



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월21일
 (11) 등록번호 10-1386156
 (24) 등록일자 2014년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0048819
 (22) 출원일자 2012년05월08일
 심사청구일자 2012년05월08일
 (65) 공개번호 10-2013-0125233
 (43) 공개일자 2013년11월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080095193 A*
 KR1020100127730 A*
 KR1020070059569 A
 KR1020110082289 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)
 (72) 발명자
도칠훈
 경남 창원시 성산구 대암로 282, 101동 1903호 (대방동, 대방동성아파트)
최정희
 경남 창원시 성산구 원이대로 495, 210동 607호 (반림동, 트리비아아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김민조

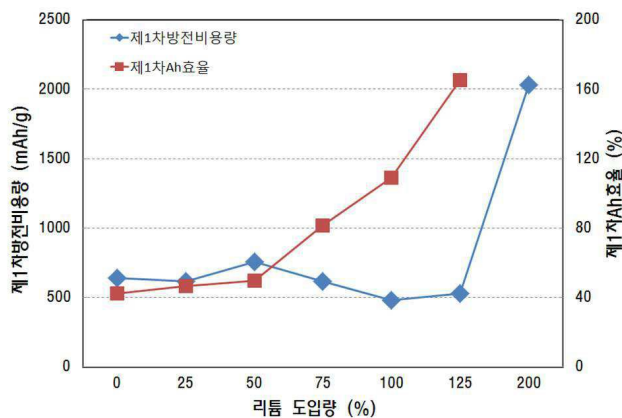
(54) 발명의 명칭 **주석계 음극활물질 전극 및 그 제조방법 및 이를 구비한 리튬이차전지**

(57) 요약

본 발명은 전기자동차용 등 대형 리튬 2차 전지용 음극활물질로서 각광받고 있는 주석계 음극활물질 전극의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 Sol-Gel법을 이용하여 균질한 화학성분 조성의 주석계 음극활물질 복합체를 제조하고, 주석계 금속이온재료 복합체의 종류와 함량의 조절, SBR-CMC 수계바인더를 적용한 개발 및 음극활물질 전극 표면에 리튬 금속을 첨가하여 초기 비가역용량의 해소를 통해서 우수한 전지특성을 나타내는 주석계 복합체인 Sn-Co-Fe-C 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

본 발명에 따른 제조방법은 간단한 방법으로 정량적 초기 Ah 효율의 주석계 복합체 Sn-Co-Fe-C 음극활물질을 제조할 수 있으며 대량 생산이 용이하고 경제적인 뿐만 아니라, 본 발명의 Sn-Co-Fe-C 음극활물질을 적용한 리튬이차전지는 고출력, 고에너지 및 장수명 특성을 제공한다.

대표도 - 도12



(72) 발명자

박금재

경상남도 창원시 가음정동 13-7 한국전기연구원 아파트

배상호

경상남도 거창군 가조면 동례리 1153번지

진봉수

경남 창원시 성산구 동산로 115, 108동 1504호 (상남동, 대동아파트)

최시영

경남 진주시 진양호로51번길 6-7, 101동 1507호 (판문동, 현대아파트)

황민지

경남 양산시 북정서길 16, 103동 401호 (북정동, 새롬성원네오파트)

특허청구의 범위

청구항 1

주석계 음극활물질 전극의 제조방법에 있어서,

- (1) 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연을 증류수에 용해시켜 제조한 금속염 수용액과 환원제를 혼합하여 혼합물을 만드는 단계;
- (2) 상기 혼합물을 70 ~ 90℃에서 교반하여 환원제/금속이온 복합 졸(metal ion sol)을 형성하는 단계;
- (3) 상기 복합 졸을 100 ~ 120℃ 에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔(metal ion gel)을 형성하는 단계;
- (4) 상기 환원제/금속이온 복합겔을 소성하여 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 형성하는 단계;
- (5) 상기 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 100중량부에 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose)를 포함하는 결합제 15~30중량부 및 도전제 15~30중량부를 혼합하여 음극합제 슬러리를 제조하는 단계;
- (6) 상기 음극합제 슬러리를 Cu 호일에 도포하고, 건조시키는 단계; 및
- (7) 비가역 비용량을 해소시키기 위해서, 건조된 음극활물질 전극 표면에 리튬 금속을 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 주석계 음극활물질 전극 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬 금속은 박막 형태인 것을 특징으로 하는 주석계 음극활물질 전극 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 리튬 금속은 리튬 금속을 얇게 펴서 압착하여 첨가하거나, 또는 리튬 금속을 기상 증착의 방법으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 주석계 음극활물질 전극 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 주석계 음극활물질 전극 및 그 제조방법 및 이를 구비한 리튬이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 Sol-Gel법으로 합성된 주석계 Sn-Co-Fe-C복합체 음극활물질에 결합제와 도전재를 혼합한 음극활물질 전극에 리튬 금속을 이용하는 방법으로 리튬을 첨가하여 초기 비가역 비용량을 해소한 음극활물질 전극과 그 제조방법 및 이를 구비한 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 주석계 음극활물질을 이용하여 리튬이차전지(폴셀) 제조시 주석계 음극의 초기 비가역 비용량으로 인하여 음극과 양극의 부조화가 발생하기 때문에 이를 해소하고자 비가역 비용량에 해당하는 리튬 박막을 삽입한 리튬이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 휴대폰, 노트북 PC와 같은 mobile IT의 전원으로써 사용하고 있는 리튬이차전지의 용도가 최근에는 전력 저장장치로 그 적용을 넓혀 나가고 있다. 그 중 지구온난화를 막기 위한 수단으로써 전기자동차 등 무공해 수송수단의 개발이 활발히 진행되고 있다. 기존 전기자동차의 성능을 보다 향상시키기 위해서는 고에너지를 가지는 전지와 이를 구성하는 전극물질의 개발이 필요하다.
- [0004] 리튬이차전지는 리튬금속을 이용한 이차전지뿐만 아니라 리튬이온, 리튬폴리머, 리튬이온폴리머 이차전지를 포함하는 광의의 개념으로서, 높은 전압과 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 가장 주목받고 있는 전지이며 전해질에 따라서 액체를 쓰는 액체형 전지, 액체와 고분자를 혼용해서 쓰는 겔형 폴리머 전지와 순수하게 고분자만을 사용하는 고체형 폴리머 전지로 구분하기도 한다.
- [0005] 리튬이차전지의 핵심 구성 요소는 양극, 음극, 전해질, 분리막이다.
- [0006] 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막(separator), 외장재 등으로 구성된다. 양극은 전류집전체에 양극활물질, 도전재와 결합제(binder) 등의 혼합물이 결합되어 구성된다. 양극활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 등의 리튬 전이금속 화합물을 주로 사용하며 이들 물질은 결정구조 내로 리튬이온이 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 할 수 있다.
- [0007] 음극활물질은 리튬금속, 탄소 또는 흑연 등이 주로 사용되며 양극활물질과는 반대로 전기화학적 반응 전위가 낮다.
- [0008] 전해질은 주로 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트 등의 극성 유기용매에 LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬이온을 포함하는 염을 용해시켜 사용한다.
- [0009] 분리막은 양극과 음극을 전기적으로 절연시키며 이온의 통로를 제공해주는 역할을 하고 다공성 폴리에틸렌 등 폴리올레핀계 폴리머를 주로 사용한다.
- [0010] 외장재는 전지의 내용물을 보호하며 전지의부로 전기적 통로를 제공하며, 금속캔 또는 알루미늄과 몇 겹의 폴리머층으로 구성된 파우치 포장재를 주로 사용한다.
- [0011] 리튬이차전지는 현존의 최고성능을 가지는 이차전지임에도 불구하고 전자기기 측면에서는 보다 고성능의 전지필요로 하고 있다. 리튬이차전지의 고성능화는 양극과 음극의 특성 향상이 중요한 역할을 점하고 있는 바, 고성

능의 음극재료의 개발은 중요한 과제이다.

- [0012] 일본의 Sony사에서는 기계적 합금화를 하여 Sn-Co-C 복합체 음극활물질을 개발하고, 이를 적용한 리튬이차전지의 개발을 보고하였다. 본 전지의 Sn-Co-C 복합체 음극활물질의 비용량은 450 mAh/g 이었다.
- [0013] Dahn 등은 합금을 기계적 밀링법으로 제조하였으며, 탄소의 함량에 따른 비용량은 400~600 mAh/g으로 보고하였다.
- [0014] 또한 $\text{Sn}_{30}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{30}\text{C}_{40}$ 의 합금조성에 대한 결과에서 $x = 0$ 과 $x = 0.5$ 의 조성에서 비교적 우수한 400 mAh/g의 비용량이 100회 충방전까지 지속될 수 있음을 보고하였다.
- [0015] Wang 등은 Sn-흑연-Ag 복합체를 기계적 밀링법으로 제조하였으며, 제조한 복합체는 Sn과 Ag_4Sn 과 흑연으로 구성되었으며, 리튬이차전지 음극활물질로서의 비용량은 초기 600 mAh/g을 나타내고 100회 충방전에서 400 mAh/g을 나타낼 수 있다고 보고하였다.
- [0016] Yang 등은 두께 25~30 μm 의 주석 박막을 사용하여 리튬이차전지 음극으로서 충방전 시험한 결과 약 600 mAh/g의 비용량을 나타낼 수 있으나, 약 15회 이후 급속히 비용량이 감소함을 보고하였다.
- [0017] 본 발명자 도칠훈 등은 기계적 볼밀링법으로 Cu_6Sn_5 를 제조하여 리튬이차전지 음극활물질로 적용하였다. Cu_6Sn_5 -흑연 복합전극은 550 mAh/g의 비용량을 나타내지만 사이클에 따라서 급속히 비용량이 감소하였고, 탄소도포 Cu_6Sn_5 -흑연 복합체는 200 mAh/g의 비용량을 나타내며 사이클 특성은 우수하였다. 양쪽의 경우 각각 사이클 특성과 비용량의 문제점을 나타내었다.
- [0018] 한편, 본 발명자가 선출원한 한국특허출원(출원 번호 10-2011-0057088)에서는 화학적 합성법으로 Sn-Co-Fe-C를 제조하고 PVDF 결합제와 함께 리튬이차전지 음극활물질로 적용하였다. Sn-Co-Fe-C(1115) 복합전극은 초기 642 mAh/g의 방전 비용량을 나타내었고 65회 충방전에서 386 mAh/g을 나타내었다.
- [0019] 이와같이 음극 재료는 비약적인 비용량의 향상이 진행되고 있다. 현재의 흑연재료는 이론비용량이 372 mAh/g으로서 밀도가 2.2 g/ml인 재료이지만, 근래 개발 중인 주석의 경우 이론용량 990 mAh/g의 현격히 높은 값을 가지며 밀도도 7.30 g/ml이다. 주석은 리튬과의 전기화학 반응 전위 또한 흑연과 유사한 특징을 나타낸다. 하지만 주석 재료의 경우 리튬 삽입으로 인하여 300 %($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$)까지 부피팽창이 일어난다는 문제점을 가지고 있다.
- [0020] 주석계 음극활물질을 개발하는 기존의 방법은 고에너지 기계적 볼밀링법을 사용하는 것이 통상적인 방법으로서, 높은 기계적 에너지를 가하기 위하여 고속의 볼밀링 장치를 이용해야하고, 환원된 상태의 금속을 이용하여 합금화해야 하며, 균질한 화학 성분의 조성을 얻기에도 어려운 등 조건의 제약이 있어왔다.
- [0021] 상기의 음극활물질은 높은 비가역 비용량으로 인하여 초기 효율이 낮은 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 즉, 리튬이차전지 전극의 비가역 비용량을 해소하여 초기 효율을 높일 수 있는 방법에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0022] 본 발명의 목적은 상기와 같은 주석계 재료의 문제와 기계적 볼밀링의 문제를 해결하고자 졸-겔법(Sol-Gel method)으로 공정이 간단하면서도, 금속이온화합물의 출발물질을 사용하여 충방전 비용량이 높고 사이클 특성이 우수한 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 제조하고, SBR-CMC(Styrene Butadiene Rubber-SBR, Carboxy Methyl Cellulose-CMC) 수계바인더를 사용하여 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 전극을 제조하고, 음극활물질 전극 표면에 리튬 금속을 이용하는 방법으로 리튬을 첨가하여 초기비가역 비용량을 해소한 음극활물질 전극과 그 제조방법 및 이를 구비한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로서, 본 발명의 음극활물질 전극의 제조방법은

- [0024] (1) 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연을 증류수에 용해시켜 제조한 금속염 수용액과 환원제를 혼합하는 단계;
- [0025] (2) 상기 혼합물을 70 ~ 90℃에서 교반하여 환원제/금속이온 복합 졸(metal ion sol)을 형성하는 단계;
- [0026] (3) 상기 졸을 100 ~ 120℃에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔(metal ion gel)을 형성하는 단계;
- [0027] (4) 상기 환원제/금속이온 복합체를 소성하여 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 형성하는 단계;
- [0028] (5) 상기 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 100중량부에 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose)를 포함하는 결합제 15~30중량부 및 도전제 15~30중량부를 혼합하여 음극합제 슬러리를 제조하는 단계;
- [0029] (6) 상기 음극합제 슬러리를 Cu 호일에 도포하고, 건조시키는 단계; 및
- [0030] (7) 비가역 비용을 해소시키기 위하여, 건조된 음극활물질 전극 표면에 리튬 금속을 첨가하는 단계; 를 포함한다.
- [0031] 바람직하게는, 상기 음극합제 슬러리를 제조하는 단계에 있어서, 용제는 증류수가 사용되며, 상기 SBR과 CMC의 중량비율은 6:4이 사용되고, 상기 도전제는 카본 블랙(acetylene black, ketchen black, super p. black)이 사용된다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 리튬 금속은 박막 형태로 첨가되며, 상기 리튬 금속은 리튬 금속을 얇게 펴서 압착하여 첨가하거나, 또는 리튬 금속을 기상 증착의 방법으로 첨가된다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 리튬 금속은 음극활물질 전극의 표면에 리튬 금속이 사용되지 않는 경우의 초기 비가역 비용을 완전히 해소하기 위해 필요한 이론적인 리튬 금속의 량 100중량부에 대해 80 내지 100 중량부가 첨가된다. 본 리튬 금속 비율은 비가역 비용을 해서 및 조절하기 위하여 자유롭게 조절할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 음극 활물질 전극은, Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 100중량부에, SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose)를 포함하는 결합제 15~30중량부, 및 도전제 15~30 중량부가 혼합되어 제조된 음극 활물질 전극 표면에 리튬 금속을 첨가하여 제조되며, 리튬 금속은 압착의 방법 이외에 기상증착방법 등 다양한 방법을 적용할 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 상기 리튬 금속은 박막 형태이다.
- [0036] 바람직하게는, 상기 리튬 금속은 음극활물질 전극의 표면에 리튬 금속이 사용되지 않는 경우의 초기 비가역 비용을 완전히 해소하기 위해 필요한 이론적인 리튬 금속의 량 100중량부에 대해 80 내지 100 중량부가 첨가된다. 본 리튬 금속 비율은 비가역 비용을 해서 및 조절하기 위하여 자유롭게 조절할 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른, 코발트(Co)와 철(Fe) 및 흑연(C) 및 주석(Sn)을 복합화한 음극활물질은 싸이클에 따른 부피팽창을 완화할 수 있는 특징을 가질 수 있으며, 졸-겔법의 금속이온복합체로부터 제조한 주석계 금속-흑연 복합음극활물질 및 이를 이용한 리튬이차전지를 제조하고 물리적 및 전기화학적 특성을 분석한 결과, 주석의 금속조성 비율이 크고 흑연을 사용한 음극활물질은 높은 방전비용량을 나타내고 우수한 싸이클 방전율 특성을 나타내어 리튬이차전지의 음극활물질로 유용하게 사용 할 수 있다는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명에서의 금속이온복합체 전극은 SBR-CMC 복합결합체를 사용하여 불소계 수지인 PVDF를 사용한 전극과 비교하여 우수한 전기화학적 특성을 나타내었고, 고가의 메틸피롤리돈(NMP, N-methylpyrrolidone) 유기용제를 사용하지 않고 저가의 물 용제를 사용하여, 동일 또는 보다 우수한 전기화학 특성을 유지하면서 생산단가를 효과적으로 낮출 수 있다는 장점이 있다.
- [0039] 본 발명의 금속이온복합체 음극활물질 제조방법은 고에너지의 기계적 밀링법과 비교하여 균질한 조성의 재료를 대량으로 용이하게 제조할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명에 따른 Sn-Co-Fe-C 복합체를 제조하는 공정을 개략적으로 나타낸 제조 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체 분말의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체 분말의 FE-SEM 사진이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체 분말의 입도 분석 (PSA) 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시시에 따른 음극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 구성 개략 단면도이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체를 음극활물질로 이용하여 제조한 동전형 전지의 0.1 C율에서 1~2회 및 0.2 C율에서 3회의 초기 충방전에 대한 전압과 전류의 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 금속이온 재료의 조성 비율에 따른 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 이용하여 제조한 동전형 전지의 정전류·정전압 충방전 사이클링한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 금속이온 재료의 조성 비율과 graphite 존재에 따른 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 이용하여 제조한 동전형 전지의 정전류·정전압 충방전 사이클링한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 금속이온 재료의 조성 비율과 graphite 비존재에 따른 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질을 이용하여 제조한 동전형 전지의 정전류-정전압 충방전 사이클링한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체를 음극활물질로 이용하고 이 음극활물질 전극에 리튬 금속을 첨가하여 제조한 동전형 전지의 0.1 C율에서 1~2회 및 0.2 C율에서 3회의 초기 충방전에 대한 전압과 전류의 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체를 음극활물질로 이용하고 이 음극활물질 전극에 리튬 금속을 첨가하여 제조한 동전형 전지의 정전류-정전압 충방전 사이클링한 결과로써 사이클 횟수에 따른 충전과 방전 용량 및 Ah 효율을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따라 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체를 음극활물질로 이용하고 이 음극활물질 전극에 초기비가역 용량 해소를 위한 리튬 금속의 양을 가변하면서 제조한 동전형 전지의 0.1 C율에서 초기 방전 용량 및 초기 Ah 효율에 대한 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명은 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연을 원자조성비로 조성물을 제조하고, 환원제 및 증류수와 함께 금속이온 복합 겔(gel)을 만든 후, 소성하여 Sn-Co-Fe-C 복합체 분말을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0042] 본 발명에서, 상기 주석금속염은 주석아세트산염($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 주석질산염($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$), 주석탄산염(SnCO_3), 주석황산염(SnSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징이며, 상기 코발트금속염은 코발트아세트산염($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 코발트질산염($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 코발트탄산염(CoCO_3), 코발트황산염(CoSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징이고, 상기 철금속염은 철아세트산염($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 철질산염($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), 철탄산염(FeCO_3), 철황산염(FeSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음극활물질을 제공한다.
- [0043] 또한, 상기 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연의 원자조성비율은 자유롭게 선택할 수 있으며, (1 : 1 : 1 : 5), (2 : 1 : 1 : 5), (3 : 1 : 1 : 5)으로 이루어진 원자조성비를 대표적인 조성으로 나타낼 수 있으며, 흑연을 사용하지 않은 원자조성비 (2 : 1 : 1 : 0), (1 : 1 : 1 : 0), (3 : 1 : 1 : 0)에 대해서도 실험을 실시하여 그 특성을 비교하였다.
- [0044] 상기 환원제는 유기산이며 시트릭 산(Citric acid), 아스코빅 산(Ascorbic acid) 등을 선택할 수 있고, 환원제의 양은 총 금속 이온의 몰수에 비교하여 1~2배를 사용하는 것을 특징으로 하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0045] 또한, 상기 금속이온 복합 수용액을 70~90℃로 교반하여 물의 증발과 함께 환원제/금속이온 복합 졸(metal ion sol)을 형성하며, 상기 졸을 100~120℃ 오븐에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔(metal ion gel)을 형성하고, 상기 겔 분말을 소성하는 것을 특징으로 하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 또한, 환원제/금속이온 복합 겔은 비활성(Ar) 또는 환원성 분위기 하에서 열처리하는 것이 특징이며, 열처리 시간과 온도는 1~5시간 및 500~1000℃의 범위이며 열처리 조건을 다단계로 할 수도 있고 300℃에서 5시간 동안

소결한 후, 다시 550~950 °C에서 3시간 열처리하는 것이다.

- [0047] 또한, 상기 음극활물질 전극 및 이를 구비한 리튬이차전지를 제공한다.
- [0048] Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 100중량부에 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose)를 포함하는 결합제 15 ~ 30중량부 및 도전재 15 ~ 30중량부를 혼합하여 음극합제 슬러리를 제조한다.
- [0049] 본 발명에 있어, 불소계 수지인 PVDF(폴리비닐리덴플로라이드)를 사용하는 대신에 SBR-CMC 복합 수계 결합제를 사용하여 전기화학적 특성을 향상시켰다. 또한, 고가의 메틸피롤리돈(NMP, N-methylpyrrolidone) 유기 용제를 사용하는 대신에 저가의 증류수(물)을 용제로 사용하여, 우수한 전기화학적 특성을 달성하였다.
- [0050] 여기서, 상기 SBR과 CMC의 중량비율은 6:4가 바람직하며, 도전재는 카본블랙이 사용되며, 보다 상세하게는 카본블랙의 일종류인 super p black이 사용된다.
- [0051] 상기 음극합제 슬러리를 Cu 호일에 도포하고, 약 100°C에서 15분 이상 건조시킨 후 압착하여 음극활물질 전극을 제조하게 된다.
- [0052] 또한, 상기 음극활물질 전극 표면에 비가역 비용량을 해소하기 위해서, 초기 Ah 효율 100%에 해당하는 Li 금속을 박막형태로 첨가하여 전지를 제조하게 된다.
- [0053] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0054] 먼저, 본 발명에 따른 음극 활물질을 설명한다.
- [0055] 본 발명은 (1) 주석금속염과 코발트금속염 및 철금속염을 증류수에 용해시켜 제조한 금속염 수용액과 환원제를 혼합하는 단계;
- [0056] (2) 상기 혼합물을 70~90°C에서 교반하여 환원제/금속이온 복합 졸(metal ion sol)을 형성하는 단계;
- [0057] (3) 상기 졸을 100~120 °C에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔(metal ion gel)을 형성하는 단계; 및 (4) 상기 분말을 소성하는 단계; 를 포함하는 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에서 주석금속염은 주석아세트산염($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 주석질산염($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$), 주석탄산염(SnCO_3), 주석황산염(SnSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 상기 코발트금속염은 코발트아세트산염($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 코발트질산염($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 코발트탄산염(CoCO_3), 코발트황산염(CoSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 상기 철금속염은 철아세트산염($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 철질산염($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), 철탄산염(FeCO_3), 철황산염(FeSO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0059] 또한, 상기 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연의 원자조성비율은 자유롭게 선택할 수 있으며, 바람직하게는 주석금속염, 코발트금속염, 철금속염 및 흑연을 (3 : 1 : 1 : 5)의 원자조성비로 합성하는 것이 좋다.
- [0060] 상기 환원제는 유기산이며 시트릭 산(Citric acid), 아스코빅 산(Ascorbic acid) 중에서 선택되고, 환원제의 양은 총 금속 이온의 몰수에 비교하여 1~2 배를 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 시트릭 산 : 총 금속이온을 1 : 1의 몰비로 사용하는 것이 좋다.
- [0061] 또한, 상기 (2) 단계에서 환원제/금속이온 복합 수용액을 70~90 °C에서 교반하여 환원제/금속이온 복합 졸을 제조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80°C로 가열하는 것이 좋다.
- [0062] 또한, 상기 (3) 단계에서 상기 졸을 100~120 °C 오븐에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔을 형성하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100 °C로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0063] 또한, 상기 (4) 단계의 겔 전구체는 주석(Sn), 코발트(Co), 철(Fe)의 용이한 환원을 위해 비활성 또는 환원성 분위기 하에서 열처리하는 것이 바람직하다. 상기 (4) 단계에서 겔 전구체의 열처리 시간 및 온도는 1~5시간 및 500~1000°C의 범위인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 300°C에서 5시간 동안 소결한 후, 다시 550 °C에서 3시간 열처리하는 것이 좋는데, 이는 열처리 온도가 낮은 경우에는 결정성 물질이 형성되기 어렵게 되기 때문이다.
- [0064] 본 발명은 상기 방법으로 제조한 Sn-Co-Fe-C 복합체를 음극활물질로 이용한 전극을 제공한다.
- [0065] (5) 상기 Sn-Co-Fe-C 복합체 음극활물질 100중량부에 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl

Cellulose)를 포함하는 결합제 15 ~ 30중량부 및 도전제 15 ~ 30중량부를 혼합하여 음극합제 슬러리를 제조하는 단계; (6) 상기 음극합제 슬러리를 Cu 호일에 도포하고, 건조시키는 단계; 및 (7) 비가역 비용량을 해소시키기 위해서, 건조된 음극활물질 전극 표면에 리튬 금속을 첨가하는 단계; 를 포함한다.

- [0066] 바람직하게는, 상기 리튬 금속은 박막 형태로 첨가된다. 리튬 금속의 박막의 첨가 방법은 리튬 금속을 얇게 퍼서 압착하여 첨가하거나, 또는 리튬 금속을 기상 증착의 방법으로 첨가 할 수도 있다. 리튬 금속의 량은 초기 Ah 효율 100 %에 해당하도록 하거나 양극의 초기 Ah 효율과 같도록 조정하여 리튬 금속을 첨가한다.
- [0067] 대략적으로 상기 리튬 금속은 음극활물질 전극의 표면에 리튬 금속이 사용되지 않는 경우의 초기 비가역 비용량을 완전히 해소하기 위해 필요한 이론적인 리튬 금속의 량 100중량부에 대해 80 내지 100 중량부가 첨가된다. 본 리튬 금속 비율은 비가역 비용량을 해소 및 조절하기 위하여 자유롭게 조절할 수 있다.
- [0068] 리튬 첨가량이 적을 경우에는 full cell 제조 시 상대적으로 Li source를 가진 양극의 양이 더 많아져야 하므로 비용 문제가 발생하고, 충분한 초기 비가역 비용량을 줄일 수 없으며, 리튬 첨가량이 많을 경우에는 Li 과잉으로 오히려 방전량이 높게 나타나며, 불필요한 Li 소모량이 발생하게 된다.
- [0069] 본 발명에 따르면, 금속이온복합체 음극활물질 전극에 Li 금속을 사용함으로써 초기 비가역 비용량을 해소할 수, 즉 초기 충전용량을 감소시킬 수, 있으므로 초기 Ah 효율을 100 %에 근접하도록 하거나 양극의 초기 Ah 효율과 같도록 조정하여 전지의 성능을 향상할 수 있다.
- [0070] 화학 반응식은 식(1)과 같다.
- [0071] $[Sn-Co-Fe-C] + xLi^{\circ} \xrightarrow{\text{electrolyte}} Li_x[Sn-Co-Fe-C] \text{ ---- (1)}$
- [0072] electrolyte
- [0073] 본 발명에 있어서, 리튬이차전지는 통상적인 방법에 따라 주석계 복합체Sn-Co-Fe-C를 수계바인더인 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose) 및 도전제인 카본블랙(super p. black)을 증류수와 혼합하여 전극 슬러리를 제조하고, 전류 집전체에 도포하고 건조한 후 압착함으로써 전극을 제조할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 음극 활물질은 이온의 삽입/탈리(insertion/desertion) 현상을 이용한 전지라면 제한되지 않고 음극 활물질로 적용될 수 있다.
- [0075] 상기의 과정을 통해 제조된 본 발명의 실시예에 따라 제조한 재료의 물리적 특성을 측정하였으며 그 측정결과를 후술할 실시예 및 실험예에서 보다 상세하게 설명한다.
- [0076] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지는 전술한 음극 활물질 이외에도 본 발명의 기술분야에서 알려진 음극 활물질을 더 포함하여 이루어질 수 있다. 즉 제한되지 않으나, 리튬금속, 나흑연화성 탄소, 이흑연화성 탄소, 천연흑연, 인조흑연, 탄소나노튜브, 그래핀 등을 더 포함할 수 있다. 또한 활성탄소를 더 사용할 수도 있다.
- [0077] 도 5는 본 발명의 실시 형태인 리튬이차전지(1)를 나타낸 것이다. 리튬이차전지(1)는 음극(2), 전극(3), 상기 음극(2)과 양극(3) 사이에 배치된 세퍼레이터(4), 상기 음극(2), 양극(3) 및 세퍼레이터(4)에 함침된 이온전도체, 전지 용기(5)와 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입부재(6)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 도 9에 도시된 리튬이차전지의 형태는 원통형이나 이외에 원통형, 각형, 코인형, 또는 슈트형 등의 다양한 형상으로 될 수 있다.
- [0078] 상기 양극(3)은 양극 활물질, 도전제 및 바인더로 이루어진 양극 합제를 구비하여 된 것이다. 양극 활물질로는 리튬을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 화합물로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiFeO_4$, $LiNiVO_4$, $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 등이 있으며 제한되지 않는다.
- [0079] 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 다공질 필름 및 GMF(Glass Microfiber Filter)를 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 이온전도체는, 전해액으로 프로필렌 카보네이트(이하, PC), 에틸렌 카보네이트(이하 EC), 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸 테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸 디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세토아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸 카보네이트(이하, DMC), 에틸메틸 카보네이트(이하, EMC), 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸이소프로필 카보네이트, 에틸부틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등의 비프로톤성 용매, 또는

이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 혼합 용매에, LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염으로 이루어진 전해질 1종 또는 2종 이상을 혼합시킨 것을 용해한 것을 사용할 수 있다.

[0081] 또한 상기 전해액 대신에 고분자 고체 전해질을 사용하여도 좋으며, 이 경우는 리튬이온에 대한 이온도전성이 높은 고분자를 사용하는 것이 바람직하고, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌이민 등을 사용할 수 있고, 또한 이것의 고분자에 상기 용매와 용질을 첨가하여 겔상으로 한 것을 사용할 수도 있다.

[0082] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예 일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0083] <실시예 1>

[0084] (a) Sn-Co-Fe-C(1115) 복합음극활물질의 제조

[0085] 주석아세트산염(4.7360 g, 0.02 mole), 코발트아세트산염(4.9816 g, 0.02 mole), 철아세트산염(3.4786 g, 0.02 mole) 및 흑연(1.2011 g, 0.1 mole, 리튬이차전지용 흑연재료)을 (1 : 1 : 1 : 5) 원자조성비로 정량하여 소량의 증류수에 용해시킨 후, 시트릭 산(citric acid)을 총 금속이온에 대해 1몰 비율(11.5272 g, 0.06 mole)을 혼합하여 총 용액의 양이 20 ml 정도가 되도록 한 다음 80 °C에서 서서히 30분 동안 교반하여 졸을 만들고, 100 °C에서 농축하여 환원제/금속이온 복합 겔을 제조하고, 상기 겔을 아르곤 분위기 튜브형 소성로에서 300 °C로 5시간 소결한 후, 다시 550 °C에서 3시간 동안 열처리 하여 주석 복합체 Sn-Co-Fe-C(1115) 음극활물질을 제조하였다.(도 1 참조).

[0086] (b) Sn-Co-Fe-C(1115) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조

[0087] 먼저, 상기 실시예 1-(a)에서 제조한 주석 복합체인 Sn-Co-Fe-C (1115)를 음극활물질, 결합제 및 도전재를 증류수에 혼합한다.

[0088] 결합제는 SBR(Styrene Butadiene Rubber)과 CMC(Carboxy Methyl Cellulose)을 6 : 4의 비율로 혼합한다. SBR 0.18g 을 증류수에 혼합하여 40% 수용액을 만들고, CMC 0.12g을 증류수에 혼합하여 1.2% 수용액을 각각 제조한 후, 이를 혼합한 상태에서, Sn-Co-Fe-C (1115)를 음극활물질 1.4g과 도전재로써 카본블랙(super p. black) 0.3g을 혼합하여 음극합제 슬러리를 제조하였다. 따라서, 각각의 조성은 활물질 : 도전재 : 결합제 = 70 : 15 : 15의 중량비율로 하였다. 즉, 활물질 1.4 g, 도전재 0.3 g, 결합제 0.3 g 을 사용하여 2 g scale의 음극합제슬러리를 제조하였다.

[0089] 제조한 음극합제슬러리를 10 μm 두께의 Cu 호일(foil)에 도포하고 100°C로 15분 이상 건조시켜 음극활물질 전극을 제조하였다.

[0090] 합성한 재료의 충방전 특성을 알아보기 위해 리튬 호일(foil)을 상대 전극으로 적용한 동전형 전지(coin cell)를 제작하였다. 분리막은 다공질의 글라스 마이크로파이버 필터(GMF : Glass Microfiber Filter)를 사용하였고 전해액은 (주)테크노세미켐의 1.2M LiPF_6 + EC/EMC(1/1 vol.%) + VC 2%를 사용하였다.

[0091] <실시예 2> - 비교예

[0092] (a) Sn-Co-Fe-C(1110) 복합음극활물질의 제조

[0093] 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (1 : 1 : 1 : 5)인 것에서 (1 : 1 : 1 : 0)으로 바꾸어서 흑연을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1-(a)와 동일하게 Sn-Co-Fe-C(1110)를 제조하였다.

[0094] (b) Sn-Co-Fe-C(1110) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조

[0095] Sn-Co-Fe-C(1115)를 Sn-Co-Fe-C(1110)로 바꾸어서 리튬이차전지를 제조한 것 이외에는 실시예 1-(b)와 동일하다.

[0096] <실시예 3>

[0097] (a) Sn-Co-Fe-C(2115) 복합음극활물질의 제조

[0098] 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (1 : 1 : 1 : 5)인 것에서 (2 : 1 : 1 : 5)로 바꾸어서 주석아세트산염을 2배로 사용한 것 이외에는 실시예 1-(a)와 동일하게 Sn-Co-Fe-C(2115)를

제조하였다.

- [0099] (b) Sn-Co-Fe-C(2115) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조
- [0100] Sn-Co-Fe-C(1115)를 Sn-Co-Fe-C(2115)로 바꾸어서 리튬이차전지를 제조한 것 이외에는 실시예 1-(b)와 동일하다.
- [0101] <실시예 4> - 비교예
- [0102] (a) Sn-Co-Fe-C(2110) 복합음극활물질의 제조
- [0103] 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (1 : 1 : 1 : 5)인 것에서 (2 : 1 : 1 : 0)으로 바꾸어서 주석아세트산염을 2배로 사용하고 흑연을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1-(a)와 동일하게 Sn-Co-Fe-C(2110)를 제조하였다.
- [0104] (b) Sn-Co-Fe-C(2110) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조
- [0105] Sn-Co-Fe-C(1115)를 Sn-Co-Fe-C(2110)로 바꾸어서 리튬이차전지를 제조한 것 이외에는 실시예 1-(b)와 동일하다.
- [0106] <실시예 5>
- [0107] (a) Sn-Co-Fe-C(3115) 복합음극활물질의 제조
- [0108] 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (1 : 1 : 1 : 5)인 것에서 (3 : 1 : 1 : 5)로 바꾸어서 주석아세트산염을 3배로 사용한 것 이외에는 실시예 1-(a)와 동일한 과정을 수행하여, Sn-Co-Fe-C(3115)를 제조하였다.
- [0109] (b) Sn-Co-Fe-C(3115) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조
- [0110] Sn-Co-Fe-C(1115)를 Sn-Co-Fe-C(3115)로 바꾸어서 리튬이차전지를 제조한 것 이외에는 실시예 1-(b)와 동일하다.
- [0111] 여기서, 전지를 제조하기 위해서, 직경 1.4 cm(1.5386 cm^2 의 면적)의 원판형 음극활물질 전극 15.7mg(0.0157g)을 취하였다. 즉, 15.7mg의 음극활물질 전극을 사용하였다. 음극활물질 전극 내의 음극활물질 복합체는 0.00168g(1.68mg)이 사용된다.
- [0112] <실시예 6> - 비교예
- [0113] (a) Sn-Co-Fe-C(3110) 복합음극활물질의 제조
- [0114] 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (1 : 1 : 1 : 5)인 것에서 (3 : 1 : 1 : 0)으로 바꾸어서 주석아세트산염을 3배로 사용하고 흑연을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1 (a)와 동일한 과정을 수행하여, Sn-Co-Fe-C(3110)를 제조하였다.
- [0115] (b) Sn-Co-Fe-C(3110) 재료를 이용한 리튬이차전지의 제조
- [0116] Sn-Co-Fe-C(1115)를 Sn-Co-Fe-C(3110)로 바꾸어서 리튬이차전지를 제조한 것 이외에는 실시예 1-(b)와 동일하다.
- [0117] <실험예>
- [0118] 합성한 주석 복합체인 Sn-Co-Fe-C 음극활물질의 결정구조와 표면형상을 XRD와 FE-SEM을 통해 확인하였다. XRD 분석은 X`pert PRO MPD Philips를 이용하여 수행하였고, FE-SEM 분석은 Hitachi S-4800을 이용하여 수행하였다.
- [0119] 제작한 동전형 전지(coin cell)를 토요(Toyo)사의 Toscat-3000 series를 이용하여 충방전 시험을 진행하였다.
- [0120] 실제 리튬이차전지에서 음극활물질은 최초의 충전에서 전위가 감소하는 방향이며, 이에 따라서 본 발명에서는 전위가 감소하여 음극으로서 전기가 충전되는 과정을 충전으로 나타내었다.
- [0121] 제조한 리튬이차전지의 사이클에 따른 비용량과 충전을 및 방전을 특성을 나타내기 위하여 아래의 충방전 방법

을 사용하였다.

- [0122] 1~2회 과정의 충전은 0.1 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.01 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 0.1 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0123] 3~30회 과정의 충전은 0.2 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.02 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 0.2 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0124] 31~33회 과정의 충전은 0.5 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.05 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 0.5 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0125] 34~36회 과정의 충전은 1C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.1 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 1 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0126] 37~39회 과정의 충전은 2 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.2 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 2 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0127] 40~42회 과정의 충전은 3 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.3 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 3 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0128] 43~45회 과정의 충전은 5 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.5 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 5 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0129] 46~48회 과정의 충전은 10 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 1 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 10 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0130] 49~70회 과정의 충전은 0.2 C율의 전류로 0.005 V까지 정전류로 충전하고, 0.005 V에서 0.02 C율의 전류까지 정전압으로 충전 하였으며, 방전은 0.2 C율의 전류로 1.5 V까지 정전류 방법으로 방전하였다.
- [0131] 충방전 특성의 평가 결과는 다음과 같다.
- [0132] 앞서 기술한 바와 같이 주석(Sn)의 높은 이론용량에도 불구하고 상용화되지 못하는 이유는 충방전의 진행에 따라 리튬 이온이 삽입하고 탈리할 때 부피팽창이 수반되고 싸이클 특성이 저하되기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 졸-겔법을 이용하여 충방전 용량이 높고 싸이클 특성이 우수한 주석 복합체 Sn-Co-Fe-C 음극활물질을 제조하였다.
- [0133] 도 2는 각 원자조성비로 제조한 Sn-Co-Fe-C(1115), Sn-Co-Fe-C(1110), Sn-Co-Fe-C(2115), Sn-Co-Fe-C(2110), Sn-Co-Fe-C(3115), Sn-Co-Fe-C(3110) 복합체 음극활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. JCPDS 분석을 통해 Sn-Co-Fe-C(1115), Sn-Co-Fe-C(2115) 주석 복합체는 CoSn, Fe, 흑연이 공존하는 것을 확인하였으며, Sn-Co-Fe-C(1110), Sn-Co-Fe-C(2110) 주석 복합체는 CoSn, Fe가 공존하는 것을 확인하였다. Sn-Co-Fe-C(3115) 주석 복합체는 CoSn, Fe, 흑연 및 SnO₂ 가 공존하는 것을 확인하였으며, Sn-Co-Fe-C(3110) 주석 복합체는 CoSn, Fe 및 SnO₂ 가 공존하는 것을 확인하였다. 표 1에 원자조성비별 음극활물질의 결정상을 나타내었다.

표 1

[0134] 실시예	음극활물질	음극활물질 중의 결정상
실시예 1	Sn-Co-Fe-C (1115)	C, CoSn, Fe 등
실시예 2	Sn-Co-Fe-C (1110)	CoSn, Fe 등
실시예 3	Sn-Co-Fe-C (2115)	C, CoSn, Fe 등
실시예 4	Sn-Co-Fe-C (2110)	CoSn, Fe 등
실시예 5	Sn-Co-Fe-C (3115)	C, CoSn, Fe, SnO ₂ 등
실시예 6	Sn-Co-Fe-C (3110)	CoSn, Fe, SnO ₂ 등

[0135] 도 3은 원자조성비에 따른 Sn-Co-Fe-C 복합체의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다. 합성한 주석 복합체 Sn-Co-Fe-C의 입자크기는 15~25 μm 정도이며, 크기는 60~70 μm정도의 크기도 소량 포함되어 있다.

[0136] 도 4는 각 재료의 입도를 분석한 결과이다. 전반적인 입도의 범위는 D(50)이 약 20 μm 정도이며, D(10) 및

D(90)은 각각 4 μm 및 45 μm 정도이다. 표 2에 Sn-Co-Fe-C 재료의 원자조성비별 입도를 나타내었다.

표 2

실시예	음극활물질	입도		
		D(10)(μm)	D(50)(μm)	D(90)(μm)
실시예 1	Sn-Co-Fe-C (1115)	5.9	21.1	61.9
실시예 2	Sn-Co-Fe-C (1110)	4.6	16.3	38.7
실시예 3	Sn-Co-Fe-C (2115)	5.3	18.2	43.0
실시예 4	Sn-Co-Fe-C (2110)	4.2	17.0	41.8
실시예 5	Sn-Co-Fe-C (3115)	3.7	17.2	41.6
실시예 6	Sn-Co-Fe-C (3110)	3.1	14.2	34.4

- [0137]
- [0138] 도 6 ~ 도 9는 상기의 발명에 따라 제조한 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 도이다.
- [0139] 본 발명에서 제시한 실시예의 결과는 최적화 되지 않았으므로, 본 발명의 영역 범위에서 기술향상에 의한 성능 향상은 본 발명의 범주에 속하는 것으로 볼 수 있다.
- [0140] 도 6은 원자조성비를 (3 : 1 : 1 : 5)로 하고 시트릭 산(citric acid)/금속이온 복합 졸의 몰비가 1 : 1이고 550℃에서 열처리한 Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질을 사용한 전지(실시예 1)의 전압과 전류를 나타낸 것이다. Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질의 초기충전 비용량은 1448 mAh/g 이었으며, 초기방전 비용량은 614 mAh/g으로 나타났다.
- [0141] 도 7은 금속이온복합체의 조성을 달리하고 550 ℃에서 열처리하여 제조한 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1), Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2), Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3), Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4), Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5), Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)의 6종류 음극활물질을 이용하여 제조한 리튬이차전지의 음극활물질 방전 특성으로서 방전과정의 비용량을 싸이클 수에 대하여 나타낸 것이다.
- [0142] 본 결과는 본 발명자가 선출한 비교특허(한국특허출원, 출원 번호 10-2011-0057088)의 PVDF를 사용하여 제조한 전지보다 제 1차 방전비용량 96 % 향상된 특성이다.
- [0143] 제 1차 방전 비용량은 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1)은 501 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2)는 356 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)는 613 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4)는 558 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)는 614 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)은 613 mAh/g을 나타내었다.
- [0144] 3 C율의 방전용량은 각각 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1)은 237 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2)은 203 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)은 286 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4)은 255 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)은 376 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)은 362 mAh/g을 나타내었다.
- [0145] 본 발명자가 선출한 비교특허(한국특허출원, 출원 번호 10-2011-0057088)의 PVDF를 사용하여 제조한 전지보다 방전비용량 140 % 향상된 특성이다.
- [0146] 율특성 시험 후 0.2 C율의 방전용량은 각각 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1)은 340 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2)은 284 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)은 460 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4)은 436 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)은 514 mAh/g, Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)은 465 mAh/g을 나타내었다.
- [0147] 본 발명자가 선출한 비교특허(한국특허출원, 출원 번호 10-2011-0057088)의 PVDF를 사용하여 제조한 전지보다 방전비용량 131 % 향상된 특성이다.
- [0148] Sn 금속조성 비율이 높아질수록, 흑연이 들어가 있는 조성 비율일수록 더 높은 방전 비용량을 나타내었다. 6종의 음극활물질들은 비용량의 차이는 있으나 사이클 특성이 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [0149] 도 8은 흑연을 사용하여 금속이온복합체의 조성을 달리하고 550 ℃에서 열처리하여 제조한 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1), Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3), Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)의 3종류 음극활물질을 이용하여 제조한 리튬이차전지의 음극활물질 방전 특성으로서 방전과정의 비용량 및 Ah 효율을 싸이클 수에 대하여 나타낸 것이다.
- [0150] 초기 방전 비용량 및 Ah 효율은 각각 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1)은 501 mAh/g, 40 %, Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)는 613 mAh/g, 45 %, Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)는 614 mAh/g, 42 %로 Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)이 가

장 높은 Ah 효율을 나타내었다. 율특성 시험 후 0.2 C율의 방전용량 및 Ah 효율은 각각 Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1)은 340 mAh/g, 100 %, Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3)은 460 mAh/g, 98 %, Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)은 514 mAh/g, 101 %로 나타내었다.

- [0151] Sn-Co-Fe-C(1115)(실시예 1) 10 C율의 방전용량은 170 mAh/g으로서 방전을 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 50 % 수준이었다.
- [0152] Sn-Co-Fe-C(2115)(실시예 3) 10 C율의 방전용량은 183 mAh/g으로서 방전 율 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 40 % 수준이었다.
- [0153] Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5) 10 C율의 방전용량은 291 mAh/g으로서 방전을 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 57 % 수준이었다.
- [0154] 도 9는 흑연을 사용하지 않고 금속이온복합체의 조성을 달리하여 550 ℃에서 열처리하여 제조한 Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2), Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4), Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)의 3종류 음극활물질을 이용하여 제조한 리튬이차전지의 음극활물질 방전 특성으로서 방전과정의 비용량 및 Ah 효율을 싸이클 수에 대하여 나타낸 것이다.
- [0155] 초기 방전 비용량 및 Ah 효율은 각각 Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2)은 356 mAh/g, 39 %, Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4)는 558 mAh/g, 43 %, Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)는 613 mAh/g, 46 %로 Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)이 가장 높은 Ah 효율을 나타내었다. 율특성 시험 후 0.2 C율의 방전용량 및 Ah 효율은 각각 Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2)은 284 mAh/g, 98 %, Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4)은 424 mAh/g, 99 %, Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6)은 465 mAh/g, 99 %로 나타내었다.
- [0156] Sn-Co-Fe-C(1110)(실시예 2) 10 C율의 방전용량은 153 mAh/g으로서 방전을 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 56 % 수준이었다.
- [0157] Sn-Co-Fe-C(2110)(실시예 4) 10 C율의 방전용량은 154 mAh/g으로서 방전 율 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 36 % 수준이었다.
- [0158] Sn-Co-Fe-C(3110)(실시예 6) 10 C율의 방전용량은 269 mAh/g으로서 방전을 특성시험 후 0.2 C 방전용량의 58 % 수준이었다.
- [0159] 상기의 결과로부터 비용량, 사이클 특성, 방전을 특성을 종합하여 Sn-Co-Fe-C(3115)(실시예 5)가 가장 좋은 결과를 나타내었다.
- [0160] 실시예 1에서 실시예 6까지 나타낸 6종의 주석계 금속이온복합체 중에서 흑연과 금속복합조성을 사용한 실시예 5의 Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질이 제 1차 방전과정에서 614 mAh/g의 비용량을 나타내었고, 3~30회 0.2 C율의 방전에서 약 515 mAh/g의 비용량을 나타내었으며, 46~48회 10 C율에서는 291 mAh/g을 나타내었다.
- [0161] <실시예 7>
- [0162] 실시예 5(a)의 음극을 사용하였다. 즉, 주석아세트산염, 코발트아세트산염, 철아세트산염 및 흑연의 원자조성비율이 (3 : 1 : 1 : 5)로 하고, 시트릭 산(citric acid)/금속이온 복합 졸의 몰비가 1 : 1이고 550℃에서 열처리한 Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질을 이용한 전극이다. 리튬 금속을 얇게 펴서, 제조된 Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질전극의 표면에 얇게 편 리튬 금속 0.4 mg을 압착하여 박막형태로 첨가하여 최종적으로 리튬 금속을 포함하는 Sn-Co-Fe-C(3115) 음극활물질 전극을 제조하였다.
- [0163] 초기 비가역 비용량을 완전히 해소하기 위한, 이론적인 리튬의 량을 계산해 보기로 한다.
- [0164] 실시예 5(리튬 금속을 표면에 첨가하지 않은 경우에)에서 발생된 초기 비가역 비용량이 834mAh (1회충전용량-1회방전용량 = 1448 - 614 =834)이었으며, 이 때, 음극활물질 복합체는 0.00168g이었다. 따라서, 비가역 용량은 $834\text{mAh} \times 0.00168\text{g} = 1.4\text{mAhg}$ 이었다.
- [0165] 그런데, 리튬 금속의 이론 용량이 3800mAh임으로, $(1.4\text{mAhg}) / (3800\text{mAh}) = 0.00037\text{g}$ (약 0.4mg)이다. 즉, 이론적으로 리튬 금속 0.4mg이 첨가되면 초기 비가역 비용량을 완전히 해소할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0166] 실시예 7은 타발한 음극활물질 복합체 1.68mg에 이론적으로 초기 비가역 비용량을 완전히 해소하기 위해 필요한 리튬 금속 0.4mg을 압착기를 이용하여 삽입하였다.
- [0167] 그런 후, 실시예 1(b)와 같은 방식으로 리튬 호일(foil)을 상대전극(양극)으로 적용하고, 동일한 분리막, 전해

액을 사용하여 전지를 제작하였다.

- [0168] 제작된 전지에 대해서 전압, 전류 충방전 특성을 알아보았다. 전지는 충방전 전에 충분히 숙성하였다.
- [0169] 도 10은 실시예 7에 의해 제작한 전지의 전압과 전류를 나타낸다.
- [0170] Sn-Co-Fe-C(3115)₂Li 음극활물질의 초기충전 비용량은 442 mAh/g 이었으며, 초기방전 비용량은 482 mAh/g으로 나타났다. Li 첨가의 효과로 초기 충전 전압이 0.6 V로 낮게 형성되었다.
- [0171] 도 11은 실시예 7에 의해 제작된 전지의 충방전 특성으로서, 충방전 과정의 비용량 및 Ah 효율을 사이클 수에 대하여 나타낸 것이다. Li 금속을 첨가함으로써 실시예 5에서 42 %인 초기 Ah 효율이 108 %(실시예 7) 로 향상하는 결과를 나타내었다.
- [0172] 실시예 7의 경우에서 초기 Ah 효율이 100%에 근접하게 나타난 것은 리튬 금속의 사용량이 비가역 비용량에 맞추어 적합하게 사용한 결과이다. 이로써 본 발명에서 목적으로 하는 초기 충전용량의 감소, 즉 초기 비가역용량을 해소 시킬 수 있는 것이다.
- [0173] <실시예 8-12>
- [0174] 다음으로, 음극활물질 전극 표면에 첨가되는 Li 금속의 양을 달리하여 실험을 진행하였다. 실시예 8, 9, 10, 11, 12의 경우는 실시예 7과 같이 동일한 실험을 진행하였으며, 차이점은 음극활물질 전극에 첨가되는 리튬 금속의 양을 달리하였다. 리튬 추가량(%)의 의미는 리튬 0.4 mg 추가시를 100 %(또는 100중량부)로 가정했을 때, 추가적인 리튬의 상대적인 양을 의미한다. 즉, 0.4mg은 음극활물질 전극의 표면에 리튬 금속이 사용되지 않는 경우의 초기 비가역 비용량을 완전히 해소하기 위해 필요한 이론적인 리튬 금속의 양에 해당된다.
- [0175] 실시예 8-12에서 제조된 전극에 대해서 초기 방전 용량 및 초기 Ah 효율을 측정하였다.
- [0176] 하기의 표 3은 실시예 5(Li 첨가되지 않은 경우), 실시예 7(Li 0.4mg(100%) 첨가된 경우), 실시예8(Li 0.1mg(25%) 첨가된 경우), 실시예9(Li 0.2mg(50%) 첨가된 경우), 실시예 10(Li 0.3mg(75%) 첨가된 경우), 실시예11 (Li 0.5mg(125%) 첨가된 경우), 실시예12 (Li 0.8mg(200%) 첨가된 경우)에 의해 제조된 전극에 대한 초기 방전 용량 및 초기 Ah 효율을 나타낸다.

표 3

[0177]	리튬 추가량		초기방전용량 (mAh/g)	초기 Ah 효율 (%)
	(mg)	(%)		
실시예 5	0	0	641	42
실시예 7	0.4	100	482	108
실시예 8	0.1	25	618	47
실시예 9	0.2	50	759	50
실시예 10	0.3	75	618	81
실시예 11	0.5	125	532	165
실시예 12	0.8	200	2032	-

- [0178] 그리고, 표 3의 결과에 대해서 그림으로 나타낸 것이 도 12이다.
- [0179] 표 3 및 도 12를 참조하면, 초기 방전 용량은 리튬의 추가량이 없거나 적은 경우(실시예 5, 7, 8, 9, 10, 11)의 경우에는 약 480~760 mAh/g 사이였으나, 리튬 추가량 200 %(실시예12)에서는 2032 mAh/g으로 매우 높게 나타났다.
- [0180] 초기 Ah 효율은 42(실시예 5), 47(실시예 8), 50(실시예 9), 50(실시예 10), 108(실시예 7), 165 %(실시예 11)로 Li 추가량이 높아질수록 Ah 효율도 높게 나타났으나, 리튬 추가량 200 %(실시예 12)에서는 Li 과잉으로 충전반응이 일어나지 않고 방전 반응부터 일어났다.
- [0181] 리튬 추가량에 따른 실험결과, 실시예 7(Li 0.4 mg 첨가된 경우-도 12의 리튬 추가량 100 %)인 경우에 충방전 효율(Ah 효율)이 108 %로서 100 %에 가까이 나타내었으므로, 가장 만족스러운 결과를 얻었다.
- [0182] 따라서, 바람직하게는 상기 리튬 금속은 음극활물질 전극의 표면에 리튬 금속이 사용되지 않는 경우(실시예 5)

의 초기 비가역 비용량을 완전히 해소하기 위해 필요한 이론적인 리튬 금속의 량 100중량부(즉, 실시예 7의 경우)에 대해 80 내지 100 중량부가 사용됨이 바람직하다. 본 리튬 금속 비율은 비가역 비용량을 해서 및 조절하기 위하여 자유롭게 조절할 수 있다.

[0183] 리튬 첨가량이 적을 경우에는 full cell 제조 시 상대적으로 Li source를 가진 양극의 양이 더 많아져야 하므로 비용문제가 발생하며, 충분한 초기 비가역 용량을 줄일 수 없으며, 리튬 첨가량이 많을 경우에는 Li 과잉으로 오히려 방전량이 높게 나타나며, 불필요한 Li 소모량이 발생하게 된다.

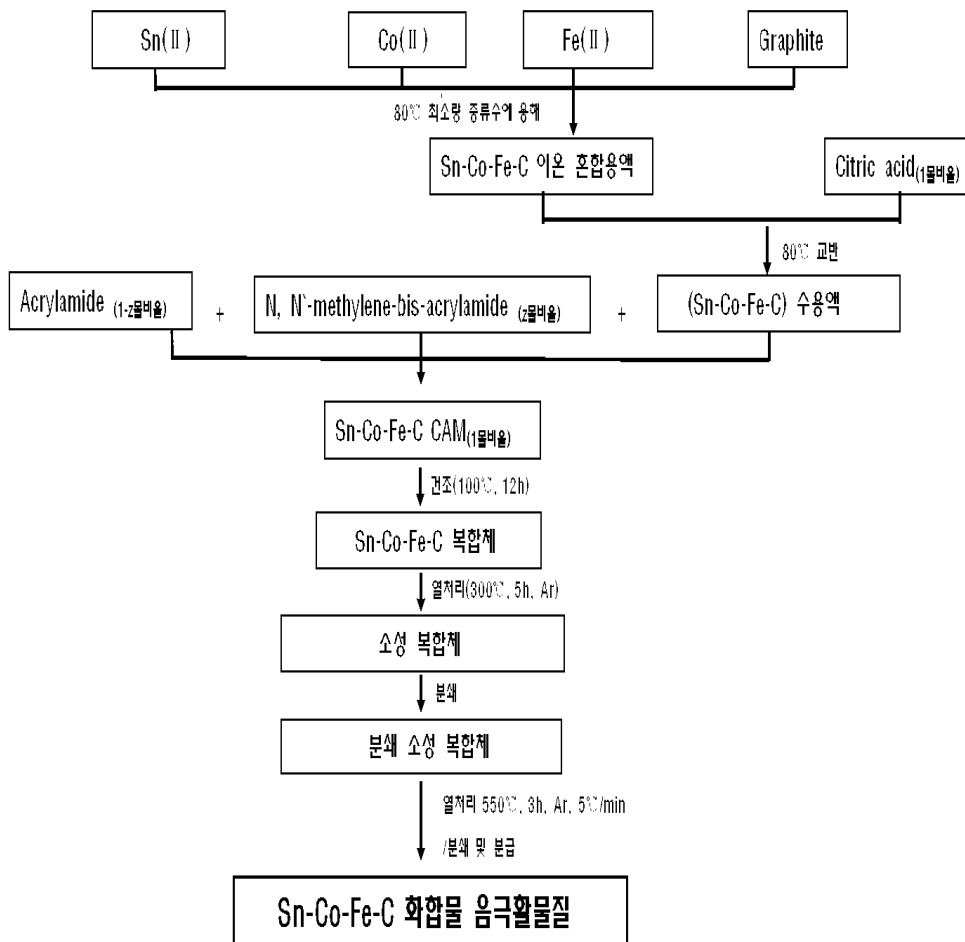
부호의 설명

[0184] ** 도면의 주요부호에 대한 설명*

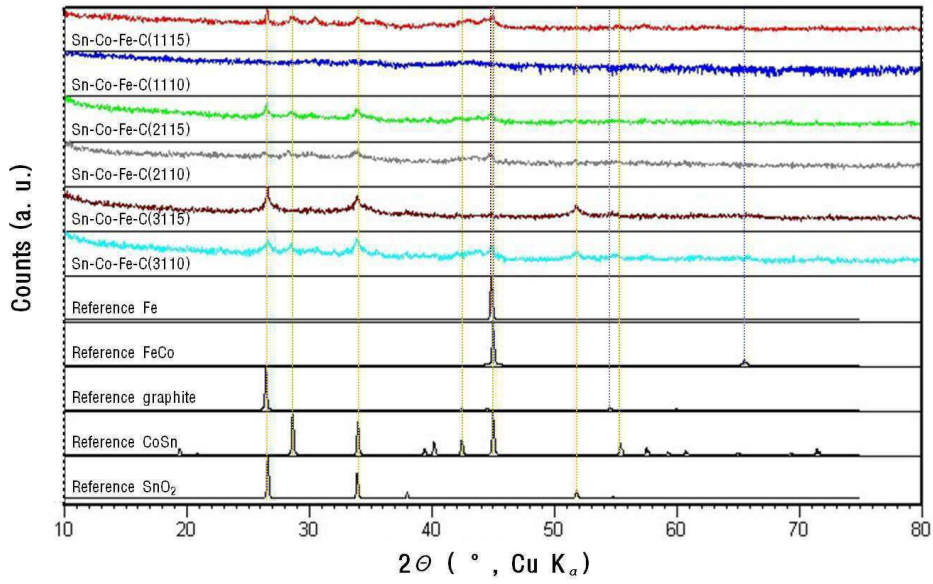
- 1: 리튬이차전지
- 2: 음극
- 3: 양극
- 4: 세퍼레이터
- 5: 전지용기
- 6: 봉입부재

도면

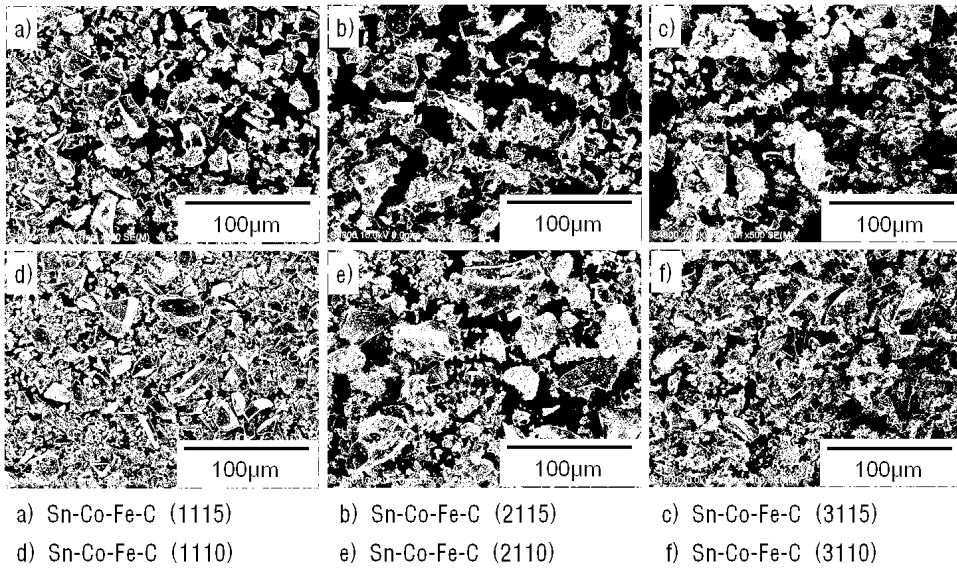
도면1



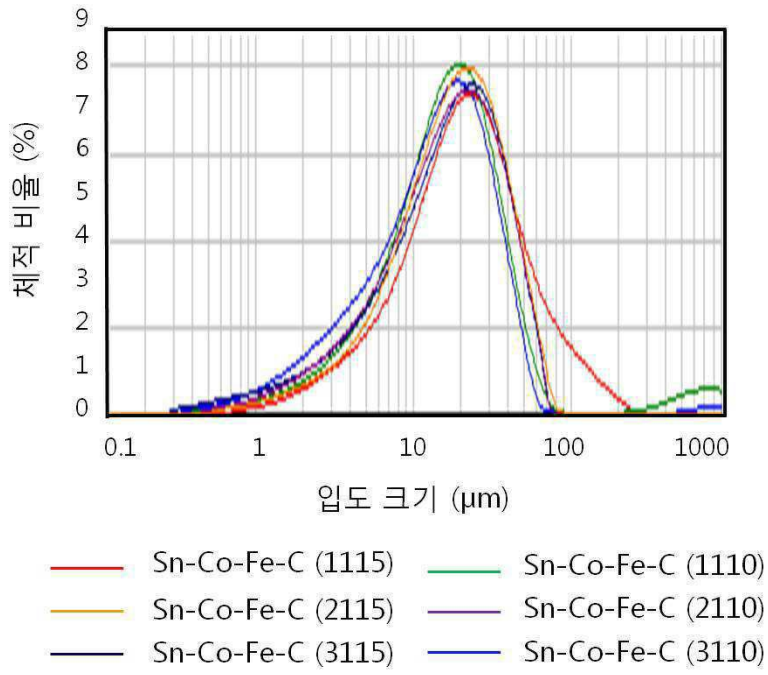
도면2



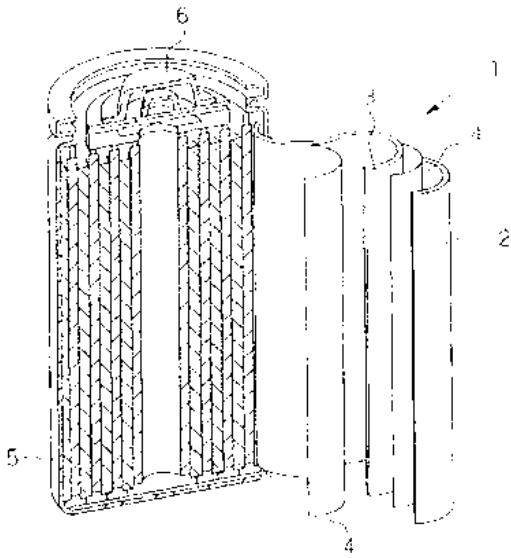
도면3



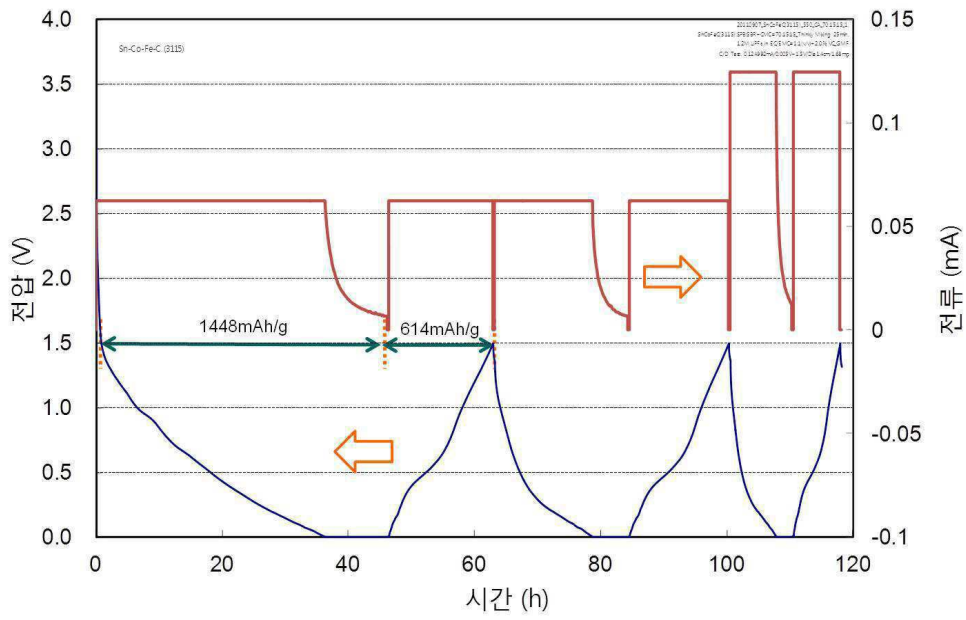
도면4



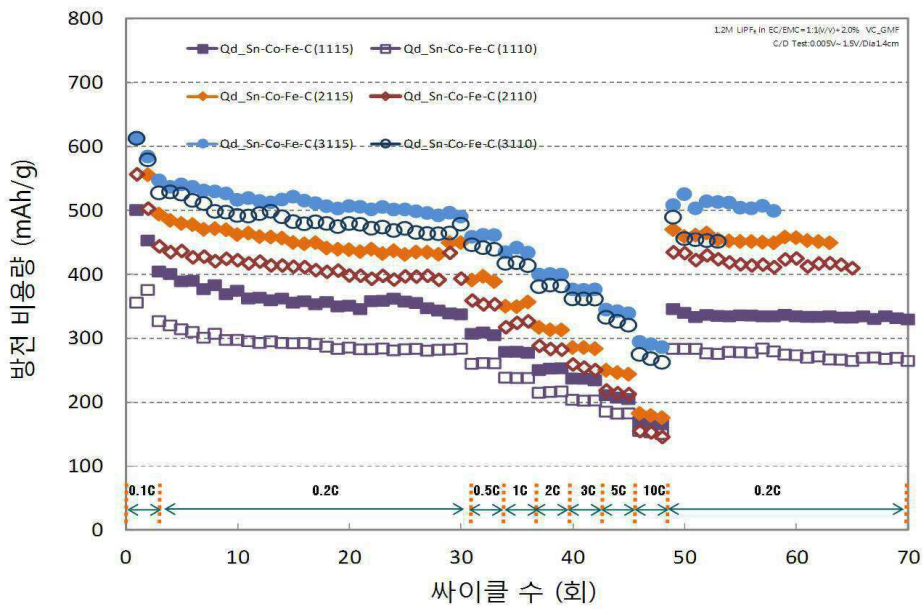
도면5



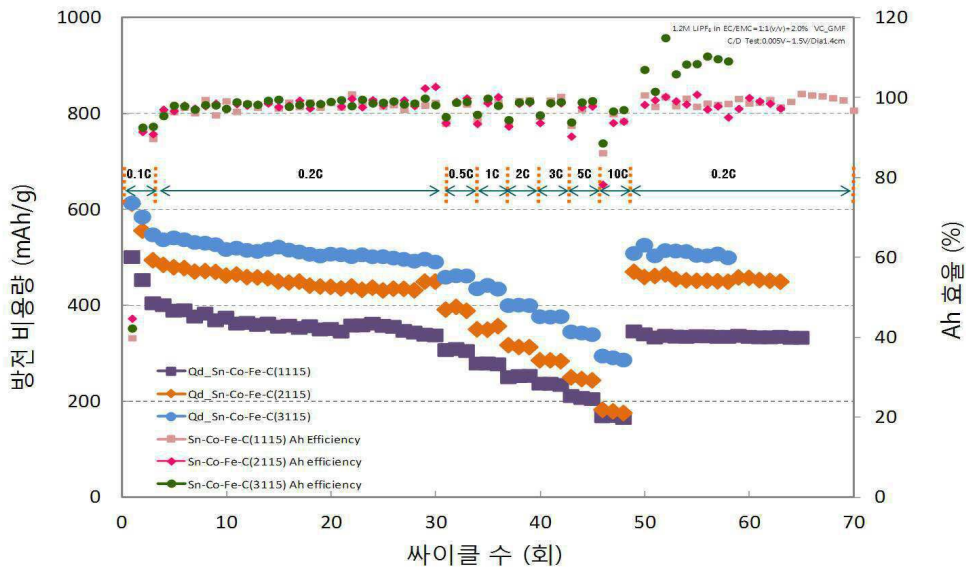
도면6



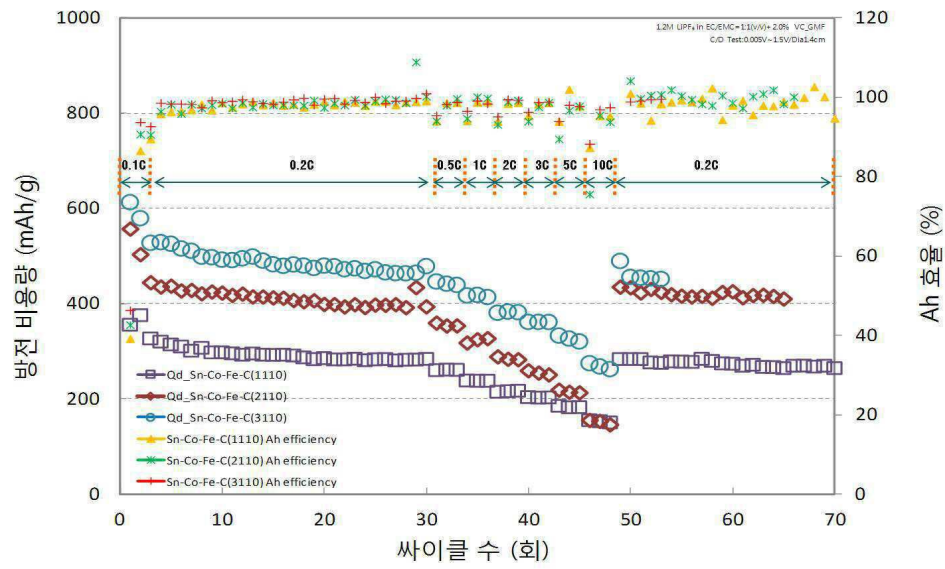
도면7



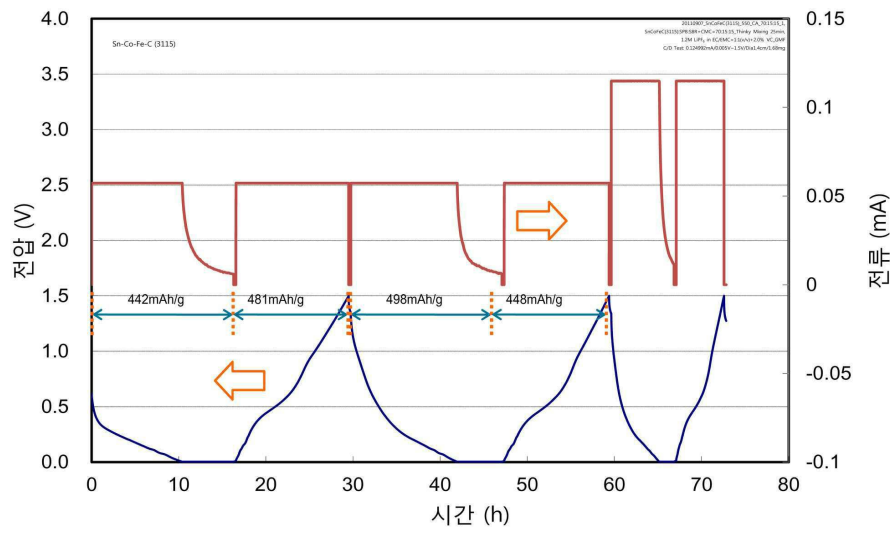
도면8



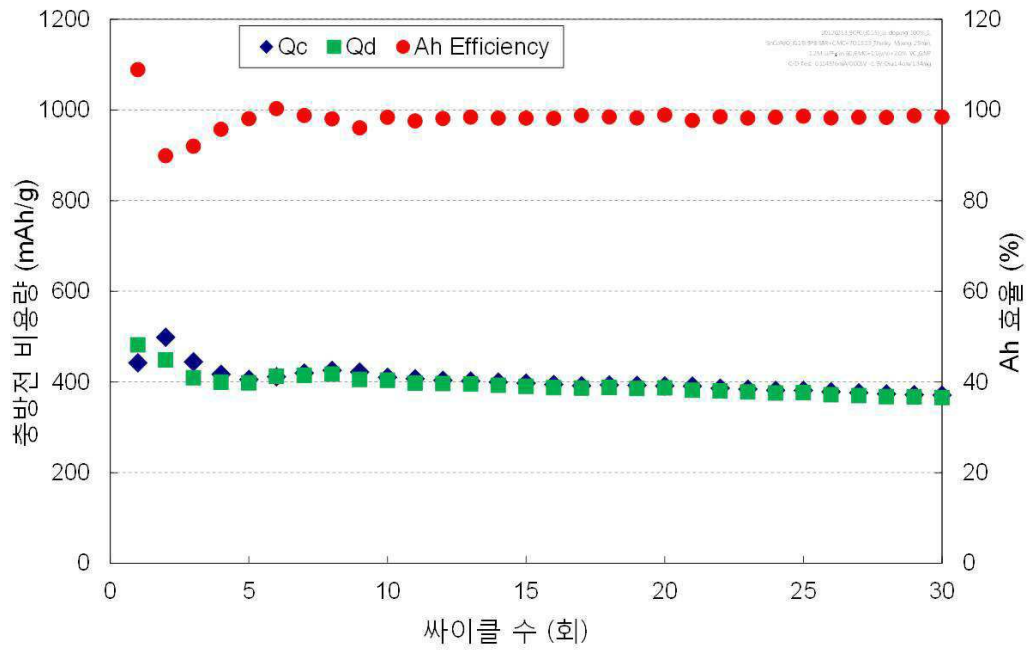
도면9



도면10



도면11



도면12

