



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월10일  
(11) 등록번호 10-0861793  
(24) 등록일자 2008년09월29일

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0047170  
(22) 출원일자 2007년05월15일  
심사청구일자 2007년05월15일

(56) 선행기술조사문헌  
JP2004319469 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

금오공과대학교 산학협력단

경상북도 구미시 양호동 1 금오공과대학교 내  
주식회사 엘 앤 에프  
대구광역시 달서구 호산동 703-13

(72) 발명자

조재필

경기 용인시 기흥구 중동 초당마을현진아파트  
5302동 702호

장윤한

경기 화성시 양감면 사창1리 보건소 내

김진영

경북 구미시 형곡동 그린맨션 202호

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 조준배

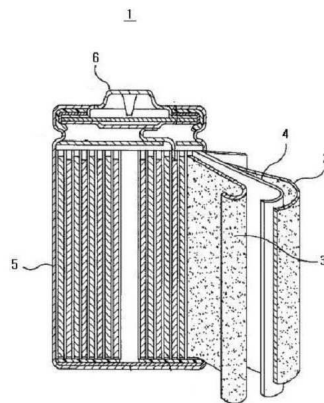
(54) 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 음극 활물질은 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기미립자를 포함하는 코어물질, 및 상기 코어물질 표면에 형성되는 표면처리층을 포함하며, 상기 표면처리층은  $10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속을 포함한다.

본 발명에 따른 음극 활물질은 리튬 이차 전지의 고율 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌  
JP2007087956 A  
KR1020060029847 A  
KR1020060047424 A  
KR1020070005149 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20070129152233
부처명	산업자원부/산업 기술재단
연구사업명	지역 혁신 인력 양성 사업
연구과제명	고속 충전용 용 리튬 이차전지 나노 전극 소재개발
주관기관	금오공과대학교산학협력단
연구기간	2007년 5월 1일 ~ 2010년 4월 30일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 포함하는 코어물질; 및  
 상기 코어물질 표면에 형성되는 표면처리층을 포함하며,  
 상기 표면처리층은  $10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 2

제1항에 있어서,  
 상기 금속은  $10^4$  내지  $10^6$  S/cm의 전자 전도도를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 3

제1항에 있어서,  
 상기 금속은 Sn, Si, Ti, Ge, Pb, Bi, Sb, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
 상기 표면처리층은 2 내지 20nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 5

제1항에 있어서,  
 상기 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 6

제1항에 있어서,  
 상기 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자는 아나타제(anatase)형의  $\text{TiO}_2$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 7

제1항에 있어서,  
 상기 코어물질은 나노 튜브(nanotube), 나노 로드(nanorod), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 형태를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 8

제1항에 있어서,  
 상기 코어물질은 장축에 대한 단축의 비를 종횡비라고 할 때 5 내지 10000의 종횡비를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

### 청구항 9

리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기미립자를 함유하는 제1용액을 제조하는 단계;

$10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속의 원료 물질을 함유하는 제2용액을 제조하는 단계;

상기 제1용액 및 제2용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액에 환원제를 첨가하여 무기미립자에 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자는 아나타제(anatase)형의  $\text{TiO}_2$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 금속원료물질은 Sn, Si, Ti, Ge, Pb, Bi, Sb, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 염화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염, 옥살산염, 시트르산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 제2용액은 금속의 원료물질을 0.05 내지 0.5M의 농도로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 제1용액과 제2용액은 무기미립자와 금속이 0.9:0.1 내지 0.7:0.3의 몰비가 되도록 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 환원제는  $\text{NaBH}_4$ , 히드라진, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 환원제는 금속원료물질 1몰에 대하여 0.1 내지 3몰로 사용되는 것인 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법.

**청구항 17**

양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 이들 사이에 존재하는 전해질을 포함하고,

상기 음극 활물질은 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질인 것인 리튬 이차 전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

<9> [산업상 이용 분야]

<10> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전지의 율별 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<11> [종래 기술]

<12> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

<13> 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용하여 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학 전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

<14> 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

<15> 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다.

<16> 또한 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연 및 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 사용되었다. 그러나 상기 탄소계 재료중 인조 흑연 또는 천연 흑연과 같은 흑연을 활물질로 극판을 제조할 경우 극판 밀도가 낮아져 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서 용량이 낮은 문제점이 있다.

<17> 이에 현재 금속계 또는 금속간 화합물(intermetallic compounds)계의 음극 활물질이 음극 활물질로서 활발히 연구되고 있다.

<18> 일본 특허 공개 평 10-223221호 공보에는, Al, Ge, Pb, Si, Sn 및 Zn 중에서 선택되는 원소의 저급 결정 또는 비정질의 금속간 화합물을 음극에 이용한 리튬 이차 전지가 개시되어 있고, 상기 이차 전지는 고용량에다 사이클 특성에 우수하다고 기재되어 있다. 그러나, 실제로 이러한 금속간 화합물의 저급 결정화 또는 비정질화는 매우 어렵다. 이러한 이유에서 상기 공보에 기재된 기술 내용으로부터, 고용량의 사이클 수명이 긴 리튬 이차 전지의 실현이 곤란하다.

<19> 특히 Sn, Si,  $\text{SnO}_2$  계통은 용량이 기존의 음극보다 2배 이상 높다는 장점을 갖는 반면, 기존의 SnO나  $\text{SnO}_2$  계의 음극 활물질은 비가역 용량이 전체 용량의 65% 이상을 차지할 뿐만 아니라, 수명 특성도 매우 나쁘다는 단점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<20> 본 발명의 목적은 전지의 고용 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

<21> 본 발명의 다른 목적은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극이 구비된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

<22> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 포함하는 코어물질; 및 상기 코어물질 표면에 형성되는 표면처리층을 포함하며, 상기 표면처리층은  $10^3 \text{ S/cm}$  이

상의 전자 전도도를 갖는 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

- <23> 본 발명은 또한 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 포함하는 제1용액을 제조하는 단계;  $10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속의 원료 물질을 함유하는 제2용액을 제조하는 단계; 상기 제1용액 및 제2용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액에 환원제를 첨가하여 무기 미립자에 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- <24> 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <25> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <26> 최근 리튬 이차 전지의 음극 활물질로서 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물 등과 같은 다양한 산화물의 음극활물질이 개발되고 있다. 그러나 아직 산화물 음극으로는 만족할만한 전지 성능을 나타내지 못하여 그에 관한 연구가 계속 진행 중에 있다.
- <27> 이중  $TiO_2$ 계 음극 활물질은 부피가 커 전지 제조시 극판의 밀도를 감소시키고, 결과 전지의 고율 및 용량 특성을 저하시키는 문제가 있다. 이에 대해  $TiO_2$ 를 나노튜브(nanotube) 또는 나노로드(nanorod) 등의 형태로 사용하는 것이 제안되었다. 일례로  $TiO_2$ -B구조를 가지는 나노튜브를 음극 활물질로 사용한 결과 340 mAh/g의 초기 방전 용량 및 200 mAh/g의 충전 용량을 가지며, 10C에서 초기 대비 50%정도의 용량 보존율을 가진다고 보고된 바 있다(*Electrochem. Solid State Lett.* 9, A139 (2006)). 또한 아나타제형  $TiO_2$  나노 튜브를 음극 활물질로 이용한 결과 314 mAh/g의 초기 방전 용량 및 248 mAh/g의 충전 용량을 가지는 반면, 5C이상에서 용량 보존율이 급격히 감소하여 초기 대비 40% 이상을 나타낸다고 보고된 바 있다(*Electrochem. Solid State Lett.* 8, A26 (2005))
- <28> 이와 같이,  $TiO_2$  자체의 낮은 전자 전도성은 여전히 문제가 되고 있다.
- <29> 이에 대해 본 발명에서는 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기미립자에 전자 전도도가  $10^3$  S/cm 이상인 금속으로 표면처리하여 음극활물질로 사용함으로써 낮은 도전제 사용량에도 10C 이상에서의 고율 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- <30> 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질은 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 포함하는 코어물질; 및 상기 코어물질 표면에 형성되는 표면처리층을 포함하며, 상기 표면처리층은  $10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속을 포함한다.
- <31> 상기 코어물질은 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성하는 무기 미립자로, 구체적으로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물,  $SiO_x$ ( $0 < x < 2$ ),  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는  $TiO_2$ 를 사용할 수 있으며, 특히 루틸(rutile)형  $TiO_2$ 에 비해 리튬 이온의 삽입양이 많아서 상대적으로 높은 용량 구현이 가능하다는 점에서 아나타제(anatase)형  $TiO_2$ 를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <32> 상기 코어물질은 나노 튜브, 나노 로드 등과 같은 긴 막대 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- <33> 구체적으로는 상기 코어물질은 장축에 대한 단축의 비를 종횡비라고 할 때 종횡비가 클수록 좋다. 바람직하게는 5 내지 1000의 종횡비를 갖는 것이 좋고, 보다 더 바람직하게는 10 내지 800의 종횡비를 갖는 것이 좋다. 코어물질의 종횡비가 5 미만이면 리튬과의 반응 면적의 감소로 고율특성이 저하될 수 있어 바람직하지 않고, 1000을 초과하면 전해액과의 부반응으로 초기 가역 용량이 저하되어 바람직하지 않다.
- <34> 상기 코어물질의 표면에는 전자 전도성을 갖는 금속을 포함하는 표면처리층이 위치한다.
- <35> 상기 표면처리층은 일정 수준 이상의 전자 전도성을 갖는 금속을 포함하여,  $TiO_2$ 의 낮은 전자 전도성을 개선시키는 역할을 한다. 상기 금속으로는  $10^3$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $10^4$  내지  $10^6$  S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 것이 좋다. 표면처리층에 포함되는 금속의 전자전도도가  $10^3$  S/cm 미만이면 고율 특성이 저하 될 가능성이 있어 바람직하지 않다.
- <36> 상기 금속으로는 Sn, Si, Ti, Ge, Pb, Bi, Sb, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할

수 있으며, 보다 바람직하게는 Sn, Ga, Sb, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

- <37> 상기와 같은 금속을 포함하는 표면처리층은 코어물질 표면에 2 내지 20nm의 두께로 형성되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 10nm의 두께로 형성될 수 있다. 표면처리층의 두께가 2nm 미만이면 표면처리층 존재로 인해 얻어지는 효과가 미미하여 바람직하지 않고, 20nm를 초과하면 TiO<sub>2</sub>의 용량저하가 커서 바람직하지 않다.
- <38> 상기와 같은 구조를 갖는 음극 활물질은 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 함유하는 제1용액을 제조하는 단계(S1); 10<sup>3</sup> S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속의 원료 물질을 함유하는 제2용액을 제조하는 단계(S2); 상기 제1용액 및 제2용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계(S3); 및 상기 혼합용액에 환원제를 첨가하여 무기 미립자에 표면처리층을 형성하는 단계(S4)를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- <39> 보다 상세하게는 먼저 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 함유하는 제1용액을 제조한다(S1).
- <40> 상기 리튬과 가역적으로 반응하여 화합물을 형성할 수 있는 무기 미립자를 앞서 설명한 바와 동일하며, 직접 제조하여 사용할 수도 있고 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다. 제조시 그 제조방법 또한 특별히 한정되지 않고, 통상의 방법으로 제조할 수 있다.
- <41> 일례로 나노튜브형의 TiO<sub>2</sub>의 경우, 아나타제 TiO<sub>2</sub> 분말을 NaOH, KOH, 등과 같은 염기성 용매에 용해시켜 제조한 용액을 100 내지 200℃, 보다 바람직하게는 120 내지 150℃의 온도에서 반응시키고, 반응 종료된 용액에 염산 등의 산을 첨가하여 침전물을 침전시킨 후 침전물을 건조하고, 150 내지 400℃, 바람직하게는 150 내지 300℃의 온도에서 열처리하여 제조할 수 있다. 이때 상기 반응 온도가 120℃ 미만이거나 150℃를 초과하면 튜브가 되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.
- <42> 또한 침전물에 대한 열처리 온도가 150℃ 미만이면 튜브가 되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 또한 400℃를 초과하면 TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 뭉침 현상이 일어날 우려가 있어 바람직하지 않다.
- <43> 소정의 형태를 갖도록 전처리된 TiO<sub>2</sub>를 용매중에 용해시켜 제1용액을 제조한다.
- <44> 상기 용매로는 물, 알코올, 및 에테르로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합 용매가 사용되며, 바람직하기에는 디메톡시에탄과 같은 에테르를 사용할 수 있다. 이때 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 C1 내지 C4의 저급 알코올이 바람직하다.
- <45> 이때 용해를 촉진시키기 위하여 초음파 처리 등의 공지된 바의 교반 공정을 더 실시할 수도 있다.
- <46> 별도로 10<sup>3</sup> S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속의 원료 물질을 용매중에 용해시켜 제2용액을 제조한다(S2).
- <47> 상기 금속은 앞서 설명한 바와 동일하며, 상기 금속의 원료물질로는 10<sup>4</sup> S/cm 이상의 전자 전도도를 갖는 금속의 염화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염, 옥살산염, 시트르산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 Sn, Si, Ti, Ge, Pb, Bi, Sb, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속을 포함하는 염화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염, 옥살산염, 시트르산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 SnCl<sub>4</sub>, GaCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>2</sub> 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <48> 상기 용매로는 물, 알코올, 및 에테르로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합 용매가 사용되며, 바람직하기에는 디메톡시에탄과 같은 에테르를 사용할 수 있다. 이때 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 C1 내지 C4의 저급 알코올이 바람직하다.
- <49> 이때 상기 제2용액은 금속의 원료물질을 0.05 내지 0.5M의 농도로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.3M의 농도로 포함할 수 있다. 금속 원료물질의 농도가 0.05M 미만이면 균일 코팅이 어려워 바람직하지 않고, 0.3M을 초과하면 코팅층이 두꺼워져 TiO<sub>2</sub>의 용량 저하로 이어지기 때문에 바람직하지 않다.

- <50> 앞서 제조한 제1용액과 제2용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조한다(S3).
- <51> 혼합시 상기 제1용액과 제2용액은 무기미립자와 금속이 0.9:0.1 내지 0.7:0.3의 몰비가 되도록 혼합하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.9:0.1 내지 0.8:0.2의 몰비가 되도록 혼합되는 것이 좋다. 무기미립자에 대한 금속의 함량이 지나치게 높으면 용량 저하하여 바람직하지 않고, 무기미립자에 대한 금속의 함량이 지나치게 낮으면 고출력 특성이 저하되어 바람직하지 않다.
- <52> 이어서 제조된 혼합용액에 환원제를 첨가하여 무기미립자에 표면처리층을 형성한다(S4).
- <53> 상기 환원제로는  $\text{NaBH}_4$ , 히드라진 등의 화합물을 사용할 수 있다.
- <54> 상기 환원제는 금속원료물질 1몰에 대하여 0.1 내지 3몰로 사용되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1몰로 사용될 수 있다. 환원제의 사용량이 0.01몰 미만이면 환원력을 저하시키는 우려가 있어 바람직하지 않고, 3몰을 초과하는 경우 경제적인 면에서 비효율적일 뿐더러 부반응의 우려가 있어 바람직하지 않다.
- <55> 이후 표면처리된 무기미립자를 세척, 건조하여 본 발명에 따른 음극 활물질을 제조한다.
- <56> 상기 건조 공정은 특별히 한정되지는 않으나 진공하에서 실시되는 것이 바람직하다. 또한 80 내지 150℃에서 실시되는 것이 바람직하다.
- <57> 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 음극활물질은 표면에 소정 수준의 전자 전도성을 갖는 금속을 포함함으로써 우수한 고율 특성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전극 제조시 도전제 함량을 절감할 수 있다.
- <58> 본 발명은 또한 상기 음극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <59> 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 이들 사이에 존재하는 전해질을 포함한다. 이때 상기 음극 활물질은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- <60> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)는 음극(2)과 양극(3), 상기 음극(2)과 양극(3) 사이에 배치된 세퍼레이터(4), 상기 음극(2), 양극(3) 및 세퍼레이터(4)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(5), 및 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입부재(6)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다.
- <61> 상기 음극(2)과 양극(3)은 각각의 음극 활물질 또는 양극 활물질을 포함하는 음극 또는 양극 활물질 형성용 조성물을 집전체 상에 막 형태로 합제를 형성함으로써 제조할 수 있다.
- <62> 이때 상기 합제는 집전체 상에 상기 양극 또는 음극 활물질 조성물을 직접 코팅한 후 건조하여 제조하거나, 상기 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 집전체 상에 라미네이션하여 제조할 수 있다.
- <63> 또한 상기 음극 또는 양극 활물질 형성용 조성물은 음극 또는 양극 활물질, 결합제, 및 도전제를 용매중에 용해 또는 분산시켜 제조할 수 있다.
- <64> 이때 상기 음극 활물질은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- <65> 상기 양극 활물질은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물이 가능하다. 대표적으로, 상기 양극 활물질로는 금속 산화물, 리튬 복합 금속 산화물, 리튬 복합 금속 황화물 및 리튬 복합 금속 질화물 등이 사용된다.
- <66> 상기 결합제는 전기 화학 반응에서 안정한 화학 물질로, 활물질의 페이스트화, 활물질간 상호 접촉, 활물질과 집전체와의 접촉, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 한다. 이러한 결합제로는 수용성 유기 고분자, 비수용성 유기 고분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 상기 수용성 유기 고분자로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 이소프로필셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 에틸-히드록시에틸셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌, 폴리 N-비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 또한 상기 비수용성 유기 고분자로는 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 중합체, 트리플루오로에틸렌 중합체, 디플루오로에틸렌 중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 트리플루오로에틸렌 클로라이드 중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이



들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

- <67> 상기 도전체는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 비정질 탄소, 흑연 구조 탄소 등의 탄소재, 또는 니켈, 구리, 은, 티타늄, 백금, 알루미늄, 코발트, 철, 크롬 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 이러한 도전체는 구상, 플레이크상, 필라멘트상, 섬유상, 스파이크상, 또는 침상인 것이 사용가능하며, 탭 밀도를 높이기 위해 2가지 형상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <68> 또한 상기 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용하며, 바람직하기로 N-메틸피롤리돈을 사용한다.
- <69> 이때 전극을 제조하기 위한 양극 활물질, 음극 활물질, 도전제, 결합제, 용매의 조성은 공지된 범위 내에서 적절히 선택되고, 그 제조 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 바람직하게 선택된다.
- <70> 상기 집전체는 활물질의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 한다. 이러한 집전체의 재질로는 스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 구리, 티탄, 탄소, 도전성 수지 외에 구리나 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈 혹은 티탄을 처리시킨 것 등이 사용되며, 바람직하기로 양극으로는 알루미늄 재질의 집전체를, 음극으로는 구리 재질의 집전체를 사용할 수 있다.
- <71> 상기 전해질은 양극 및 음극에서 리튬 이온을 운송하는 매질의 역할을 하는 것으로, 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 일례로 비수성 전해질로는 비수성 유기용매에 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다.
- <72> 상기 리튬염은  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ , 저급 지방족 카르복산 리튬,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , 클로로보란리튬 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.
- <73> 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇠상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로퓨란 등의 에테르류 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <74> 상기 고체 전해질로는  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ , 황화인 화합물, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.
- <75> 이들을 포함하는 리튬 이차 전지(1)는 음극(2)과 양극(3) 사이에 전자 전도를 차단하고, 리튬 이온을 전도할 수 있는 세퍼레이터(4)를 포함한다. 이러한 세퍼레이터(4)는 양극과 음극을 분리하는 것만이 아니라 안정성 향상에 중요한 역할을 한다. 상기 세퍼레이터로는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일례로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있다.
- <76> 이러한 구성 요소를 가지는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 형상은 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 각형 등 어느 형상이든지 가능하며, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 적용 분야에 맞도록 적절히 설계 적용한다.
- <77> 그리고 본 발명의 리튬 이차 전지는 휴대형 정보 단말, 휴대형 전자기기, 가정용 소형 전력저장 장치, 자동차, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 널리 사용할 수 있다.
- <78> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<79> 실시예 1

- <80> 아나타제 TiO<sub>2</sub> 분말 4g을 70ml NaOH에 완전히 녹인 후 초음파로 30분간 처리를 하였다. 이후 이 용액을 테플론 병에 넣은 후 150℃에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 0.1M HCl에서 1시간동안 방치하고, 물로 세척한 후 150℃에서 건조를 하였다. 건조된 분말을 400℃에서 3시간 동안 열처리를 통하여 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 (종횡비:100)를 합성하였다. 상기 분말 2g을 100ml 1,2-디메톡시에탄에 넣고 200℃에서 분당 100rpm으로 혼합하여 TiO<sub>2</sub> 함유 제1용액을 제조하였다.
- <81> SnCl<sub>4</sub> 1.8ml을 1,2-디메톡시에탄 30 ml에 용해시켜 제조한 제2용액을 상기 TiO<sub>2</sub> 함유 제1용액과 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.
- <82> 상기 혼합용액에 환원제인 NaBH<sub>4</sub> 분말 0.8g을 첨가하였다. 결과 얻어진 생성물을 아세톤과 물으로 각각 3번씩 세척하고, 80℃에서 진공 건조를 하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <83> 실시예 2
- <84> 실시예 1에 있어서, SnCl<sub>4</sub>를 1.8ml, NaBH<sub>4</sub> 분말을 1.2g 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <85> 실시예 3
- <86> 실시예 1에 있어서, SnCl<sub>4</sub>를 3ml, NaBH<sub>4</sub>분말을 1.7g 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <87> 실시예 4
- <88> SiO<sub>x</sub>(0<x<2) 분말 2g(종횡비 100)을 100ml 1,2-디메톡시에탄에 넣고 200℃에서 분당 100rpm으로 혼합하여 제조한 SiO<sub>x</sub>(0<x<2) 함유 제1용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <89> 비교예 1
- <90> 아나타제 TiO<sub>2</sub> 분말 4g을 70ml NaOH에 완전히 녹인 후 초음파로 30분간 처리를 하였다. 이후 이 용액을 테플론 병에 넣은 후 150℃에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 0.1M HCl에서 1시간동안 방치하고, 물로 세척한 후 150℃에서 건조를 하였다. 건조된 분말을 150℃에서 3시간 동안 열처리를 통하여 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 (종횡비: 100)를 합성하였다.
- <91> 비교예 2
- <92> 아나타제 TiO<sub>2</sub> 분말 4g을 70ml NaOH에 완전히 녹인 후 초음파로 30분간 처리를 하였다. 이후 이 용액을 테플론 병에 넣은 후 150℃에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 0.1M HCl에서 1시간동안 방치하고, 물로 세척한 후 150℃에서 건조를 하였다. 건조된 분말을 300℃에서 3시간 동안 열처리를 통하여 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 (종횡비: 100)를 합성하였다.
- <93> 실험예 1
- <94> 상기 실시예 1, 및 비교예 1, 2에서 얻어진 음극 활물질에 대하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 결과를 도 2에 나타내었다.
- <95> 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 음극활물질의 X-선 회절 패턴이다.
- <96> 도 2에 나타난 바와 같이, 150℃에서 열처리한 비교예 1의 TiO<sub>2</sub>의 경우 아나타제상이 형성되지 않았다. 이에 반해 300℃에서 열처리한 비교예 2의 TiO<sub>2</sub>의 경우 완전히 아나타제상으로 전이가 일어남을 알 수 있다. 또한 실시예 1에서와 같이 400℃에서 열처리한 TiO<sub>2</sub> 분말에 Sn을 코팅한 경우 아나타제 상의로의 완전한 전이가 일어났음을 나타내는 피크들과 함께 Sn의 전형적인 피크들이 동시에 나타났다.
- <97> 실험예 2
- <98> 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 음극활물질에 대하여 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 결과를 도

3a, 3b 및 4a, 4b에 나타내었다.

- <99> 도 3a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 음극활물질에 대한 전자 현미경 사진이고, 도 3b는 상기 도 3a의 200,000 배 확대도이다. 도 4a는 비교예 2에서 제조된 음극활물질에 대한 전자 현미경 사진이고, 도 4b는 상기 도 4a의 200,000 배 확대도이다.
- <100> 도 3a 및 3b에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 아나타제형 TiO<sub>2</sub>는 지름이 13nm 정도인 나노 튜브이었다. 이에 반해 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같이 비교예 2에서 제조된 아나타제형 TiO<sub>2</sub>는 지름이 10nm 정도인 속이 빈 나노 튜브이었다. 도 3a, 3b 및 4a, 4b를 비교해 볼때, 실시예 1의 음극활물질은 속이 빈 튜브 형태가 나타나지 않는데 이는 Sn에 의한 표면처리에 의해 Sn이 튜브 표면을 균일하게 덮고 있기 때문이다. 또한, 실시예 1의 음극활물질에서의 튜브 직경이 비교예 2의 튜브직경보다 3nm 더 컸다. 이로부터 Sn 표면처리층의 두께가 3nm 임을 알 수 있다.
- <101> 실시예 2 및 3에서 제조된 음극활물질에 대해서도 상기와 동일한 방법으로 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다.
- <102> 관찰 결과, 실시예 2 및 3에서 제조된 음극활물질에 있어서 Sn 표면처리층의 두께는 각각 4.2 nm와 5nm이었다.
- <103> 실시예 5
- <104> 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질, 슈퍼 P(도전체), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(결합제)를 80/10/10의 중량비로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 300 μm의 두께로 Al-포일 위에 코팅한 다음 130 °C에서 20 분간 건조하였다. 이어 1톤의 압력으로 압연하여 음극 극판을 제조하였다.
- <105> 상기 제조된 음극 극판과 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 전지를 제조하였다. 이때, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 것을 사용하였다.
- <106> 실시예 6
- <107> 상기 실시예 2에서 제조된 음극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 전지를 제조하였다.
- <108> 실시예 7
- <109> 상기 실시예 3에서 제조된 음극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 전지를 제조하였다.
- <110> 실시예 8
- <111> 상기 실시예 4에서 제조된 음극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 전지를 제조하였다.
- <112> 비교예 3
- <113> 상기 비교예 2에서 제조된 음극 활물질, 슈퍼 P(도전체), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(결합제)를 70/20/10의 중량비로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 300 μm의 두께로 Al-포일 위에 코팅한 다음 130 °C에서 20 분간 건조하였다. 이어 1톤의 압력으로 압연하여 음극 극판을 제조하였다.
- <114> 상기 제조된 음극 극판과 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 전지를 제조하였다. 이때, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 것을 사용하였다.
- <115> 비교예 4
- <116> 상기 비교예 2에서 제조된 음극 활물질, 슈퍼 P(도전체), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(결합제)를 80/10/10의 중량비로 혼합하여 제조한 음극 형성용 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입의 전지를 제조하였다.
- <117> 실험예 3
- <118> 상기 실시예 5 내지 7 및 비교예 3, 4에서 제조한 코인형의 반쪽 셀을 이용하여 1 내지 2.5V에서 율(rate)별 충

방전 특성을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때 율별 충방전 특성은 각각의 C율에서 1 사이클씩 진행하였다.

<119> 용량유지율은 20C 1회충방전 일 때의 방전 용량을 0.1C 1회 충방전일 때 방전 용량으로 나눈 값을 백분율로 나타낸 값이다.

**표 1**

<120>	방전용량(mAh/g)						용량유지율 (%)
	0.1C	0.5C	1C	5C	10C	20C	
비교예 3	300	245	230	203	180	163	54%
비교예 4	300	245	220	193	170	150	50%
실시예 5	222	198	189	184	180	176	79%
실시예 6	215	196	185	180	174	172	80%
실시예 7	212	196	180	172	170	168	86%

<121> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 표면처리층을 포함하지 않은 TiO<sub>2</sub>를 음극활물질로 포함하는 비교예 3 및 4의 전지는 용량 유지율이 각각 54% 및 50%로 낮은 반면, Sn의 표면처리층을 갖는 활물질을 포함하는 실시예 5 내지 7의 전지는 용량 유지율이 79% 이상으로 높았다.

<122> **실험예 4**

<123> 상기 실시예 5, 및 비교예 3의 전지의 충방전 속도에 따른 충방전 특성을 알아보기 위해 상온(30 ℃)에서 1 내지 2.5V의 전압 범위에서 충방전 실험을 하였으며, 얻어진 결과를 하기 도 5a 및 5b에 나타내었다.

<124> 도 5a는 본 발명의 실시예 5의 전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이고, 도 5b는 비교예 3의 전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

<125> 도 5a 및 5b에 나타난 바와 같이, Sn의 표면처리층을 갖는 활물질을 포함하는 실시예 5의 전지는 초기 방전 용량 222mAh/g 용량 대비 충전 용량이 199 mAh/g로 비가역 용량비(10%)가 매우 낮은 반면, 비교예 3의 전지는 초기 방전 용량 296 mAh/g 용량 대비 충전 용량이 256mAh/g로 비가역 용량비가 14%로 매우 높았다.

**발명의 효과**

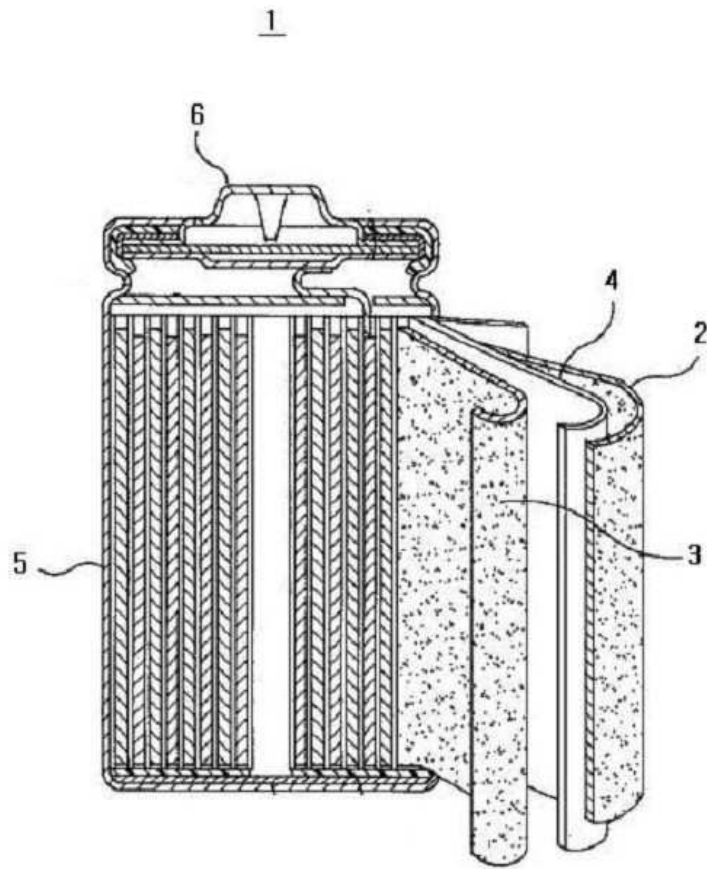
<126> 본 발명의 음극 활물질은 우수한 전자 전도성을 가져 전지의 고율 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

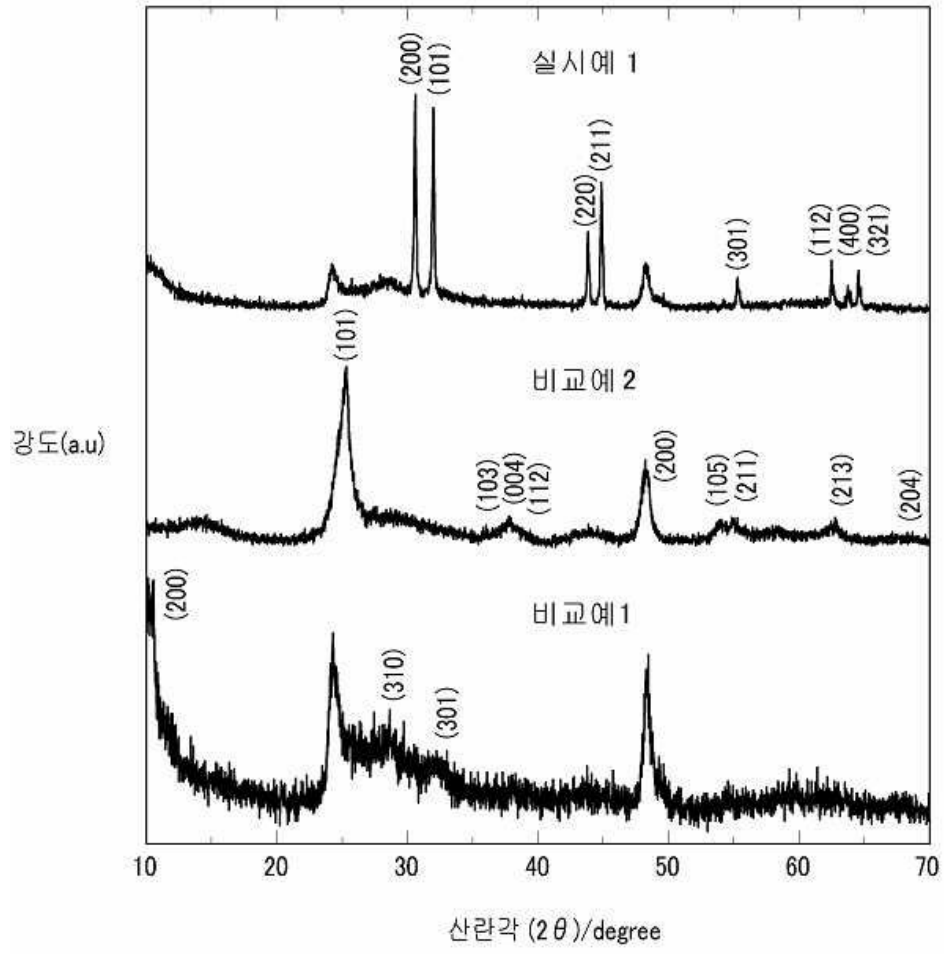
- <1> 도 1은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도.
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 음극 활물질에 대한 X-선 회절 패턴.
- <3> 도 3a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 음극활물질에 대한 전자 현미경 사진.
- <4> 도 3b는 상기 도 3a에 대한 200,000 배 확대도.
- <5> 도 4a는 본 발명의 비교예 2에서 제조된 음극활물질에 대한 전자 현미경 사진
- <6> 도 4b는 상기 도 4a에 대한 200,000 배 확대도.
- <7> 도 5a는 본 발명의 실시예 5의 전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프.
- <8> 도 5b는 본 발명의 비교예 3의 전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프.

도면

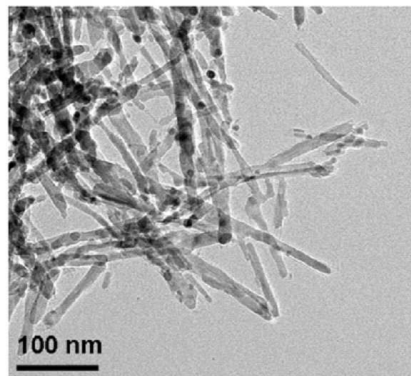
도면1



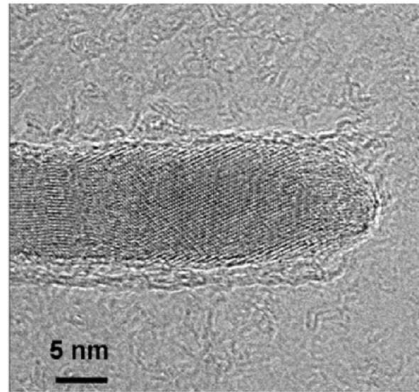
도면2



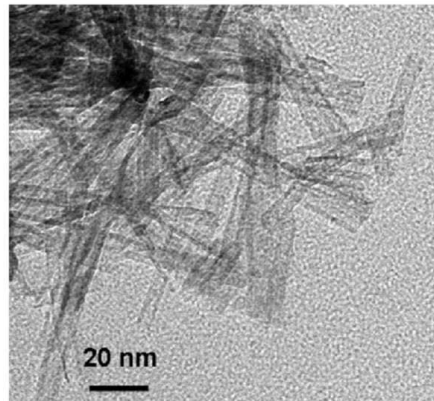
도면3a



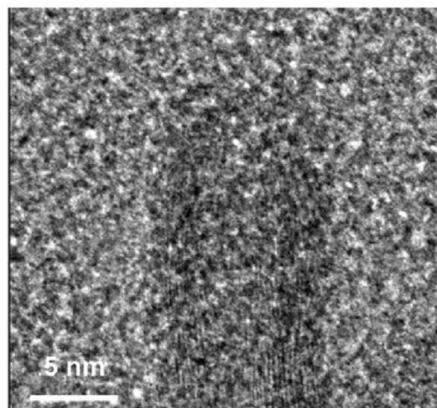
도면3b



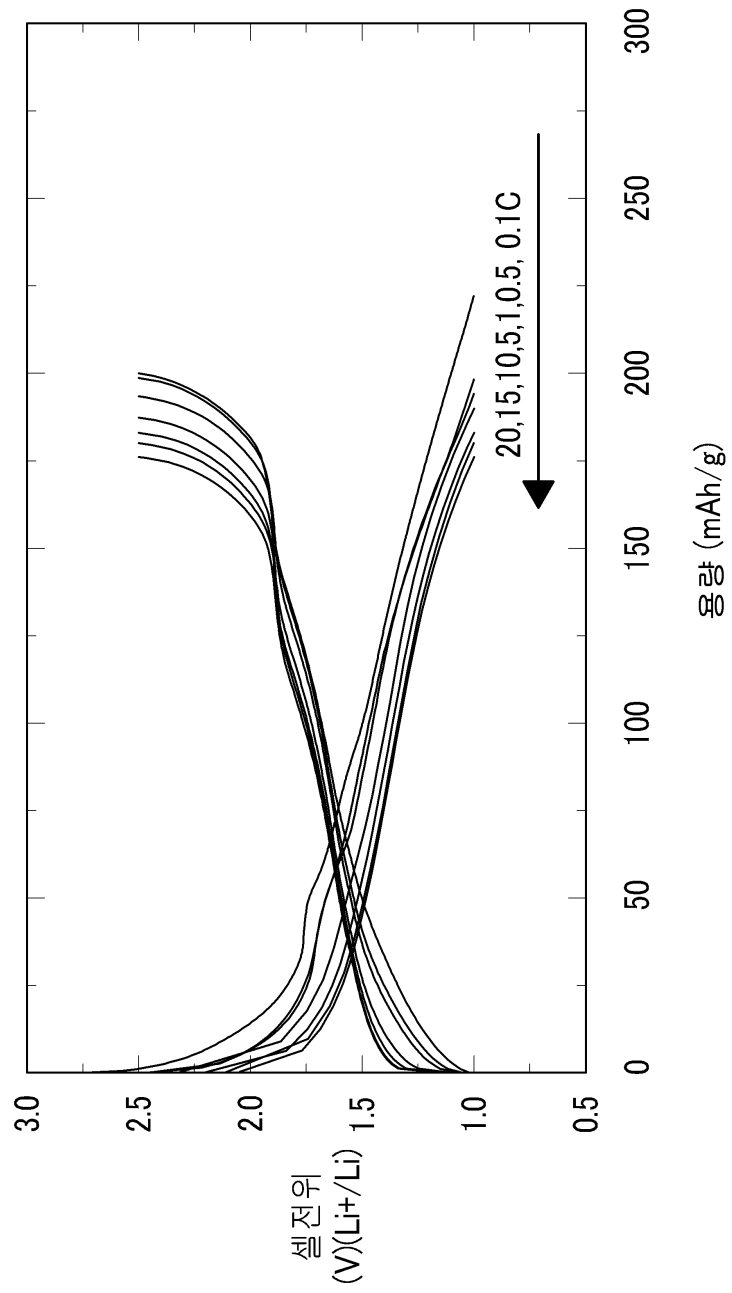
도면4a



도면4b



도면5a





도면5b

