



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월07일
(11) 등록번호 10-2152883
(24) 등록일자 2020년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0009937
(22) 출원일자 2014년01월27일
심사청구일자 2018년12월26일
(65) 공개번호 10-2015-0089390
(43) 공개일자 2015년08월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090001316 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
권승욱
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
김재혁
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

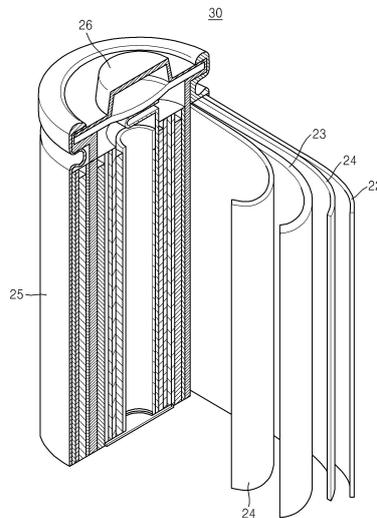
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 음극 활물질, 이를 채용한 음극과 리튬 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조방법

(57) 요약

음극 활물질, 이를 채용한 음극 및 리튬 전지, 그리고 상기 음극 활물질의 제조방법이 개시된다. 상기 음극 활물질은 Si, Ti, Ni 및 Fe 성분으로 구성된 실리콘계 합금을 포함하며, 상기 실리콘계 합금은 비활성 상으로서 Ti₂Ni 상을 포함하며, 기존보다 낮은 함량의 활성 실리콘을 포함한다. 상기 음극 활물질은 리튬 전지의 방전용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
서순성
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
추희영
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
정창의
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
박요한
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
마출레미치 유리
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
이천규
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020130114007 A
KR1020120012265 A
Journal of Electroanalytical Chemistry Vol.
687, pp. 84-88, 2012.11.01
Journal of Power Sources Vol. 244, pp.
259-265, 2013.12.15

명세서

청구범위

청구항 1

Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 실리콘계 합금을 포함하고,

상기 실리콘계 합금은

Ti_2Ni 상을 포함하는 비활성 매트릭스; 및

상기 비활성 매트릭스 내에 분산된 활성 실리콘 나노입자;

를 포함하는 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금 내 상기 Fe 성분의 함량은 원자분율로 7 내지 10 원자%인 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금 내에서, 상기 Si 성분의 함량은 원자분율로 50 내지 70 원자%이고, 상기 Fe 성분의 함량은 7 내지 10 원자%이고, 나머지 잔량은 상기 Ti 성분과 상기 Ni 성분이 동등한 함량으로 포함되는 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비활성 매트릭스는 Si_2TiFe 상 및 $NiSi_2$ 상을 더 포함하는 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Si 성분은 비활성 실리콘과 활성 실리콘으로 이루어지고,

상기 비활성 매트릭스가 상기 비활성 실리콘을 포함하고, 상기 활성 실리콘 나노입자가 상기 활성 실리콘을 포함하는 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 36 원자% 이하인 음극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 20 원자% 초과, 36 원자% 이하인 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기는 10 내지 200 nm 범위인 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 합금의 평균 입경 (D50)은 0.3 내지 10 μm 범위인 음극 활물질.

청구항 10

Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 실리콘계 합금을 포함하고,

상기 실리콘계 합금은 비활성 매트릭스; 및 상기 비활성 매트릭스 내에 분산된 활성 실리콘 나노입자;를 포함하고,

상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 20 원자% 초과, 36 원자% 이하이고, 상기 Fe 성분의 함량은 7 내지 10 원자%인 음극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실리콘계 합금 내에서, 상기 Si 성분의 함량은 원자분율로 50 내지 70 원자%이고, 상기 Fe 성분의 함량은 7 내지 10 원자%이고, 나머지 잔량은 상기 Ti 성분과 상기 Ni 성분이 동등한 함량으로 포함되는 음극 활물질.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 비활성 매트릭스는 Si_2TiFe 상, Ti_2Ni 상, 및 NiSi_2 상을 포함하는 음극 활물질.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기가 10 내지 200 nm 범위인 음극 활물질.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 실리콘계 합금의 평균 입경 (D50)은 0.3 내지 10 μm 범위인 음극 활물질.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극.

청구항 16

제15항에 따른 음극을 포함하는 리튬 전지.

청구항 17

실리콘계 합금을 제조하기 위하여, 50 내지 70 원자%의 Si, 7 내지 10 원자%의 Fe, 및 나머지 잔량은 동등한 함량으로 Ti 및 Ni을 포함하는 모합금(단, Si, Al 및 Fe의 원자분율 총합은 100원자%이다)을 제조하는 단계;

상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및

상기 급냉 응고 합금을 분쇄하는 단계;

를 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 급냉 응고는 멜트 스피닝(melt spinning)법, 가스 아토마이즈(gas atomize)법, 또는 스트립 캐스트(strip

cast)법을 이용하여 수행되는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 급냉 응고는 상기 모합금의 용해물을 10³ K/sec 내지 10⁷ K/sec의 속도로 급냉하는 공정을 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 모합금의 용해물은 리본(ribbon) 형상으로 사출되며, 리본 형상의 사출물 두께가 5 내지 20 μ m 범위인 음극 활물질의 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 급냉 응고 합금을 D50 0.3 내지 10 μ m의 분말로 분쇄하는 음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 음극 활물질, 이를 채용한 음극과 리튬 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0003] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료 및 Si, Sn과 같은 비탄소계 물질에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] Si, Sn과 같은 비탄소계 물질은 흑연 대비 용량 밀도가 10배 이상으로, 매우 고용량을 나타낼 수 있으나, 충방전 과정에서 부피 팽창으로 인하여 급격한 용량 감소를 나타낸다. 따라서, 현재 다양한 합금 및 복합체가 연구되고 있지만, 실질적으로 전지에 적용되기까지는 더 많은 연구 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 측면은 리튬 전지의 방전용량 및 수명 특성을 개선시킬 수 있는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 측면은 상기 음극 활물질을 채용한 음극을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음극을 채용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에서는,

[0010] Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 실리콘계 합금을 포함하고,

[0011] 상기 실리콘계 합금은

[0012] Ti₂Ni 상을 포함하는 비활성 매트릭스; 및

- [0013] 상기 비활성 매트릭스 내에 분산된 활성 실리콘 나노입자;
- [0014] 를 포함하는 음극 활물질이 제공된다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내 상기 Fe 성분의 함량은 원자분율로 7 내지 10 원자%일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내에서, 상기 Si 성분의 함량은 원자분율로 50 내지 70 원자%이고, 상기 Fe 성분의 함량은 7 내지 10 원자%이고, 나머지 잔량은 상기 Ti 성분과 상기 Ni 성분이 동등한 함량으로 포함될 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 비활성 매트릭스는 Si_2TiFe 상 및 $NiSi_2$ 상을 더 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 Si 성분은 비활성 실리콘과 활성 실리콘으로 이루어지고, 상기 비활성 매트릭스에는 비활성 실리콘이 포함되고, 상기 활성 실리콘 나노입자에는 활성 실리콘이 포함된다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 36 원자% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 20 원자% 초과, 36 원자% 이하일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기는 10 내지 200 nm 범위일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금의 평균 입경 (D50)은 0.3 내지 10 μm 범위일 수 있다.
- [0022] 다른 측면에서는, Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 실리콘계 합금을 포함하고, 상기 실리콘계 합금은 비활성 매트릭스; 및 상기 비활성 매트릭스 내에 분산된 활성 실리콘 나노입자;를 포함하고, 상기 실리콘계 합금 내 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 20 원자% 초과, 36 원자% 이하이고, 상기 Fe 성분의 함량은 원자분율로 7 내지 10 원자%인 음극 활물질이 제공된다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내에서, 상기 Si 성분의 함량은 원자분율로 50 내지 70 원자%이고, 상기 Fe 성분의 함량은 7 내지 10 원자%이고, 나머지 잔량은 상기 Ti 성분과 상기 Ni 성분이 동등한 함량으로 포함될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에서는, 상술한 음극 활물질을 포함하는 음극이 제공된다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 측면에서는, 상기 음극을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면에서는,
- [0027] 실리콘계 합금을 제조하기 위하여, 50 내지 70 원자%의 Si, 7 내지 10 원자%의 Fe, 및 나머지 잔량은 동등한 함량으로 Ti 및 Ni을 포함하는 모합금(단, Si, Al 및 Fe의 원자분율 총합은 100원자%이다)을 제조하는 단계;
- [0028] 상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및
- [0029] 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하는 단계;
- [0030] 를 포함하는 음극 활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0031] 일 실시예에 따르면, 상기 급냉 응고는 멜트 스피닝(melt spinning)법, 가스 아토마이즈(gas atomize)법, 또는 스트립 캐스트(strip cast)법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 따르면, 상기 급냉 응고는 상기 모합금의 용해물을 10^3 K/sec 내지 10^7 K/sec의 속도로 급냉하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 따르면, 상기 모합금의 용해물은 리본(ribbon) 형상으로 사출되며, 리본 형상의 사출물 두께가 5 내지 20 μm 범위일 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 따르면, 상기 급냉 응고 합금을 D50 0.3 내지 10 μm 의 분말로 분쇄할 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 신규 조성의 실리콘계 합금을 포함하여, 리튬 전지의 방전용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 일 실시예에 따른 전극의 단면 구조를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 비교예 1에서 제조된 실리콘계 합금 분말의 XRD 분석 결과이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 실리콘계 합금 분말의 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는 실시예 2에서 제조된 실리콘계 합금 분말의 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는 실시예 3에서 제조된 실리콘계 합금 분말의 XRD 분석 결과이다.
- 도 6은 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 코인 셀의 초기 충방전 곡선이다.
- 도 7은 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 코인 셀의 사이클별 용량유지율 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0038] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 Si, Ti, Ni 및 Fe 성분을 포함하는 실리콘계 합금을 포함하고, 상기 실리콘계 합금은 Ti₂Ni 상을 포함하는 비활성 매트릭스; 및 상기 비활성 매트릭스 내에 분산된 활성 실리콘 나노입자를 포함한다.
- [0039] 상기 실리콘계 합금은 Si, Ti, Ni 및 Fe 성분으로 이루어진 4원계 합금일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 비활성 매트릭스는 Si₂TiFe 상, Ti₂Ni 상, 및 NiSi₂ 상을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 실리콘계 합금을 구성하는 Si 성분은 비활성 실리콘과 활성 실리콘으로 이루어진다. 상기 활성 실리콘은 리튬 이온과 가역 반응할 수 있으므로 실리콘계 합금의 용량과 직접적인 관련이 있고, 비활성 실리콘은 리튬 이온과 반응하지 않는 비활성 매트릭스를 형성하면서 실리콘계 합금의 부피 팽창을 억제하는 역할을 한다. 상기 활성 실리콘은 비활성 매트릭스 내에 나노입자로 석출되어 분산될 수 있다. 따라서, 상기 실리콘계 합금에서 상기 비활성 매트릭스에는 비활성 실리콘이 포함되고, 상기 활성 실리콘 나노입자에는 활성 실리콘이 포함된다.
- [0041] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내에서, 활성 실리콘으로 이루어진 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 36 원자% 이하일 수 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자의 함량은 종래의 실리콘계 합금 내 포함된 활성 실리콘의 함량보다 적은 양이다. 이처럼 적은 함량에도 불구하고, 거의 대부분의 활성 실리콘이 Li과 가역반응에 사용될 수 있기 때문에, 방전용량이 더 크게 나타날 수 있고, 수명 특성 또한 개선될 수 있다.
- [0042] 일반적으로 활성 실리콘의 양이 클수록 방전용량이 증가하지만, 일정 수준 이상으로 양이 많아지면, 활성 실리콘 중에 실질적으로 방전용량에 참여하지 못하는 실리콘의 비율이 증가하게 된다. 일 구현예에 따른 상기 음극 활물질은 Si, Ti, Ni 성분 외에 Fe 성분을 추가하여, 이와 같이 실질적으로 방전용량에 참여하지 못하는 실리콘을 규화물, 즉 비활성 매트릭스 내에 NiSi₂ 상으로 형성시킴으로써, 활성 실리콘의 양이 기존보다 적음에도 불구하고, 실질 방전용량을 증가시킬 수 있다. 또한, Li과의 가역반응에 참여하지 못하는 실리콘을 규화물 형태로 존재시키면 전해질과의 부반응을 억제하고 비활성 매트릭스의 강도를 증가시킬 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내 상기 실리콘 나노입자의 함량은 원자분율로 20 원자% 초과, 36 원자% 이하일 수 있다. 상기 범위에서 원하는 수준의 방전용량 및 수명 특성을 얻을 수 있다.
- [0044] 한편, 과도한 양의 규화물 형성은 활성 실리콘의 함량을 지나치게 감소시켜 원하는 방전용량을 나타내지 못할 수 있는데, 상기 Ti₂Ni 상은 과도한 양의 규화물 형성을 억제시켜 적절한 비율의 NiSi₂ 상을 형성시킬 수 있도록 도와준다. 상기 비활성 매트릭스에서 Ti₂Ni 상의 비율을 증가시킬수록 Si₂TiFe 상 및 NiSi₂ 상의 비율은 감소되며, 이에 따라 활성 실리콘 나노입자의 함량이 증가될 수 있다.
- [0045] 여기서, Ti₂Ni 상의 형성 비율은 Fe 성분의 함량으로 조절가능하다. Fe 성분의 함량을 증가시키면, Si₂TiFe 상의 증가, Ti₂Ni 상의 감소와 함께 NiSi₂ 상이 증가되고, 이처럼 비활성 상으로 사용된 Si 성분의 증가는 활성 실리콘의 비율을 감소시킨다. 반대로, Fe 성분의 함량을 감소시키면, Si₂TiFe 상의 감소, Ti₂Ni 상의 증가와 함께 NiSi₂ 상이 감소되며, 이처럼 비활성 상으로 사용된 Si 성분의 감소는 활성 실리콘의 비율을 증가시킨다.

- [0046] 따라서, 각 상들의 형성비율을 고려하여, 상기 실리콘계 합금 내 상기 Fe 성분의 함량은 원자분율로 7 내지 10 원자% 범위로 조절하면, 원하는 함량의 활성 실리콘 나노입자를 얻을 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 합금 내에서, 각 금속 성분의 원자분율은 Si 성분이 50 내지 70 원자%이고, Fe 성분이 7 내지 10 원자%이고, 나머지 잔량은 상기 Ti 성분과 상기 Ni 성분이 동등한 함량으로 포함될 수 있다. 상기 조성 범위에서 방전용량 및 수명 특성의 개선효과가 뛰어날 수 있다.
- [0048] 상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기는 10 내지 200 nm일 수 있다. 예를 들어 상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기는 10 내지 150 nm, 또는 10 내지 100 nm일 수 있다.
- [0049] 상기 활성 실리콘 나노입자의 입자 크기는 CuK-알파 특성 X-선 파장 1.541Å을 이용한 X-선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectrum)에서, Si(111)면에 대한 피크의 반치폭을 이용하여 쉐러 방정식(Scherrer's equation)으로부터 구할 수 있다.
- [0050] 상기 범위의 입자 크기를 갖는 활성 실리콘 나노입자가 상기 비활성 매트릭스에 고르게 분포됨으로써, 충방전 사이클 동안에 활성 실리콘 나노입자의 부피팽창이 이를 둘러싼 비활성 매트릭스에 의해 효율적으로 완충될 수 있다.
- [0051] 상기 실리콘계 합금은 평균 입경 (D50)이 0.3 내지 10 μm 범위가 되도록 분말로 분쇄시켜 음극 제조시 사용될 수 있다. “D50”이란 입자 크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자 순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자 개수를 100%으로 했을 때 가장 작은 입자로부터 50%에 해당되는 입경을 의미한다. D50은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, TEM 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법의 예를 들면, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정한 후, 데이터 분석을 실시하여 각각의 사이즈 범위에 대하여 입자수가 카운팅되며, 이로부터 계산을 통하여 D50을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 음극 활물질은 상술한 실리콘계 합금을 단독으로 포함할 수도 있고, 상기 실리콘계 합금을 필수 성분으로 하고 이 필수 성분 이외에 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 음극 활물질 재료를 추가적으로 더 포함할 수도 있다.
- [0053] 상기 음극 활물질 재료로는, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질, 그 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 일 구현예에 따르면 상기 음극 활물질로서 실리콘계 합금과 탄소계 재료를 사용하며, 상기 탄소계 재료로는 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 탄소나노튜브, 탄소섬유 등의 결정질 카본과 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등의 비정질 카본이 사용될 수 있으며, 이들 중 2 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0055] 이와 같이 탄소계 재료를 함께 사용하면 실리콘계 합금의 산화 반응을 억제하게 되고 SEI막을 효과적으로 형성하여 안정된 피막을 형성하고 전기전도도의 향상을 가져와서 리튬의 충방특성을 더 향상시킬 수 있다.
- [0056] 상기 탄소계 재료를 이용하는 경우, 예를 들어 상기 탄소계 재료는 실리콘계 합금과 혼합하여 블렌딩되거나, 또는 실리콘계 합금의 표면에 코팅된 상태로 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 실리콘계 합금과 함께 사용되는 음극 활물질 재료의 함량은 실리콘계 합금과 음극 활물질 재료의 총함량을 기준으로 하여 1 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0058] 음극 활물질에서 실리콘계 합금이 주성분(major component)인 경우에는 실리콘계 합금의 함량은 예를 들어 음극 활물질 재료와 실리콘계 합금의 총함량에 대하여 95 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 재료로서 흑연 또는 비정질 카본인 피치를 사용하는 경우에는 흑연 또는 비정질 카본인 피치가 실리콘계 합금 표면에 코팅될 수 있다.
- [0059] 음극 활물질에서 실리콘계 합금이 부성분(minor component)인 경우에는 실리콘계 합금의 함량은 예를 들어 음극 활물질 재료와 실리콘계 합금의 총함량에 대하여 1 내지 5 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 재료로서 흑연 또는 비정질 카본인 피치를 사용하는 경우에는 흑연 또는 비정질 카본인 피치가 실리콘계 합금의 버퍼 역할을 수행하여 전극의 수명이 더 개선될 수 있다.
- [0060] 이하, 상기 실리콘계 합금을 포함한 음극 활물질의 제조방법을 살펴보기로 한다.

- [0061] 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질의 제조방법은,
- [0062] 실리콘계 합금을 제조하기 위하여, 50 내지 70 원자%의 Si, 7 내지 10 원자%의 Fe, 및 나머지 잔량은 동등한 함량으로 Ti 및 Ni을 포함하는 모합금(단, Si, Al 및 Fe의 원자분율 총합은 100원자%이다)을 제조하는 단계;
- [0063] 상기 모합금의 용해물을 급냉 응고시켜, 급냉 응고 합금을 얻는 단계; 및
- [0064] 상기 급냉 응고 합금을 분쇄하는 단계;를 포함한다.
- [0065] 상기 모합금을 제조하는 단계는 진공 유도 용해법(VIM, Vacuum Induction Melting), 아크 용해법(arc melting) 또는 기계적 합금법(mechanical alloying)을 포함할 수 있고, 예를 들어 대기에 의한 산화를 최대한 억제하기 위해 진공분위기에서 상기 모합금을 용해시키는 진공 유도 용해법을 이용할 수 있다. 그러나, 상기 모합금을 제조하는 방법에 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 이용될 수 있는 모든 모합금을 제조할 수 있는 방법의 사용이 가능하다.
- [0066] 상기 실리콘계 합금을 제조하기 위한 원재료는 필요한 구성 비율을 구현할 수 있으면 그 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 상기 실리콘계 합금을 구성하는 원소를 원하는 조성비로 혼합하기 위하여, 원소, 합금, 고용체, 금속간 화합물 등을 이용할 수 있다.
- [0067] 50 내지 70 원자%의 Si, 7 내지 10 원자%의 Fe, 및 나머지 잔량은 동등한 함량으로 Ti 및 Ni을 포함하는 모합금(단, Si, Al 및 Fe의 원자분율 총합은 100원자%이다)을 제조하기 위하여, 예를 들어 각 원소의 금속 분말을 목표 합금 조성 비율로 칭량하여 혼합한 후, 진공유도 용해로를 이용하여 실리콘계 합금의 모합금을 제조할 수 있다. 진공유도 용해로는 고주파 유도를 통하여 용융온도가 고온인 금속을 용해할 수 있는 장비이다. 초기 용융 단계에서, 진공 유도 용융 용해로의 내부를 진공상태로 만든 후, Ar과 같은 불활성 가스를 진공 유도 용융 용해로로 주입하여, 제조된 모합금의 산화를 방지 또는 줄일 수 있다.
- [0068] 다음에, 위와 같이 제조된 모합금을 용융하고, 용해물을 급냉시키고 응고시키는 공정을 거친다. 급냉 응고 공정은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 멜트 스피닝(melt spinning)법, 가스 아토마이즈(gas atomize)법, 또는 스트립 캐스트(strip cast)법 등에 의하여 수행될 수 있다. 상기 급냉 응고 공정을 통하여, $Si_3Al_3Fe_2$ 및 Si_2Fe 의 비활성상이 매트릭스를 형성하고, 활성상의 실리콘 나노입자가 상기 매트릭스 내에 고르게 분산된 합금을 형성시킬 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 따르면, 상기 급냉 응고 공정은 멜트 스피닝법에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 모합금의 용해물을 고주파 유도를 사용하는 멜트 스피너 장비를 통하여 고속으로 회전하는 휠에 사출하면서 급냉 응고시킬 수 있다. 이때, 모합금의 용해물을 10^3 K/sec 내지 10^7 K/sec의 속도로 급냉시킬 수 있다.
- [0070] 모합금의 용해물은 고속 회전하는 휠에 의해 냉각되기 때문에 리본(ribbon) 형상으로 사출되며, 리본 형상 및 합금내 분포되는 실리콘 나노입자의 크기는 냉각속도에 의해 좌우된다. 미세한 실리콘 나노입자를 얻기 위하여, 예를 들어 약 $1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 이상의 냉각속도로 냉각시킬 수 있다. 또한, 균일한 실리콘 나노입자를 얻기 위하여, 리본 형태의 사출물 두께를 예를 들어 5 내지 $20\mu\text{m}$ 범위로 조정할 수 있으며, 더 구체적으로는 7 내지 $16\mu\text{m}$ 범위로 리본 두께를 형성시키는 것이 좋다.
- [0071] 이와 같이 급냉 응고시킨 리본 형태의 합금 사출물을 분말 형태로 분쇄시켜 음극 활물질로 사용될 수 있다. 분쇄된 합금 분말은 D50이 0.3 내지 $10\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 분쇄 기술은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되어 오던 방법으로 행해질 수 있다. 예를 들어, 분쇄에 이용하는 장치로는 이에 한정되지는 않지만, 아토마이저(atomizer), 진동밀(vacuum mill), 볼밀(ball mill), 유성볼밀(planetary ball), 비즈밀(beads mill), 제트밀(jet mill) 등이 있다.
- [0072] 분쇄방법은 크게 분류하여 건식 분쇄와 습식 분쇄로 나누어지며, 어느 쪽의 방식이라도 가능하다.
- [0073] 본 발명의 다른 측면에 따른 리튬 전지는, 상술한 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 음극에 대향하여 배치되는 양극; 및 상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 전해질;을 포함한다.
- [0074] 상기 음극은 상술한 음극 활물질을 포함하며, 예를 들어, 상술한 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 용매 중에 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0075] 상기 음극 활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 음극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력

하는 성분으로서, 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 예를 들어 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐설파이드, 폴리이미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 음극은 상술한 음극 활물질에 도전 통로를 제공하여 전기전도성을 보다 향상시키기 위하여 선택적으로 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 도전제로는 일반적으로 리튬 전지에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유(예. 기상성장 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 사용할 수 있다. 도전제의 함량은 적당하게 조절하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질 및 도전제의 중량비가 99:1 내지 90:10 범위로 첨가될 수 있다.

[0077] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다. 상기 용매의 함량은 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0078] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 상기 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0079] 제조된 음극 활물질 조성물을 집전체 위에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 상기 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 동박 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 얻을 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0080] 상기 음극 활물질 조성물은 리튬 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기판 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.

[0081] 이와 별도로, 양극을 제작하기 위하여 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.

[0082] 상기 양극 활물질로는 리튬 함유 금속 산화물로서, 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용할 수 있다.

[0083] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq$

1, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0084] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0085] 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, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 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.

[0086] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS, MoS 등이다.

[0087] 양극 활물질 조성물에서 도전제, 바인더 및 용매는 상술한 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 활물질 조성물 및 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다. 상기 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.

[0088] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0089] 준비된 양극 활물질 조성물은 양극 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하여 양극 극판을 제조할 수 있다.

[0090] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용한다.

[0091] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[0092] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0093] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드

드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [0094] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0096] 리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.
- [0097] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0098] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0099] 도 1을 참조하여, 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)와 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0100] 상기 리튬 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력 및 고온 구동이 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 수퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.
- [0101] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0102] **(음극 활물질의 제조)**
- [0103] **비교예 1**
- [0104] 먼저 Si, Ti 및 Ni 를 각각 66at%, 17at%, 및 17at% 비율로 혼합한 후, 이를 진공유도 용해로(예인테크, Yein Tech., Korea)에 투입하고, 대기에 의한 산화를 최대한 억제하기 위하여 진공분위기 하에서 용해시켜 모합금(Mother Alloy)을 만들었다.
- [0105] 이와 같이 제조된 모합금을 큰 덩어리 상태로 분쇄한 후, 멜트 스피너(예인테크, Yein Tech., Korea)의 사출관 속에 넣고, 아르곤 가스 분위기 속에서 고주파 유도 가열하여 모합금을 용융시키고, 용융된 모합금을 노즐을 통해 회전하는 Cu 휠에 분사하여 리본 형태로 합금을 사출하고 급속 응고시켰다.
- [0106] 생성된 합금 리본을 불필을 이용하여 평균 입경(D50) 약 3~5 μm 의 파우더 형태로 분쇄하여 Si 합금 분말을 얻었다.
- [0107] 이와 같이 제조된 Si 합금 분말을 음극 활물질로 사용하여 아래 과정으로 코인셀을 제조하였다.
- [0108] 음극 활물질로서 상기 Si 합금 분말, 바인더로서 폴리아미드이미드(Poly amide imide) 및 도전제로서 케첸블랙(Ketjen Black) 및 흑연을 각각 중량비로 80:8:2:10 혼합하였고, 혼합물에 점도를 조절하기 위해 N-메틸피롤리돈을 고형분의 함량이 60wt%가 되도록 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 두께가 10 μm 인 구리 호일 집전체에 코팅하여 음극판을 제조하였으며, 코팅이 완료된 극판은 110 $^\circ\text{C}$ 에서 15분 동안 건조시킨 후 압연하여 음극 극판의 밀도가 1.5g/cc 값이 되도록 하였다. 건조된 음극 극판을 350 $^\circ\text{C}$ 의 진공 분위기에서 1시간 열처리한 다음, 극판을 16mm 크기로 잘라 코인셀에 적용할 음극을 제조하였다. 상대전극으로는 Li 금속을 사용하였고, 두께 20 μm 의 폴리프로필렌 세퍼레이터(Celgard 3501)를 사용하고, 전해액을 주입하여 압축한 2016

규격의 코인셀을 제조하였다. 이때 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 혼합 용매(EC:DEC:FEC 3:3:4의 부피비)에 LiPF₆가 1.10M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0109] **비교예 2**

[0110] 모합금 제조시 Fe를 추가하고, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 65at%, 12at%, 12at%, 및 11at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0111] **실시예 1**

[0112] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 69.5at%, 10.25at%, 10.25at%, 및 10at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0113] **실시예 2**

[0114] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 69at%, 11at%, 11at%, 및 9at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예와 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0115] **실시예 3**

[0116] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 69at%, 11.5at%, 11.5at%, 및 8at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0117] **실시예 4**

[0118] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 69at%, 12at%, 12at%, 및 7at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0119] **비교예 3**

[0120] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 71at%, 11at%, 11at%, 및 7at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0121] **비교예 4**

[0122] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 70at%, 11at%, 11at%, 및 7at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0123] **비교예 5**

[0124] 모합금 제조시, Si, Ti, Ni 및 Fe 혼합 비율을 각각 72at%, 11at%, 11at%, 및 6at%로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하여 Si 합금 분말을 제조하였으며, 이를 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0125] **평가예 1: Si 합금 분말의 상 분석**

[0126] 상기 비교예 1-5 및 실시예 1-4에서 제조된 Si 합금 분말의 조성비율에 따른 상 분석 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	조성비율				Active Si (at%)	Si ₂ TiFe (at%)	Ti ₂ Ni (at%)	NiSi ₂ (at%)
	Si	Ti	Ni	Fe				
비교예 1	66.0	17.0	17.0	0	36.25	63.75	-	-
비교예 2	65.0	12.0	12.0	11.0	20.0	44.0	1.5	34.5
실시예1	69.5	10.25	10.25	10.0	29.5	40.0	0.375	30.375
실시예2	69.0	11.0	11.0	9.0	31.0	36.0	3.0	30.0
실시예3	69.0	11.5	11.5	8.0	33.5	32.0	5.25	29.25
실시예5	69.0	12.0	12.0	7.0	36.0	28.0	7.5	28.5
비교예 3	71.0	11.0	11.0	7.0	39.0	28.0	6.0	27.0

비교예 4	70.0	12.0	12.0	6.0	40.0	24.0	9.0	27.0
비교예 5	72.0	11.0	11.0	6.0	43.0	24.0	7.5	25.5

[0128] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1에서 Si 66at%, Ti 17at%, 및 Ni 17at% 조성 비율로 합금을 형성하는 경우, Si 29.75at%, Ti 17at%, 및 Ni 17at%는 Si₇Ti₄Ni₄ 상을 갖는 비활성 매트릭스를 형성하고, 나머지 36.25at%의 Si은 Li과 반응할 수 있는 활성 실리콘으로 석출된다.

[0129] 그러나, Si 합금 형성시, Ti 및 Ni 뿐만 아니라 Fe도 첨가하는 경우, 비교예 2와 같이 Fe의 원자분율이 10at%보다 많이 Fe를 첨가하게 되면 Si₂TiFe 상을 형성하는데 사용되는 Si의 양이 증가하여 상대적으로 활성 실리콘의 양이 너무 작아진다. 반면, 비교예 3-5와 같이, Fe의 원자분율이 7at% 이하로 Fe를 첨가하면 활성 실리콘의 양이 과도하게 증가하게 되면서 활성 실리콘 중 Li과 반응하지 않는 Si의 비율이 다시 생성될 수 있어 방전용량과 수명특성의 개선효과가 떨어질 수 있다. 이때, Si의 원자분율을 70at% 이하로 조절하면, Fe의 원자분율이 7at% 까지도 원하는 양의 활성 실리콘을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0130] 상기 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 Si 합금 분말에 대하여 XRD(X'Pert PRO MPD, PANalytical 제조)를 이용한 상(phase) 분석 결과를 각각 도 2 내지 5에 나타내었다. 실험 조건은 CuK-알파 특성 X-선 파장 1.541Å이었다.

[0131] 도 2 내지 5에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 Si 합금 분말은 Si₇Ti₄Ni₄ 상만이 비활성 상으로 나타나고 있다. 3원계 합금을 이루지 못한 36.25at%의 Si은 활성상으로 나타났다.

[0132] 반면, 실시예 1 내지 3은 비활성 상으로서, 비활성 상으로서 Si₂TiFe 합금 상, Ti₂Ni 합금 상 및 규화물인 NiSi₂ 상이 함께 생성되었다. 실시예 1은 Ti₂Ni 상이 비활성 매트릭스를 구성하고 있기는 하지만, 생성된 양이 너무 작아서 XRD 그래프 상에서 명확한 피크로 구분되지는 않았다. 실시예 1보다 Fe의 함량이 더 감소되는 경우에 Ti₂Ni 상이 명확하게 피크로 나타났다. 여기서, 생성된 규화물 NiSi₂ 상과 활성 Si 상은 피크 위치가 동일하므로 정확한 생성 비율을 측정하기는 힘들지만, 셀을 제작하여 방전용량을 파악하면, 활성 Si과 규화물 NiSi₂와의 상대적인 비율을 예측할 수 있다.

[0133] **평가예 2: 충방전 실험**

[0134] 상기 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 코인 셀에 대하여 안정적인 보호피막(SEI layer)를 형성시키기 위해 0.1C의 속도로 화성공정(Foramtion)을 진행하고 이후 용량을 확인하기 위해 0.2C 속도로 1회 충방전을 진행하였다. 이후 1.0C의 속도로 100회 충방전을 실시하여, 사이클 특성을 비교하였다.

[0135] 먼저, 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 코인 셀에 대하여 0.1C의 속도로 화성공정을 진행한 후, 0.2C 속도로 1회 충방전을 진행하면서 측정된 방전용량을 활성 실리콘의 원자분율과 함께 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	방전용량(mAh/g)	용량 증가량	active Si (at%)
비교예 1	695	-	36.25
실시예 1	799	15%	29.25
실시예 2	802	15%	31.00
실시예 3	855	23%	33.50

[0137] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1-3은 비교예 1보다 활성 Si 함량은 더 낮지만, 방전용량이 더 늘어난 것을 볼 수 있다. 앞서서도 설명했듯이, 비교예 1의 3원계 Si계 합금인 Si₇Ti₄Ni₄ 상은 생성되는 활성 Si을 전부 Li과의 가역반응으로 사용하지 못하기 때문이다. 이에 반해, 실시예 1-3은 Si, Ti, Ni, Fe 4원계 합금으로 더 적은 양의 활성 Si을 형성하고도 더 많은 Li과의 가역반응을 나타내어 방전용량의 증가를 나타내었다. 방전용량의 증가는 도 6의 초기 충방전 곡선에서도 잘 나타나고 있다.

[0138] 또한, 비교예 1 및 실시예 1-3에서 제조된 코인 셀의 충방전 과정에서, 각 사이클에서의 방전용량과 용량유지율

을 측정한 결과를 도 7에 나타내었다. 용량 유지율(capacity retention ratio, CRR)은 하기 수학적 식 1로 정의된다.

[0139] <수학적 식 1>

[0140] 용량유지율[%]=[각 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

[0141] 도 7에서 보는 바와 같이, 실시예 1-3은 비교예 1보다 큰 방전용량을 가지지만 수명 특성은 더 뛰어났다. 실시예 1-3은 활성 Si 중 Li과 비가역 반응에 참여하는 Si양이 적고, 활성 Si 전체의 양이 적기 때문에, Li과의 비가역 반응에 따른 수명 열화가 적게 이루어지고 이에 의해 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0142] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0143] 30: 리튬 전지

22: 음극층

23: 양극층

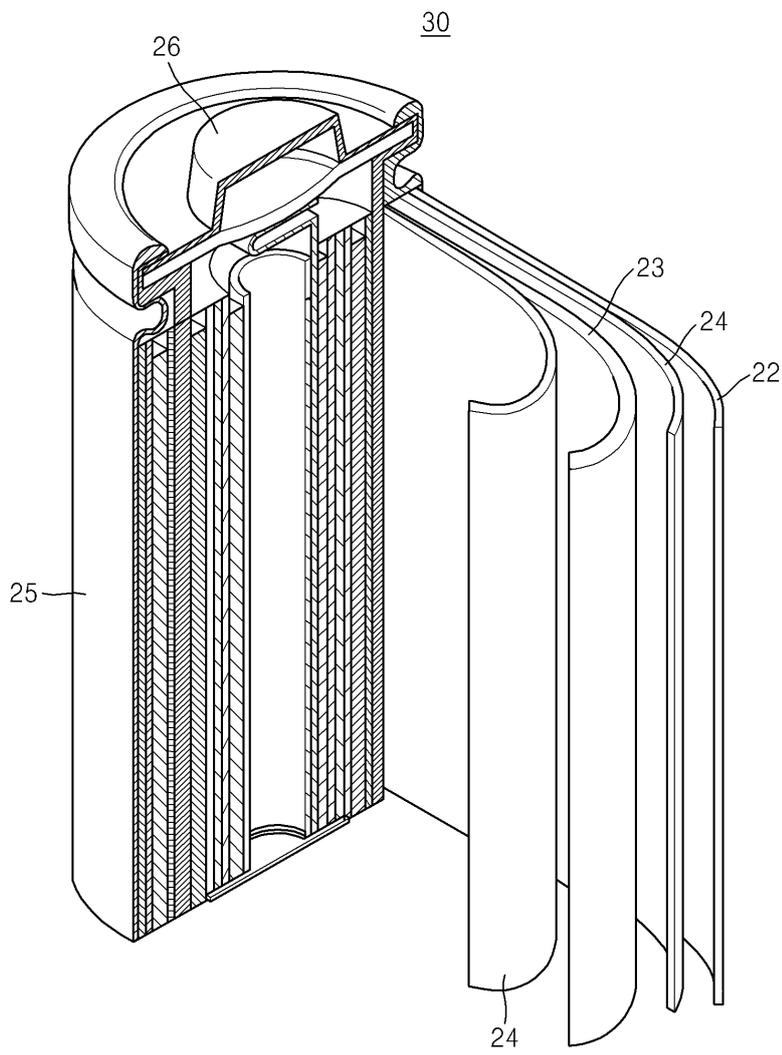
24: 분리막 코팅층

25: 전지 용기

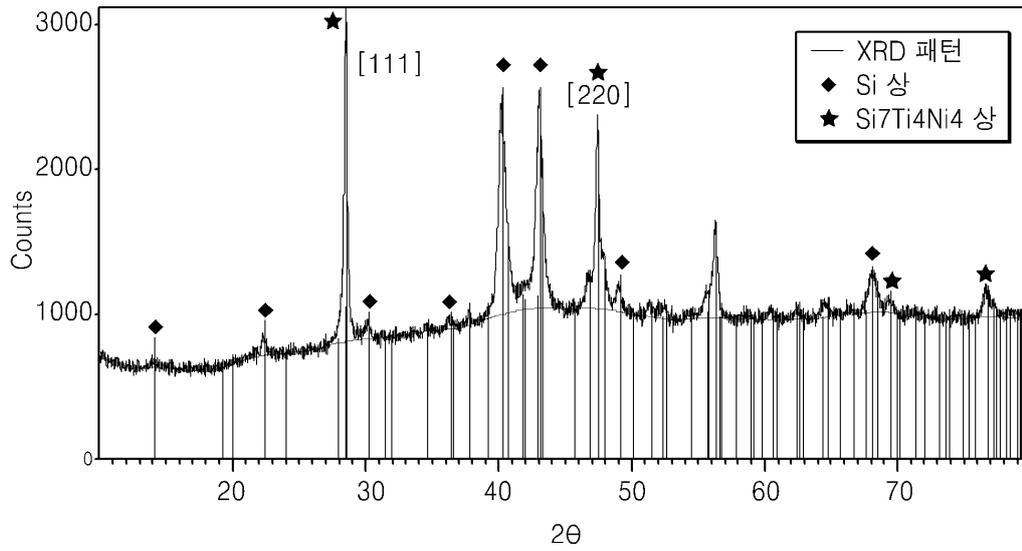
26: 봉입 부재

도면

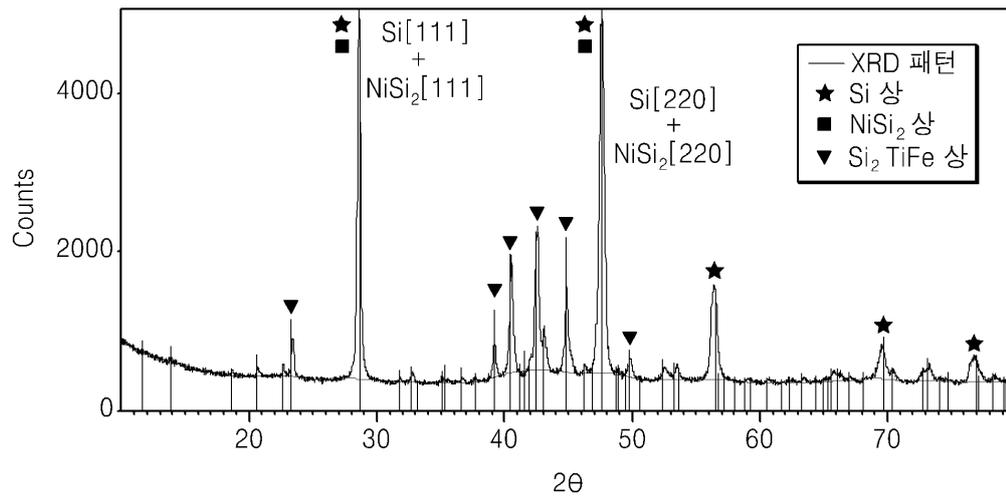
도면1



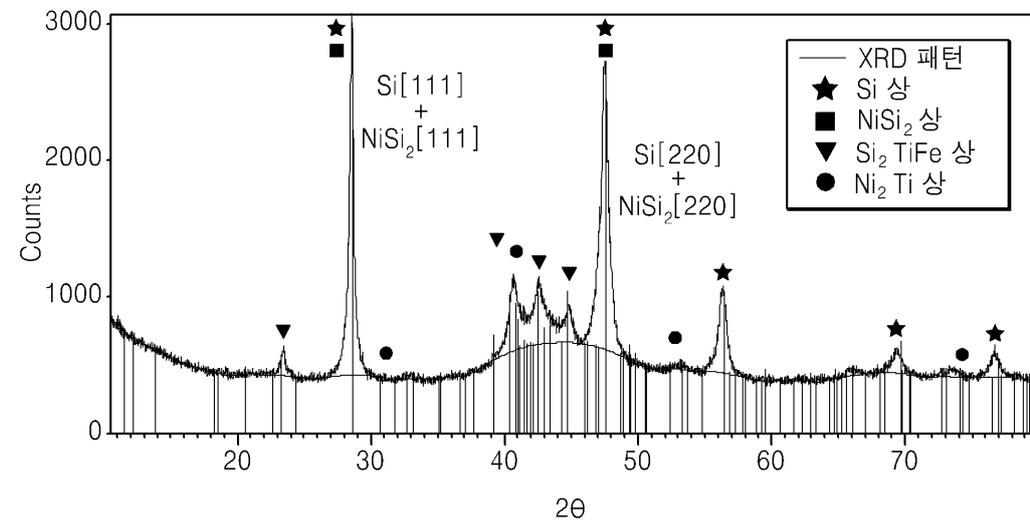
도면2



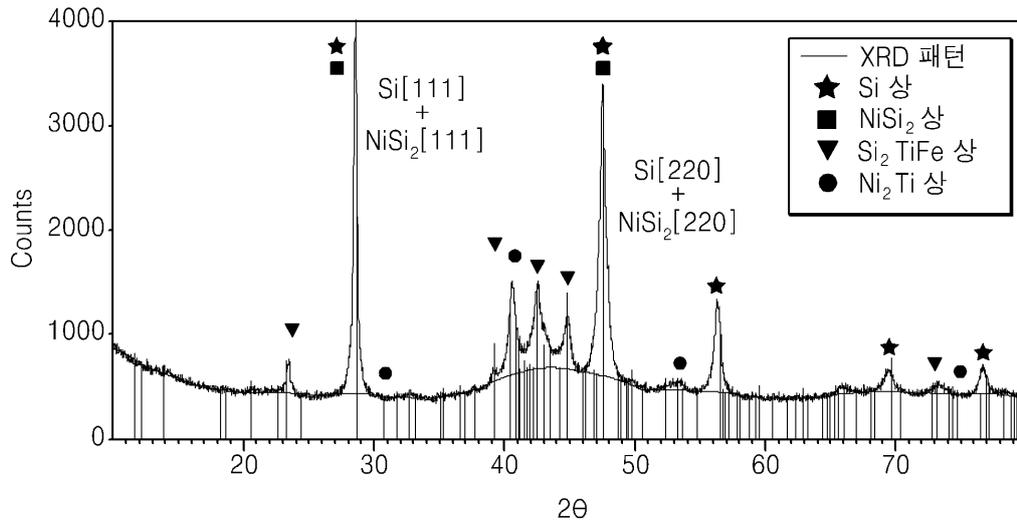
도면3



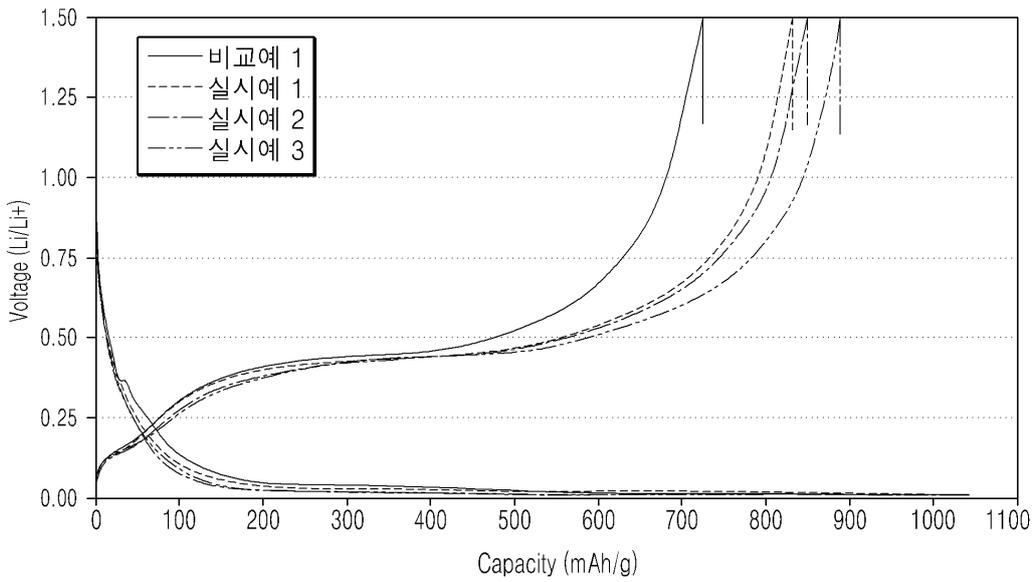
도면4



도면5



도면6



도면7

