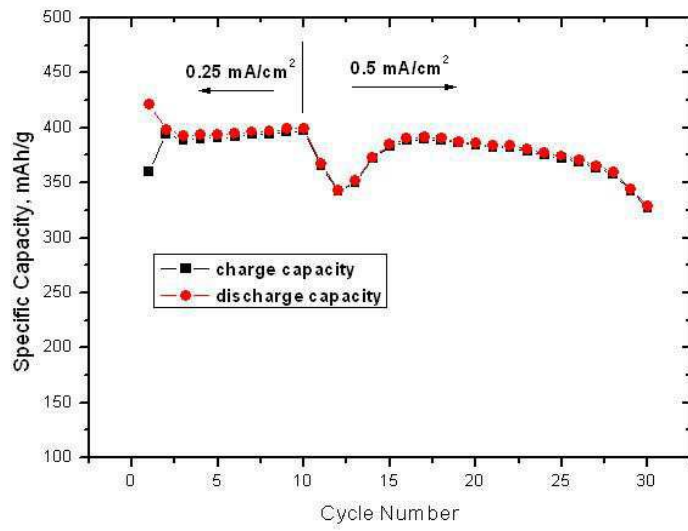
도면5



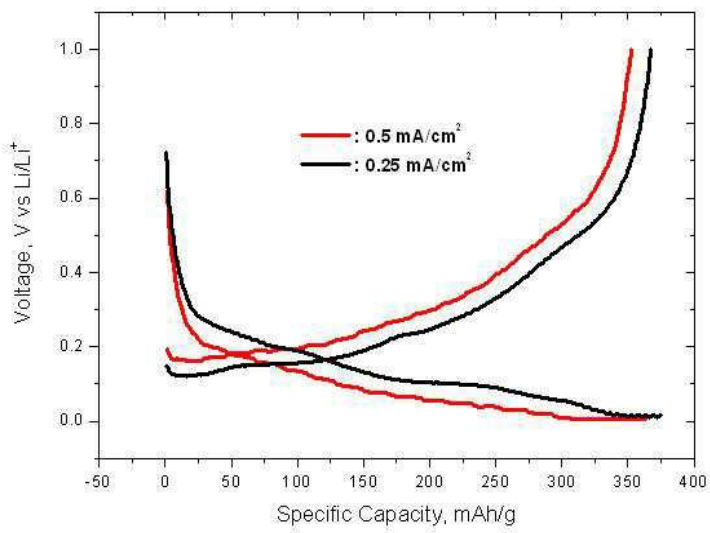
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

