



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월06일  
(11) 등록번호 10-1490024  
(24) 등록일자 2015년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/1395 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0058787  
(22) 출원일자 2013년05월24일  
심사청구일자 2013년05월24일  
(65) 공개번호 10-2014-0137792  
(43) 공개일자 2014년12월03일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101084077 B1\*  
KR1020130040986 A\*  
JP2008117574 A  
JP2010067508 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
문주호  
서울 서대문구 연희로27나길 9, (연희동)  
이대희  
서울 영등포구 도신로62길 37-3, (신길동)  
김동하  
경남 함양군 함양읍 함양여중길 18-20, 202호 (함양맨션)  
(74) 대리인  
이익배

전체 청구항 수 : 총 8 항

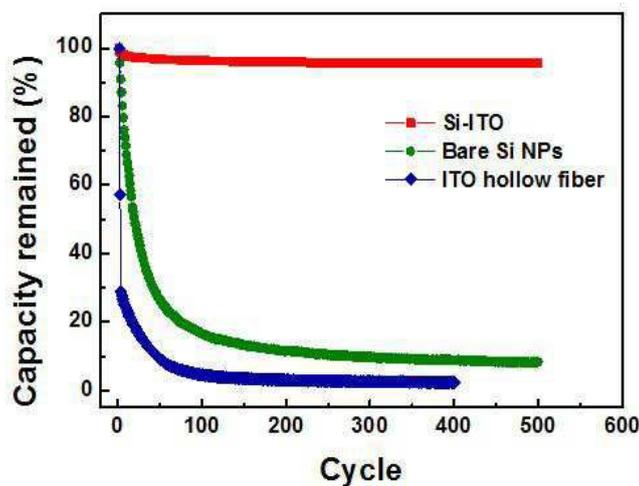
심사관 : 김선희

(54) 발명의 명칭 산화물 보호층을 갖는 고성능 리튬 이차전지용 음극재

(57) 요약

본 발명은 음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자와, 상기 음극 활물질이 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하며 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는 산화물 보호층을 포함하는 리튬 이차전지 음극재를 제공한다. 상기 산화물 보호층은 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물(Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물( $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ), 마그네슘 인듐 산화물( $MgIn_2O_4$ ), 갈륨 인듐 산화물( $GaInO_3$ ,  $(Ga, In)_2O_3$ ), 아연 인듐 산화물( $Zn_2In_2O_5$ ), 인듐 주석 산화물( $In_4Sn_3O_{12}$ ) 혹은 기타 전도성을 갖는 산화물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다. 산화물 보호층은 각각의 음극 활물질 입자에 직접 코어 쉘 형태로 코팅되거나, 전기방사를 통해 튜브 형태로 제조하고, 음극 활물질 입자가 튜브 내부에 삽입된 구조로 형성할 수 있다.

대표도 - 도7



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자와,  
 상기 음극 활물질이 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하며 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는 산화물 보호층을 포함하며,

상기 산화물 보호층은 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물 (Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물( $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ), 마그네슘 인듐 산화물( $MgIn_2O_4$ ), 갈륨 인듐 산화물( $GaInO_3$ ,  $(Ga, In)_2O_3$ ), 아연 인듐 산화물( $Zn_2In_2O_5$ ), 인듐 주석 산화물( $In_4Sn_3O_{12}$ ) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는

리튬 이차전지 음극재.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 산화물 보호층은 음극 나노 입자 표면에 코어/셸(core/shell) 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 산화물 보호층은 튜브 구조로 형성되고, 튜브 내부에 상기 음극 나노 입자 혹은 응집체와 일정 비율의 빈공간이 공존하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 산화물 보호층은 튜브 구조로 형성되고, 상기 음극 나노 입자는 튜브 내부에 최대 충전 되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재.

**청구항 6**

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 산화물 보호층은 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 직경의 튜브로 형성되고, 튜브의 두께는 100 나노미터 이하로 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재.

**청구항 7**

음극, 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 음극은 음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자와, 상기 음극 활물질이 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하며 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는 산화물 보호층을 포함하여 구성되며,

상기 산화물 보호층은 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물 (Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물( $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ), 마그네슘 인듐 산화물( $MgIn_2O_4$ ), 갈륨 인듐 산화물( $GaInO_3$ ,  $(Ga, In)_2O_3$ ), 아연 인듐 산화물( $Zn_2In_2O_5$ ), 인듐 주석 산화물( $In_4Sn_3O_{12}$ ) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는

리튬 이차전지.

### 청구항 8

음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자가 분산된 제1 용액을 준비하고,

전도성 산화물이 용해된 제2 용액을 준비하고,

상기 제1 용액과 제2 용액을 듀얼 노즐을 통해 전기방사하여 활물질 입자가 전도성 산화물 보호층 튜브 내부에 삽입된 구조로 형성하며,

상기 전도성 산화물은 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물 (Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물( $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ), 마그네슘 인듐 산화물( $MgIn_2O_4$ ), 갈륨 인듐 산화물( $GaInO_3$ ,  $(Ga, In)_2O_3$ ), 아연 인듐 산화물( $Zn_2In_2O_5$ ), 인듐 주석 산화물( $In_4Sn_3O_{12}$ ) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는

는 것을 특징으로 하는

리튬 이차전지 음극재 제조 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 산화물 보호층은 후속적으로 환원분위기 하에서 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 리튬 이차전지의 차세대 음극재에 관한 것으로, 전도성을 갖는 기능성 산화물을 음극 활물질의 보호층으로 사용하여 고용량, 급속충전 및 우수한 안정성을 구현할 수 있는 차세대 음극재를 제안한다.

### 배경기술

[0002]

리튬 이차전지는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 전기화학적 에너지 저장 장치 중 하나이다. 우수한 체적 및 중량 당 에너지 밀도로 인해 광범위하게 활용되고 있으나, 휴대용 전자기기의 발전 및 차세대 전기자동차 등의 수요 증가에 따라 높은 성능과 급속 충전이 가능한 이차전지 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다.

[0003]

초기에는 리튬 이온 이차전지에 리튬 금속이 전극 재료로 사용되어 왔으며, 리튬 금속은 현재 사용되는 흑연(graphite)에 비해 단위 무게당 용량이 약 10배에 이르지만, 이런 장점에도 불구하고 폭발 등의 안정성 문제가 크게 대두되면서 상업적 이용에 많은 제약이 따랐다. 1980년대에 알루미늄 등의 금속 물질이 이차전지의 음극

재료로의 사용이 가능하며, 용량 또한 리튬 금속에 버금간다는 보고가 있었지만, 충전과 방전 반복 시에 부피 팽창과 수축이 심해 구조가 붕괴되는 현상으로 수명이 짧은 문제를 가지고 있다.

[0004] 현재 음극소재로 많이 사용되고 있는 흑연(graphite)은 약 0.1 V의 낮은 전기화학적 환원전위를 가지며, 충방전 과정에서 구조가 매우 안정하여 고효율의 리튬이차전지를 만드는 데 유리하다고 알려져 있다. 그러나 흑연은 그 구조적으로 탄소원자 여섯 개 사이에 최대 하나의 리튬이온만이 삽입이 가능하다(Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>). 즉 이론 용량이 약 372 mAh/g으로 제한되어 있어, 고용량이 요구되는 미래형 중대형 셀로 적용하는 데에는 한계가 있다.

[0005] 차세대 음극 소재로 많은 관심을 받고 있는 실리콘(Si)이나 저머늄(Ge), 주석(Sn) 등의 재료는 리튬보다 크게 높지 않은 전기화학적 환원전위를 가지며, 이론적으로 약 980(Sn)에서 4200 mAh/g (Si)의 고용량을 가진다고 보고되어 있다. 이러한 재료들은 흑연 음극과는 달리 리튬 이온의 삽입(lithiation)과 탈리(delithiation) 시에 큰 부피 변화가 수반된다.

[0006] 도 1을 참조하면, 음극 활물질로 Si 입자를 사용하는 경우 리튬 이온과의 반응을 통해 입자 표면에 고체상 계면층(Solid electrolyte interface: SEI)이 형성되고, 리튬 이온의 탈리 시 큰 부피변화에 의해 음극 활물질이 분쇄(pulverization)된다. 활물질의 기계적 파괴가 발생해 새로운 과단면이 생기면 새로운 고체상이 형성되고, 이 과정이 반복될수록 전해질이 소모되어 전지 용량이 급격히 감소하게 된다. 또한 충방전 과정에서 리튬 이온의 삽입과 탈리가 반복적으로 진행된다면 음극 입자 표면에는 고체상 계면층의 두께가 증가하여 리튬 이온과의 반응 면적은 지속적으로 감소된다.

[0007] 음극 활물질의 분쇄, 집전체와 접촉이 떨어지는 문제, 활물질 표면에 전해질의 분해로 인해 불안정한 고체상 계면층이 형성되는 문제들은 새로운 음극소재의 상용화를 위한 치명적인 문제로 알려져 있으며, 이를 해결하기 위한 방법이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 고용량을 가지는 새로운 리튬 이차전지용 음극재를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 불안정한 음극 활물질의 급격한 부피 팽창에 의한 기계적 파괴를 방지하고, 활물질 표면에 고체상의 형성을 안정화시켜 실리콘, 저머늄, 주석 등의 고용량 활물질을 안정적으로 사용 가능하게 하는 것이다.

[0010] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자와, 상기 음극 활물질이 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하며 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는 산화물 보호층을 포함하는 리튬 이차전지 음극재를 제공한다.

[0012] 상기 산화물 보호층은 전기 전도성을 띠는 산화물인 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물 (Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물 (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>), 마그네슘 인듐 산화물(MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 갈륨 인듐 산화물(GaInO<sub>3</sub>, (Ga,In)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 아연 인듐 산화물 (Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 인듐 주석 산화물(In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 혹은 기타 전도성을 갖는 산화물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0013] 상기 산화물 보호층은 예를 들어 음극 나노 입자 표면에 코어/셸(core/shell) 구조로 형성하거나, 상기 산화물 보호층을 튜브 구조로 형성하고 음극 나노 입자는 튜브 내부에 삽입되도록 형성할 수도 있다. 튜브 구조의 음극재에서 상기 산화물 보호층은 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 직경의 튜브로 형성되고, 튜브의 두께는 100 나노미터 이하로 형성하는 것이 바람직하다.

- [0014] 본 발명은 또한, 음극, 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자와, 상기 음극 활물질이 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하며 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는 산화물 보호층을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 음극 활물질로서 Si, Ge, Sn 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자가 분산된 제1 용액을 준비하고, 전도성 산화물이 용해된 제2 용액을 준비하고, 상기 제1 용액과 제2 용액을 듀얼 노즐을 통해 전기방사하여 활물질 입자가 산화물 보호층 튜브 내부에 삽입된 구조로 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 음극재 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 산화물 보호층은 후속적으로 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따르면, 기능성 산화물을 보호층으로 사용한 복합 음극재를 제공함으로써 고용량의 활물질이 전해질이 직접적으로 접촉하지 않게 하여 급격한 리튬 이온의 삽입에 의한 활물질의 기계적 파괴를 방지할 수 있다.
- [0018] 또한, 리튬 이온과 음극 활물질의 최초 반응에서 전해질이 분해되어 활물질 표면에 안정한 고체상이 형성되며, 이후 반응에서 고체상이 추가적으로 형성되지 않도록 하여 장기적으로 안정적인 반응을 가능하게 한다.
- [0019] 이러한 음극재를 사용하여 고용량, 고신뢰성, 급속 충전이 가능한 리튬 이차전지를 개발할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0020] 도 1은 리튬 이온과의 반응 과정에서 음극 활물질 입자의 파괴 및 표면층이 형성되는 모습을 보인 모식도
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 산화물 보호층이 구비된 음극 활물질을 보인 모식도
- 도 3a 및 3b는 산화물 보호층 및 음극 활물질을 보인 사진
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 음극재의 XRD 그래프
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 음극재의 순환 전압전류(CV) 그래프
- 도 6a 및 6b는 본 발명의 실시예에 따른 음극재 및 비교예의 전압 프로파일 그래프
- 도 7은 충전전에 따른 잔류 용량의 변화를 보인 그래프
- 도 8은 충전전에 따른 비용량 변화를 보인 그래프
- 도 9는 열처리 및 환원 처리 후의 충전 전 속도(C rate)에 따른 음극재의 비용량 변화를 비교한 그래프
- 도 10a 및 10b는 본 발명의 실시예 및 비교예의 임피던스 분광 분석 결과를 보인 그래프
- 도 11a 및 11b는 충전 전 후의 튜브형 음극재를 보인 사진
- 도 12는 충전전에 따른 튜브형 음극재 직경 변화를 보인 그래프

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 본 발명은 안정한 산화물 보호층을 사용하여 그 내부 고용량 활물질을 삽입한 형태의 새로운 리튬 이차전지용 음극재를 제안한다.
- [0022] 산화물 보호층은 고용량 활물질과 전해질이 직접적으로 접촉하지 않게 하여 급격한 리튬 이온의 삽입에 의한 활물질의 기계적 파괴(pulverization)을 방지하고, 이에 따라 최초 반응에서 전해질이 분해되며 활물질 표면에 형성되는 고체상이 추가적으로 형성되지 않도록 한다.
- [0023] 도 2a는 본 발명의 산화물 보호층이 구비된 음극 활물질을 보인 모식도이다. 본 발명에서 음극 활물질은 높은 이론 용량을 갖는 Si, Ge, Sn 혹은 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 물질로 된 음극 나노 입자를 사용한다. 상기 음극 활물질은 전해액과 직접 접촉하지 않도록 보호하는 전도성을 갖는 산화물 재료로 이루어지는

산화물 보호층 내부에 삽입된다. 보호층과 활물질의 결합 구조는 도 2a에 도시된 바와 같이 개별 나노 입자 표면에 보호층이 코팅된 코어셸 구조나 튜브형태의 보호층 내부에 활물질과 빈 공간을 동시에 형성하거나 혹은 활물질을 최대 충전한 형태로 제작할 수 있다.

[0024] 도 2b는 이러한 구조로 제작된 보호층이 전해질의 활물질로의 직접 침투를 방지하고, 안정한 고체상을 형성한 구조를 모식적으로 보여주고 있다.

[0025] 본 발명에 있어서 상기 산화물 보호층으로는 전도성이 있고 리튬 이온에 대해 반응성이 낮은 산화물을 사용한다. 예를 들어, 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO), Nb 도핑된 스트론튬 타이타늄 산화물 (Nb-STO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 인듐 도핑된 카드뮴 산화물, 아연 주석 산화물( $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ), 마그네슘 인듐 산화물( $MgIn_2O_4$ ), 갈륨 인듐 산화물( $GaInO_3$ ,  $(Ga, In)_2O_3$ ), 아연 인듐 산화물( $Zn_2In_2O_5$ ), 인듐 주석 산화물( $In_4Sn_3O_{12}$ ) 혹은 기타 전도성을 갖는 산화물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0026] 산화물 보호층으로 상기 전기전도성 산화물을 사용하는 경우, 활물질의 보호 기능 뿐만 아니라 집전 효율 및 반응에 직접 참여하는 내부 활물질의 비율을 증가시킬 수 있고, 이에 따라 급속 충전이 가능한 음극재를 제조할 수 있다. 또한, 리튬 이온 저장 용량을 가지는 전이금속 산화물을 보호층으로 사용하게 되면, 내부 활물질 보호 뿐만 아니라 추가적인 용량 향상을 기대할 수 있다.

[0027] 산화물 보호층 내에 활물질을 넣은 형태의 음극을 제작하기 위해서 전기방사법(electrospinning)이나 그에 상응하는 콜로이드 공정을 사용할 수 있다. 전기방사법을 사용할 경우, 듀얼 노즐을 사용하여 외부에는 산화물을 형성할 수 있도록 금속염이 녹여진 전도성 폴리머 용액을, 내부에는 분산된 활물질 분말을 투입하여 동시에 방사함으로써 활물질이 내부에 삽입된 산화물 튜브를 제작한다.

[0028] 산화물 튜브는 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 직경, 바람직하게는 100 나노미터 ~ 10 마이크로미터 범위의 직경을 가지며, 튜브의 벽 두께는 리튬 이온의 확산 속도를 저하시키지 않기 위해 100 나노미터 이하, 바람직하게는 10 ~ 100 나노미터 범위가 되도록 제작할 수 있다.

[0029] 이하, 바람직한 실시예를 통하여 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극재의 구조 및 기술적 특징에 대해 상세하게 설명한다.

[0030] 실시예

[0031] 음극 활물질로 Si 나노입자를 사용하고, 음극을 보호하는 산화물로는 ITO를 사용하였다. Si 나노 입자는 PMMA(polymethyl methacrylate)와 함께 아세트, DMF(dimethylformamide) 혼합 용매에 분산시키고, 보호층 물질로 각각 Sn 전구체와 In 전구체를 PAN(Polyacrylonitrile)와 함께 DMF 용매에 용해시킨 상태에서 각각의 용액을 듀얼 노즐의 내부 노즐과 외부 노즐을 통해 전기방사하여 활물질 입자들이 산화물 보호층 튜브 내에 삽입된 구조의 음극재를 제조하였다.

[0032] 전기방사된 파이버 형태의 음극재는 하소 과정을 거친 후, 환원 분위기( $H_2$ ) 하에서 400 ~ 600℃의 온도로 어닐링 처리 하였다.

[0033] 제조된 튜브형 음극의 미세구조를 도 3a 및 3b에 도시하였다. 도 3a는 내부에 활물질이 삽입되지 않은 500nm 직경의 ITO 파이버를 보이고 있다. 내부에 빈공간이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이와 달리 도 3b는 Si 나노입자가 내부에 충전되고 표면은 ITO 보호층(sheath)이 형성된 파이버 형태의 음극재를 보이고 있다. 음극재의 직경은 1 $\mu$ m 이고, ITO 보호층 내부에 Si 나노입자들이 잘 충전되어 있는 것을 알 수 있다.

[0034] 산화물 보호층과 나노입자가 내부에 충전된 튜브 형태의 음극재는 하소 후 추가적인  $H_2$  어닐링 과정을 통해 ITO 보호층의 전도도를 향상시킬 수 있었다. 하소 직후의 ITO층은 산소 공공(oxygen vacancy)과 같은 캐리어 농도가 부족하여 부도체와 같은 성질을 보였으나(전도도  $2.08 \times 10^{-4} \sim 6.25.08 \times 10^{-4}$  S/cm) 환원 열처리를 통해 1.90 ~ 29.65 S/cm로 전도도가 향상되었다.

[0035] ITO 단독 튜브형 파이버(hollow fibre)와 실시예에 따라 제조된 음극재(Si-ITO fiber)에 대한 X선 회절 분석 결과 및 순환 전압(cyclic voltammogram) 측정 결과를 도 4 및 도 5에 각각 도시하였다.

[0036] ITO 파이버는  $In_2O_3$  cubic bixbyte structure 를 보였고, 650℃에서 하소한 후에는 (211), (400), (332) 및

(431) 피크가 관찰되었다. 리튬 이온에 대한 반응성은 보이지 않았으며, 0.4 V에서 전해질인 유기용매의 분해가 관찰되었다. Si-ITO 파이버에서는 Si 피크들이 관찰되었고, 삽입/탈리(lithiation/delithiation) 과정에서 리튬과 Si의 반응에 따라 커패시터 특성을 보이고 있다.

[0037] ITO 파이버와 Si-ITO 파이버에 대한 전압 프로파일(voltage profile)을 도 6a 및 6b에 각각 도시하였다. ITO 파이버는 첫번째 사이클에서 높은 비가역적 충전용량을 보였는데, 이것은 0.4V에서 전해질의 분해에 기인한다. 약 10회의 충방전 사이클이 경과한 후에는 충전 특성을 상실하였다. 반면, Si-ITO 파이버는 높은 성능(1350 mAh/g)을 나타내었다. 첫번째 사이클이 경과한 후 10회, 50회, 100회 및 200회의 사이클에서도 각각 가역적인 충방전 특성을 나타내어 장기 안정성이 우수한 것을 확인하였다.

[0038] 전기화학 성능 테스트

[0039] 본 실시예에 따른 튜브형 Si-ITO 파이버 음극재의 전기화학적 성능을 측정하여 도 7 내지 도 9에 도시하였다. 도 7은 충방전에 따른 잔류 용량의 변화를 보인 것이며, 도 8은 충방전에 따른 비용량 변화를 보이고 있고, 도 9는 열처리 및 환원 처리 후의 충전 속도(C rate)에 따른 음극재의 비용량 변화를 비교하여 나타내었다. 각각의 결과를 보면 튜브형 Si-ITO 파이버 음극재는 Si 나노입자나 ITO 파이버를 단독으로 사용한 경우 보다 높은 충방전 안정성을 보였다. 또한, ITO의 우수한 전기전도도로 인해 급속 충방전이 가능한 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 튜브형 음극재에서 ITO 보호층이 전해질에 대해 활물질을 효과적으로 보호하는데 기인한다.

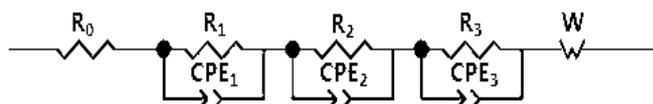
[0040] 음극재의 용량은 0.3C에서는 1350 mAh/g 이었고 99%의 전류효율 (coulombic efficiency : CE)을 보였으며, 2C에서는 각각 1096 mAh/g 및 99% CE 를 보였다.

[0041] 한편, 하소 후 환원 분위기 하에서 어닐링 처리한 Si-ITO 파이버는 하소 만 진행한 경우 보다 더 높은 충방전 속도를 보임으로써 급속 충방전이 가능함을 확인하였다. 12C에서 환원 처리한 Si-ITO 파이버와 하소 처리한 파이버의 용량비는 960/680 mAh/g 을 보였다. 전류 밀도가 높아질수록 전기 전도도가 더 향상되는 것을 확인하였다.

[0042] 리튬 이온 확산 성능 비교

[0043] 산화물 보호층에서 리튬 이온이 확산하는 정도를 확인하기 위해 본 발명에 따른 산화물 보호층을 사용한 음극재와 비교예로서 탄소 보호층을 사용한 음극재를 준비하였다.

[0044] 튜브형 음극재의 등가회로는 다음과 같이 모델링할 수 있으며, 여기서 R<sub>0</sub> ~ W는 각각 아래 설명과 같다.



[0045] .

[0046] R<sub>0</sub> : Li<sup>+</sup> diffusion in liquid electrolyte & electrical conductivity

[0047] R<sub>1</sub> : Li<sup>+</sup> diffusion in ITO sheath layer

[0048] R<sub>2</sub> : Li<sup>+</sup> conduction between Si-ITO interface

[0049] R<sub>3</sub> : Charge transfer (Li-Si reaction)

[0050] W : Li<sup>+</sup> diffusion in Si NPs (Warburg term)

[0051] 탄소는 음극 활물질 보호층으로 제안된 바 있으며, 전도도는 2.32 S/cm 정도로 양호한 성능을 보이고 있고, 탄소가 음극 활물질로 사용되는 경우 충전용량은 372 mAh/g을 나타내고 있다. 반면, ITO는 리튬 이온에 대해 불활성이며 충방전 과정에서 리튬 이온의 소모가 발생되지 않는다. 도 10a 및 10b에 본 발명의 실시예(Si-ITO 파이버) 및 비교예(Si-Carbon 파이버)의 임피던스 분광 분석 결과를 도시하였고, 이 결과에 따른 상기 등가회로 모

셀에서의 저항 성분을 하기 표1에 나타내었다.

표 1

	R <sub>0</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Si-ITO	12.4	1.89	8.38	1.54
Si-Carbon	18.95	5.27	72.8	2.81

[0052]

[0053]

탄소 보호층의 경우 전체적으로 저항이 크고 특히 Si와 탄소 계면층에서의 저항(R<sub>2</sub>)이 크게 증가한 것으로 확인되었으나, ITO 보호층은 전반적으로 낮은 저항을 보였다. 이러한 결과는 ITO 보호층이 리튬 이온이 통과할 수 있는 채널로 작용하여 리튬 이온이 보호층 내부의 Si 입자들에 효과적으로 확산되는 것에 기인하며, 보다 빠른 리튬 이온과 음극 활물질 간의 반응에 기여할 수 있음을 알 수 있다.

[0054]

충방전에 따른 직경 변화

[0055]

리튬 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 튜브형 음극재의 형태가 변화되는 여부를 확인하였다. 도 11a 및 11b는 충방전 전후의 튜브형 음극재를 보인 사진이며, 충방전에 따른 튜브형 음극재 직경 변화를 도 12에 도시하였다.

[0056]

ITO가 보호층으로 형성된 튜브형 Si-ITO 파이버의 최초 평균 직경은 1.24 μm 이었고, 500회의 충방전 후 측정된 결과 평균 직경은 1.46 μm 을 나타내었다. 평균 직경이 다소 증가한 것은 보호층 표면에 고체상(SEI)이 형성된 것에 기인하며, 충방전이 반복되더라도 더 이상의 직경 증가는 관찰되지 않았다. 첫번째 사이클에서 SEI가 한번 형성된 후에는 SEI 자체가 추가적인 SEI 형성에 대해 보호막(passivation layer)으로 작용한 것으로 판단된다.

[0057]

이러한 결과로부터 본 발명에 따른 음극재는 충방전이 반복되어도 고체상 표면층이 증가하지 않고 안정적인 형태를 유지하며, 장기적으로 신뢰성있는 리튬 이차전지가 가능함을 확인할 수 있다.

[0058]

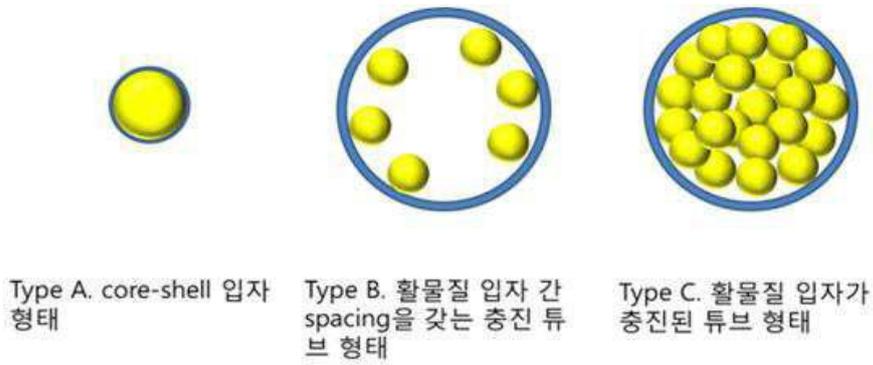
이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

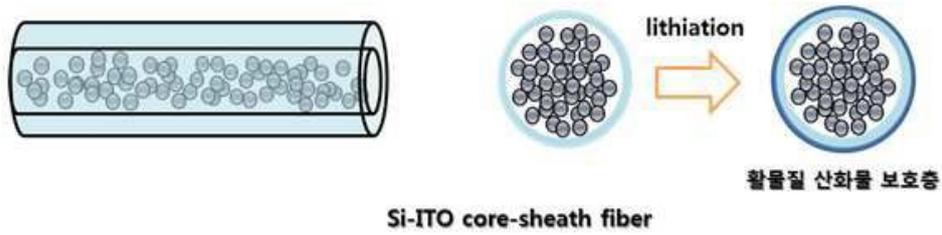
도면1



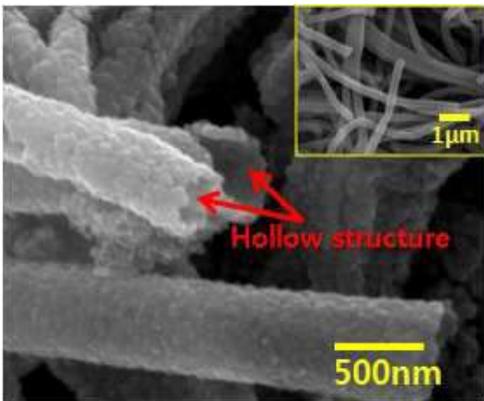
도면2a



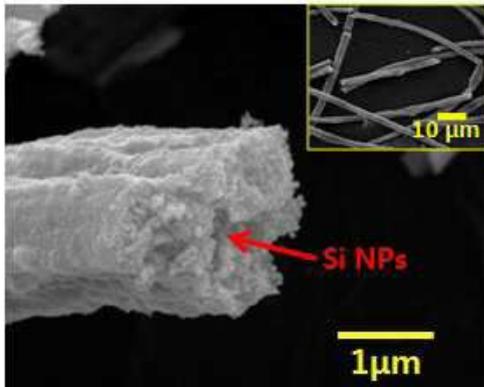
도면2b



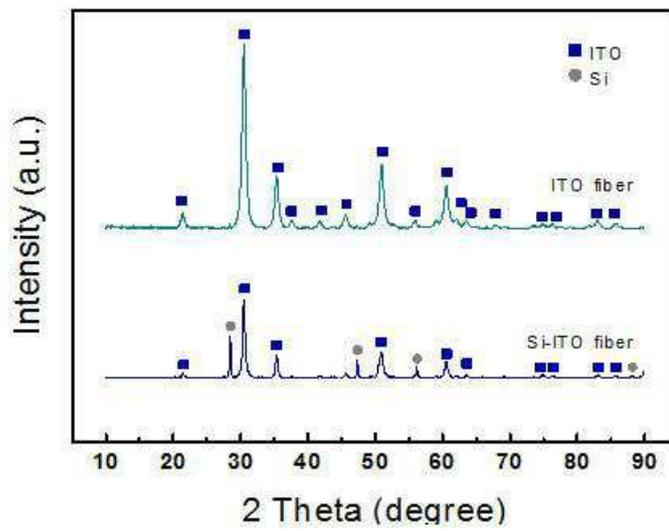
도면3a



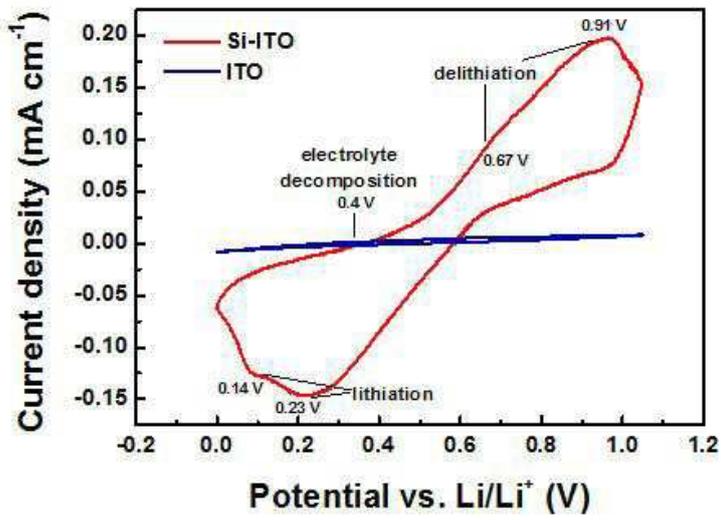
도면3b



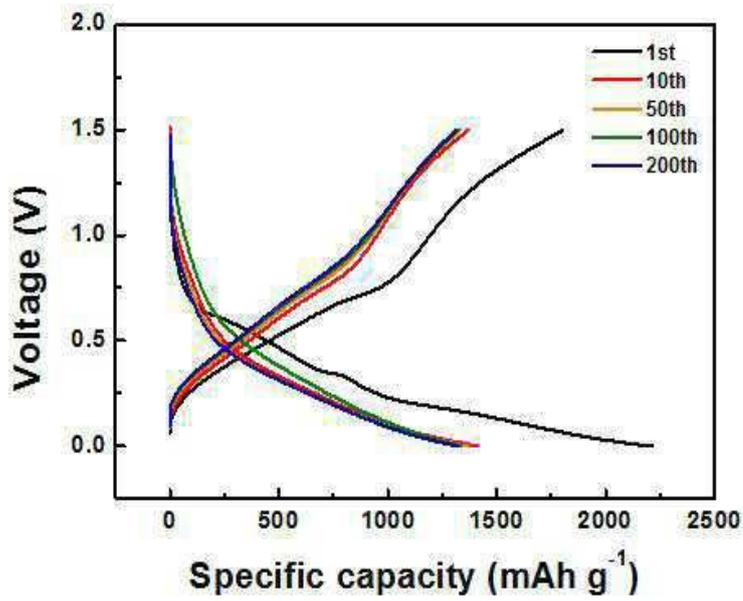
도면4



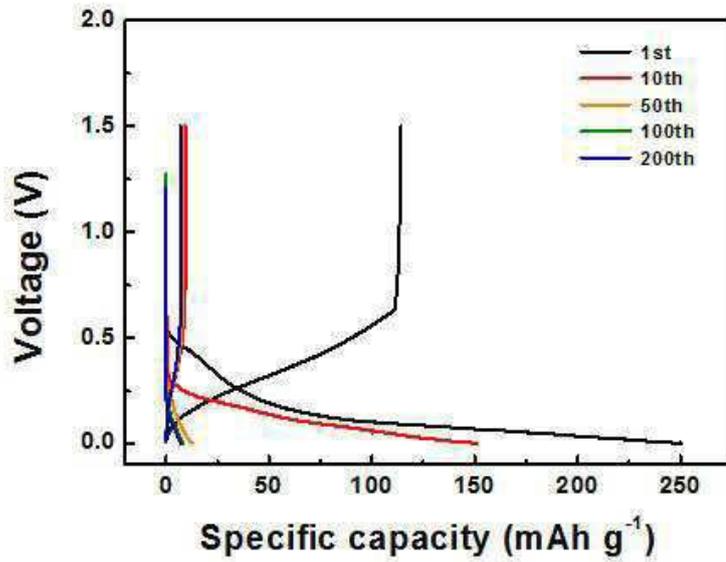
도면5



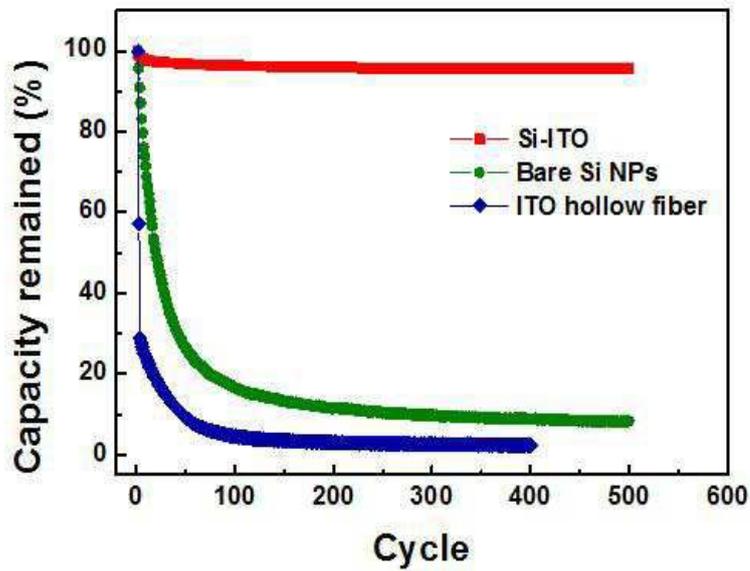
도면6a



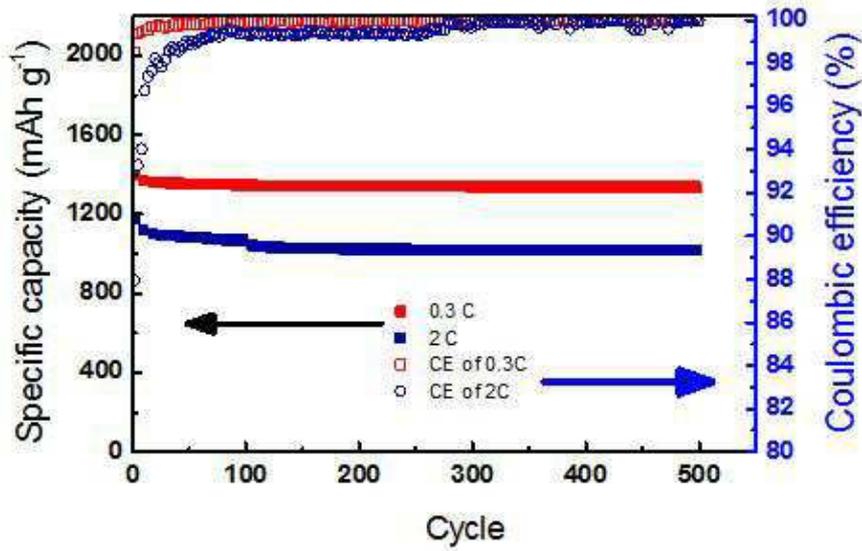
도면6b



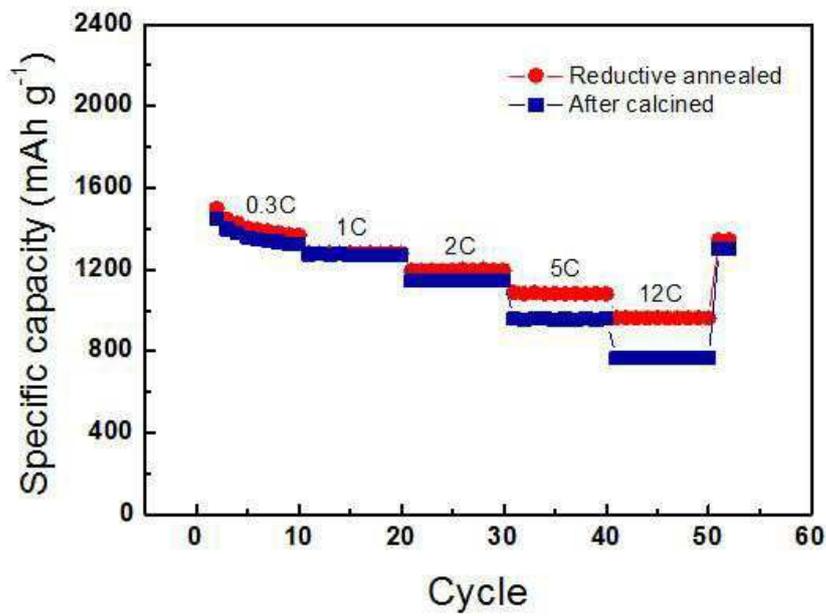
도면7



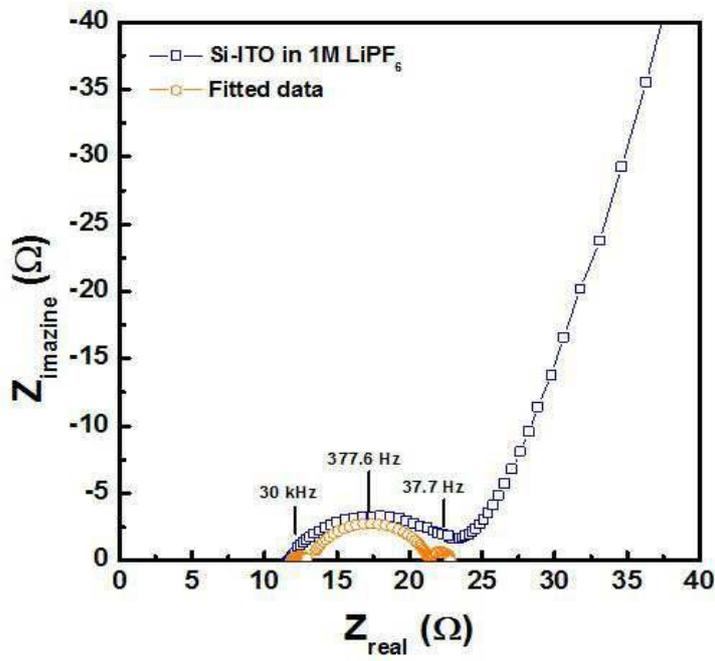
도면8



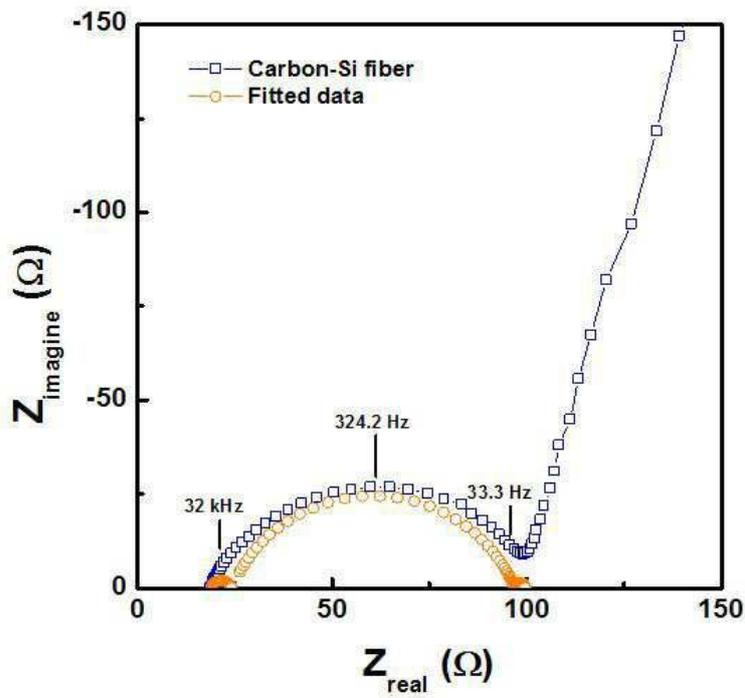
도면9



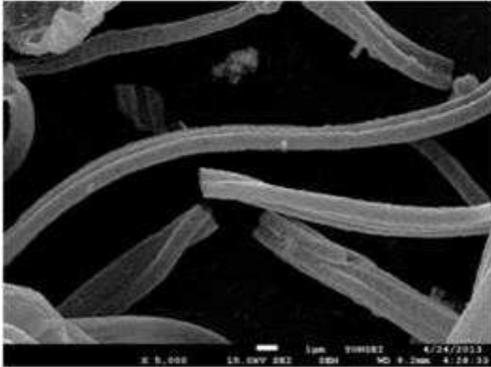
도면10a



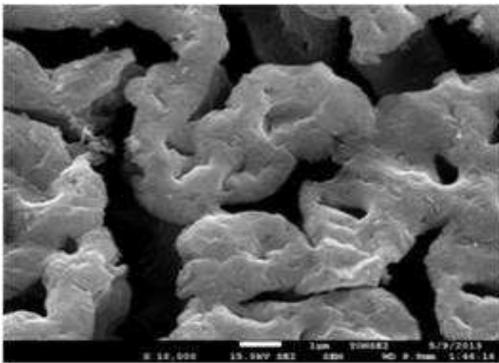
도면10b



도면11a



도면11b



도면12

