



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월05일
(11) 등록번호 10-2691451
(24) 등록일자 2024년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 33/02 (2006.01) C01B 33/32 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0161187
(22) 출원일자 2018년12월13일
심사청구일자 2021년09월29일
(65) 공개번호 10-2020-0073350
(43) 공개일자 2020년06월24일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013134825 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
정희철
경기도 성남시 분당구 판교로 430, 106동 202호
(이매동, 아름마을)
양지은
서울특별시 강남구 삼성로 212, 7동 1205호 (대치동, 은마아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 26 항

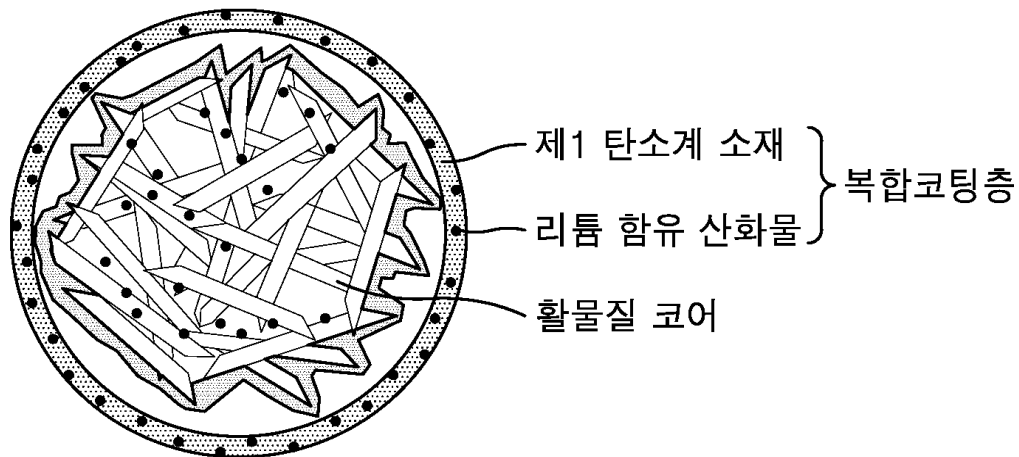
심사관 : 정명주

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

(57) 요약

음극 활물질 및 이를 채용한 리튬 이차 전지가 개시된다. 상기 음극 활물질은 활물질 코어; 및 상기 활물질 코어의 표면에 배치되고, 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층;을 포함하여, 활물질 코어구조의 안정성을 향상시키고, 활물질 코어 표면에서 비가역적인 리튬 소모 반응을 억제함으로써, 리튬 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

문중석

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동L4동1층)

권승욱

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

전성호

경기도 용인시 수지구 광교마을로 2, 4305동 901호
(상현동, 광교경남아너스빌)

한성수

경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1302동 1903호
(청계동, 동탄역 롯데캐슬알바트로스)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014220216 A*
KR1020050090218 A*
KR1020180031566 A*
WO2016035290 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

활물질 코어; 및

상기 활물질 코어의 표면에 배치되고, 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 포함하는 음극 활물질이며,

상기 활물질 코어는 평균입경이 500 nm 이하의 실리콘 나노입자를 포함하며,

상기 활물질 코어의 평균 입경은 0.1 내지 15 μm인, 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 함유 산화물이 하기 화학식 1로 표시되는 음극 활물질:

[화학식 1]



상기 식중,

M은 Si, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, V, Zr 및 Nb 중에서 선택되는 1종 이상이고,

$x > 0$, $y > 0$ 및 $0 < z \leq (x + m \cdot y) / 2$ 이고, 여기서 m은 M의 산화수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리튬 함유 산화물이 사방정계 결정구조를 갖는 $Li_xSi_yO_z$, $Li_xAl_yO_z$, $Li_xTi_yO_z$, $Li_xZr_yO_z$ 또는 이들의 조합 (여기서, x, y, z는 상기 화학식 1에 정의된 바와 같다)을 포함하는 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 함유 산화물이 사방정계 결정구조를 갖는 Li_2SiO_3 를 포함하는 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 탄소계 소재는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합을 포함하는 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합코팅층은 상기 제1 탄소계 소재를 매트릭스로 하고, 그 내부에 상기 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물이 분산된 구조를 갖는 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 활물질 코어 내부에 상기 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물이 확산되어 분산되어 있는 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 복합코팅층은 결정질 실리콘 산화물을 더 포함하는 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 복합코팅층의 함량은 상기 활물질 코어 100중량부 기준으로 0.01 내지 10 중량부인 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 활물질 코어는 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 실리콘-주석 합금계 활물질 및 실리콘-탄소계 활물질 중 하나 이상을 포함하는 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 활물질 코어는 Si, SiO_x (0<x≤2), Si-Z 합금(여기서, 상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO_x (0<x≤2), Sn-Z 합금(여기서, 상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님) 또는 이들의 조합을 포함하는 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 활물질 코어는 실리콘 일차 입자가 응집된 실리콘 이차입자를 포함하는 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 활물질 코어는 실리콘계 소재 및 제2 탄소계 소재를 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함하는 음극 활물질.

청구항 14

제13항에 있어서,
 상기 실리콘계 소재는 실리콘을 포함하는 나노구조체로서, 상기 나노구조체가 나노입자, 나노와이어, 나노로드, 나노파이버, 나노다공체, 나노템플레이트, 침상형, 또는 이들의 조합의 형태를 갖는 것인 음극 활물질.

청구항 15

제13항에 있어서,
 상기 제2 탄소계 소재는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합을 포함하는 음극 활물질.

청구항 16

제1항에 있어서,
 상기 활물질 코어는 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 포함하고,
 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터는, 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2그래핀을 포함하는 셸(shell)을 포함하고,
 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실

리튬 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x \leq 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하는 것인 음극 활물질.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 활물질 코어는 다공성 구조를 갖는 음극 활물질.

청구항 18

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은, 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물을 포함하지 않는 음극 활물질에 비하여 공극이 더 증가된 것인 음극 활물질.

청구항 19

제17항에 있어서,
상기 복합코팅층이 다공성 구조를 갖는 상기 활물질 코어의 내부에도 형성된 것인 음극 활물질.

청구항 20

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질의 평균 입경(D50)은 200nm 내지 50 μm 이고, 비표면적은 15 m^2/g 이하인 음극 활물질.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 22

활물질 코어와, 리튬 전구체로서 산화리튬(Li_2O) 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅 전구체를 건식으로 혼합하는 단계; 및
상기 혼합된 결과물을 열처리하여, 상기 활물질 코어의 표면에 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;를 포함하여 제1항의 음극 활물질을 제조하며,
상기 활물질 코어는 평균입경이 500 nm 이하의 실리콘 나노입자를 포함하며, 상기 활물질 코어의 평균 입경은 0.1 내지 15 μm 인, 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,
상기 활물질 코어는 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 실리콘-주석 합금계 활물질 및 실리콘-탄소계 활물질 중 하나 이상을 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 석탄계 피치, 메조페이스 피치(mesophase pitch), 석유계 피치, 석탄계 오일, 석유계 증질유, 유기 합성 피치, 또는 페놀 수지, 푸란 수지, 폴리이미드 수지, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 건식 혼합시, Si, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, V, Zr 및 Nb 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 포함하는 금속 전구체를 더 추가하여 혼합하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제22항에 있어서,

상기 열처리는 비활성 분위기 하에서 500℃ 내지 1200℃에서 수행되는 음극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지(Lithium Ion Battery: LIB)는 높은 에너지 밀도와 설계의 용이성으로 인해 지난 수십년 간 모바일 전자기기의 주요 전력 공급원 역할을 해왔고 향후 전기자동차 혹은 신재생 에너지의 전력저장장치 등으로 그 응용 범위를 넓혀 가고 있는 실정이다. 이러한 시장의 요구에 부응하기 위해 보다 높은 에너지 밀도와 장수명 특성을 가지는 LIB 소재에 대한 연구도 지속적으로 강화되고 있다. 이중 음극 소재의 경우 탄소를 비롯하여 실리콘, 주석, 게르마늄 등 여러 가지 물질에 대해 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 그 중에서 특히 실리콘계 소재의 경우 현재 상용화되어 있는 흑연 소재에 비하여 약 10배의 중량 당 에너지 밀도 및 약 2~3배의 부피 당 에너지 밀도를 보이고 있어 많은 관심을 받고 있다. 그러나 실리콘계 음극 소재의 경우 실리콘 표면과 전해질의 부반응으로 인해 불안정한 SEI층이 형성되어 전기화학적 특성을 떨어뜨리거나, 충방전 시 발생하는 급격한 부피팽창으로 인한 내부 응력으로 전극물질의 분쇄가 일어나는 단점을 가지고 있다.

[0004] 이를 해결하기 위해 활물질의 표면처리를 통해 표면에서의 가역성을 향상시키는 연구가 많이 진행되어 왔다. 그 중 리튬 이온 전도성을 향상시키기 위해 리튬 산화물 또는 리튬 이온과 전자 모두 전도가 가능한 탄소 소재가 많은 관심을 받아왔고, 이중 탄소 소재는 상용 제품에서도 표면 코팅 소재 및 복합화 소재로 가장 많이 활용되고 있다.

[0005] 그러나, 탄소 소재의 경우, 리튬 이온과 전자 모두 전도가 가능하여 복합화 및 코팅 소재로 가장 많이 활용되고 있지만, 파괴강도 및 유연성이 실리콘 활물질의 팽창에 따른 응력을 감당할 만큼 충분하지 못하다는 문제점이 있다. 이로 인해 활물질 팽창 시 코팅된 탄소층이 같이 깨어져 실리콘뿐만 아니라 탄소 코팅층의 파단면에 새로운 SEI가 형성되거나, 탄소의 결정성이 떨어지는 구조로 코팅 또는 복합화될 경우 prismatic plane에 비가역적인 Li함유 물질이 형성되어 전지의 가역적인 리튬량을 감소시키게 된다.

[0006] 리튬 함유 산화물의 경우, 리튬 이온 자체의 전도성 향상 및 초기 가역성 향상에는 도움을 줄 수 있으나, 충방전시 반복되는 부피변화에 따른 응력 발생으로 장수명 특성에는 크게 효과적이지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 전자 전도도가 떨어지는 산화물의 특성상 과도하게 코팅될 경우 리튬과의 반응성이 약화되어 가역 용량이 감소하는 이슈가 있다.

[0007] 따라서, 리튬 전지의 수명 특성 및 율특성을 향상시킬 수 있는 실리콘 활물질과 같은 고용량 음극 활물질의 표면 처리에 관한 기술 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 측면은 활물질의 균열을 막고 활물질 표면의 부반응을 최소화하여 리튬 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 상기 음극 활물질을 채용한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [0012] 활물질 코어; 및
- [0013] 상기 활물질 코어의 표면에 배치되고, 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층;
- [0014] 을 포함하는 음극 활물질이 제공된다.
- [0015] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면,
- [0017] 활물질 코어와, 리튬 전구체로서 산화리튬(Li₂O) 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅 전구체를 건식으로 혼합하는 단계;
- [0018] 상기 혼합된 결과물을 열처리하여, 상기 활물질 코어의 표면에 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;
- [0019] 를 포함하는 음극 활물질 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0020] 일 구현예에 따른 상기 음극 활물질은 활물질 코어 표면에 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성함으로써, 활물질 코어구조의 안정성을 향상시키고, 활물질 코어 표면에서 비가역적인 리튬 소모 반응을 억제함으로써, 리튬 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 일 구현예에 따른 음극 활물질의 구조를 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 2는 사방정계(orthorhombic) 결정구조 및 단사정계(monoclinic) 결정구조를 나타낸다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조한 음극 활물질에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는 비교예 1에서 제조한 음극 활물질에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 음극 활물질에 대하여 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared) 분석 결과이다.
- 도 6a 내지 도 6c는 비교예 1에서 제조한 음극 활물질의 단면 SEM 사진이다.
- 도 7a 내지 도 7c는 실시예 1에서 제조한 음극 활물질의 단면 SEM 사진이다.
- 도 8은 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 단면에 대한 SEM 이미지 및 원소 매핑 결과를 나타낸다.
- 도 9는 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 단면에 대한 TEM 이미지를 나타낸다.
- 도 10은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀의 사이클별 용량유지율을 측정한 결과이다.
- 도 11은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀의 사이클별 쿨롱 효율을 측정한 결과이다.
- 도 12는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 풀 셀의 사이클별 용량유지율을 측정한 결과이다.
- 도 13은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 풀 셀의 사이클별 쿨롱 효율을 측정한 결과이다.
- 도 14는 실시예 1 및 비교예 1-2의 음극 활물질을 사용한 미니 원형셀의 사이클별 용량유지율을 측정한 결과이다.
- 도 15는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀의 사이클별 내부 저항을 측정한 결과이다.
- 도 16은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 풀 셀의 사이클별 내부 저항을 측정한 결과이다.
- 도 17은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀의 정전류-정전압 및 정전류 충전량 비교를 통해 율특성을 비교한 결과이다.

도 18은 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 폴 셀의 사이클별 용량유지율을 측정한 결과이다.

도 19는 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 폴 셀의 사이클별 쿨롱 효율을 측정한 결과이다.

도 20은 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 폴 셀의 0.2C 정전류 조건에서 화성 이후 및 충방전 100회 이후 충전량을 비교한 결과이다.

도 21은 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 폴 셀의 1C 정전류 조건에서 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100회 충방전 이후 충전량을 비교한 결과이다.

도 22는 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 음극 활물질의 코팅층의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 측정 결과이다.

도 23은 비교예 1 및 실시예 1의 음극 활물질의 충방전 후 XPS 측정 결과이다.

도 24는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서 일 구현예에 따른 음극 활물질 및 이를 채용한 리튬 이차 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0023] 일 구현예에 따른 음극 활물질은,
- [0024] 활물질 코어; 및
- [0025] 상기 활물질 코어의 표면에 배치되고, 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층;을 포함한다.
- [0026] 도 1은 일 구현예에 따른 음극 활물질의 구조를 설명하기 위한 개략도이다.
- [0027] 도 1에서 보는 바와 같이, 일 구현예에 따른 음극 활물질은 활물질 코어 표면을 전자 전도도 및 구조 안정성 향상을 위한 탄소계 소재와 리튬이온 전도성 향상을 위한 리튬 함유 산화물을 복합화하여 동시 표면처리를 시도한 것이다.
- [0028] 상기 복합코팅층은 상기 제1 탄소계 소재를 매트릭스로 하고 그 내부에 리튬 함유 산화물이 포함되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 활물질 코어가 다공성 구조를 갖는 경우, 상기 복합코팅층은 활물질 코어의 표면 및 내부에 형성될 수 있다.
- [0029] 상기 음극 활물질은 이와 같은 복합코팅층을 포함함으로써 전해질과의 계면에서 비가역적인 리튬 소모 반응을 줄여 수명특성을 향상시킬 수 있다. 또한 표면 리튬이온 전도성을 향상시켜, 표면의 동역학적 한계로 충방전시 음극활물질 외부로 빠져나오지 못해 전체 셀 용량 감소를 야기시키는 내부 트랩된 리튬 이온을 감소시킬 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 따른 음극 활물질에서 활물질 코어 표면에는 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층이 배치된다.
- [0031] 사방정계 결정구조를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 보는 바와 같이, 사방정계(orthorhombic) 결정구조는 단사정계(monoclinic) 결정구조에 비하여 구조적으로 열려 있는 화학 구조를 가지고 있어, 음극 활물질 표면에서 리튬이온 전도성을 향상시켜, 표면의 동역학적 한계로 충방전시 음극 활물질 외부로 빠져나오지 못해 전체 셀 용량 감소를 야기시키는 내부 트랩된 리튬 이온을 감소시킬 수 있다.
- [0032] 상기 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 포함할 수 있다.
- [0033] [화학식 1]
- [0034] $Li_xM_yO_z$
- [0035] 상기 식중,
- [0036] M은 Si, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, V, Zr 및 Nb 중에서 선택되는 1종 이상이고,

- [0037] $x > 0$, $y > 0$ 및 $0 < z \leq (x + m \cdot y) / 2$ 이고, 여기서 m 은 M 의 산화수이다.
- [0038] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 함유 산화물이 사방정계 결정구조를 갖는 $Li_xSi_yO_z$, $Li_xAl_yO_z$, $Li_xTi_yO_z$, $Li_xZr_yO_z$ 또는 이들의 조합 (여기서, x , y , z 는 상기 화학식 1에 정의된 바와 같다)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 함유 산화물이 사방정계 결정구조를 갖는 Li_2SiO_3 를 포함할 수 있다.
- [0039] 제1 탄소계 소재에서 "탄소계"라 함은 적어도 약 50중량%의 탄소를 포함하는 것을 의미한다. 예를 들어, 제1 탄소계 소재는 적어도 약 60중량%, 70중량%, 80중량%, 또는 90중량%의 탄소를 포함하거나, 또는 100중량%의 탄소로 이루어질 수 있다. 제1 탄소계 소재는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0040] 결정질 탄소의 예로서 천연흑연(natural graphite), 인조흑연(artificial graphite), 팽창흑연(expandable graphite), 그래핀(graphene), 카본블랙(carbon black), 풀러렌 수트(fullerene soot) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 천연흑연은 천연적으로 산출되는 흑연으로, 인상(flake) 흑연, 고결정질(high crystalline) 흑연, 미정질(microcrystalline or cryptocrystalline; amorphous) 흑연 등이 있다. 인조흑연은 인공적으로 합성된 흑연으로, 무정형 탄소를 고온으로 가열하여 만들어지며, 일차(primary) 혹은 전기 흑연(electrographite), 이차(secondary) 흑연, 흑연섬유(graphite fiber) 등이 있다. 팽창흑연 흑연의 층간에 산이나 알칼리 같은 화학품을 삽입(intercalation)하고 가열하여 분자 구조의 수직 층을 부풀린 것이다. 그래핀은 흑연의 단일층 또는 복수의 단일층을 포함한다. 카본블랙은 흑연보다 규칙성이 작은 결정성 물질로서, 카본 블랙을 약 3,000°C에서 장시간 가열하면 흑연으로 변할 수 있다. 풀러렌 수트는 60개 또는 그 이상의 탄소 원자로 이루어진 다면체 다발모양의 화합물인 풀러렌이 적어도 3중량% 포함된 탄소 혼합물이다. 상기 제1 탄소계 소재는 이러한 결정질 탄소를 1종 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 천연흑연 또는 인조흑연이 사용될 수 있다. 상기 결정질 탄소는 구상, 판상, 섬유상, 튜브상 또는 분말 형태를 가질 수 있다.
- [0041] 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon), 피치 탄화물, 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스, 중합체 탄화물 및 이들의 조합에서 선택되는 물질을 포함할 수 있다. 비정질 탄소는, 예를 들어 석탄계 피치, 메조페이즈 피치(mesophase pitch), 석유계 피치, 석탄계 오일, 석유계 중질유, 유기 합성 피치, 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지와 같은 탄소 전구체를 이용하여 열처리 과정을 통하여 탄화시켜 비정질 탄소를 형성할 수 있다. 탄화시 열처리 온도는 500°C~1400°C 범위에서 조절 가능하다. 구체적으로는 Si의 결정화도를 낮춘다는 측면에서 500°C~950°C 범위에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0042] 제1 탄소계 소재로서 결정질 탄소와 비정질 탄소의 조합을 사용하는 경우, 결정질 탄소와 예를 들어 석탄계 피치, 메조페이즈 피치(mesophase pitch), 석유계 피치, 석탄계 오일, 석유계 중질유, 유기 합성 피치, 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지와 같은 탄소 전구체를 혼합한 뒤 열처리 과정을 통하여 비정질 탄소를 탄화시킬 수 있다.
- [0043] 상기 복합코팅층은 상기 제1 탄소계 소재를 매트릭스로 하고, 그 내부에 상기 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물이 분산된 구조를 가질 수 있다. 열처리 과정에서 형성되는 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물은 상기 복합코팅층 뿐만 아니라 활물질 코어의 내부까지 확산되어 들어갈 수 있으며, 이에 의해 활물질 코어의 내부에도 분산될 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 따르면, 상기 복합코팅층은 결정성 실리콘 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 결정성 실리콘 산화물은 열처리 과정에서 활물질 코어에 포함된 실리콘 성분이 복합코팅층으로 확산되면서 형성될 수 있다.
- [0045] 상기 복합코팅층에서 상기 리튬 함유 산화물 및 상기 제1 탄소계 소재의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 함유 산화물 및 상기 제1 탄소계 소재의 중량비는 10:90 내지 90:10 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 함유 산화물 및 상기 제1 탄소계 소재의 중량비는 20:80 내지 80:20 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 함유 산화물 및 상기 제1 탄소계 소재의 중량비는 25:75 내지 75:25 범위일 수 있다. 상기 범위에서 전자 전도도 및 구조 안정성 향상뿐만 아니라 리튬이온 전도도를 향상시킬 수 있는 복합 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0046] 상기 복합코팅층의 함량은 상기 활물질 코어 100중량부 기준으로 0.01 내지 10 중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합코팅층의 함량은 상기 활물질 코어 100중량부 기준으로 0.1 내지 7 중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합코팅층의 함량은 상기 활물질 코어 100중량부 기준으로 1 내지 5 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위에서 활물질 코어의 구조 안정성 향상 및 활물질 표면의 부반응을 억제하는 효과를 효과적으로 얻을 수 있다.

- [0047] 상기 복합코팅층의 두께는 코팅 물질의 사용량에 따라 균일 또는 불균일하게 형성될 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 예를 들면 0.1nm 내지 50nm, 0.5nm 내지 30nm, 또는 1nm 내지 20nm 범위일 수 있다.
- [0048] 이와 같은 복합코팅층은 활물질 코어 표면 전체에 코팅되거나 일부에 코팅될 수 있다. 상기 활물질 코어가 다공성 구조인 경우, 다공성 구조 내부에도 코팅될 수 있다. 코팅 방법으로는 제한되지 않으나, 일 실시예에 따르면 건식 코팅법을 사용할 수 있다. 건식 코팅의 예로서, 증착, CVD(chemical vapor deposition)법 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니고, 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 건식 코팅방법을 사용할 수 있다.
- [0049] 이와 같은 복합코팅층에 의한 표면처리에 의하여, 활물질 코어의 구조 안정성을 향상시키고, 전해질과의 계면에서 비가역적인 리튬 소모 반응을 줄여 수명특성을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 일 구현예에 따른 음극 활물질에서 사용되는 활물질 코어는 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 것이라면 리튬 전지의 음극 활물질로서 고용량을 나타내는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질 코어는 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 실리콘-주석 합금계 활물질 및 실리콘-탄소계 활물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, Si, SiO_x(0<x≤2), Si-Z 합금(상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Z(상기 Z는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있으며, 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Z로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 활물질 코어는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질 코어는 실리콘 일차 입자가 응집된 실리콘 이차입자를 포함하는 것일 수 있다. 이러한 실리콘 이차입자를 포함하는 경우, 고용량 뿐만 아니라 표면적 증가에 의해 향상된 충방전 효율을 나타낼 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질 코어는 실리콘계 소재 및 제2 탄소계 소재를 포함하는 실리콘-카본 복합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 활물질 코어는, 실리콘 일차 입자가 응집된 실리콘 이차입자; 및 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 제2 탄소계 소재;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 실리콘계 소재에서 "실리콘계"라 함은 적어도 약 50중량%의 실리콘(Si)을 포함하는 것을 의미하며, 예를 들어, 적어도 약 60중량%, 70중량%, 80중량%, 또는 90중량%의 Si를 포함하거나, 또는 100중량%의 Si으로 이루어질 수 있다. 실리콘계 소재는 결정질(단결정, 다결정을 포함한다) 실리콘, 비정질 실리콘 또는 이들의 혼합된 형태를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 실리콘계 소재는 실리콘을 포함하는 나노구조체로서, 상기 나노구조체가 나노입자, 나노와이어, 나노로드, 나노판이퍼, 나노다공체, 나노템플레이트, 침상형, 또는 이들의 조합의 형태를 가질 수 있다. 실리콘계 소재가 갖는 형태에서 길이, 직경, 또는 폭 중 적어도 하나가 나노스케일이다.
- [0056] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘계 소재는 실리콘계 나노입자를 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 나노입자의 평균 입경은 나노사이즈 범위에서 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 500nm 이하일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 비탄소계 나노입자는 평균 입경이 1 내지 500 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로는 50 내지 150 nm, 보다 더 구체적으로는 90 내지 110nm일 수 있다.
- [0057] 상기 실리콘-카본 1차 입자는 제2 탄소계 소재를 포함한다. 상기 제2 탄소계 소재는 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 제2 탄소계 소재에 대해서는 제1 탄소계 소재에 대하여 상술한 소재들이 마찬가지로 적용될 수 있다. 제2 탄소계 소재는 제1 탄소계 소재와 동일 또는 상이한 소재를 사용할 수 있다.
- [0058] 실리콘-카본 1차 입자 기준으로 실리콘의 함량은 50~99 중량%일 수 있으며, 예를 들어, 55~85중량%, 보다 구체적으로는 60~80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 고용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [0059] 상기 실리콘-카본 1차 입자는 압착 공정을 이용하여, 겉보기밀도 (apparent density) 2.0g/cc 이상이고, 기공율 10% 미만의 조밀 구조를 형성한다.

- [0060] 겔보기밀도 (apparent density)는 다공체의 폐기공을 포함한 밀도를 의미하며, 다공체의 질량을 고상부분과 폐기공 합계의 용적으로 나눈 양으로, 분체 기술분야에서는 부피밀도 혹은 입자 밀도라 명명되어지기도 한다. 실리콘-카본 1차 입자의 겔보기 밀도는 2.0g/cc 이상이고, 예를 들어 겔보기 밀도가 2.0g/cc 내지 2.3g/cc 일 수 있고, 구체적으로 예를 들면 2.0g/cc 내지 2.2g/cc일 수 있다. 실리콘-카본 1차 입자의 겔보기 밀도가 상기 범위일 때 1차 입자의 조밀 구조를 가져 리튬 이차 전지의 초기효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 상기 실리콘-카본 1차 입자의 기공율이 10% 미만일 수 있다.
- [0062] 기공율은 입자 내 기공의 부피 비율을 말하며 대표적으로 가스흡착법(BET) 또는 수은흡착법(Mercury porosimetry)을 이용하여 측정할 수 있다. 가스흡착법(BET)은 시료에 가스(일반적으로는 질소 가스)를 흡착시켜 시료의 기공율 뿐만 아니라 기공의 크기 및 분포를 측정할 수 있는 방법으로 닫혀있는 미세 기공까지 분석 가능하다. 수은 압입법(Mercury porosimetry)은 JIS R 1655 "파인세라믹스의 수은압입법에 따른 성형체 기공직경 분포 측정방법"에 따라 공극 내에 수은을 침입시켰을 때의 압력과 수은체적의 관계로부터 기공율을 도출할 수 있다.
- [0063] 실리콘-카본 1차 입자는 기공율이 10% 미만으로 압착된 상태이다. 기공율은 0% 이상 10% 미만이며, 예를 들어 1% 이상 8% 이하, 또는 2% 이상 6% 이하일 수 있다. 실리콘-카본 1차 입자의 기공율이 상기 범위일 때 1차 입자의 조밀 구조를 형성하여 리튬 이차 전지의 초기효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 실리콘-카본 1차 입자의 기공율이 상기 범위라면 1차 입자 내 기공분포나 비표면적은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 실리콘-카본 1차 입자 내 기공 사이즈, 즉 기공의 평균 직경(average diameter)은 500nm 미만일 수 있고, 예를 들어 100nm 내지 450nm일 수 있다. 실리콘-카본 1차 입자의 비표면적은 $6\text{m}^2/\text{g} \sim 70\text{m}^2/\text{g}$, 예를 들어 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 실리콘-카본 1차 입자의 기공 사이즈 및 비표면적 범위가 상기 범위일 때 리튬 이차 전지의 초기효율 및 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 입자의 기공 사이즈 및 비표면적 또한 가스흡착법(BET) 또는 수은흡착법(Mercury porosimetry)을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0065] 실리콘-카본 1차 입자의 평균 입경은 0.1 μm 내지 15 μm 일 수 있으며, 예를 들어 0.5 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다. 여기서 평균 입경은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D50(즉, 누적 체적이 50%가 될 때의 입자직경 또는 메디안 직경)으로서 측정된 값을 나타낸다. 실리콘-카본 1차 입자의 평균 입경일 때 실리콘의 전기전도도를 향상시키고 부피변화에 따른 전기적 이동 경로 확보에 적절하다.
- [0066] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질 코어는 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 포함하고, 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터는, 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2그래핀을 포함하는 셸(shell)을 포함하고, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 이차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 이차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x \leq 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터는 한국특허출원 제10-2016-0119557호로 출원된 것으로, 상기 한국특허출원에 개시된 내용은 본 명세서에 결합된다.
- [0068] 상기 활물질 코어는 다공성 또는 비다공성 구조를 가질 수 있다.
- [0069] 상기 활물질 코어가 다공성 구조를 갖는 경우, 상기 복합코팅층이 다공성 구조를 갖는 상기 활물질 코어의 내부에도 형성될 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 음극 활물질은, 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물을 포함하지 않는 음극 활물질에 비하여 공극이 더 증가되거나, 및/또는 기공율이 더 증가될 수 있다. 상기 음극 활물질은 공극 내지 기공율의 증가로 리튬 이온의 탈삽입을 용이하게 하여 리튬 이온 전도성이 더 증가될 수 있다.
- [0071] 상기 음극 활물질의 평균입경(D50)은 200nm 내지 50 μm , 예를 들어 1 내지 30 μm , 예를 들어 1 내지 10 μm , 구체적으로 3 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0072] 그리고, 복합코팅층을 형성하지 않은 활물질 코어는 그 다공성 구조에 의하여 $15\text{m}^2/\text{g}$ 보다 높은 비표면적을 갖는 반면, 상기 음극 활물질의 비표면적은 복합코팅층의 형성에 의하여 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질의 비표면적은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $15\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

- [0073] 상술한 음극 활물질은 리튬 전구체로서 산화리튬(Li₂O)을 사용하여 건식코팅 방법으로 제조될 수 있다.
- [0074] 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질의 제조방법은,
- [0075] 활물질 코어와, 리튬 전구체로서 산화리튬(Li₂O) 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅 전구체를 건식으로 혼합하는 단계;
- [0076] 상기 혼합된 결과물을 열처리하여, 상기 활물질 코어의 표면에 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 활물질 코어는 상술한 음극 활물질 부분에서 설명한 것과 동일하다. 예를 들어, 상기 활물질 코어는 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 실리콘-주석 합금계 활물질 및 실리콘-탄소계 활물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 복합코팅층 형성을 위한 코팅 전구체는, 리튬 전구체로서 산화리튬(Li₂O) 및 탄소 전구체를 포함한다.
- [0079] 리튬 전구체로서 산화리튬(Li₂O)이 사용된다. 산화리튬(Li₂O)을 사용하여 건식 혼합 및 열처리를 통해, 활물질 코어 표면에 사방정계(orthorhombic) 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성할 수 있다. 산화리튬(Li₂O)은 건식 혼합 및 열처리 과정에서 활물질 코어 내부에 존재하는 금속 원소와 반응을 통해 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물을 형성할 수 있다.
- [0080] 일 실시예에 따르면, 건식 혼합시, Si, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, V, Zr 및 Nb 중에서 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 포함하는 금속 전구체를 더 추가하여 혼합할 수 있다. 활물질 코어 내에 함유된 금속 원소의 함량이 작은 경우, 이러한 금속 전구체의 추가는 금속 원소의 부족분을 보충하여 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물 형성을 더욱 촉진할 수 있다. 한편, 활물질 코어 내에 함유된 금속 원소와 다른 금속 원소를 함유하는 금속 전구체를 더 추가하는 경우, 활물질 코어 내부의 원소와 다른 원소를 포함하는 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물을 형성할 수 있다.
- [0081] 상기 탄소 전구체는 예를 들어 석탄계 피치, 메조페이즈 피치(mesophase pitch), 석유계 피치, 석탄계 오일, 석유계 중질유, 유기 합성 피치, 또는 페놀 수지, 푸란 수지, 폴리이미드 수지, 천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연, 그래핀, 탄소나노튜브, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 혼합물의 건식 혼합은 볼밀링에 의해 수행될 수 있다. 플래너터리 볼밀(planetary ball mill)은 조성물과 비접촉식 방식으로 자전 및 공전하는 혼합방식으로 혼합물을 효율적으로 혼합 및 분쇄할 수 있어 상기 건식 혼합에 사용될 수 있다. 볼밀링에 사용할 수 있는 볼은 예를 들어 지르코니아 볼 등 일 수 있으며, 볼의 종류에는 제한이 없고, 볼의 크기는 예를 들어 약 0.3에서 10 mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 볼밀링은 예를 들어 약 4 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다. 반응물을 균일하게 섞어 줄 수 있다면 상기 볼밀링 이외의 다양한 방법이 사용될 수 있다.
- [0084] 이후, 상기 혼합물은 열처리 단계를 통하여 활물질 코어 표면에 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층을 형성할 수 있다.
- [0085] 상기 열처리 단계는, 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물을 형성하고, 또한 상기 탄소 소스를 탄화시켜 비정질 탄소를 형성하거나 결정질 탄소를 형성할 수 있다. 상기 열처리를 통하여, 상기 활물질 코어에 포함된 실리콘 성분이 표면으로 확산되면서, 상기 복합코팅층에 결정성 실리콘 산화물이 더 형성될 수 있다.
- [0086] 일 실시예에 따르면, 상기 열처리는 500℃ 내지 1200℃에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 600℃ 내지 1100℃에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 700℃ 내지 1000℃에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위에서 사방정계 결정구조의 리튬 함유 산화물 및 제1 탄소계 소재를 포함하는 복합코팅층이 활물질 코어 표면에 형성될 수 있다.
- [0087] 열처리 시간은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 10분 내지 5시간 범위에서 수행될 수 있다.
- [0088] 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지는, 상술한 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 음극에 대향하여 배치되는 양극; 및 상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 전해질;을 포함한다.
- [0089] 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) 등

의 집전체에 도포하는 방법으로 제조될 수 있다.

- [0090] 상기 음극은 상술한 음극 활물질 외에 당해 기술분야에서 리튬 전지의 음극 활물질로서 통상적으로 사용되는 음극 활물질 재료를 추가적으로 더 포함할 수 있다. 통상적으로 사용되는 음극 활물질 재료로는, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x≤2) 등일 수 있다.
- [0094] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0095] 일 실시예에 따른 상술한 음극 활물질과 탄소계 재료를 함께 사용하는 경우, 실리콘계 활물질의 산화 반응을 억제하게 되고 SEI막을 효과적으로 형성하여 안정된 피막을 형성하고 전기전도도의 향상을 가져와서 리튬의 충방 특성을 더 향상시킬 수 있다.
- [0096] 통상적인 음극 활물질 재료는 상술한 음극 활물질과 혼합하여 블렌딩되거나, 상술한 음극 활물질의 표면에 코팅되거나, 또는 기타 임의의 조합된 형태로 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 음극 활물질 조성물에 사용되는 바인더는, 음극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 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, 폴리이미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0098] 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.
- [0099] 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.
- [0100] 또한, 상기 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 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.

- [0101] 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.
- [0102] 상기 음극 활물질 조성물은 리튬 이차 전지의 전극 제조에 사용될 뿐만 아니라, 유연한(flexible) 전극 기관 위에 인쇄되어 인쇄 전지(printable battery) 제조에도 사용될 수 있다.
- [0103] 이와 별도로, 양극을 제작하기 위하여 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.
- [0104] 상기 양극 활물질로는 리튬 함유 금속 산화물로서, 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용할 수 있다.
- [0105] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 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, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 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, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 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.
- [0106] 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.
- [0107] 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.
- [0108] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.
- [0109] 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.

- [0110] 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 스테인레스 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0114] 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, 디메틸술폭시드, 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.
- [0115] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0116] 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.
- [0117] 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.
- [0118] 리튬 이차 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.
- [0119] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0120] 도 24에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0121] 도 24를 참조하여, 상기 리튬 이차 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 겹쳐서 전지 용기(25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 이차 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0122] 상기 리튬 이차 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지를 포함하는 중대형 디바이스 전지 모듈의 단위 전지로도 사용될 수 있다.
- [0123] 상기 중대형 디바이스의 예로는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를

포함하는 xEV; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템; 등을 들 수 있지만, 이들로서 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 리튬 이차 전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0124] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0125] **실시예 1**

[0126] **(1) 음극 활물질의 제조**

[0127] 가) 활물질 코어의 준비

[0128] 관상 및 침상형 실리콘 25 중량부를, 스테아르산 10 중량부 및 이소프로필 알코올 65 중량부와 혼합하여 조성물을 분무건조하고 이를 건조하여 약 4.5 μ m의 평균입경을 갖는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 얻었다.

[0129] 분무건조는 N₂ 조건하에서 분무노즐 크기와 압력을 조절하고 파우더 분사 분위기 온도(약 200℃)를 조절하여 이소프로필 알코올을 건조함으로써 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 제조하였다.

[0130] 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 반응기 내에 위치시켰다. 상기 반응기 내에 질소 가스를 충전한 다음, 반응기 내부로 반응가스로서 기체 혼합물(CH₄:CO₂=80:20 부피)을 흐르게 하여 반응기 내에 상기 기체로 이루어진 분위기를 조성하였다. 반응기 내에 기체의 흐름에 의해 발생한 압력은 1 atm이다. 상기 기체 분위기 하에서, 반응기 내부 온도를 1000℃(승온속도: 약 23℃/min)로 올리고, 상기 기체를 계속하여 반응기로 흐르게 하면서 상기 온도에서 1시간 동안 유지하여 열처리를 수행하였다. 이어서 상기 결과물을 3시간 정도 방치하였다. 이후, 상기 기체의 공급을 중단하고, 반응기를 실온(25℃)으로 냉각하고 반응기 내에 질소를 충전하여 다공성 실리콘 복합체 클러스터를 얻었다.

[0131] 나) 복합코팅층 형성

[0132] 상기 실리콘 탄소 복합체 표면을 아래와 같이 표면 처리하여 복합코팅층을 형성하였다.

[0133] 플래너터리 밀(planetary mill)에 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 100 중량부를 기준으로 콜타르피치 30 중량부 및 리튬산화물 5 중량부를 첨가한 다음, 건식 밀링을 실시하였다. 플래너터리 밀은 조성물과 비접촉식 방식으로 자전 및 공전하는 믹서이다. 건식 밀링은 1300 rpm 조건에서 5분 동안 실시하였다.

[0134] 이어서, 상기 결과물을 아르곤 가스 분위기, 약 900℃에서 열처리를 3시간 동안 실시하였다.

[0135] **(2) 코인 하프 셀 제작**

[0136] 상기 제조된 음극 활물질 및 바인더(PVA-PAA)을 97:3 중량비로 균일하게 혼합하여 음극 슬러리를 준비하였다.

[0137] 준비한 음극 슬러리를 두께가 10 μ m인 구리 호일 집전체에 코팅하고, 코팅이 완료된 극판은 120℃에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 음극을 제조하였다. 전극 비용량은 550mAh/g, 전극 밀도는 1.5g/cc이다.

[0138] 상기 음극 및 대극(counter electrode)으로는 금속 리튬을 사용하고, 격리막으로 PTFE 격리막(separator, PVDFs)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):DEC(디에틸카보네이트):FEC(플루오로에틸카보네이트)(5:70:25 부피비) 혼합 용매에 1.0M LiPF₆이 용해된 것을 사용하여 CR2032 type의 코인 하프 셀을 제조하였다.

[0139] **(3) 코인 풀 셀 제작**

[0140] 상기 코인 하프 셀에 사용된 음극을 사용하고, 양극은 다음과 같이 제조하였다. 양극 활물질로서 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 및 바인더로서 PVA-PAA를 1:1의 중량비로 혼합하여 양극 슬러리를 준비하고, 상기 양극 슬러리를 두께가 12 μ m인 알루미늄 호일 집전체에 코팅하고, 코팅이 완료된 극판을 120℃에서 15분 동안 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 양극을 제조하였다.

[0141] 상기 양극 및 음극을 사용하고, 격리막으로 PTFE 격리막(separator, PVDFs)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:5:2 부피비) 혼합 용매에 1.3M LiPF₆이 용해된 것을 사용하여 CR2032 type의 코인 풀 셀을 제조하였다.

- [0142] **비교예 1**
- [0143] 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 100 중량부를 기준으로 콜타르피치 30 중량부를 첨가해 피치 코팅을 형성한 음극 활물질을 제조하였다.
- [0144] 상기 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀을 제조하였다.
- [0145] **비교예 2**
- [0146] 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 100 중량부를 기준으로 리튬산화물 5 중량부를 첨가해 Li_2SiO_3 코팅만을 형성한 음극 활물질을 제조하였다.
- [0147] 상기 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀을 제조하였다.
- [0148] **비교예 3**
- [0149] 상기 실시예 1에서 Li_2O 대신 리튬 하이드록사이드를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 음극 활물질, 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀을 제조하였다.
- [0150] **비교예 3**
- [0151] 상기 실시예 1에서 Li_2O 대신 리튬 아세테이트를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 음극 활물질, 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀을 제조하였다.
- [0152] **평가예 1: XRD 및 FT-IR 분석**
- [0153] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 음극 활물질에 대하여 XRD(X-ray diffraction) 실험을 수행하고, 그 결과를 각각 도 3 및 4에 나타내었다. XRD는 Cu-K α 선을 사용하여 측정하였다.
- [0154] 도 3 및 4에서 보는 바와 같이, 비교예 1은 SiC 복합체에 카본 코팅층만 형성된 반면, 실시예 1은 Li_2O 를 첨가하고 열처리하여 o-Li-silicate 상 (orthorhombic) 및 q- SiO_2 상이 형성된 것을 알 수 있다.
- [0155] 또한, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 음극 활물질에 대하여 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared) 실험을 수행하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 참고로, Li_2CO_3 를 이용하여 코팅한 음극 활물질의 FT-IR 결과를 도 5에 함께 도시하여 비교하였다.
- [0156] 도 5에서 보는 바와 같이, 비교예 1은 고온 열처리 이후에도 실리콘 표면에 존재하는 실리콘 산화물은 비정질 상태를 유지하는데 반면, 실시예 1은 리튬 함유 산화물 처리를 통해 이를 고결정성 실리콘 산화물로 변화시킬 수 있음을 알 수 있다. 일반적으로 비정질 실리콘 산화물은 전지 평가 시 리튬과의 비가역적 반응을 일으켜 셀 성능의 저하를 야기시키는 반면, 결정질 실리콘 산화물은 리튬과의 미반응 또는 경우에 따라서는 가역적 반응을 통해 셀 성능의 향상이 가능함이 보고된 바 있다.
- [0157] **평가예 2: SEM, TEM 및 SIMS 분석**
- [0158] 먼저, 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 음극 활물질의 단면에 대하여 전자주사현미경(SEM) 분석을 실시하고 비교하였다. 비교예 1에서 제조한 음극 활물질의 단면 SEM 사진은 도 6a-6c에 나타내었고, 실시예 1에서 제조한 음극 활물질의 단면 SEM 사진은 도 7a-7c에 나타내었다.
- [0159] 도 6a-6c 및 도 7a-7c에서 보는 바와 같이, 피치 코팅에 LiO를 추가하여 열처리한 실시예 1의 음극 활물질은 피치 코팅만 한 비교예 1와 다른 복합코팅층이 형성된 것으로 보이고, 1차 입자가 다소 커지고, 1차 입자 사이의 공극이 더 많아진 것으로 보인다.
- [0160] 실시예 1에서 제조한 음극 활물질 단면의 성분 분석을 위하여, 그 단면에 대하여 전자주사현미경(SEM), 주사전자현미경(TEM) 및 이차이온질량분석기(SIMS)를 이용한 분석을 실시하였다. 상기 음극 활물질 단면의 SEM 이미지 및 원소 매핑 결과를 도 8에 나타내었고, TEM 이미지를 도 9에 나타내었다.
- [0161] 도 8 내지 도 9에서 보는 바와 같이, 활물질 코어의 이차입자 표면에 탄소와 리튬 실리케이트 상이 비교적 균일하게 존재할 뿐만 아니라, 리튬 산화물 및 리튬 실리케이트 상의 경우 내부에 위치한 실리콘 1차 입자 표면에도

코팅되어 있음을 확인하였다. 상기 표면처리 층은 전해액에 대한 활물질 코어의 직접적인 노출을 막아주고 충방전시 리튬 탈삽입 반응의 저항을 낮추어 결과적으로 셀 성능 향상에 기여할 수 있다.

[0162] **평가예 3: 복합코팅층 형성에 따른 전지 특성 평가(1)**

[0163] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀에 대하여 사이클별 용량유지율 및 쿨롱 효율을 아래와 같이 평가하였다.

[0164] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀을 각각 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 충전이 완료된 셀을 10분간 휴지시킨 후, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하였다(1st 사이클).

[0165] 이어서, 0.2C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 충전이 완료된 셀을 10분간 휴지시킨 후, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C의 정전류로 방전하였다(2nd 사이클)(1st-2nd 사이클은 화성 단계).

[0166] 상기 화성단계를 거친 셀을 25℃에서 1.0C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 충전이 완료된 코인셀을 10분간 휴지시킨 후, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 1.0C의 정전류로 방전하는 사이클을 100 회 반복하였다.

[0167] 초기효율, 용량유지율 및 쿨롱 효율은 각각 하기 수학적 식 1, 2 및 3으로부터 계산되었다.

[0168] <수학적 식 1>

[0169] 초기효율[%]=[1st 사이클에서의 방전용량 / 1st 사이클에서의 충전용량]×100

[0170] <수학적 식 2>

[0171] 용량유지율[%]=[53rd 사이클의 방전용량 / 3rd 사이클의 방전용량]×100

[0172] <수학적 식 3>

[0173] 쿨롱 효율[%]=[각 사이클에서의 방전용량 / 각 사이클에서의 충전용량] ×100

[0174] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀의 사이클별 용량유지율 측정 결과를 도 10에 나타내고, 사이클별 쿨롱 효율 측정 결과를 도 11에 나타내었다.

[0175] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 풀 셀의 사이클별 용량유지율 측정 결과를 도 12에 나타내고, 사이클별 쿨롱 효율 측정 결과를 도 13에 나타내었다.

[0176] 또한, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀의 전극 밀도, 전류밀도, 로딩량, 초기효율, 0.2C에서의 방전용량, 100사이클에서의 용량유지율을 하기 표 1에 표시하였다.

표 1

[0177]

Cell type	Sample	Electrode density (g/cc)	Current density (mAh/cm ²)	L/L (mg/cm ²)	ICE (%)	0.2C Discharge Capacity (mAh/g)	CRR (% @100cycle, 1C)
Half cell	비교예 1	1.66	3.75	7.73	86.8	417	92.5
	실시예 1	1.59	3.62	7.45	87.08	420.48	95.06
Full cell	비교예 1	1.82	5.94	11.13	73.06	140.12	79.37
	실시예 1	1.77	5.34	10.00	80.02	153.89	91.72

[0178] 추가적으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1-2에서 코인셀과 동일한 방법으로 극판을 제조하고 18650 type의 원형셀을 조립하였다. 각 셀을 25℃에서 충전 전압 4.2V 및 방전 전압 2.8V (vs. Li/Li+)의 하에서 코인 셀과 같은 조건으로 화성 및 사이클 평가를 진행하여, 상기 원형셀의 사이클별 용량유지율을 측정된 결과를 도 14에 나타내었다. 상기 결과에서 보는 바와 같이, 상기 실시예 1의 음극 활물질에 대해 하프셀과 풀셀 전지 테스트를 통해

음극 자체의 전지 성능과 양극과 매칭시 전지 성능을 모두 평가한 결과, 초기효율과 100사이클 이후 수명특성 모두 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

[0179] 사이클 도안 OCV와 CCV 비교를 통한 내부 저항 측정을 통해, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀의 사이클별 리튬의 탈삽입 반응에 대한 저항값을 계산하고, 상기 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀의 사이클별 내부 저항 측정 결과를 각각 도 15 및 도 16에 나타내었다.

[0180] 도 15 및 도 16에서 보는 바와 같이, 실시예 1과 비교예 1 모두 사이클 진행에 따라 저항이 증가하고 있으나, 실시예 1의 경우 증가의 폭이 완화되었음을 알 수 있으며 이는 표면 SEI 형성 또는 활물질의 전기적 단락에 의한 저항이 리튬 함유 산화물 복합 표면처리에 의해 감소되었음을 의미한다.

[0181] 한편, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코인 풀 셀을 0.1C 조건 화성 단계 및 0.2C 조건 사이클 단계에서의 정전류/정전압 충전결과와 정전류 충전 결과를 비교하여 율특성을 평가하고, 하기 수학적 식 4로 계산된 CC Charge ratio를 비교한 결과를 도 17에 나타내었다.

[0182] <수학적 식 4>

$$CC\ charge\ ratio = \frac{CC\ charging\ capacity}{CC + CV\ charging\ capacity}$$

[0183] 여기서, CC charge capacity는 CC 구간에서의 충전용량을 의미하고, CC + CV charging capacity는 CC 구간 및 CV 구간에서의 충전용량의 합을 의미한다.

[0184] 여기서, CC charge capacity는 CC 구간에서의 충전용량을 의미하고, CC + CV charging capacity는 CC 구간 및 CV 구간에서의 충전용량의 합을 의미한다.

[0185] 도 17에서 보는 바와 같이, 실시예 1과 같이 활물질 코어 표면에 리튬 함유 산화물 및 카본의 복합코팅층을 형성한 경우, 카본 코팅층만 형성한 경우에 비하여 율특성이 개선된 것을 알 수 있다.

[0186] **평가예 4: 리튬 전구체 종류 따른 코팅 효과를 확인하기 위한 전지 특성 평가(2)**

[0187] 실시예 1 및 비교예 3-4는, 표면처리시 사용하는 리튬 전구체에 의한 효과를 확인하기 위해 다양한 리튬 전구체 (Li-oxide, Li-hydroxide 그리고 Li-acetate)를 사용하여 동일한 방법으로 표면처리 실험을 실시한 것이다.

[0188] 실시예 1 및 비교예 3-4에 제조한 코인 하프 셀 및 코인 풀 셀에 대하여 상기 평가예 3과 동일하게 사이클별 용량유지율 및 쿨롱 효율을 평가하였다.

[0189] 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 풀 셀의 사이클별 용량유지율 측정 결과를 도 18에 나타내었고, 사이클별 쿨롱 효율 측정 결과를 도 19에 나타내었다.

[0190] 또한, 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 풀 셀의 전극 밀도, 전류밀도, 로딩량, 초기효율, 0.2C에서의 방전용량, 100사이클에서의 용량유지율을 하기 표 2에 표시하였다.

표 2

Full Cell	Electrode density (g/cc)	Current density (mAh/cm ²)	L/L (mg/cm ²)	ICE (%)	0.2C Discharge Capacity (mAh/g)	CRR (% @100cycle, 1C)
실시예 1	1.69	4.56	9.40	78.00	152.32	90.70
비교예 3	1.76	4.42	9.11	78.08	151.71	78.32
비교예 4	1.80	4.49	9.26	76.80	149.27	74.52

[0192] 상기 도 18-19 및 표 2에서 보는 바와 같이, 코인 풀셀 실험 결과, 동일 당량의 리튬을 복합화 시켰음에도 불구하고 전지 성능에서 상이한 결과가 도출되었다. 초기효율의 경우 1% 내외의 차이를 보이며 실시예 1 및 비교예 3-4 사이에 큰 경향성 차이를 찾기 어려웠으나, 수명 특성의 경우 100회 충방전 이후 10~15%의 용량 유지율 차이를 나타내었고 Li-oxide를 전구체로 사용한 경우 100회 이후 90% 이상의 우수한 용량 유지율을 유지한 것을 알 수 있다.

[0193] 또한, 도 20은 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 풀 셀의 0.2C 조건 사이클 단계에서의 정전류/정전압 충전결과와 정전류 충전 결과를 비교하여 율특성을 평가한 결과이다. 도 21은 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 코인 풀 셀의 1C 조건 사이클 단계에서의 정전류/정전압 충전결과와 정전류 충전 결과를 비교하여 율특성을 평가한 결과이다.

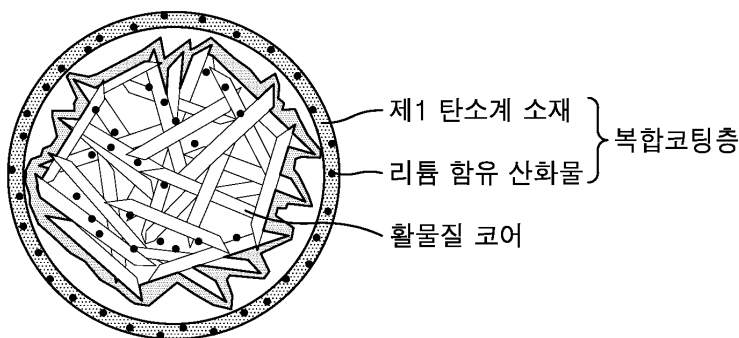
- [0194] 도 20 및 도 21에서 보는 바와 같이, Li-oxide를 전구체로 사용하여 코팅한 실시예 1은 다른 전구체를 이용하여 코팅한 비교예 3-4에 비하여 사이클이 진행될수록 율특성이 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다.
- [0195] 실시예 1 및 비교예 3-4에서 제조한 음극 활물질의 코팅층의 결정구조를 분석하기 위한 XRD 측정 결과를 도 22에 나타내었다.
- [0196] 도 22에서 보는 바와 같이, Li-oxide를 전구체로 사용한 실시예 1의 경우 사방정계(orthorhombic) 결정구조가 명확하게 형성된 것을 알 수 있다.
- [0197] **평가예 5: XPS 평가**
- [0198] 충방전 후 표면처리 효과를 확인하기 위해, 비교예 1 및 실시예 1의 코인 하프 셀 각각에 대하여 100회 충방전 이후 전극을 채취하였고, 약 10nm 정도의 표면에서의 결합 에너지 정보를 보여주는 XPS 분석을 통해 표면 생성물을 확인하였다. 비교예 1 및 실시예 1의 XPS 분석 결과를 도 23에 나타내었다.
- [0199] 도 23에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 경우 100 사이클 이후에도 Li_2SiO_3 성분이 안정적으로 남아 있음이 관찰되었다. 이를 통해 실시예 1의 경우 비교예 1 대비 충방전시 계면에서의 비가역적인 리튬 소모 및 내부 트랩된 리튬을 감소시켜 수명특성을 향상시킴을 확인할 수 있었다.
- [0200] 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


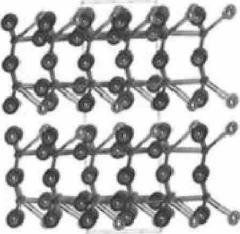
- [0201] 30: 리튬 이차 전지
- 22: 음극
- 23: 양극
- 24: 세퍼레이터
- 25: 전지 용기
- 26: 봉입 부재

도면

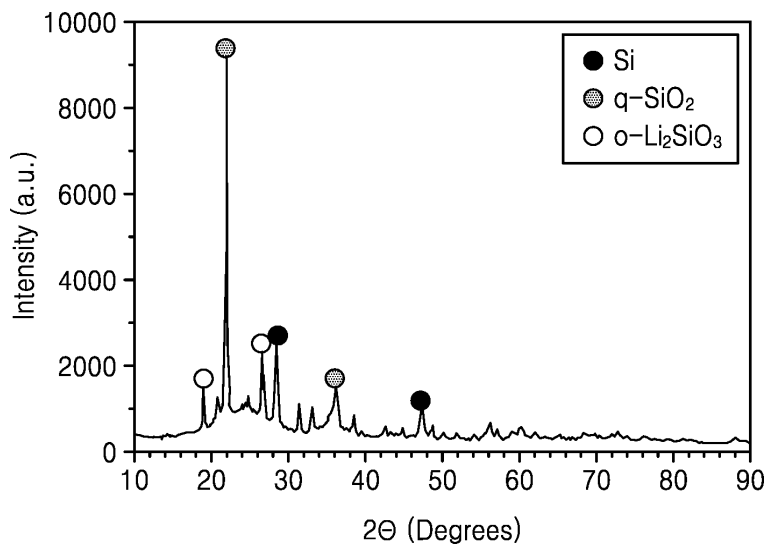
도면1



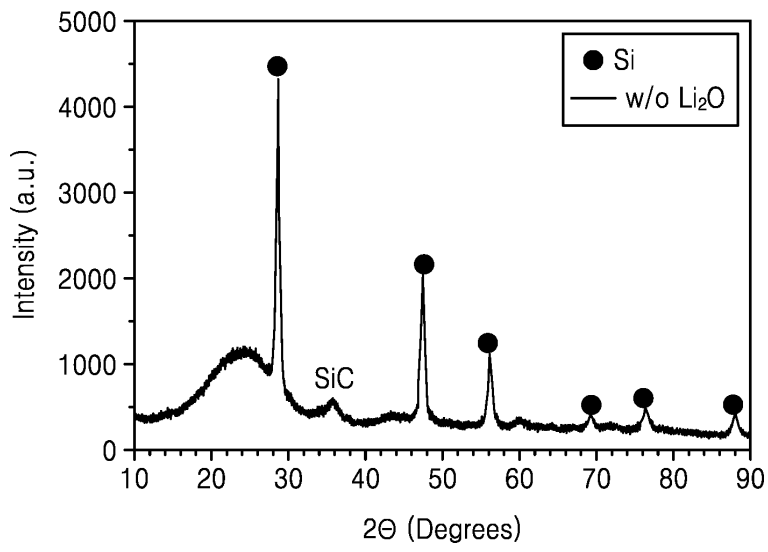
도면2

Li-silicate	Crystal structure
Orthorhombic	 <p data-bbox="459 622 730 654">Open channel structure</p>
Monoclinic	

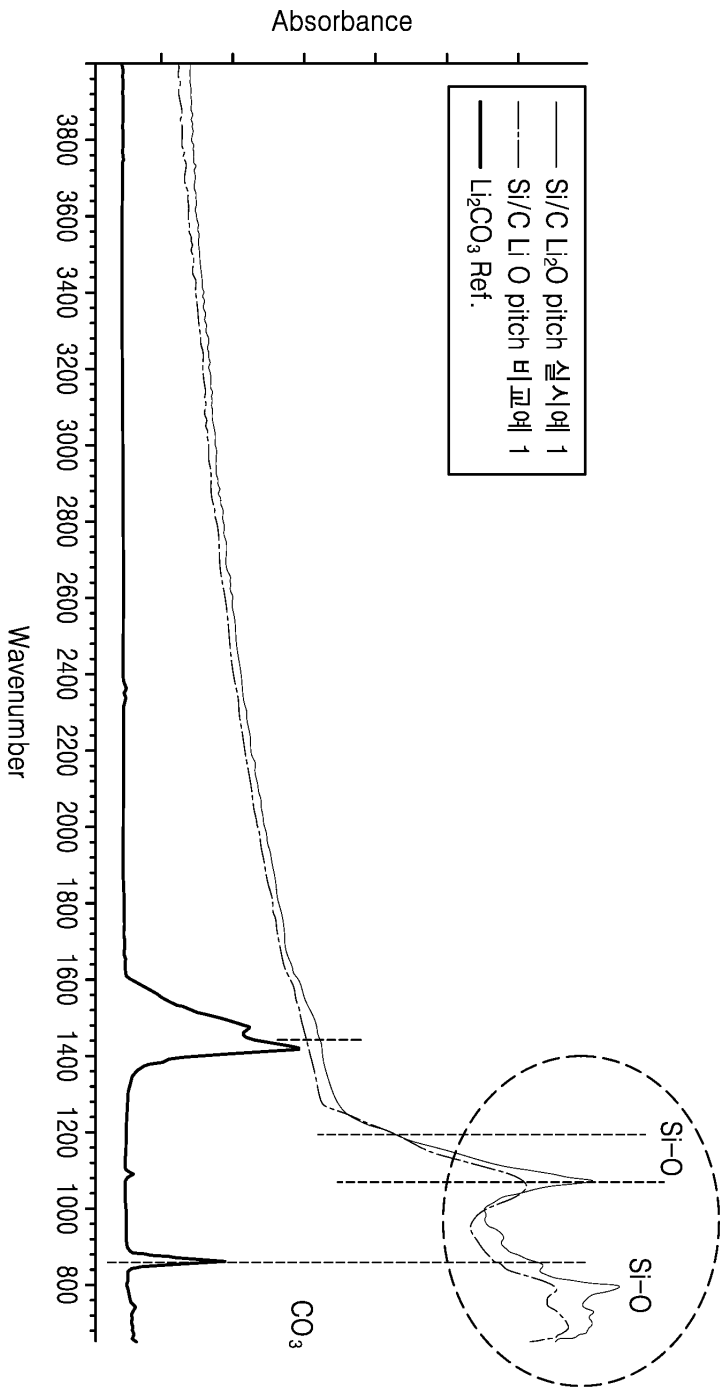
도면3



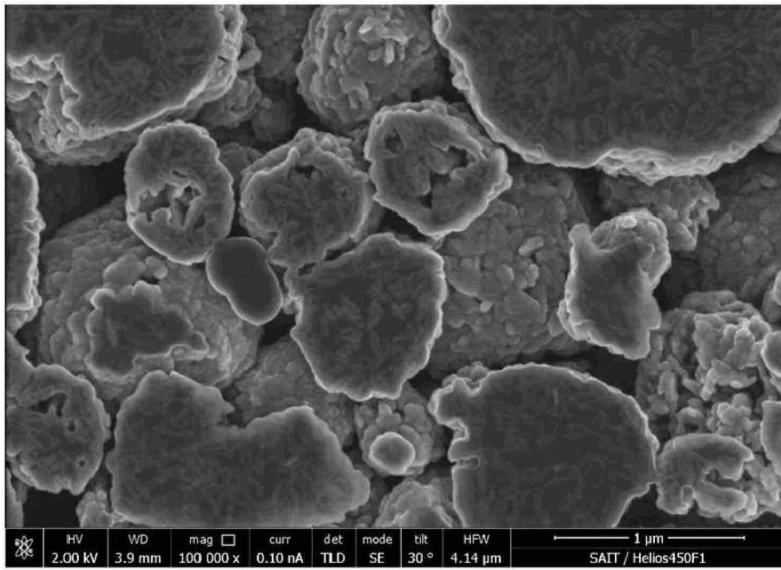
도면4



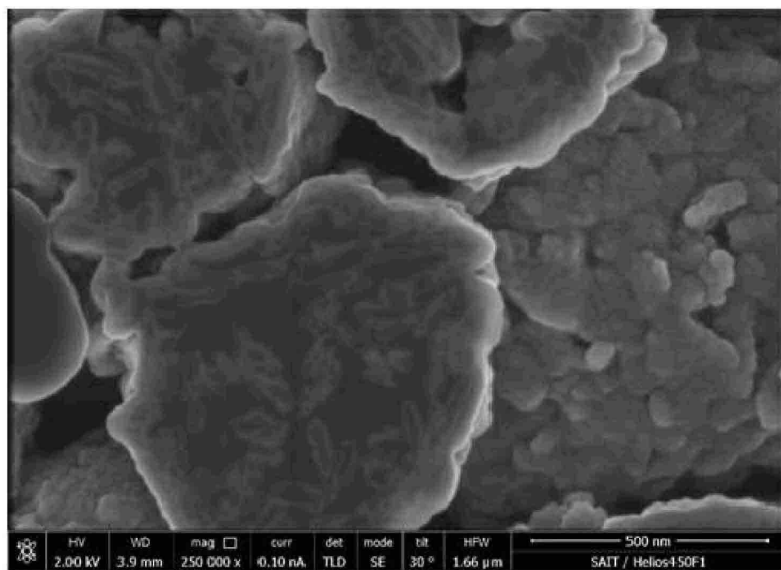
도면5



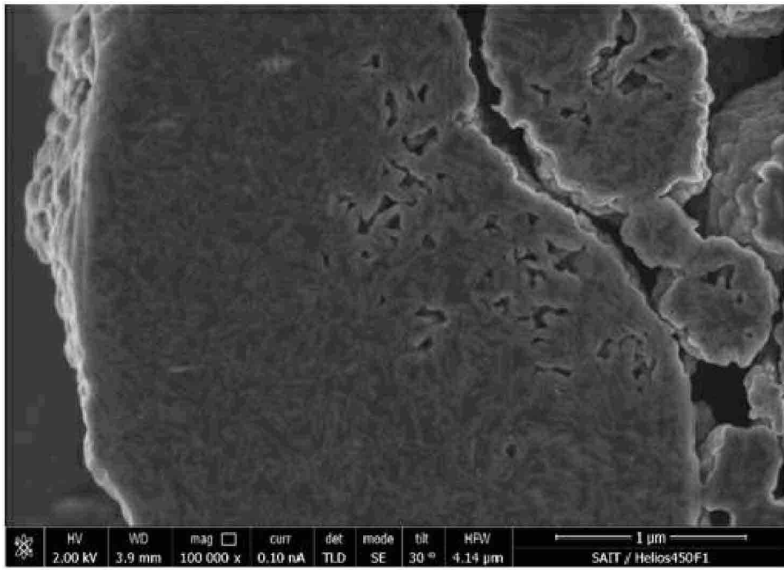
도면6a



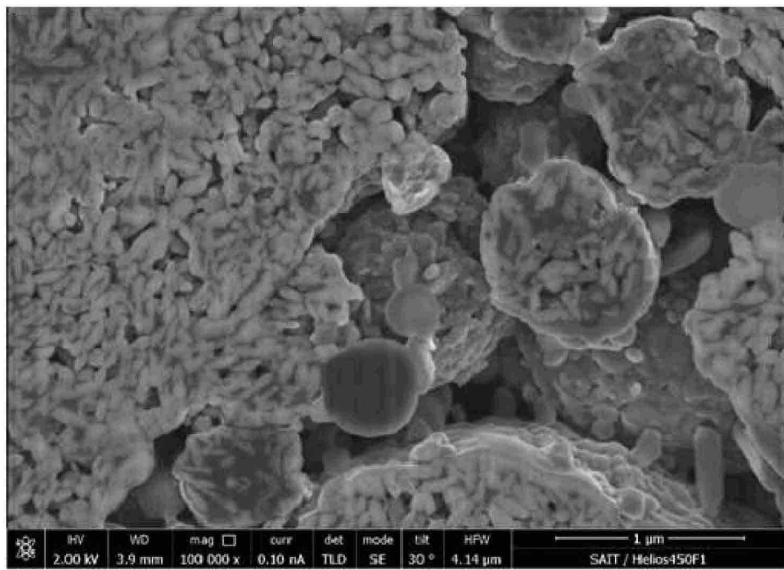
도면6b



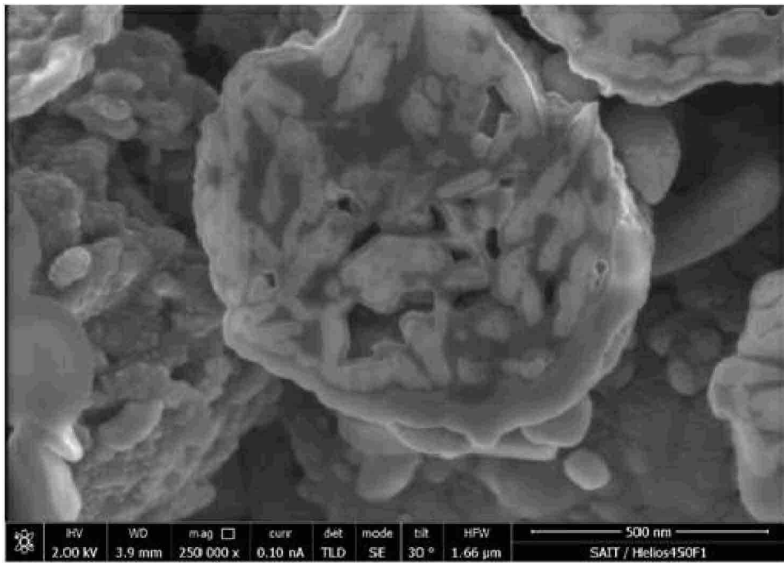
도면6c



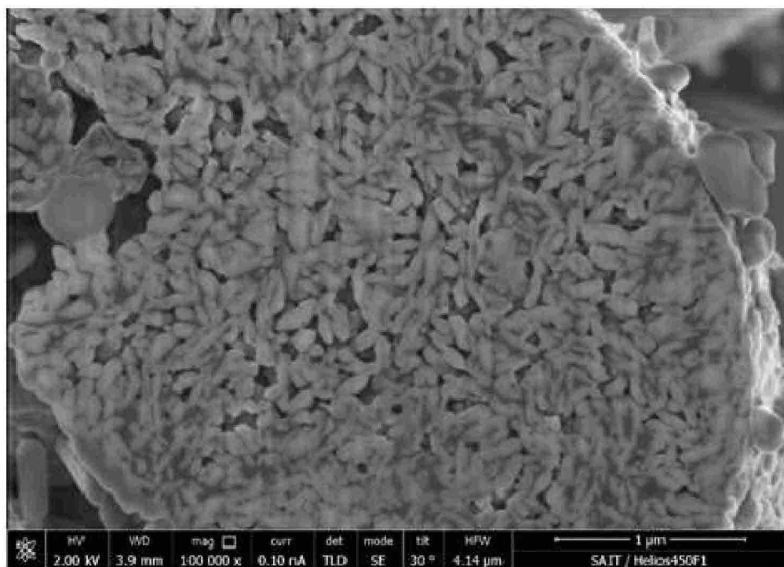
도면7a



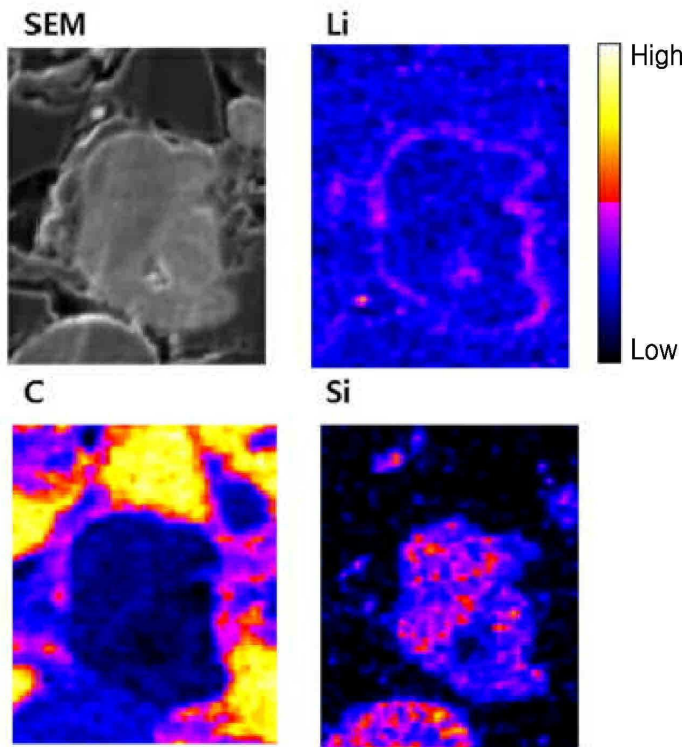
도면7b



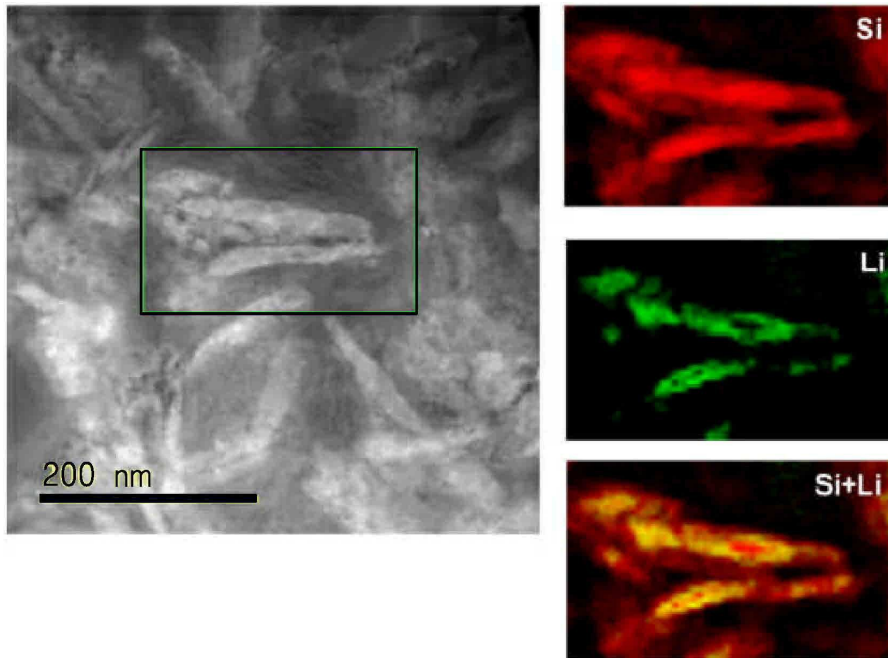
도면7c



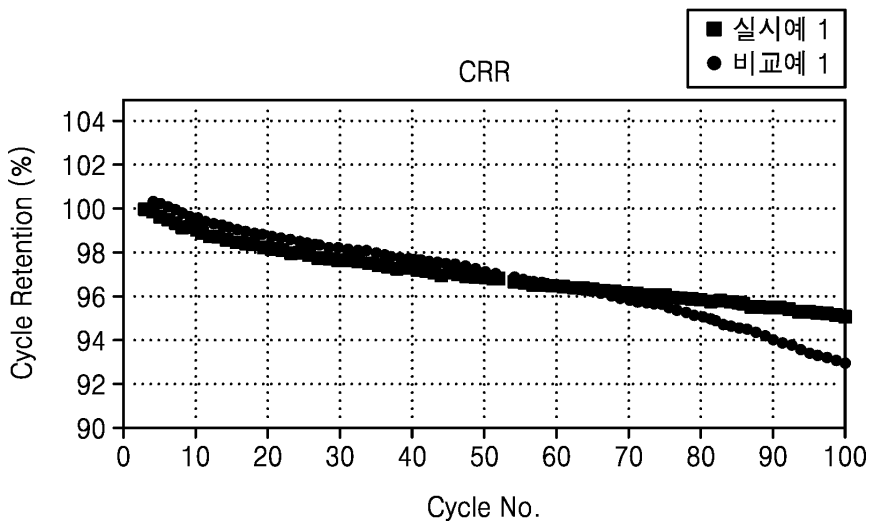
도면8



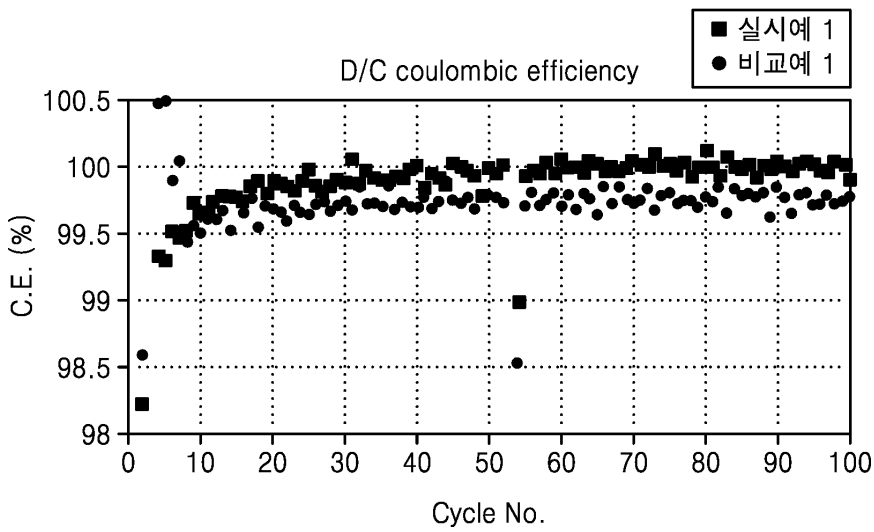
도면9



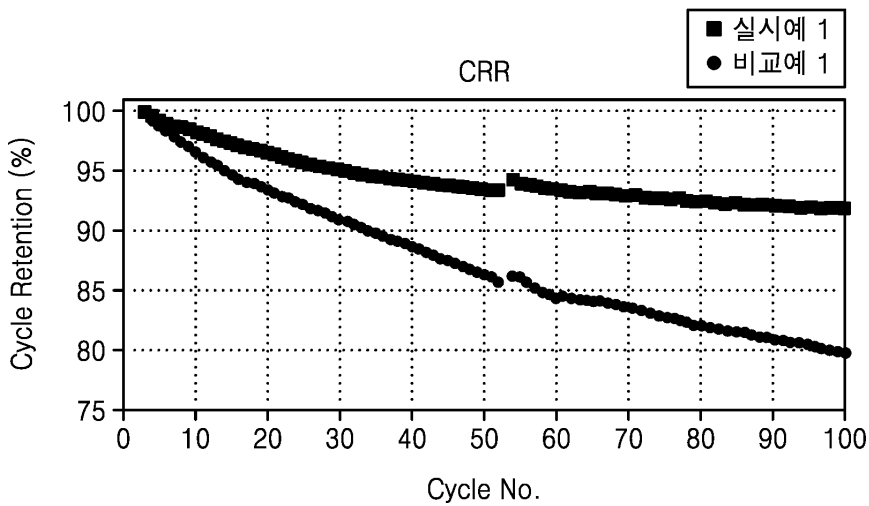
도면10



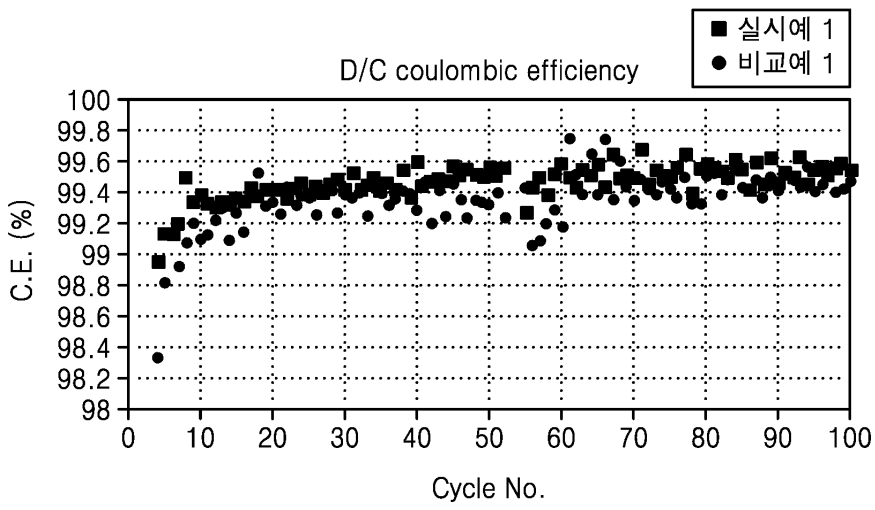
도면11



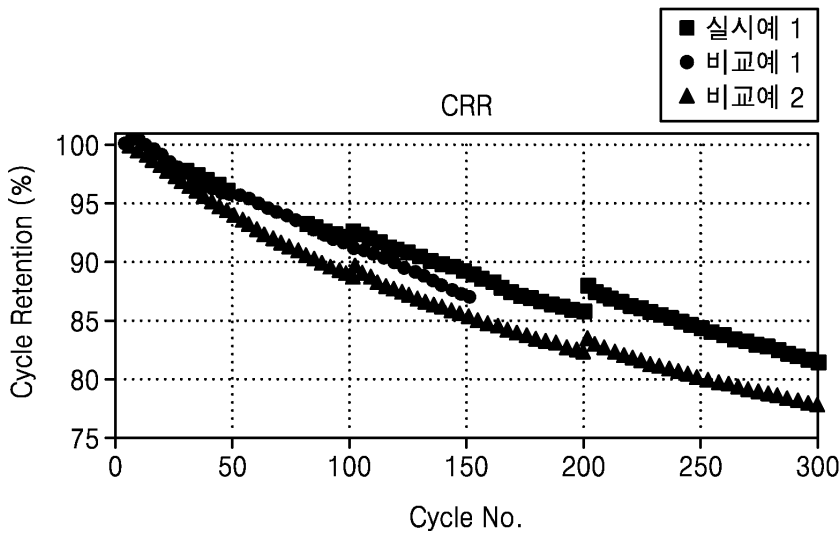
도면12



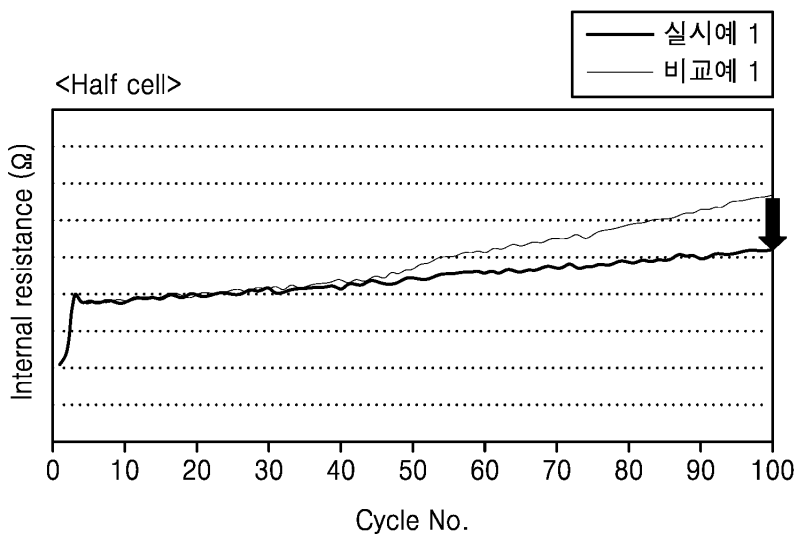
도면13



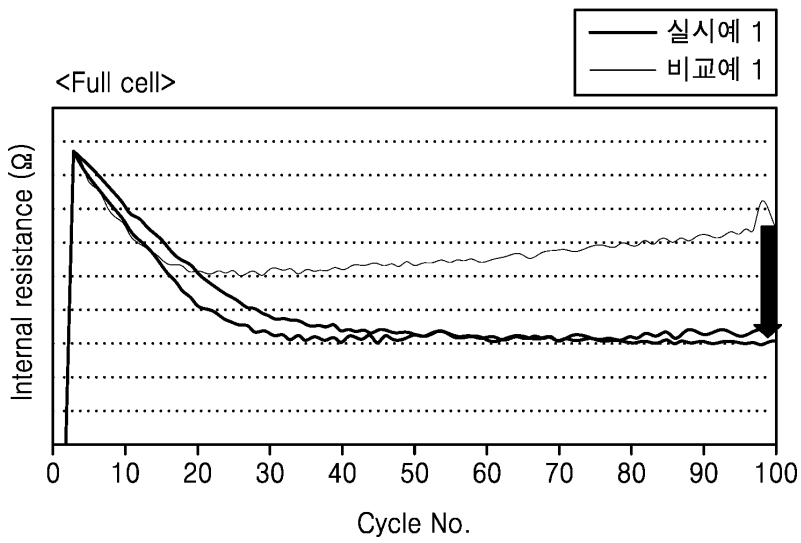
도면14



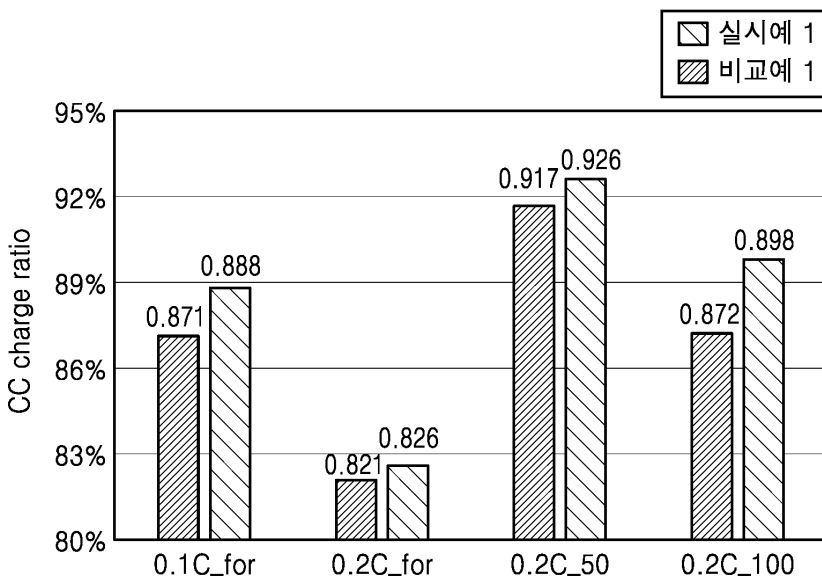
도면15



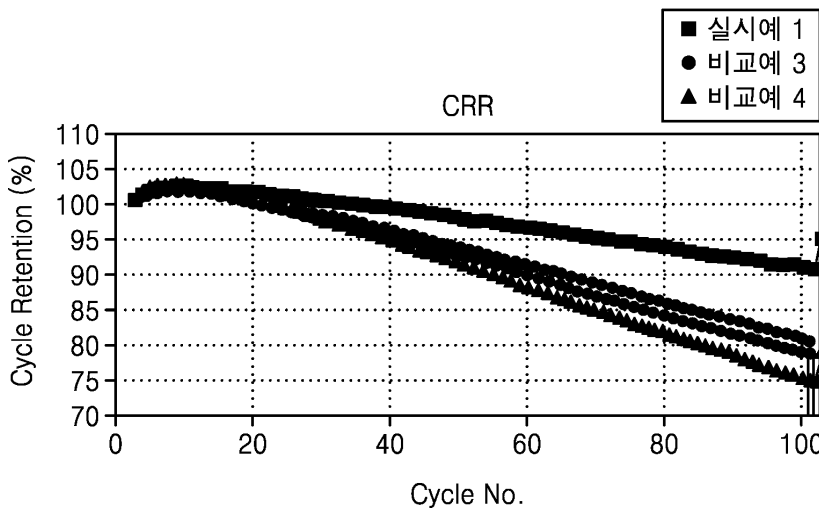
도면16



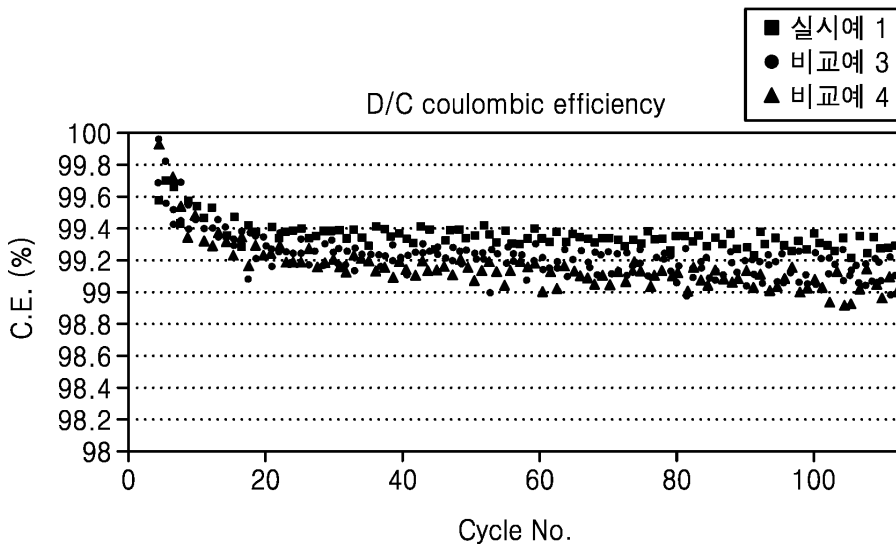
도면17



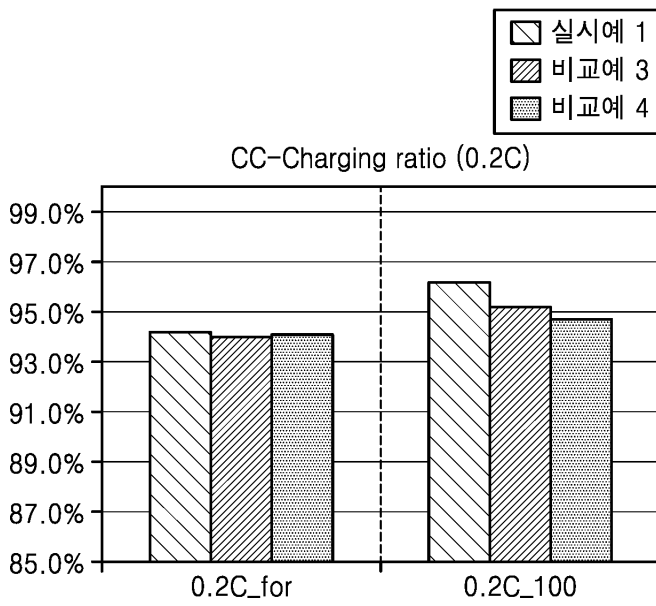
도면18



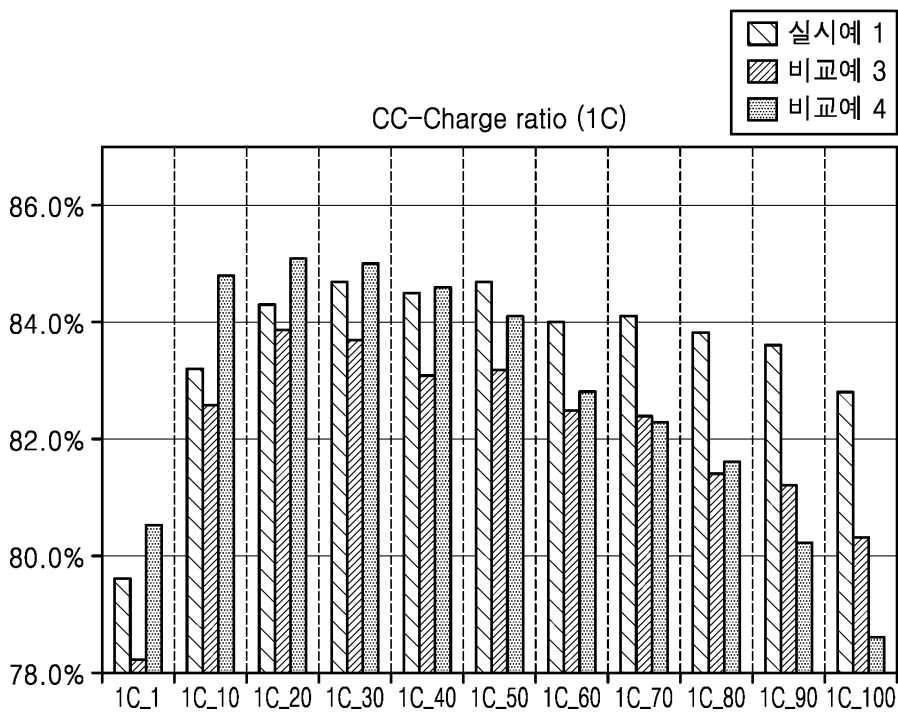
도면19



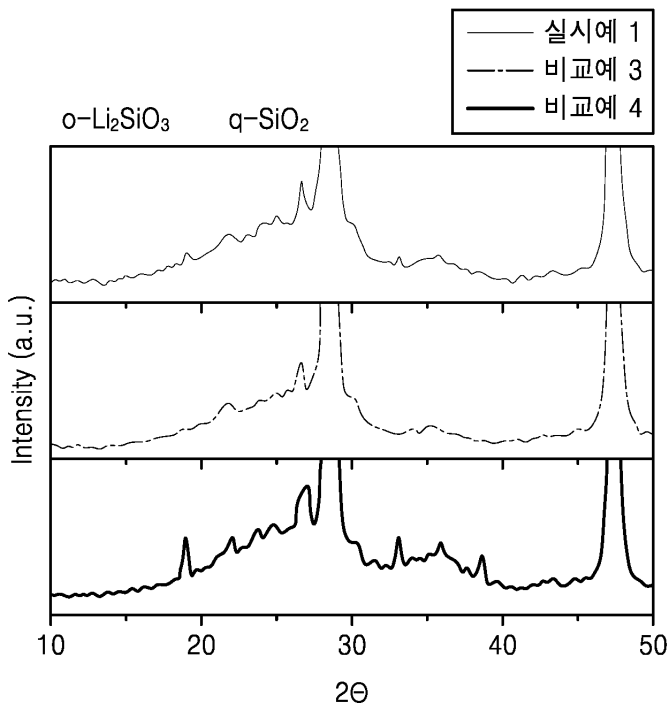
도면20



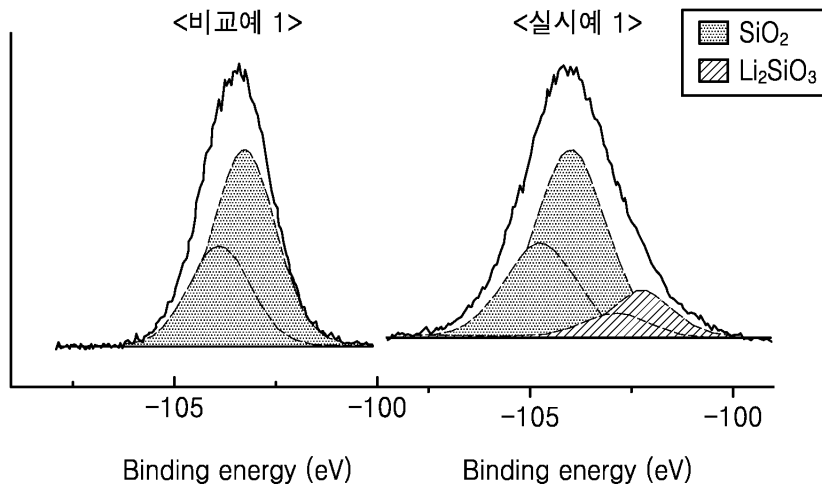
도면21



도면22



도면23



도면24

