



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월03일
 (11) 등록번호 10-1356988
 (24) 등록일자 2014년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
 H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0108777
 (22) 출원일자 2011년10월24일
 심사청구일자 2011년10월24일
 (65) 공개번호 10-2013-0044627
 (43) 공개일자 2013년05월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008305608 A*
 KR1020060125538 A
 KR1020070056323 A
 KR100646558 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 일진전기 주식회사
 경기도 화성시 만년로 905-17 (안녕동)
 (72) 발명자
 성민석
 경기 화성시 효행로 1076-9, 205동 1003호 (병점동, 안화마을우남퍼스트빌2차아파트)
 이두경
 서울특별시 강서구 양천로63길 38, 106동 702호 (염창동, 강변한솔 솔파크)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 이노

전체 청구항 수 : 총 10 항

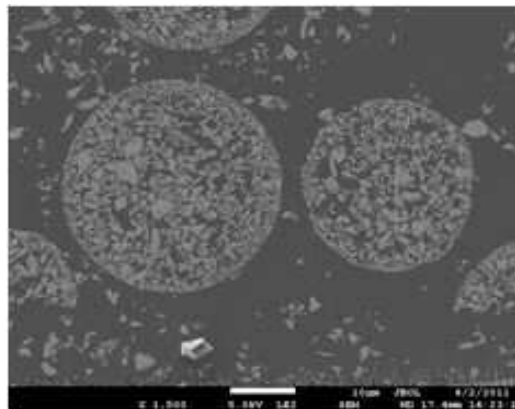
심사관 : 정승두

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

(57) 요약

본 발명은 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 다공질도가 5%~70%인 음극 활물질을 개시한다. 본 발명은 본 발명은 고용량 특성을 가지면서, 전지 효율 및 수명을 탁월하게 유지할 수 있는 음극 활물질 및 그를 사용한 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

이승철

서울 양천구 목동서로 340, 926동 105호 (신정동,
목동9단지아파트)

박기덕

경기도 안산시 상록구 송호로 7-7, 402호 (이동)

특허청구의 범위

청구항 1

1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 다공도가 5%~70%이고,

상기 1차 입자는 활성 규소를 포함하는 A상, 및 규소와 전이금속을 포함하는 금속 합금 매트릭스를 가지는 B상을 포함하며, 하기 일반식 1의 조건을 만족하는 음극 활물질.

[일반식 1]

$$X \geq 500 \text{ Hv}$$

상기 일반식 1에서 X는, 100 gf에서 측정된 상기 합금 매트릭스의 비커스 경도를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5~30 μm 인 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 2차 입자의 압축 강도는 50MPa 이상 250MPa 이하인 음극 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전이금속은 Zn, Co, Ni, Fe, Zr, Cr, P, Cu, P, V, Mn, Nb, Mo, Ti, Ce, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상인 음극 활물질.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 A상은 활성 규소의 단일상으로 이루어지는 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 A상 및 B상은 합금 형태로 존재하는 음극 활물질.

청구항 9

제1항 내지 제3항, 제5항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극과, 양극, 그리고 전해질을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 음극의 극판 밀도는 0.7g/cc ~ 2.5g/cc 인 리튬이차전지.

청구항 11

활성원소와 전이금속을 혼합하여 1차 입자를 제조하는 단계; 및

상기 1차 입자를 응집시켜 다공도가 5%~70%인 2차 입자를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 2차 입자를 제조하는 단계는,

상기 1차 입자와 응집제를 혼합한 용액을 분사장치로 분사하는 동시에 건조시켜 상기 2차 입자를 제조하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 2차 입자를 제조하는 단계 이후에,

상기 제조된 2차 입자를 800~1200℃로 열처리하여 기계적 강도를 향상시키는 단계를 더 수행하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 음극 활물질에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 다공을 갖는 음극 활물질 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이차 전지는, 전기 화학 반응을 통하여 충전 및 방전을 반복할 수 있는 화학전지이며, 그 대표적인 예로는 리튬 이차 전지가 있다. 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 흑연과 같은 탄소계 재료를 음극으로 이용하고, 리튬 함유 화합물을 양극에 이용하며, 리튬염을 전해질에 이용한다.

[0003] 휴대용 전자 기기에는, CPU 및 LCD 등 소비 전력이 큰 소자가 탑재되고, 또한 다기능화에 수반하여 소비 전력이 증대되고 있다. 이에 따라 전자 기기의 전원으로 자주 사용되는 리튬 이차 전지 등의 고용량화에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0004] 그러나, 현재 범용되는 음극 활물질인 흑연은 높은 충방전 용량을 얻을 수 없다는 문제가 있다. 이에 따라 탄소계 음극 활물질의 대체 재료로서, 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 금속 재료에 대한 연구가 진행되고 있고, 그러한 대체 물질로서 규소(Si) 및 주석(Sn) 등의 활성원소가 주목을 받고 있다.

[0005] 그러나, 규소(Si)를 음극 물질로 이용하는 전지의 경우, 충전 시에 음극으로 이동된 리튬 이온이 규소(Si)에 삽입되는 과정에서 규소의 체적 팽창이 발생한다.

[0006] 또한, 방전 시에는 규소로부터 리튬 이온이 이탈하고, 이에 따라 규소(Si)가 다시 수축된다. 따라서, 충방전이 반복되면서, 금속이 미분화되고, 사이클 특성이 떨어지는 단점이 있다.

[0007] 특허문헌 1은, 드라이 프로세스(dry process)에 의해 형성된 규소 박막을 음극 활물질로서 이용한 리튬 이차 전지를 개시한다. 특허문헌 1에서 규소 박막은, 그 두께 방향으로 형성되는 단락에 따라서 주상으로 분리되는 구조를 가진다. 특허문헌 1은 규소 박막의 물리적 형상에 의하여 규소의 팽창 및 수축을 완화하려는 시도이나, 박막의 생산성이 크게 떨어지고, 따라서 실제 전지 양산화에는 적용되기 어렵다.

선행기술문헌

[0008] (특허문헌 1) 일본특허공개공보 제2006-286312호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 충방전시 체적의 변화가 상대적으로 적은 음극 활물질 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 특징에 따른 음극 활물질은, 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자이며, 다공질도가 5%~70%를 갖는다.

[0011] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 음극 활물질은, 1차 입자가 활성 규소를 포함하는 A상, 및 규소 및 전이금속을 포함하는 금속 합금 매트릭스를 가지는 B상을 포함하며, 하기 일반식 1의 조건을 만족한다.

[0012] [일반식 1]

[0013] $X \geq 500 \text{ Hv}$

[0014] 상기 일반식 1에서 X는, 100 gf에서 측정된 상기 합금 매트릭스의 비커스 경도를 나타낸다.

[0015] 본 발명의 일 특징에 따른 음극 활물질 제조방법은, 활성원소와 전이금속을 혼합하여 1차 입자를 제조하는 단계, 및 상기 1차 입자를 응집시켜 다공도가 5%~70%인 2차 입자를 제조하는 단계를 포함한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 음극 활물질 제조방법은, 2차 입자를 제조하는 단계에서, 상기 1차 입자와 응집제를 혼합한 용액을 분사장치로 분사하는 동시에 건조시켜 상기 2차 입자를 제조한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 음극 활물질 제조방법은, 2차 입자를 제조하는 단계 이후에, 제조된 2차 입자의 기계적 강도를 향상시키는 단계를 더 수행한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 음극 활물질의 팽창 및 수축이 효과적으로 억제되어 지속적인 고용량화가 가능하다. 또한, 간단한 제조방법으로 다공질의 음극 활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 내지 3은 실시예의 1차 입자에 대한 SEM 또는 TEM 측정 결과이고,

도 4 내지 6은 실시예의 2차 입자에 대한 SEM 또는 FE-SEM 측정 결과이고,

도 7은 실시예의 사이클 수명 특성을 나타내는 그래프이고,

도 8은 실시예와 비교예의 활물질로 제조한 극판의 충방전 후의 상태를 관찰한 사진이고,

도 9는 실시예에 따라 제조된 음극 활물질에 대한 $\text{CuK}\alpha$ 선 XRD 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 음극 활물질을 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 음극 활물질은 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자로 구성되며, 다공도는 5% 내지 70%인 것을 특징으로 한다. 구체적으로 2차 입자는 평균 직경(D_{50})이 1~3 μm 이하인 1차 입자가 응집되어 형성되며, 1차 입자는 활성원소와 전이금속이 혼합되어 형성된다.

[0022] 이러한 1차 입자를 이루는 활성원소는 리튬 이온을 흡입 또는 방출할 수 있는 물질이 모두 적용 가능하며, 구체적으로는 Al, Si, Sn, Sb, Pb, Ge, Mg, Zn, Cd, Bi, In 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0023] 또한, 1차 입자를 이루는 전이금속은 전기전도도가 우수하며 1차적으로 부피팽창을 완화시킬 수 있는 물질이 모두 적용 가능하며, 구체적으로는 Zn, Co, Ni, Fe, Zr, Cr, P, Cu, P, V, Mn, Nb, Mo, Ti, Ce, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상이 선택될 수 있다.

[0024] 본 발명의 1차 입자는 이러한 활성원소와 전이금속이 혼합된 합금 또는 화합물 조성이 모두 포함될 수 있으며,

결정질 또는 비정질 상태로 존재하는 경우를 모두 포함한다.

- [0025] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질의 1차 입자는 활성원소를 포함하는 A상, 및 활성원소와 다른 전이금속을 포함하는 합금 매트릭스를 포함하는 B상을 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 1차 입자는 A상의 활성원소가 핵을 구성하고, B상의 합금 매트릭스가 A상을 둘러싸고 있는 구조를 가질 수 있다.
- [0026] 이때 B상의 금속 합금 매트릭스는 약 10 nm 내지 약 100 nm의 평균 두께를 가지는 밴드 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 1차 입자 내에는, 다량의 미세한 활성원소가 존재하고, 상기 각각의 활성 원소가 금속 합금 매트릭스에 의하여 견고하게 연결되면서, A상의 활성원소가 B상의 매트릭스에 의해 둘러싸여 있는 구조를 가질 수 있다.
- [0027] 상기 합금 매트릭스는, 특유의 합금 조성으로 인하여, 높은 경도 및 취성(embrittlement property)을 동시에 나타내며, 전기전도도 및 전기 화학적 특성이 우수하다. 따라서 이러한 1차 입자가 응집되어 형성된 음극 활물질은 충방전 시에 극판의 팽창이 효과적으로 억제되어 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0028] 1차 입자에서 A상은, 상기 언급된 활성원소만을 단독으로 포함할 수 있다. 즉, 이차 전지로의 적용 시에 리튬 이온 등의 삽입량을 극대화하는 관점에서, A상은 활성원소의 단일상으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이하에서는 편의상 A 상의 활성원소를 활성 원소로 기재하나 이에 의해 본 발명의 활성원소가 활성 원소로 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명에서 A상에 포함되는 활성 원소는 평균 입자 직경이 1,000 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm일 수 있다. A상의 활성 원소의 입자 직경이 지나치게 커지면, 금속 합금 매트릭스의 두께가 얇아지고, 충방전 시 A상에 균열이 발생하여 전기적인 단락이 발생할 수 있다. 따라서, 활성 원소의 평균 입자 직경을 상기 범위로 제어하면, A상의 균열 발생을 방지할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 1차 입자에서 A상의 활성 원소의 비율은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 전체 1차 입자에 포함되는 원소의 양을 기준으로 약 30 원자% 내지 80 원자%로 포함될 수 있다. A상의 활성 원소의 비율을 상기와 같이 제어하여, 이차 전지에 적용 시에, 이차 전지가 고용량 특성을 가지면서, 전지 효율 및 수명이 탁월하게 유지되도록 할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 1차 입자는, 금속 합금 매트릭스를 포함하는 B상을 포함한다. 상기 매트릭스는 활성원소를 매트릭스의 구성 원소로서 포함한다. 본 발명에서 B상의 매트릭스에 포함되는 활성원소는 A상에 포함되는 활성 원소와는 서로 구별되는 개념이다. 즉, B상의 합금 매트릭스는 활성원소; 및 활성원소 외의 하나 이상의 전이 금속을 합금 구성원으로 포함하는 2원계 이상, 바람직하게는 3원계 이상의 금속 합금일 수 있다. 따라서, B상에 포함되는 활성원소는 A상에 포함되는 활성원소와 동일한 물질일 수도 있으며 상이한 물질일 수도 있다. 이하에서는 B상에 포함되는 활성원소를 원소로 기술한다.
- [0032] 본 발명에서 B상에 포함되는 매트릭스는, 예를 들면, 이차 전지 등에 적용되었을 경우, 이차 전지의 전해질에 포함되는 성분인 리튬 또는 그 이온 등과 반응성을 실질적으로 가지지 않는다. 본 발명에서 실질적으로 반응성을 가지지 않는다는 것은, 상기 매트릭스가 리튬 또는 그 이온 등과 전혀 반응하지 않는 경우는 물론, 반응성의 정도가 매우 낮아, 어느 정도 반응이 일어나더라도, 그 정도가 발명이 목적하는 효과에 영향을 미치지 않는 정도인 경우를 의미한다. 이와 같이 A상의 활성 원소 및 리튬과 반응성을 나타내지 않는 B상의 매트릭스는, A상의 활성 원소의 팽창 및 수축을 효과적으로 억제하면서, 전지에 적용 시에 사이클 특성, 효율 및 수명 등을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 보다 구체적으로, 본 발명의 1차 입자는, 충방전 전에 상기 1차 입자에 대하여 ex situ XRD 분석을 수행하였을 때에, 상기 A상의 활성 원소에 기인하여 관찰되는 피크를 제외한 다른 피크가, 충방전 후에도 동일하게 관찰된다. 상기에서 용어 「동일하게 관찰된다」는, 1차 입자에 대하여 충방전을 수행하기 전에 ex situ XRD를 찍었을 때, A상의 활성 원소에 기인한 피크를 제외한 피크, 즉, B상의 금속 합금 매트릭스에 기인하는 피크가, 충방전 후에도 이동(shifting)하지 않고, 동일한 회절 각도에서 관찰되는 것을 의미하며, 이때 충방전에 의해 발생하는 응력(strain) 등의 영향에 의해 피크의 높이(height)가 변화되더라도, 전체적인 피크의 면적이 실질적으로 동일하게 관찰되는 경우도 동일하게 관찰되는 것으로 정의한다. 본 발명에서 상기 충방전의 조건 및 ex situ XRD의 측정 조건은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 통상적으로 알려진 방식에 따라 수행할 수 있고, 보다 구체적으로는 본 명세서에 실시예에 기재된 방법으로 수행할 수 있다. 통상적으로 ex situ XRD 분석에서, A상의 활성 원소에 기인하는 피크는, 회절 각도(2 θ)가 약 28.8° 및 약 47.8°에서 관찰되므로, 상기 A상의 활성 원소에 기인하여 관찰되는 피크를 제외한 다른 피크는, 예를 들면, ex situ XRD 분석 시에 약 28.8° 초과, 약 47.8° 미만의 회절 각도(2 θ)에서 관찰되는 피크일 수 있다.

- [0034] 본 발명에서 상기 B상에 포함되는 매트릭스는, 전술한 바와 같이, 규소(Si)를 합금 구성 원소로서 포함하고, 이에 따라 상기 매트릭스는, 리튬 이온 등의 삽입 또는 탈리에 따른 팽창 또는 수축을 효과적으로 억제할 수 있을 정도의 높은 경도를 나타낸다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명의 1차 입자는, 상기와 같은 특징적인 매트릭스 조성에 의해, 전술한 일반식 1로 규정되는 바와 같은 높은 경도를 나타낸다.
- [0036] 구체적으로, 본 발명의 1차 입자는, 100 gf의 하중에서 측정된 비커스 경도(Vickers hardness)(X)가 500 Hv 이상, 바람직하게는 600 Hv 이상, 보다 바람직하게는 800 Hv 이상, 더욱 바람직하게는 1,000 Hv 이상일 수 있다. 본 발명에서 상기 비커스 경도(X)의 상한치는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 2,000 Hv 이하일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 1차 입자는 상기 일반식으로 규정되는 바와 같이, 우수한 경도 특성을 나타내어, 리튬 이차 전지 등으로 적용 시에 극판 팽창을 효과적으로 억제하고, 전지의 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 상기 비커스 경도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 공지되어 있는 일반적인 비커스 경도 측정법을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 본 명세서의 실시예에 기재된 방식으로 측정하면 된다.
- [0039] 본 발명의 1차 입자는, 상기와 같은 높은 비커스 경도와 함께 우수한 취성을 나타내며, 구체적으로는, 상기 일반식 1의 조건과 함께 하기 일반식 2의 조건을 만족할 수 있다.
- [0040] [일반식 2]
- [0041] $Y \leq 15 \mu\text{m}$
- [0042] 상기 일반식 2에서 Y는 볼밀기를 사용하여 상기 1차 입자를 24 시간 동안 분쇄한 후 측정된 상기 분쇄물의 D₅₀값을 나타낸다.
- [0043] 본 발명의 1차 입자는, Y(D₅₀)가 바람직하게는 10 μm 이하일 수 있다. 본 발명에서, 상기 D₅₀값(Y)의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 2 μm 이상일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 1차 입자는 상기 일반식 2로 규정되는 바와 같이, 우수한 취성 특성을 나타냄으로써, 전지 효율 및 수명을 향상시키면서, 전지의 제조 효율 내지는 생산성을 극대화할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서, 상기 1차 입자의 분쇄 조건 및 D₅₀값의 측정 방법은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방식으로 측정하면 된다.
- [0046] 본 발명의 1차 입자는, 특유의 합금 조성으로 인하여, 우수한 전기 전도도를 나타낸다. 구체적으로, 본 발명의 1차 입자는, 가압 조건이 20 kN에서 측정된 전기 전도도가 5×10^1 S/cm 이상, 바람직하게는 5.5×10^1 S/cm 이상, 더욱 바람직하게는 6×10^1 S/cm 이상일 수 있다. 본 발명의 1차 입자의 전기 전도도의 상한은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 20×10^1 S/cm 이하일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 1차 입자는 상기와 같은 우수한 전기 전도도를 나타냄으로써, 이차 전지로의 적용 시에 전지 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 한편, 본 발명에서 상기와 같은 전기 전도도는 이 분야에서 공지되어 있는 통상의 방식에 따라 측정될 수 있으며, 구체적으로는 본 명세서에 기재된 실시예에 제시된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 매트릭스에 규소(Si)와 함께 합금 원소로 포함되는 전이 금속의 종류는, 규소(Si)와 합금화가 가능하고, 합금화된 후에 A상의 활성 규소(Si) 및 전해질 성분 등과의 반응성을 나타내지 않는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서 상기 전이금속은, 예를 들면, Zn, Co, Ni, Fe, Zr, Cr, P, Cu, V, Mn, Nb, Mo, Ti 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소일 수 있다.
- [0050] 본 발명에서는, 특히 상기 전이 금속이 Ti 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 Ti 및 Fe인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 상기 금속 합금 매트릭스는, Si-Ti-Fe의 삼원계 합금인 것이 바람직하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명의 1차 입자에서 금속 합금 매트릭스는, 20 원자% 내지 70 원자%로 포함될 수 있다. 본 발명에서는 금속 합금 매트릭스의 비율을 상기와 같이 조절하여, 매트릭스가 밴드 형태로 효과적으로 A상을 둘러싸도록 하면

서, 1차 입자가 고용량 특성을 나타내도록 할 수 있다.

- [0052] 본 발명에서는 A상 및 B상이 합금 형태로 존재하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 상기 1차 입자가 하기 화학식 1로 표시되는 합금 형태로 존재할 수 있다.
- [0053] [화학식 1]
- [0054] aSi-bTi-cFe
- [0055] 상기 화학식 1에서, a, b 및 c는 원자%를 나타내며, 그 합(a+b+c)는 100 원자%이다.
- [0056] 상기 화학식 1에서, a는 합금 형태로 존재하는 1차 입자 내에서 규소, 구체적으로는 A상의 활성 규소 및 B상의 매트릭스에 포함되는 규소의 합계 원자 비율로서, 그 수치는 30 원자% 내지 80 원자%, 바람직하게는 50 원자% 내지 80 원자%일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 b는 매트릭스에 포함되는 티탄(Ti)의 원자 비율로서, 그 수치는 0 원자% 내지 35 원자%, 바람직하게는 10 원자% 내지 25 원자%일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 c는 매트릭스에 포함되는 철(Fe)의 원자 비율로서, 그 수치는 0 원자% 내지 35 원자%, 바람직하게는 10 원자% 내지 25 원자%일 수 있다. 본 발명에서는 1차 입자에서의 구성 원소의 비율을 상기와 같이 제어하여, 1차 입자가 이차 전지에 적용되어 우수한 사이클 특성 및 효율 특성을 나타내도록 할 수 있다.
- [0057] 본 발명에서는 A상(활성 규소) 및 B상(금속 합금 매트릭스)이 모두 결정질 형태로 존재하는 것이 바람직하다. A상 및 B상이 모두 결정질 형태로 존재할 경우, 특히 이차 전지의 초기 효율을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 1차 입자를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 이 분야에서 공지되어 있는 다양한 합금화 기법을 이용할 수 있다. 본 발명에서는, 예를 들면, 규소 및 금속 매트릭스를 구성하는 성분을 혼합하고, 혼합물을 아크 용해법 등으로 용융시킨 다음, 상기 용융물을 회전하는 카파롤에 분산시키는 급냉 응고법에 적용하여 1차 입자를 제조할 수 있다. 그러나, 본 발명에서 적용되는 방식이 상기 방식에 제한되는 것은 아니며, 급냉 리본 응고법 외에도 충분한 급냉 속도가 얻어질 수 있는 것이라면, 어떠한 방식도 사용될 수 있다. 본 발명에서는, 상기와 같은 다양한 방식에서 사용되는 합금 원소의 조성의 종류 및 배합 비율을 조절하여, 목적하는 1차 입자를 제조할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 음극 활물질은 상술한 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성된다. 이러한 2차 입자는 5% 내지 70%의 다공도가 유지되는 것이 바람직하다. 2차 입자의 다공도가 5% 이하의 경우 부피팽창을 효과적으로 억제하지 못하며, 70% 이상일 경우 1차 입자간의 결합이 약해 쉽게 부서지는 문제가 있다.
- [0060] 이러한 구성에 의하여 충방전시 1차 입자가 팽창되면서 2차 입자의 빈공간을 채우게 되므로 2차 입자 자체는 팽창하지 않게 되며, 결과적으로 극판의 체적은 거의 변화가 없는 장점이 있다. 이때, 상술한 바와 같이 1차 입자가 B상에 의해 체적 팽창 자체가 억제되는 경우 그 효과가 더욱 뛰어난 자명하다.
- [0061] 이러한 2차 입자는 1차 입자의 조성과 동일한 조성을 가질 수 있으며, 구형 또는 구에 가까운 형상을 가질 수 있다. 또한, 2차 입자의 평균 입경은 5~30 μ m의 크기를 갖도록 제어된다. 이때 2차 입자의 형상 및 평균 입경은 임의의 2차 입자 약 300개를 선택하여 SEM 사진으로부터 구할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 2차 입자의 제조방법은, 먼저 제조된 1차 입자를 응집체와 혼합하여 슬러리(slurry)를 제작한 후, 슬러리를 분무 건조, 열풍건조, 진공 건조, 프리즈 드라이(freeze dry) 등의 공지의 건조 방법을 이용하여 건조시킬 수 있다. 이때 1차 입자를 응집체와 혼합하는 동시에 건조시킬 수도 있다.
- [0063] 그러나 일반적인 분무 건조법은 원재료를 혼합한 후 분무 건조하여 활물질을 제조하는 방법이나, 본 발명의 2차 입자 제조는 이미 음극 활물질로 제조된 1차 입자를 2차 입자로 응집시킨 후 건조하는 구성인 점에서 종래 분무 건조법과 차이가 있다. 즉, 1차 음극 활물질을 응집하여 2차 입자를 제조하는 동시에 건조하는 것이다.
- [0064] 이러한 과정에 의하여 제조된 2차 입자는 다공도가 5~70%를 유지하면서 응집되어 분무 건조된다. 이때, 응집체는 일반적으로 물과 같은 순수 용매일 수도 있고, 1차 입자를 소정의 크기로 응집할 수 있는 별도의 응집체가 모두 선택될 수 있다. 또한, 일반적인 공지의 응집체가 모두 선택될 수 있다.
- [0065] 이때, 분사 압력은 0.1KPa 내지 2KPa이고, 2차 입자를 건조하는 열풍은 50 $^{\circ}$ C 내지 250 $^{\circ}$ C인 것이 바람직하다. 이러한 조건을 만족하는 경우, 2차 입자의 크기를 5~30 μ m로 조절할 수 있다.
- [0066] 분무 건조된 2차 입자는 다공도가 5~70%로 유지되어 상대적으로 기계적 강도가 약한 문제가 있으므로, 본 발명

에서는 기계적 강도를 높이는 단계를 더 수행하는 것이 바람직하다.

[0067] 따라서, 제조된 2차 입자를 열처리하여 2차 입자의 압축 강도를 50MPa 내지 250MPa로 유지하는 것이 바람직하다. 이러한 단계는 진공로에서 약 800~1200℃/1hr로 열처리하여 수행될 수 있다. 그러나, 반드시 열처리 방법만 적용되는 것은 아니며 2차 입자의 기계적 강도를 유지할 수 있는 다양한 방법이 모두 적용될 수 있다. 예를 들면 전기 저항을 이용한 금속 접합법 등을 이용하여 기계적 강도를 높일 수 있는 것이다.

[0068] 2차 입자의 압축강도가 50MPa 내지 250MPa로 유지되면, 1) 사이클이 진행되어도 다공질 분말 형태를 유지하여 부피팽창을 지속적으로 억제할 수 있고, 2) 1차 입자들간의 넥(neck)을 유지하여 전기적 단락이 일어나지 않으며, 3) 물질 자체의 밀도가 낮으므로 에너지 밀도를 높이기 위해 극판 압연이 가능해진다.

[0069] 본 발명에서는 다공질 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 개시한다. 이러한 이차 전지는 양극, 음극, 전해질, 및 분리막을 포함하며, 양극, 전해질, 분리막 등은 공지의 물질을 모두 적용할 수 있다. 예시적으로 양극은 리튬망간산화물(LiMnO)일 수 있고, 전해질은 비수전해질이고, 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 절연성 폴리머로 구성될 수 있다.

[0070] 음극은 상술한 음극 활물질을 압연하여 제조할 수 있으며, 이때 극판 밀도는 0.7 내지 2.5g/cc이다. 본 발명의 실시예에 따른 음극 2차 입자는 압축강도가 50MPa 내지 250MPa로 유지되기 때문에 압연이 가능해져 극판 밀도를 0.7 내지 2.5g/cc로 조절할 수 있으며, 이 범위를 벗어나는 경우 음극의 물성(부피 팽창 등)이 저하되는 문제가 있다.

[0071] 이하에서는 본 발명의 실시예와 비교예를 비교하여 설명하지만, 본 발명이 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0072] [실시예 1]

[0073] 규소(Si), 티탄(Ti) 및 철(Fe)을 혼합(Si:Ti:Fe = 67%:16.5%:16.5%)하고, 상기 혼합물을 아르곤 가스 하에서 아크 용해법으로 용융시켜 Si-Ti-Fe의 결정질 합금을 제조하였다. 제조된 합금을 급냉 응고법인 벨트스피닝에 적용하여, 밴드 형상의 Si-Ti-Fe의 합금 매트릭스(B상) 내에 활성 규소(Si) 입자(A상)가 위치하는 음극 활물질 1차 입자를 제조하였다. 이때 상기 벨트스피닝 방식에서 급냉 속도(카파롤의 회전 속도)는 약 3,500 RPM였다. 이후, 상기 1차 입자를 분무 건조법을 이용하여 다공질 응집체인 2차 입자로 제조한 후, 진공로에서 1000℃/1hr로 열처리하여 음극 활물질 2차 입자를 제조하였다.

[0074] [실시예 2]

[0075] 혼합 비율(Si:Ti:Fe)을 72%:15%:15%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0076] [실시예 3]

[0077] 혼합 비율(Si:Ti:Fe)을 74%:13%:13%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0078] [비교예 1]

[0079] 실시예 2와 동일한 원소의 원자% 비율로 혼합하여, 볼을 분쇄 매체로 하는 분쇄기를 이용하여 1 μ m이하의 미세입자를 제조하였다.

[0080] 1. SEM 및 TEM 분석

[0081] 제조된 음극 활물질에 대하여 SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 TEM(Transmission electron microscopy) 분석을 수행하였다. 도 1은 실시예 1에 의해 제조된 1차 입자를 40,000배 확대한 SEM 사진이고, 도 2는 1차 입자의 TEM 사진이다. 도 2에서 관찰되는 밝은 영역은, A상을 이루는 활성 규소(평균 입경: 약 50 μ m)를 나타낸다. 도 2로부터 확인되는 바와 같이, 상기 A상의 활성 규소는, 도 2에서 짙은 색의 영역으로 관찰되는 합금 매트릭스(Si-Ti-Fe)에 의해 균일하게 둘러싸여 있다. 또한, 첨부된 도 3은 실시예 2의 음극 활물질을 20,000배 확대한

SEM 사진이다. 도 3으로부터 확인되는 바와 같이, 실시예 2의 음극 활물질에서는 평균 입자 직경이 약 200 nm 수준인 활성 규소가 균일하게 생성되었고, 그 주위를 Si-Ti-Fe의 삼원 합금 매트릭스 밴드가 둘러싸고 있는 구조를 나타내었다.

[0082] 도 4는 실시예 1에 의해 제조된 2차 입자를 확대한 SEM 사진이고, 도 5는 실시예 1에 의해 제조된 2차 입자에 대한 FE-SEM 사진이고, 도 6은 실시예 1에 의해 제조된 2차 입자의 단면에 대한 FE-SEM 사진이다. 도 5와 6을 참조할 때, 2차 입자는 구형을 띠고 있는 것을 확인할 수 있으며, 도 6과 같이 내부에 다공이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0083] 2. 용량 및 사이클 수명 특성 측정

[0084] 실시예 2에서 제조된 2차 입자를 이용하여 극판을 제조하고 코인 하프셀 평가를 실시한 후, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7과 같이 반복적인 충방전 후에도 전압 및 전류량이 거의 일정하게 유지되고, 이에 가역적인 충방전이 가능함을 확인할 수 있다. 또한, 0.1C로 1회, 그 후 0.5C로 50회까지 충방전을 반복한 후에, 사이클에 따른 용량 변화를 측정한 것으로서, 반복적인 충방전 후에도 방전 용량이 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0085] 3. 전기 전도도의 평가

[0086] 통상적인 분체 저항기를 이용하여, 하중을 4kN 에서 20kN까지 변화시켜가면서, 다공질 음극활물질의 전기전도도를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 1]에 정리하였다.

표 1

[0087]

Sample Name			다공질 분말 D50=13 μ m					
No.	Load (kN)	압력 (MPa)	두께 (mm)	RCF	저항 (Ohm-cm)	체적저항률 (Ohm-cm)	전도도 (S/cm)	밀도 (g/cc)
1	4.00	12.73	6.63	2.330	4.583E-02	7.080E-02	1.412E+01	2.192E+00
2	8.00	25.46	6.38	2.397	2.364E-02	3.615E-02	2.766E+01	2.278E+00
3	12.00	38.20	6.24	2.436	1.649E-02	2.507E-02	3.989E+01	2.329E+00
4	16.00	50.93	6.13	2.476	1.297E-02	1.961E-02	5.098E+01	2.371E+00
5	20.00	63.66	6.04	2.492	1.076E-02	1.620E-02	6.175E+01	2.406E+00

[0088] 상기 [표 1]의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 음극활물질의 경우, 가압 조건이 20kN인 경우에도, 6.1752E+01 S/cm로 우수한 전기 전도도를 나타내었다. 따라서 1차 입자간 접합이 잘 형성되어 전기적 단락이 발생하지 않으며, 에너지 밀도를 높이기 위한 압연 과정도 효과적으로 할 수 있음을 알 수 있다.

[0089] 4. 충방전 후의 극판 관찰 결과

[0090] 실시예 2의 음극 활물질을 이용하여 코인 셀을 제조한 후, 극판 팽창도를 측정하기 위해 화성 충전 후 해체하여 기재 변형을 관측하여 도 8a에 도시하였다. 또한, 극판 팽창도에 따른 기재 변형을 비교하기 위해 비교예 1의 분말을 이용하여 화성충전 후 해체 관측한 사진을 도 8b에 나타내었다. 실시예 2의 다공성 음극 활물질의 경우 극판 팽창율이 50%이하로 구리 기재의 변형이 적은 것으로 관측되었으며, 비교예 1은 극판 팽창율을 관측할 수 없을 정도의 극심한 변형을 일으킨 것을 확인할 수 있다.

[0091] 이론에 의해 제한되는 것은 아니나, 비교예 1의 경우 다공성 활물질이 아닌바 활성원소의 팽창에 의해 체적이 증가하여 극판 팽창이 심화된 반면, 실시예 2의 경우 활성원소가 팽창되어도 내부의 다공도에 의해 활물질 자체는 팽창되지 않아 기재의 변형이 억제된 것으로 판단된다.

[0092] 5. XRD 분석

[0093] 실시예 2에 따라 제조된 음극 활물질에 대하여 Cuk α 선 XRD 측정을 수행하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 분석 시에 측정 각도는 20° 내지 90° 이고, 측정 속도는 분당 4° 로 설정하였다. 도 9로부터 확인되는 바와 같이, 실시예의 음극활물질 내에는 활성 규소에 기인하는 피크(■)와 Si-Ti-Fe의 합금상에 기인하는 피크(●)가

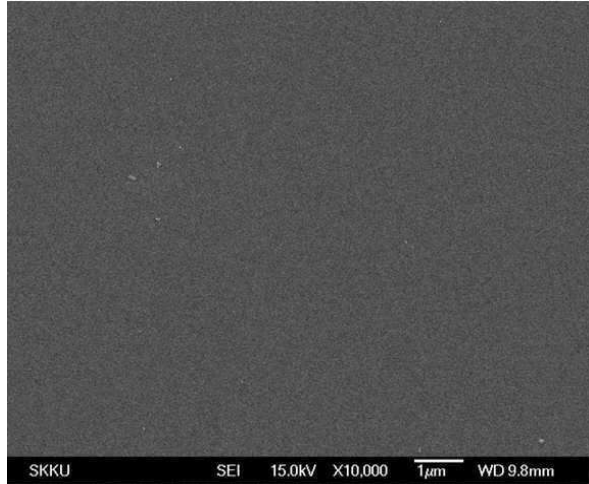
각각 관찰되었고, 이를 통하여, 다공질 2차 입자 내에 활성 구소를 이루는 A상 및 Si-Ti-Fe의 합금으로 구성되는 B상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 기계적 강도를 높이기 위한 열처리 과정으로 피크가 매우 샤프(sharp)함을 알 수 있다.

[0094]

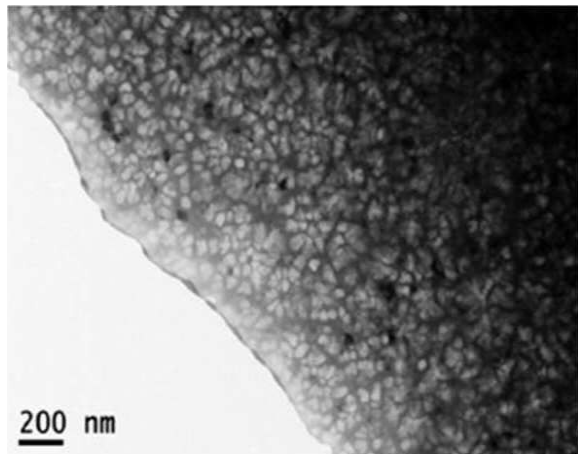
이와 같은 결과로서, 본 발명의 활물질의 경우, 실제 전지로의 적용 시에 분리막 및 양극의 변형을 효율적으로 방지하고, 전지 자체의 팽창 또는 수명 열화도 탁월하게 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

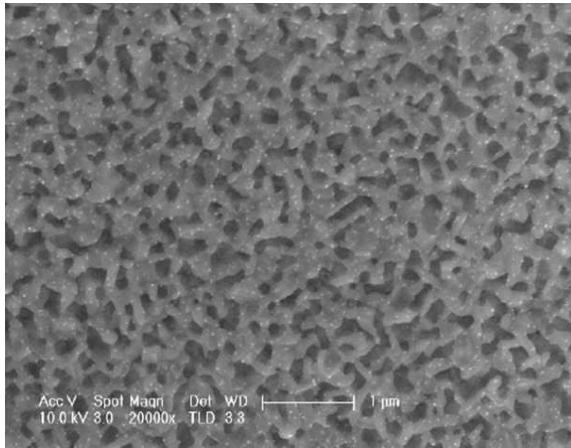
도면1



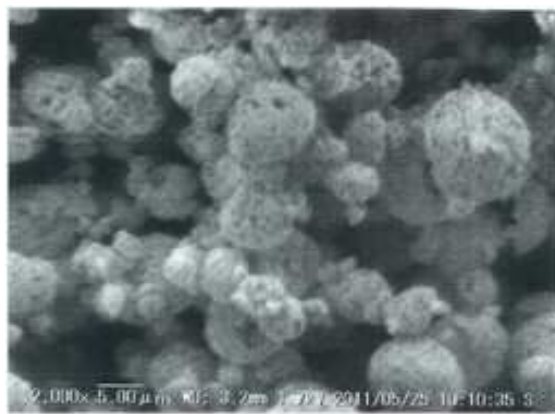
도면2



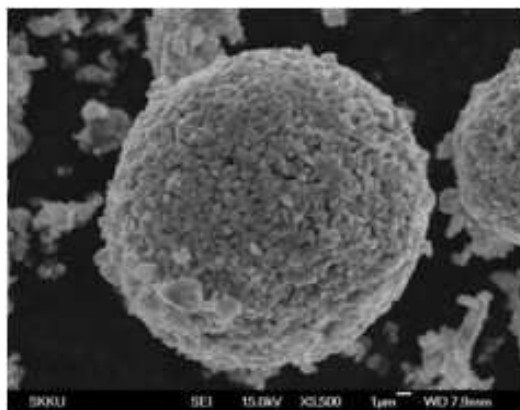
도면3



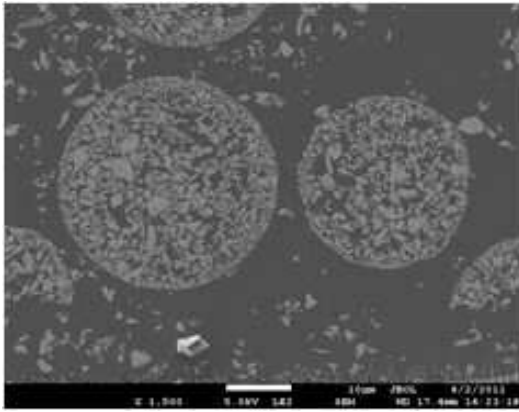
도면4



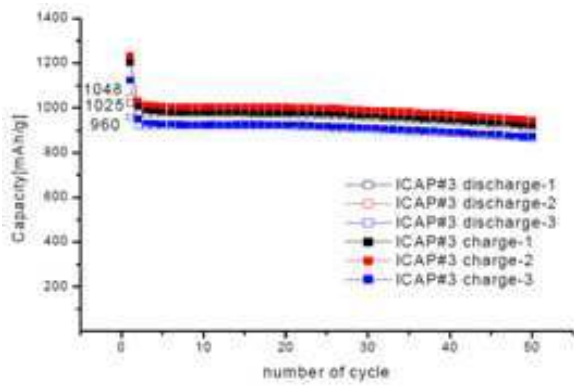
도면5



도면6



도면7



도면8a



도면8b



도면9

