



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월08일

(11) 등록번호 10-1583639

(24) 등록일자 2016년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/04 (2015.01)
 H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류
 H01M 4/366 (2013.01)
 H01M 10/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0007040

(22) 출원일자 2015년01월14일

심사청구일자 2015년01월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100062083 A*

KR1020130076866 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

군산대학교산학협력단

전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동, 군산대학교)

(72) 발명자

심중표

전라북도 군산시 칠성4길 20, 201동 1214호 (미룡동)

선호정

전라북도 군산시 축동로 34, 503동 1501호 (수송동, 군산수송동 제일오투그란데 2단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 15 항

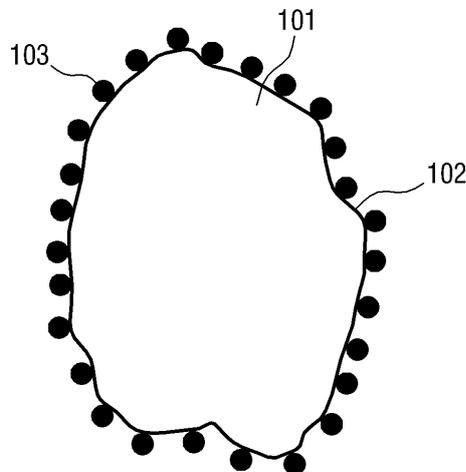
심사관 : 장정수

(54) 발명의 명칭 **음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요약

음극 활물질이 제공된다. 일 실시예에 따른 음극 활물질은, 결정성 탄소 입자; 상기 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 큰 탄소 코팅층; 및 상기 비정질 탄소층에 담지된 금속 입자;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

(72) 발명자

박경세

서울특별시 강남구 도곡로78길 22, 112동 205호 (대치동, 삼성아파트)

김소연

대전광역시 유성구 은구비로 31, 502동 501호 (지족동, 열매마을5단지)

이재호

경기도 안양시 동안구 경수대로733번길 23, 제106동 1903호 (호계동, 호계1차 현대홈타운)

명세서

청구범위

청구항 1

결정성 탄소 입자;

상기 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 크고, 상기 결정성 탄소 입자의 표면에 배치된 탄소 코팅층; 및

상기 탄소 코팅층의 표면에만 배치된 금속 입자;

를 포함하는 음극 활물질.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층인 음극 활물질.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 결정성 탄소 입자는 크기가 1 마이크로미터(μm) 이상 내지 20 마이크로미터 이하인 음극 활물질.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 결정성 탄소 입자는 흑연, 난흑연화 탄소(hard carbon), 이흑연화 탄소(soft carbon) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 탄소 동소체로 구성된 음극 활물질.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 상기 결정성 탄소 입자의 표면 전부 또는 일부를 덮고 있는 음극 활물질.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 금속 입자는 실리콘(Si), 주석(Sn), 납(Pb), 인듐(In), 비소(As), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 셀레늄(Se), 인(P), 은(Ag), 황(S), 비스무스(Bi) 및 이들의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 음극 활물질.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 금속 입자는 크기가 2 nm 이상 내지 200 nm 이하인 음극 활물질.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 제1 영역과 제2 영역을 포함하고,

상기 제1 영역은 단위면적 당 상기 금속 입자의 함량이 상기 제2 영역에 비해 높은 음극 활물질.

청구항 10

결정성 탄소 입자와 유기 화합물을 제1 교반하고, 제1 교반물을 열처리하여 탄소계 음극 활물질 전구체를 제조하는 단계; 및

탄소계 음극 활물질 전구체와 금속계 음극 활물질 전구체를 제2 교반하고, 제2 교반물에 환원제를 첨가하는 단계;

를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 환원제는 NaBH_4 , NaAlH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), 알데히드(aldehyde), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 폴리올(polyol) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제10 항에 있어서,

상기 금속계 음극 활물질 전구체는, 금속 염화물(chloride), 금속 질산염(nitrate), 금속 황산염(sulphate), 금속 요오드화물(iodide), 금속 아세트화물(acetate) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제10 항에 있어서,

상기 유기 화합물은 유기 고분자 화합물인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 유기 고분자 화합물은 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치, 타르계 수지 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제10 항에 있어서,

여과 및 세척 공정을 통해 잔류 환원제를 제거하는 단계;를 더 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제1 항 내지 제7항 및 제9 항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극; 및

상기 음극과 양극의 사이에 배치된 분리막;

을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 휴대용 전자기기가 경량화 및 고기능화 되어가고, 기기의 장시간 사용을 위해 구동전원의 출력특성은 점차 증가하고 있다. 이를 위해 다양한 종류의 이차전지, 즉, 납축전지, 니켈수소전지, 리튬이차전지가 사용되고 있는데, 이중 리튬이차전지는 작동전압이 높고 단위중량당 에너지밀도가 높다는 장점 때문에 휴대용 전자기기에 널리 사용되고 있다.
- [0003] 현재 리튬이차전지의 음극 활물질로는 층간물질인 흑연이 가장 널리 채용되고 있다. 흑연의 층간에 리튬이온이 가역적으로 삽입과 탈리가 가능하고, 이러한 삽입/탈리반응이 수백 또는 수천회 반복 가능하고, 가격도 상대적으로 저렴하여 음극활물질로 널리 사용되고 있으나, 이론용량이 372 mAh/g으로 한정된다.
- [0004] 음극 활물질의 용량을 향상시키고자 리튬 이온과 전기화학적으로 결합하여 화합물을 형성하는 금속 및 비금속 물질을 음극 활물질로 사용하기 위해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0005] 실리콘(Si)의 경우, 리튬과 반응하여 Li_4Si 화합물을 가역적으로 형성할 수 있고, 이를 용량을 환산할 경우 약 4200 mAh/g을 나타내어 흑연보다 약 11배 높은 용량을 얻을 수 있다. 주석(Sn)의 경우는 리튬과 $Li_{22}Sn_5$ 의 화합물 형성이 가능하고 이론용량은 약 993 mAh/g을 나타내며 흑연 용량의 약 2.7배에 해당한다. 이외에도 안티몬(Sb), 알루미늄(Al), 비스무스(Bi) 등 다양한 종류의 금속이 음극 활물질 후보로 연구되고 있다.
- [0006] 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 금속 입자를 사용하는 것은 아래와 같은 단점을 내포하고 있다. 흑연의 경우 전기화학적으로 리튬 이온과 반응하여 화합물을 형성할 때, 약 1.1 내지 1.2배 정도의 부피팽창이 발생하나, 금속 입자가 리튬 이온과 전기화학적으로 결합하여 화합물을 형성할 때, 실리콘(Si)의 경우 최대 약 4.12 배까지 부피가 팽창하기 때문에 충방전 동안 부피팽창과 수축이 반복적으로 진행되어 결정구조를 변화시키고 입자 붕괴(crack)을 일으켜 용량이 점차 감소하게 된다.
- [0007] 상기 종래 기술들은 결정질 탄소입자 표면에 금속입자를 위치시키기 위해 기계적인 혼합 등을 이용하였으며, 그 위에 비정질 탄소로 코팅하기 위해 고분자수지 등을 이용하여 코팅한 후 탄화과정을 거치기 위해 700℃이상에서 열처리하는 과정을 거친다. 이러한 과정을 통해 기계적인 작용에 의해 결정질 탄소가 물리적으로 영향을 받거나 고온 열처리과정에서 금속입자의 성장이 유도될 수 있어, 리튬이차전지 음극 활물질로서 사이클 수명에 영향을 줄 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 용량 및 사이클 특성이 향상된 음극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 용량 및 사이클 특성이 향상된 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 결정성 탄소 입자; 상기 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 크고, 상기 결정성 탄소 입자의 표면에 배치된 탄소 코팅층; 및 상기 탄소 코팅층에 담지된 금속 입자;를 포함한다.
- [0012] 상기 결정성 탄소 입자는 마이크로 입자일 수 있다. 상기 마이크로 입자는 입자 크기가 수 마이크로미터(μm) 내지 수백 마이크로미터인 입자이다. 비제한적인 일례에서, 상기 결정성 탄소 입자는 크기가 1 마이크로미터이상 내지 20 마이크로미터 이하일 수 있다. 결정성 탄소 입자의 크기가 커질수록 결정성 탄소 입자가 리튬이차전지의 충방전 과정에서 리튬이온에 대해 저항으로 작용할 수 있고, 리튬이차전지의 단위부피당 용량(mAh/L)을 저하시킬 수 있으므로, 다른 비제한적인 일례에서, 상기 결정성 탄소 입자의 크기는 10 마이크로미터 이하일 수 있고, 예를 들어, 5 마이크로미터 이상 내지 10 마이크로미터 이하일 수 있다.
- [0013] 상기 결정성 탄소 입자는 흑연, 난흑연화 탄소(hard carbon), 이흑연화 탄소(soft carbon) 및 이들의 혼합물로

구성된 군에서 선택된 하나 이상의 탄소 동소체로 구성될 수 있다.

- [0014] 상기 탄소 코팅층은 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 클 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층일 수 있다. 탄소 코팅층은 상기 결정성 탄소 입자의 표면 전부 또는 일부를 덮고 있을 수 있다.
- [0015] 탄소 코팅층의 두께를 특별히 제한되지 않으나, 비제한적인 일례에서, 상기 탄소 코팅층은 두께가 1 nm 이상 내지 900 nm 이하일 수 있다.
- [0016] 상기한 탄소 코팅층의 두께 범위 내에서 탄소 코팅층이 리튬이차전지의 충방전 과정에서 리튬이온에 대해 저항으로 작용하지 않을 수 있고, 리튬이차전지의 단위부피당 용량(mAh/L)를 최소화할 수 있다.
- [0017] 또한 상기한 탄소 코팅층의 두께 범위 내에서 탄소 코팅층에 의한 비가역반응의 증가를 억제할 수 있으므로, 리튬이차전지의 초기 비가역용량의 증가를 최소화할 수 있다.
- [0018] 상기 금속 입자는 실리콘(Si), 주석(Sn), 납(Pb), 인듐(In), 비소(As), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 셀레늄(Se), 인(P), 은(Ag), 황(S), 비스무스(Bi) 및 이들의 합금으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0019] 상기 금속 입자는 나노 입자이다. 상기 금속 입자는 크기가 200 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 입자는 크기가 2 nm 이상 내지 200 nm 이하이다.
- [0020] 상기 금속 입자는 상기 결정질 탄소 입자 100 중량부에 대해 5 중량부 이상 내지 70 중량부 이하일 수 있다.
- [0021] 상기 금속 입자는 상기 탄소 코팅층의 표면에 배치될 수 있다.
- [0022] 상기 탄소 코팅층은 제1 영역과 제2 영역을 포함할 수 있고, 상기 제1 영역은 단위면적 당 상기 금속 입자의 함량이 상기 제2 영역에 비해 높을 수 있다.
- [0023] 상기한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 제조 방법은, 결정성 탄소 입자와 유기 화합물을 제1 교반하고, 제1 교반물을 열처리하여 탄소계 음극 활물질 전구체를 제조하는 단계; 및 탄소계 음극 활물질 전구체와 금속계 음극 활물질 전구체를 제2 교반하고, 제2 교반물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함한다.
- [0024] 상기 유기 화합물은 유기 고분자 화합물일 수 있다. 비제한적인 일례로, 상기 유기 고분자 화합물은 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치, 타르계 수지 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0025] 상기 탄소계 음극 활물질 전구체는, 상기 결정성 탄소 입자의 표면에 상기 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 큰 상기 탄소 코팅층이 위치하는 구조를 가질 수 있다. 상기 탄소계 음극 활물질 전구체는 상기 결정성 탄소 입자의 표면의 전부를 상기 결정성 탄소 입자에 비해 표면 거칠기가 큰 상기 탄소 코팅층이 덮고 있는 구조를 가질 수 있다.
- [0026] 상기 금속계 음극 활물질 전구체는, 금속 염화물(chloride), 금속 질산염(nitrate), 금속 황산염(sulphate), 금속 요오드화물(iodide), 금속 아세트화물(acetate) 또는 이들의 혼합물 동일 수 있다.
- [0027] 상기 환원제는 NaBH_4 , NaAlH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), 알데히드(aldehyde), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 폴리올(polyol) 또는 이들의 혼합물 동일 수 있다.
- [0028] 상기 음극 활물질의 제조 방법은, 여과 및 세척 공정을 통해 잔류 환원제를 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명은 또한, 상기한 음극 활물질을 포함하는 이차전지를 제공한다. 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극의 사이에 배치된 분리막을 포함하고, 상기 음극은 상기한 음극 활물질을 포함한다. 비제한적인 일례에서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0030] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 실시예들은 적어도 다음과 같은 효과를 발휘할 수 있다.
- [0032] 용량 및 사이클 특성이 향상된 음극 활물질 및 이차전지를 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 개략적인 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 전자현미경 사진이다.
 도 3은 흑연 입자의 전자 현미경 사진이다.
 도 4 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 제조 공정의 개략적인 단면도들이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 포함하는 코인셀의 충방전 전압-용량 곡선이다.
 도 7 내지 도 9는 비교예들에 따른 음극 활물질들을 포함하는 코인셀의 충방전 전압-용량 곡선이다.
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질들을 포함하는 코인셀과 일 비교예에 따른 음극 활물질을 포함하는 코인셀의 충방전 사이클 특성 비교 그래프이다.
 도 11은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 음극 활물질의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 도면에서 층 및 영역들의 크기 및 상대적인 크기는 설명의 명료성을 위해 과장된 것일 수 있다.

[0036] 이하, 도면과 실험예들을 참고하여 본 발명의 실시예들에 대하여 설명한다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 개략적인 단면도이다.

[0038] 도 1을 참고하면, 음극 활물질(100)은 결정성 탄소 입자(101), 탄소 코팅층(102) 및 금속 입자(103)를 포함한다. 탄소 코팅층(102)은 결정성 탄소 입자(101)의 표면에 배치되고, 금속 입자(103)는 탄소 코팅층(102)에 담지된다. 금속 입자(103)는 탄소 코팅층(102)의 표면에 주로 배치될 수 있다.

[0039] 결정성 탄소 입자(101)는 층상 또는 다공성의 탄소물질로서, 리튬 이온이 결정성 탄소 입자의 층간 또는 기공 내부에 가역적으로 삽입 또는 탈리가 가능한 재료일 수 있다. 일례로, 결정성 탄소 입자(101)는 흑연, 난흑연화 탄소(hard carbon), 이흑연화 탄소(soft carbon) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 탄소 동소체로 구성될 수 있다. 흑연은 천연흑연과 인조흑연을 모두 포함한다.

[0040] 결정성 탄소 입자(101)의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 일례로, 구형, 타원형, 판상형, 원기둥형 등을 들 수 있다. 상기 결정성 탄소 입자는 마이크로 입자일 수 있다. 상기 마이크로 입자는 입자 크기가 수 마이크로미터(μm) 내지 수백 마이크로미터인 입자이다. 비제한적인 일례에서, 상기 결정성 탄소 입자는 크기가 1 마이크로미터 이상 내지 20 마이크로미터 이하일 수 있다. 다른 비제한적인 일례에서, 상기 결정성 탄소 입자는 크기가 5 마이크로미터 이상 내지 10 마이크로미터 이하일 수 있다.

[0041] 탄소 코팅층(102)은 결정성 탄소 입자(101)에 비해 표면 거칠기가 클 수 있다. 탄소 코팅층(102)의 거친 표면은 결정질 탄소 입자(101)에 비해 큰 비표면적을 제공한다. 탄소 코팅층(102)의 거친 표면은 금속 입자(103)가 결합될 수 있는 사이트(site)를 제공한다. 탄소 코팅층(102)의 거친 표면은 금속 입자(103)에 강한 결합력을 제공한다. 이에 대해서는, 이하에서 도 2 및 도 3을 참고하여 상세히 설명하기로 한다.

[0042] 탄소 코팅층(102)은 전해질의 분해를 억제할 수 있는 비정질 탄소 코팅층일 수 있다. 비정질 탄소 코팅층은 전해질의 분해를 억제하여 높은 효율의 이차전지를 제공할 수 있다.

[0043] 탄소 코팅층(102)은 결정성 탄소 입자(101)의 표면 전부를 덮고 있을 수 있다. 다시 말하면, 결정질 탄소 입자(101)와 탄소 코팅층(102)은 코어-셸(core-shell) 구조로 형성될 수 있다. 코어-셸 구조는 결정질 탄소 입자(101)과 전해질의 반응을 최소화 내지 방지할 수 있다.

- [0044] 탄소 코팅층(102)의 두께는 리튬 이온의 투과가 가능한 범위 내에서 결정될 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 일례에서, 탄소 코팅층(102)의 두께는 수 나노미터 이상 내지 수백 나노미터의 범위일 수 있고, 구체적으로, 1 nm 이상 내지 900 nm 이하의 범위 내에서 결정될 수 있다.
- [0045] 탄소 코팅층(102)은 유기 화합물을 열처리하여 탄화시키는 방법 등을 이용하여 결정질 탄소 입자(101)의 표면에 형성할 수 있다. 제조 방법에 대해서는 이하에서 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0046] 금속 입자(103)는 이차전지의 충전 과정에서 리튬 이온과 반응하여 리튬-금속 합금을 형성하고 이차전지의 방전 과정에서 리튬 이온의 탈리로 금속 입자(103)로 전환될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 비제한적인 일례로서, 실리콘(Si), 주석(Sn), 납(Pb), 인듐(In), 비소(As), 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 셀레늄(Se), 인(P), 은(Ag), 황(S), 비스무스(Bi) 및 이들의 합금 동일 수 있다.
- [0047] 금속 입자(103)는 크기는 2 nm 이상 내지 200 nm 이하이다. 금속 입자(103)는 2 nm 이상 내지 200 nm 이하의 크기에서 이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 금속 입자(103)의 크기가 200 nm를 초과하는 경우, 이차전지의 충방전 과정에서 금속 입자(103)에 크랙(crack)이 발생할 수 있다. 다시 말하면, 금속 입자(103)의 크기가 200 nm를 초과하는 경우, 이차전지의 충방전 과정에서 금속 입자(103)가 분쇄될 수 있다. 금속 입자(103)의 분쇄는 이차전지의 사이클 특성을 감소시킬 수 있다.
- [0048] 금속 입자(103)의 함량은 결정질 탄소 입자(101) 100 중량부에 대해 5 중량부 이상 내지 70 중량부 이하의 범위 내에서 결정될 수 있다.
- [0049] 금속 입자(103)는 탄소 코팅층(102)에 담지되며, 주로 탄소 코팅층(102)의 거친 표면에 배치될 수 있다. 탄소 코팅층(102)의 거친 표면과 금속 입자(103) 사이의 물리적인 상호인력(interaction)은 금속 입자(103)가 탄소 코팅층(102)에 강하게 결합될 수 있도록 할 수 있다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질의 전자 현미경 사진이다. 도 3은 흑연 입자의 전자현미경 사진이다.
- [0050] 구체적으로, 도 2는 흑연 입자의 표면에 탄소 코팅층이 형성되어 있고, 탄소 코팅층의 표면에 주석(Sn) 나노 입자가 결합된 음극 활물질의 전자 현미경 사진이고, 도 3은 흑연 입자의 전자 현미경 사진이다.
- [0051] 도 2 및 도 3을 참조하면, 탄소 코팅층은 흑연 입자에 비해 거친 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 탄소 코팅층의 거친 표면은 주석 나노 입자에 강한 결합력을 제공한다. 반면에, 흑연 입자의 표면은 탄소 코팅층에 비해 표면이 매끄러움을 확인할 수 있다. 흑연 입자의 매끄러운 표면과 주석 나노 입자 간의 물리적 상호 결합력은 탄소 코팅층의 거친 표면과 주석 나노 입자 간의 물리적 상호 결합력에 비해 상당히 낮다. 따라서, 흑연 입자의 매끄러운 표면에는 주석 나노 입자가 결합되기 어렵고, 이차전지의 충방전 과정에서 주석 나노 입자가 흑연 입자의 표면으로부터 떨어져 나갈 수 있다. 이러한 현상은 이차전지의 사이클 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 용량 저하를 유발한다.
- [0052] 반면에, 거친 표면을 가진 탄소 코팅층은 충방전 과정에서도 주석 나노 입자에 강한 결합력을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2의 음극 활물질을 음극에 사용한 이차전지는 흑연을 음극 활물질로 사용한 이차전지에 비해서 사이클 특성 및 용량 특성이 향상될 수 있다.
- [0053] 이하, 음극 활물질(100)의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0054] 도 4 내지 도 5는 음극 활물질(100)의 제조 공정의 개략적인 단면도들이다.
- [0055] 도 4는 결정성 탄소 입자(101)의 표면에 유기 화합물 코팅층(106)을 형성하는 단계를 개략적으로 도시하고 있다. 도 5는 결정성 탄소 입자(101)의 표면에 탄소 코팅층(102)을 형성하는 단계를 개략적으로 도시하고 있다.
- [0056] 도 4 및 도 5를 참고하면, 결정성 탄소 입자(101)의 표면에 유기 화합물 코팅층(106)을 형성하는 단계는, 결정성 탄소 입자(101)와 유기 화합물을 제1 교반하는 단계;와 제1 교반물을 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0057] 결정성 탄소 입자(101)는 전술한 바 있으므로, 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0058] 유기 화합물은, 탄소 코팅층(102)을 형성하기 위한 전구체로서, 특별히 제한되지 않는다. 유기 화합물은 유기 고분자 화합물일 수 있고, 비제한적인 일례로서, 유기 고분자 화합물은 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치, 타르계 수지 또는 이들의 혼합물 동일 수 있다.
- [0059] 제1 교반물을 열처리함으로써 탄소 코팅층(102)이 결정성 탄소 입자의 표면에 형성된 탄소계 음극 활물질 전구체를 제조할 수 있다. 열처리 온도, 시간 등은 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 일례에서, 열처리 온도는

500 °C 이상일 수 있고, 열처리하는 분위기는 불활성 가스 분위기 하에서 진행될 수 있다. 비제한적인 일례에서, 불활성 가스 분위기는 질소 분위기 일 수 있다.

- [0060] 도 1 및 도 5를 참고하면, 도 5에 도시된 공정 이후에, 탄소 코팅층(102)의 표면에 금속 입자(103)를 담지할 수 있다. 탄소 코팅층(102)의 표면에 금속 입자(103)를 담지하는 단계는, 탄소계 음극 활물질 전구체와 금속계 음극 활물질 전구체를 제2 교반하는 단계; 및 제2 교반물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함한다. 탄소 코팅층(102)의 표면에 금속 입자(103)를 담지하는 단계를 통해서 도 1의 음극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 다른 음극 활물질의 제조 방법은, 금속계 음극 활물질 전구체를 금속으로 환원시키는 과정을 통해서 탄소 코팅층(102)의 표면에 금속 입자(103)를 담지시킬 수 있다. 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조 방법은, 고온 열처리 공정없이 금속 입자(103)를 용액상에서 환원법에 의해 탄소 코팅층(102) 상에 생성시킬 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 금속 입자(103)는 100 °C이하의 온도에서 환원제에 의해 용액상에서 형성되어 탄소 코팅층(102)의 표면에 물리적으로 결합될 수 있다. 따라서, 제조 과정 중에 금속 입자(103)가 성장하는 것을 방지 내지 억제할 수 있다.
- [0063] 금속 입자(103)는 이차전지의 충전 시에는 리튬 이온과 전기 화학적으로 직접 반응하여 리튬-금속 합금을 형성하고, 방전 시에는 가역적으로 리튬 이온과 분리되어 금속 입자(103)로 변환된다.
- [0064] 금속계 음극 활물질 전구체는, 금속 입자(103)를 제공하는 역할을 할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 비제한적인 일례에서, 금속 염화물(chloride), 금속 질산염(nitrate), 금속 황산염(sulphate), 금속 요오드화물(iodide), 금속 아세트화물(acetate) 또는 이들의 혼합물 동일 수 있다.
- [0065] 상기 환원제는 금속계 음극 활물질 전구체를 금속 입자(103)로 환원시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 일례에서, NaBH₄, NaAlH₄, LiBH₄, LiAlH₄, 히드라진(hydrazine), 알데히드(aldehyde), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 폴리올(polyol) 또는 이들의 혼합물 동일 수 있다.
- [0066] 상기한 음극 활물질의 제조 방법은, 여과 및 세척 공정을 통해 잔류 환원제를 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 한편, 탄소 코팅층(102)의 내부에 금속 입자(103)가 위치하도록 음극 활물질을 제조할 수 있다. 비제한적인 일례로, 전술한 도 4의 제1 교반 단계에서, 결정성 탄소 입자, 유기 화합물, 금속 입자를 함께 교반한 후 열처리하는 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 다만, 이 경우에는, 열처리 단계에서 금속 입자가 성장할 수 있고, 200 nm 를 초과하는 금속 입자가 생성될 수 있다. 200 nm 를 초과하는 금속 입자는 전술한 바와 같이, 충방전 과정에서 리튬-금속 합금의 분리 또는 금속 입자의 크랙(crack)을 유발할 수 있다.
- [0068] 도 6 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 다른 음극 활물질을 포함하는 코인셀의 실험결과들이다.
- [0069] 구체적으로, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 포함하는 코인셀의 충방전 전압-용량 곡선이다. 도 7 내지 도 9는 비교예들에 따른 음극 활물질들을 포함하는 코인셀의 충방전 전압-용량 곡선이다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질들을 포함하는 코인셀과 일 비교예에 따른 음극 활물질을 포함하는 코인셀의 충방전 사이클 특성 비교 그래프이다.
- [0070] 도 6 내지 도 10을 참고하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 포함하는 코인셀들의 제조예와, 실험예 등을 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0071] <실시예 1>
- [0072] C₁₂H₂₂O₁₁(Aldrich Co) 1.0g을 증류수에 녹인 후, 흑연(Posco Chemtech) 1.8g을 첨가하였다. 60 °C에서 교반하면서 증류수를 천천히 증발시키고, C₁₂H₂₂O₁₁가 흑연 표면에 코팅되도록 하였다. 이후, C₁₂H₂₂O₁₁가 코팅된 흑연을 오븐에서 80 °C로 2시간 건조하여 용매를 완전히 제거하였다.
- [0073] C₁₂H₂₂O₁₁가 코팅된 흑연을 튜브로에 넣고 질소 분위기하에서 700 °C로 2시간 열처리하여 C₁₂H₂₂O₁₁를 탄화시켰다. 그 결과, 흑연 표면에 중량비로 10 중량%의 비정질 탄소 코팅층이 형성되었다.
- [0074] 비정질 탄소 코팅층이 형성된 흑연 0.7g을 증류수에 분산시키고, SnCl₂ (Aldrich Co) 0.28g을 첨가하고 교반하

였다. 여기에 환원제인 0.2M NaBH₄ 용액 250ml를 천천히 첨가하였다. 환원제 용액이 모두 첨가된 후 12 시간 동안 교반하면서 Sn 나노 입자가 흑연 표면의 비정질 탄소 코팅층에 담지되도록 하였다. 잔류하는 환원제를 제거하기 위해 여과와 세척을 반복 진행한 후 건조하여 중량비로 20 중량%의 Sn 나노 입자가 담지된 음극 활물질을 제조하였다.

[0075] 제조된 음극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF, Arkema)을 90:10의 중량비로 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone, Aldrich) 용액 내에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고 이를 Cu 호일 집전체 위에 닥터 블레이드(Dr. blade) 방식으로 캐스팅하여 도포한 후 건조하고 압착하여 음극을 제조하였다.

[0076] 상기 음극을 1cm²로 컷팅하여 코인셀(coin cell) 2032 (Hoshen)에 넣고, 그 위에 분리막인 폴리프로필렌 다공성 필름(Celgard 2400)과 리튬 금속 호일을 위치시키고, 전해액으로 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate, DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate, EMC) 혼합용액을 첨가하여 코인셀을 제작하였다.

[0077] <비교예 1>

[0078] C₁₂H₂₂O₁₁를 이용한 비정질 탄소 코팅층의 형성과정을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 흑연의 표면에 Sn 나노 입자가 위치하는 음극 활물질을 제조하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제작하였다.

[0079] <비교예 2>

[0080] 음극 활물질로 흑연을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제작하였다.

[0081] <비교예 3>

[0082] Sn 금속 나노 입자의 담지를 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 흑연의 표면에 비정질 탄소 코팅층이 형성된 음극 활물질을 제조하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제작하였다.

[0083] <실험예>

[0084] 실시예 1, 비교예 1 내지 3의 코인셀을 이용하여 충방전 실험을 진행하였다. 충방전 시험은 0.01 ~ 1.0V (vs. Li/Li+)에서 30회 실시하였다. 하기 표 1에 실시예 1과 비교예 1 내지 3의 충방전 시험 결과 중 첫 번째 방전용량, 충방전 효율 및 30회 사이클 후 용량 유지율을 나타내었다.

표 1

[0085]

구분	첫 번째 방전용량 (mAh/g)	첫 번째 충방전 효율 (%)	용량유지율(%) (30회 충방전 후)
실시예1	479	80.2	99.7
비교예1	447	82.5	89.5
비교예2	351	80.3	99.8
비교예3	318	64.4	99.5

[0086] 표 1과 도 7 내지 도 11에 나타난 바와 같이 실시예 1의 첫 번째 방전용량은 일반 흑연 이론용량(372mAh/g)보다 약 27.8% 높게 나타났으며, 첫 번째 충방전 효율 또한 비교예 2의 흑연과 유사하게 나타났다. 또한, 30회 사이클 후 용량 유지율은 초기 용량값의 99.7%를 유지하여 사이클 수명도 우수하게 나타났다.

[0087] 실시예 1에서 탄소입자인 흑연의 용량을 이론용량인 372mAh/g으로 가정할 경우, 금속 나노 입자인 Sn만의 용량

은 약 850mA/g으로 계산이 가능하며 이는 Sn의 이론용량(993mAh/g) 대비 85.6%에 해당된다.

- [0088] 비정질 탄소가 코팅된 흑연의 초기 용량이 318mAh/g으로 낮았으나, 도 11에 나타난 바와 같이 이후 사이클에서 용량이 약 380mAh/g까지 증가하였으며, 이론용량보다 높게 나타난 원인은 코팅된 비정질 탄소에 일부 리튬이온이 삽입과 탈리되는 반응에 기인한다.
- [0089] 도 11은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 음극 활물질의 개략적인 단면도이다.
- [0090] 도 11을 참고하면, 다른 일 실시예에 따른 음극 활물질은 탄소 코팅층(102)이 제1 영역(R1)과 제2 영역(R2)을 포함할 수 있다. 제1 영역(R1)은 금속 입자(103)의 함량이 제2 영역(R2)에 비해 높을 수 있다.
- [0091] 한편, 본 발명의 일 실시예는 도 1 또는 도 11의 음극 활물질을 포함하는 이차전지(미도시)를 제공한다. 이차전지는 양극(미도시), 음극(미도시), 상기 양극과 음극의 사이에 배치된 분리막(미도시) 및 전해질을 포함하고, 음극은 도 1 또는 도 11의 음극 활물질을 포함한다. 비제한적인 일례에서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0092] 양극은 비제한적인 일례에서, 하기의 양극 활물질을 포함할 수 있다. 다만, 이로 제한되는 것은 아니다. 양극 활물질은 고상법, 수열법, 졸-겔 법 등을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0093] 양극 활물질은, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (여기서, y 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, y = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, y = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등일 수 있다.
- [0094] 분리막은, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포; 크라프트지 등이 사용될 수 있다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(CelgardR 2400, 2300(Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.
- [0095] 전해질은 비수계 전해질일 수 있고, 비수 전해질, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 비수 전해질로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 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, Li₃N, LiI, Li₃NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등이 사용될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.
- [0097] 기타, 리튬 이차전지의 제조방법 등은 당해 업계에 알려져 있으므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0098] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

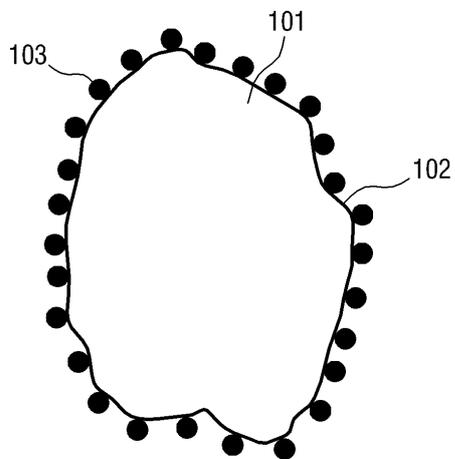
부호의 설명

[0099]

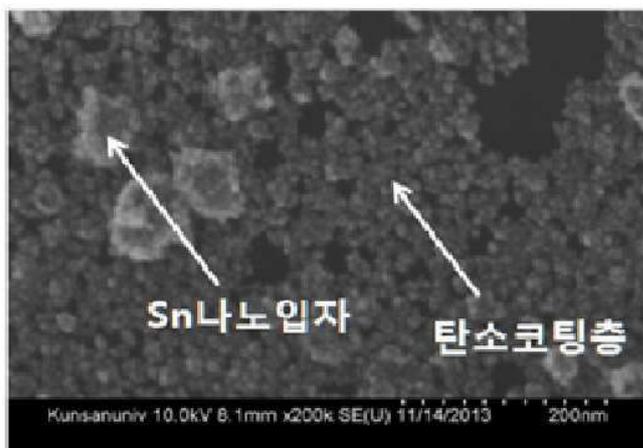
- 100: 음극활물질
- 101: 결정성 탄소 입자
- 102: 비정질 탄소 코팅층
- 103: 금속 입자
- 106: 유기 화합물 코팅층

도면

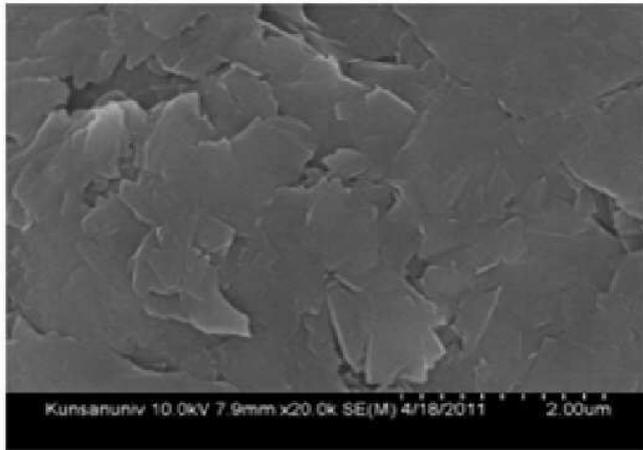
도면1



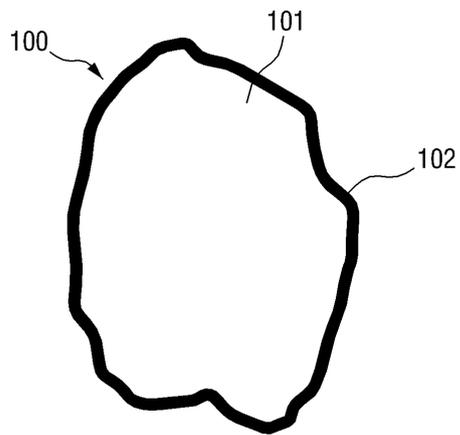
도면2



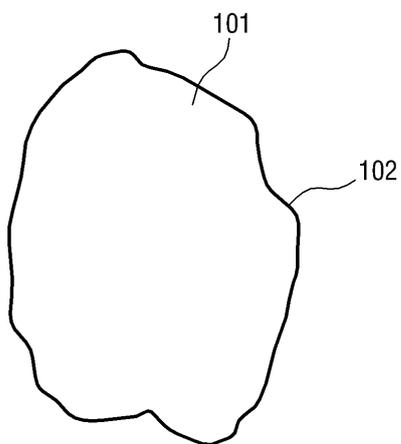
도면3



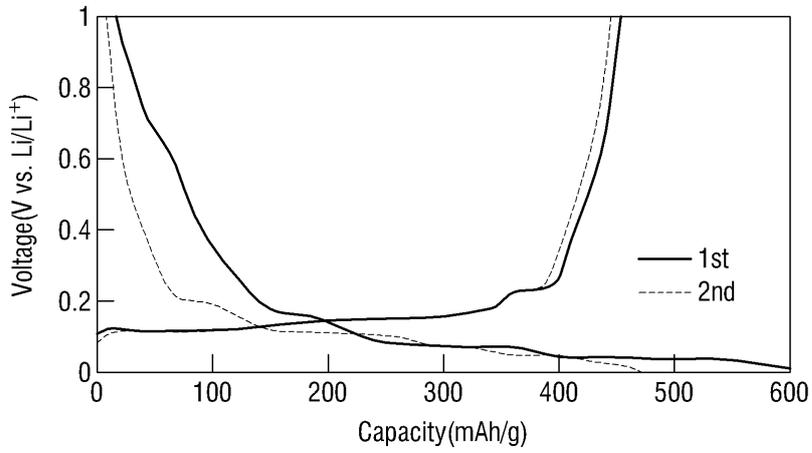
도면4



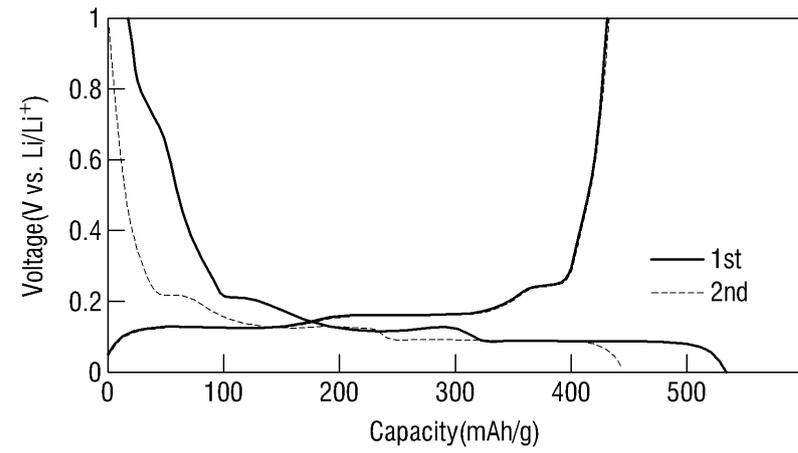
도면5



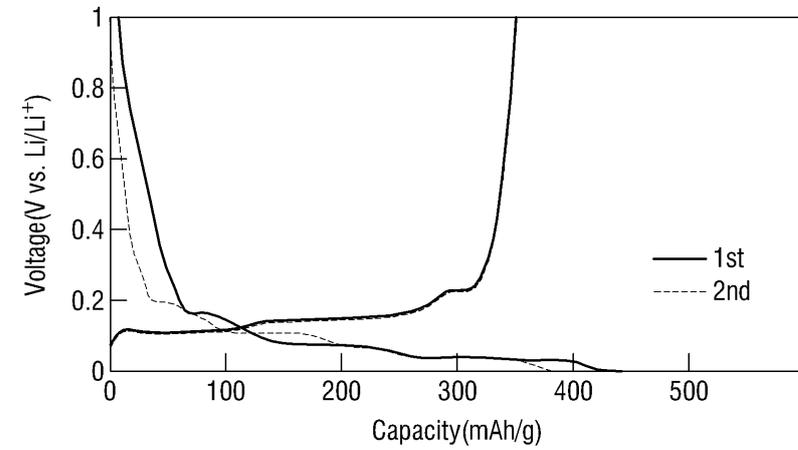
도면6



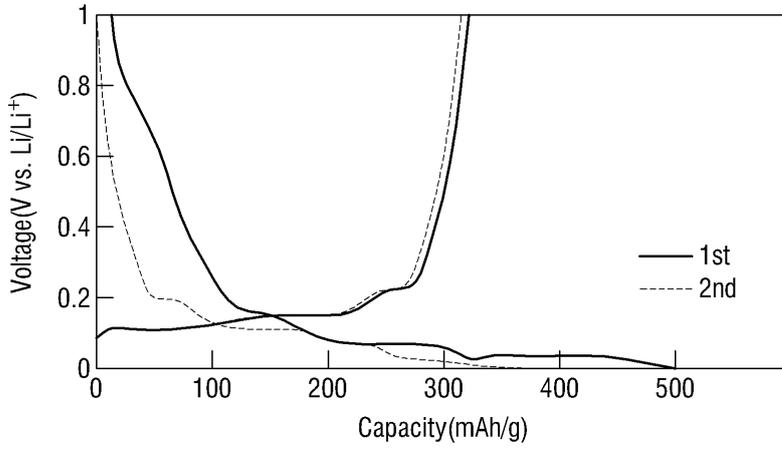
도면7



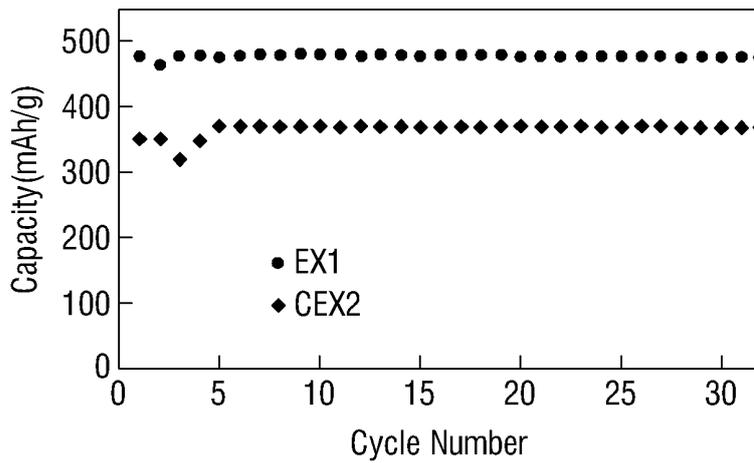
도면8



도면9



도면10



도면11

