



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월30일
 (11) 등록번호 10-1924035
 (24) 등록일자 2018년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01) *C01B 33/00* (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0055803
 (22) 출원일자 2014년05월09일
 심사청구일자 2015년12월21일
 (65) 공개번호 10-2015-0128432
 (43) 공개일자 2015년11월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130004536 A*
 KR1020140039603 A*
 JP5180211 B2*
 KR1020100138607 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
양승보
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
황의용
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
권원중
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 22 항

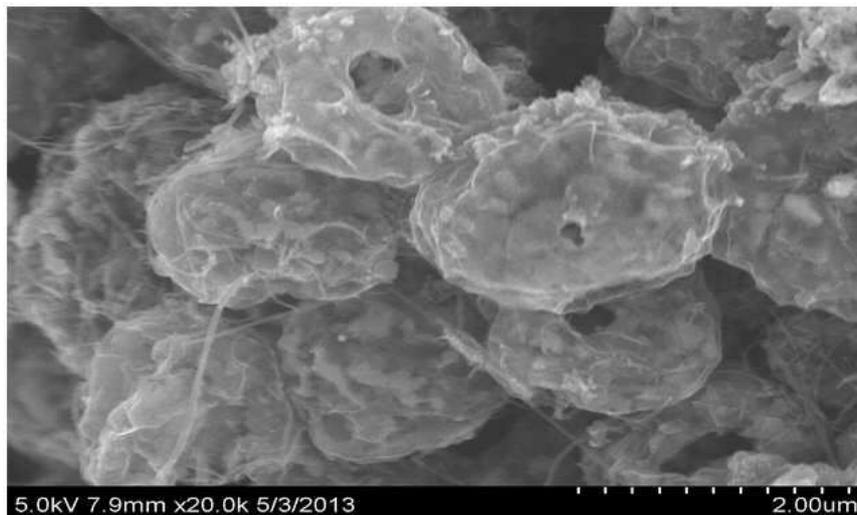
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **실리콘-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극 활물질**

(57) 요약

본 발명은 전도성 네트워크가 형성되어 전기 전도도가 보완되며, 기계적 강도가 향상된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제공하기 위하여, 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자의 집합으로 형성된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자들 사이에 전도성 물질이 랜덤하게 위치하며, 상기 2차 입자 상에 형성된 복합코팅막을 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

다공성 실리콘-탄소 복합체로서,

실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자의 집합으로 형성된 2차 입자를 포함하고,

상기 1차 입자들 사이에 전도성 물질이 랜덤하게 위치하며,

상기 2차 입자 상에 형성된 복합코팅막을 포함하고,

기공유도체(porogen)가 제거되면서 형성된 기공을 포함하며,

글루코스(glucose), 수크로오스(Sucrose), 아라비아 고무(Gum Arabic), 타닌산(Tannic acid), 리그노술포산염(lignosulfonate), 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide)을 포함하는 방향족 물질 산화물, 당류 및 폴리페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합을 탄화하여 형성되고, 상기 복합체에 있어서 백본(backbone) 역할을 수행하는 탄소 물질을 포함하며,

상기 복합코팅막은 탄소(carbon) 및 탄소나노튜브(carbon nanotube)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 물질 및 고무(rubber)를 조합하여 이루어진 전구체 조성물을 탄화하여 형성되는 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 산화물은 SiO_x ($0 < x \leq 1.2$)로 표시되는 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 1차 입자는 탄소 코팅된 것인 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 1차 입자의 입경은 3 ~ 900 nm인 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 2차 입자의 입경은 0.5 ~ 50 μm 인 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 물질은 탄소나노튜브(CNT) 또는 그래핀(Graphene)인 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 물질은 다공성 복합체 전체 중량을 기준으로 1 ~ 30wt%로 포함되는 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 실리콘-탄소 복합체는 상기 복합체의 전도성 물질이 복합체 내부 또는 인접한 다공성 실리콘-탄소 복합체와 연결되어 전도성 네트워크를 형성하는 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 실리콘-탄소 복합체는 닫힌 기공 및 열린 기공 중 선택된 하나 이상을 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체.

청구항 11

제 1 항의 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질.

청구항 12

제 11 항의 음극 활물질을 포함하는 음극 합체를 집전체에 코팅 및 압연하면 상기 복합체가 파쇄되는 비율이 전체 복합체 입자 수를 기준으로 50% 미만인 음극활물질.

청구항 13

제 11 항의 음극 활물질과 도전제 및 바인더를 포함하는 음극.

청구항 14

제 13 항의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 15

실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도제(porogen)가 분산된 분산용액을 분무 건조하여, 상기 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 복합 전구체를 제조하는 단계;

상기 복합 전구체를 소성하여 복합체를 제조하는 단계;

상기 복합체에 탄소(carbon) 및 탄소나노튜브(carbon nanotube)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 물질 및 고무(rubber)를 조합하여 이루어진 전구체 조성물을 코팅한 후, 소성하여 복합코팅막을 형성하는 단계; 및

상기 복합체 내에 존재하는 기공유도제를 제거하는 단계;를 포함하고,

상기 제 1 탄소 전구체는 글루코스(glucose), 수크로오스(Sucrose), 아라비아 고무(Gum Arabic), 타닌산(Tannic acid), 리그노술폰산염(lignosulfonate), 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide)을 포함하는 방향족 물질 산화물, 당류 및 폴리페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합인, 제 1 항의 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 분무 건조는 입구온도(inlet temperature)가 100 ~ 250℃ 인 온도 범위 내에서 진행되는 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 기공유도제는 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 수용성 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 분산용액에 투입되는 1차 입자 대 기공유도제의 부피 비는 1 : 0.5 ~ 1 : 2인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 전구체 조성물에 포함되는 탄소 물질은 글루코스(glucose), 수크로오스(Sucrose), 아라비아 고무(Gum Arabic), 타닌산(Tannic acid), 리그노술폰산염(lignosulfonate), 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide), 피치를 포함하는 방향족 물질 산화물, 당류 및 폴리페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 전구체 조성물에 포함되는 고무는 스티렌 부타디엔 스티렌(Styrene butadiene styrene), 스티렌 부타디엔 러버(Styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버(Acrylonitrile-butadiene rubber) 및 폴리클로로프렌(Polychloroprene)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 23

제 15 항에 있어서,

상기 전구체 조성물은 실리콘 또는 실리콘 산화물 전체 중량 대비 1 ~ 10wt%로 복합체 상에 코팅되는 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

청구항 24

제 15 항에 있어서,

상기 복합 전구체를 소성하여 복합체를 제조하는 단계 및 전구체 조성물을 코팅한 후, 소성하여 복합코팅막을 형성하는 단계에서의 소성 온도는 각각 400 ~ 1000℃인 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라 전원으로 작용하는 전지도 소형화 및 경량화가 요구되고 있다. 소형 경량화 및 고용량으로 충·방전 가능한 전지로서 리튬 계열 이차전지가 실용화되고 있으며, 소형 비디오

카메라, 휴대전화, 노트북 등의 휴대용 전자기기 및 통신기기 등에 이용되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며, 첫 번째 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온이 음극 활물질, 즉 카본(carbon) 입자 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등, 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충·방전이 가능하게 된다.

[0004] 한편, 휴대용 전자기기의 발달로 인하여 고용량의 전지가 계속 요구됨에 따라 기존 음극재로 사용되는 탄소보다 단위 무게당 용량이 월등히 높은 Sn, Si 등의 고용량 음극재가 활발하게 연구되고 있다. Si는 상용의 음극소재인 흑연 대비 약 10배의 방전용량(약 4200mAh/g)을 가지고 있으나, 부피 팽창과 이에 따른 파쇄(pulverization), 전도성 네트워크의 부재 및 불안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface)층 형성으로 인한 전지 성능 저하 등의 문제점이 있다. 이에 따라 실리콘의 낮은 전기 전도도를 보완하고, 효과적인 전도 경로를 확보 및 유지하며, 기계적 강도를 향상시키기 위하여 다공성 실리콘-탄소 복합체가 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2013-0016727호(2013.02.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전도성 네트워크가 형성되어 전기 전도도가 보완되며, 기계적 강도가 향상된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 일실시예에서, 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자의 집합으로 형성된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자들 사이에 전도성 물질이 랜덤하게 위치하며, 상기 2차 입자 상에 형성된 복합코팅막을 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제공한다.

[0008] 본 발명의 목적을 달성하기 위한 또 다른 일실시예에서, 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도체(porogen)가 분산된 분산용액을 분무 건조하여, 상기 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 복합 전구체를 제조하는 단계; 상기 복합 전구체를 소성하여 복합체를 제조하는 단계; 상기 복합체에 제 2 탄소 전구체, 고무 전구체 및 탄소나노튜브로 이루어지는 군에서 선택되는 둘 이상의 전구체 물질을 조합한 전구체 조성물을 코팅한 후, 소성하여 복합코팅막을 형성하는 단계; 및 상기 복합체 내에 존재하는 기공유도체를 제거하는 단계; 를 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따라 제조되는 실리콘-탄소 복합체는 효과적인 전도 경로를 확보·유지할 수 있어 전기적 특성 및 전기 전도도가 향상된다.

[0010] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 실리콘-탄소 복합체는 기계적 강도가 증가되어 전극 구성 시 압연 등에 의해 파쇄되지 않으므로, 복합체 고유의 성능을 발현 및 유지할 수 있다.

[0011] 따라서, 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지는 높은 방전 용량을 가질 뿐만 아니라 용량 유지율 또한 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다(실시예 1).

도 2는 종래의 기술에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다(비교예 1).

도 3a는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 전극의 표면을 나타낸 주사

전자현미경 사진이다(실시예 2).

도 3b는 종래의 기술에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 전극의 표면을 나타낸 주사전자현미경 사진이다(비교예 2).

도 4a는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 전극 및 종래의 기술에 따른 전극을 각각 포함하는 리튬 이차전지의 사이클별 방전용량을 나타낸 그래프이다(실시예 2 및 비교예 2).

도 4b는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 전극 및 종래의 기술에 따른 전극을 각각 포함하는 리튬 이차전지의 사이클별 용량 유지율을 나타낸 그래프이다(실시예 2 및 비교예 2).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 설명한다. 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 하나의 실시예로서 설명되는 것이며, 이것에 의해 본 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한되지 않는다. 특히, 특허청구범위 및 요약서를 포함하여 본 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 용어인 “제 1” 또는 “제 2”는 양자 구별을 위하여 임의로 숫자를 부여한 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 본 발명의 일실시예에서, 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도체(porogen)가 분산된 분산용액을 분무 건조하여, 상기 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 복합 전구체를 제조하는 단계; 상기 복합 전구체를 소성하여 복합체를 제조하는 단계; 상기 복합체에 제 2 탄소 전구체, 고무 전구체 및 탄소나노튜브로 이루어지는 군에서 선택되는 둘 이상의 전구체 물질을 조합한 전구체 조성물을 코팅한 후, 소성하여 복합코팅막을 형성하는 단계; 및 상기 복합체 내에 존재하는 기공유도체를 제거하는 단계; 를 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0015] 상기 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물(SiO_x) 1차 입자는 개별 입자를 지칭하는 것이다. 일반적으로 자연계에 존재하는 실리콘(Si) 입자는 쉽게 산화되어 실리콘 입자 표면에 산소가 결합함으로써 실리콘 산화물(SiO_x) 형태로 존재할 수도 있다.

[0016] 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 실리콘 산화물은 SiO_x (0<x≤1.2)로 표시될 수 있다.

[0017] 한편, 상기 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물(SiO_x) 1차 입자는 탄소가 실리콘 또는 실리콘 산화물 입자와 결합한 상태에서 열처리(firing)됨으로써 탄소 물질이 입자 표면에 코팅된 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 탄소 물질이 입자 표면에 코팅층을 형성한 것일 수도 있다. 상기 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자에 탄소 코팅이 된 경우, 복합체의 전기전도도가 더욱 향상될 수 있다. 한편, 본 발명의 일실시예에서, 상기 1차 입자의 입경은 3 ~ 900nm일 수 있다.

[0018] 상기 전도성 물질은 최종 제조되는 복합체 내의 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자들 사이에 랜덤하게 위치하여 전도성 네트워크를 형성할 수 있는 물질이어야 한다. 상기 전도성 물질은 복합체의 1차 입자들 사이에 랜덤하게 위치하되, 일부는 복합체 외부와 연결되어 인접한 타 복합체와 연결될 수도 있고, 이에 따라 복합체 내부에서 전도성 물질 간 또는 인접한 다수의 복합체들과의 사이에 전도성 네트워크를 형성하게 되므로, 실리콘 또는 실리콘 산화물의 낮은 전기 전도도를 효과적으로 보완할 수 있게 된다(도 1 참조).

[0019] 본 발명의 일실시예에서, 상기 전도성 물질은 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT) 또는 그래핀(graphene)일 수 있다.

[0020] 한편, 상기 전도성 물질은 상기 다공성 실리콘-탄소 복합체 전체 중량을 기준으로 1 ~ 30wt% 포함되는 것일 수 있다.

[0021] 한편, 상기 제 1 탄소 전구체는 복합체에 있어서 백본(backbone) 역할을 할 수 있는 것으로서, 소성 과정을 통

하여 탄화될 수 있다.

- [0022] 상기 제 1 탄소 전구체는 분산용액에 용해될 수 있는 것이어야 한다. 예를 들어 분산용액으로서 물이 사용되는 경우라면, 상기 제 1 탄소 전구체는 수용성 물질일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에서, 상기 제 1 탄소 전구체는 글루코스(glucose), 수크로오스(Sucrose), 아라비아 고무(Gum Arabic), 탄닌산(Tannic acid), 리그노술포산염(lignosulfonate), 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide)을 포함하는 방향족 물질 산화물, 당류 및 폴리페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0024] 상기 기공유도제(porogen)는 기공형성을 유도하는 역할을 하는 것으로서, 복합체 내부 및 표면에 다수의 기공을 형성하기 위하여 사용된다.
- [0025] 상기 기공유도제로 인하여 실리콘-탄소 복합체에 형성되는 기공은 실리콘 또는 실리콘 산화물 입자의 부피 팽창에 대하여 버퍼 공간(buffer area)을 제공할 수 있고, 이에 따라 복합체가 과쇄(pulverization)되는 것을 방지한다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에서, 상기 기공유도제는 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 황산나트륨(Na₂SO₄) 및 수용성 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0027] 한편, 상기 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도제가 분산되는 용액은 물, 알코올, 증류수, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸에테르, 톨루엔 및 1, 2-디클로로벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다. 상기 증류수는 증류한 후 필터로 증류하고 반투막으로 증류된 3차 증류수일 수 있다. 또한, 본 발명의 일실시예에서, 상기 용액은 에탄올과 물의 혼합물일 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 분산용액에 투입되는 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자 대 기공유도제의 부피 비는 1 : 0.5 ~ 1 : 2일 수 있다. 상기 1 : 2를 초과하여 기공유도제가 투입되는 경우에는 최종적으로 제조되는 복합체의 기계적 강도가 약해져 전극 구성을 위한 압연 공정에서 복합체가 과쇄될 수 있는 문제점이 있으며, 상기 1 : 0.5 미만으로 기공유도제가 투입되는 경우에는 기공이 적절히 형성되지 않아 충분한 버퍼 공간을 제공할 수 없는 문제점이 있다.
- [0029] 우선, 상기 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도제(porogen)를 용액에 분산하여 분산용액을 제조하고, 상기 제조된 분산용액을 분무 건조하면 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 복합 전구체가 제조된다.
- [0030] 상기 2 차 입자는 1차 입자 다수 개가 응집되어 형성되는 것으로서, 상기 2차 입자의 입경은 분무 건조 방법 및 장치에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, 상기 2 차 입자의 입경은 0.5 ~ 50 μ m일 수 있다.
- [0031] 상기 분산용액 제조 시 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자, 전도성 물질, 제 1 탄소 전구체 및 기공유도제(porogen)가 용액 내에 잘 분산되도록 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 교반은 수차례 반복하여 진행될 수도 있다.
- [0032] 한편, 상기 분무 건조하는 과정은 일반적인 분무 건조법에 의해 진행될 수 있으며, 예를 들어 입구온도(inlet temperature)가 100 ~ 250 $^{\circ}$ C 인 온도 범위 내에서 진행될 수 있다. 더욱 상세하게는 150 ~ 200 $^{\circ}$ C 온도 범위 내에서 진행될 수 있다.

- [0033] 다음으로, 상기 복합 전구체를 소성하여 탄화하면 복합체가 제조된다. 본 발명의 일실시예에서, 상기 소성 시 소성 온도는 400 ~ 1000℃일 수 있다.
- [0034] 상기 제조된 복합체는 제 2 탄소 전구체, 고무 전구체 및 탄소나노튜브로 이루어지는 군에서 선택되는 둘 이상의 전구체 물질을 조합한 전구체 조성물을 코팅하는 과정을 거친 후 소성되어 복합코팅막이 형성된 복합체 형태로 제조된다.
- [0035] 상기 제 2 탄소 전구체 물질은 글루코스(glucose), 수크로오스(Sucrose), 아라비아 고무(Gum Arabic), 타닌산(Tannic acid), 리그노술포산염(lignosulfonate), 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide), 피치를 포함하는 방향족 물질 산화물, 당류 및 폴리페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0036] 상기 고무 전구체 물질은 스티렌 부타디엔 스티렌(Styrene butadiene styrene), 스티렌 부타디엔 러버(Styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버(Acrylonitrile-butadiene rubber) 및 폴리클로로프렌(Polychloroprene)으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0037] 상기 탄소나노튜브 물질은 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 조합일 수 있다.
- [0038] 상기 제 2 탄소 전구체, 고무 전구체 및 탄소나노튜브로 이루어지는 군에서 선택되는 둘 이상의 전구체 물질을 조합한 전구체 조성물은 실리콘 전체 중량 대비 1 ~ 10wt%로 복합체 상에 코팅될 수 있다.
- [0039] 상기 전구체 물질을 복합체 상에 코팅한 후 소성하여 탄화하는 과정을 거치면 복합체 상에 복합코팅막이 형성된다.
- [0040] 한편, 상기 소성 과정의 온도는 400 ~ 1000℃일 수 있다.
- [0041] 상기 형성된 복합코팅막은 다공성 실리콘-탄소 복합체의 기계적 강도를 증가시킴으로써, 상기 실리콘-탄소 복합체를 전극활물질로 하여 전극 집전체 코팅용 슬러리를 제조할 때 또는 상기 슬러리를 압연하여 전극을 제조하는 과정 중에서 실리콘-탄소 복합체 입자가 파쇄 되는 것을 방지하는 역할을 한다.
- [0042] 보다 상세하게 설명하면, 상기 복합코팅막은 복합체의 기계적 강도를 향상시킴으로써, 상기 복합체를 포함하는 전극활물질 슬러리를 제조하거나, 또는 상기 슬러리를 집전체에 코팅한 후 압연할 때 복합체가 파쇄되지 않게 된다(도 3a 참조).
- [0043] 한편, 상기 복합코팅막이 없는 복합체는 기계적 강도가 약하므로 슬러리 제조 또는 압연 시 가해진 압력에 의해 잘게 부스러지게 되므로 원래의 형태를 유지하기 어렵다(도 3b 참조).
- [0044] 마지막으로 상기 제조된 복합체 내의 기공유도제를 제거함으로써 복합체에 기공을 형성한다.
- [0045] 상기 기공유도제 제거 과정은 상기 복합코팅막 형성 후 또는 형성 전에 진행될 수 있으나, 복합체 내부에 효과적으로 기공을 형성하기 위해서 상기 복합코팅막 형성 후에 진행될 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 과정으로 형성되는 기공은, 복합체 내에서 기공유도제가 존재하였던 위치에 따라 복합체의 표면으로부터 복합체 내부로 형성된 열린 기공으로 형성될 수도 있으며, 복합체 내부에서만 형성된 닫힌 기공으로 형성될 수도 있다.

- [0047] 상기 기공유도체 제거 과정에서 사용되는 워싱 용액은 사용된 기공유도체의 종류에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, 사용된 기공유도체가 염화나트륨(NaCl)인 경우 워싱 용액으로는 물(H₂O)이 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 일련의 단계를 통하여 다공성 실리콘-탄소 복합체가 제조되며, 이는 리튬 이차전지에 있어서 음극 활물질로 사용될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일실시예에서는 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자의 집합으로 형성된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자들 사이에 전도성 물질이 랜덤하게 위치하며, 상기 2차 입자 상에 형성된 복합코팅막을 포함하는 다공성 실리콘-탄소 복합체를 제공한다.
- [0050] 상기 최종적으로 제조되는 다공성 실리콘-탄소 복합체는 입경이 0.5 ~ 50 μ m일 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 다공성 실리콘-탄소 복합체 내에서는 전도성 물질인 탄소나노튜브 또는 그래핀이 실리콘 또는 실리콘 산화물 1차 입자들 사이에 랜덤하게 위치하되, 일부는 인접한 타 다공성 복합체와 연결되고, 이에 따라 복합체 내부 또는 인접한 다수의 복합체들 사이에 전도성 네트워크를 형성하게 된다(도 1 참조).
- [0052] 한편, 상기 복합코팅막은 탄소(carbon), 고무(rubber) 및 탄소나노튜브(carbon nanotube)로 이루어지는 군에서 선택되는 둘 이상의 물질의 조합으로 형성된다. 본 발명의 일실시예에서, 상기 복합코팅막은 탄소와 고무의 조합, 고무와 탄소나노튜브의 조합, 탄소와 탄소나노튜브의 조합 또는 탄소, 고무 및 탄소나노튜브의 조합일 수 있다.
- [0053] 한편, 본 발명의 일실시예에서는, 상기 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [0054] 본 발명의 실리콘-탄소 복합체는 단독으로 음극 활물질로 사용되거나 또는 종래 통상적으로 사용되던 음극 활물질과 혼합되어 이차전지에 활용될 수 있다. 상기 통상적으로 사용되던 음극 활물질은 흑연, 소프트카본, 하드카본 및 리튬 티탄 산화물(lithium titanium oxide) 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 일실시예에서는, 양극, 분리막, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0056] 상기 음극 활물질은 음극으로 제조될 수 있으며, 예를 들어 본 발명의 음극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 압연하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0057] 상기 바인더는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, 아세톤 또는 물 등을 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 탄소나노튜브, 그래핀, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [0060] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 음극 활물질은 슬러리 제조 후에도 상기 다공성 실리콘-탄소 복합체가 파괴되지 않으며, 상기 압연 과정 후에도 마찬가지로 상기 복합체가 파괴되지 않는다. 본 발명의 일실시예에 따른 음극 활물질은 집전체에 코팅 후 상기 다공성 실리콘-탄소 복합체 입자가 파괴되는 비율이 전체 복합체 입자 수를 기준으로 50% 미만이다.
- [0062] 즉, 본 발명에 따른 복합체를 포함하여 음극 합체를 제조하고, 이를 집전체에 코팅하면 복합체가 다소 늘린 형상을 가지게 되기는 하나 파괴되지는 않는다(도 3a). 따라서, 최종적으로 제조된 리튬 이차전지 내에서 복합체 고유의 성능을 발현 및 유지하기 용이하다.
- [0063] 반면, 종래의 기술에 따라 제조된 복합체의 경우 기계적 강도가 약해 슬러리 형태의 음극 합체를 제조한 다음 이를 집전체에 코팅하면, 상기 복합체가 대부분 파괴되므로, 전지 내에서 복합체 고유의 성능을 발현 및 유지하기 어렵게 된다(도 3b).
- [0064] 상술한 음극 제조와 마찬가지로, 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 집전체에 직접 코팅하거나, 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 양극 활물질 필름을 금속 집전체에 라미네이션하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0065] 상기 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 - 0.33임), 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 - 0.3임)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 - 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 분리막은 종래 분리막으로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로 포함될 수 있는 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0068] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 통상적으로 사용되는 것들이면 제한없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0069] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도

의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0070] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0071] 상기의 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전지 구조체를 형성하고, 상기 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해액을 주입하면 이차전지가 완성된다. 또는 상기 전지 구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 이차전지가 완성된다.

[0072] 본 발명의 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 활물질로 하여 음극을 제조하는 경우, 전극 제조를 위한 압연 과정에서 파쇄되지 않고 복합체 형상을 잘 유지하며, 이에 따라 복합체 고유의 특성을 잘 발현시킬 수 있으므로, 상기 복합체를 포함하는 전극으로 구성된 리튬 이차전지는 높은 방전용량과 우수한 용량 유지율을 나타낸다.

[0073] 실시예

[0074] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 실시예 1

[0076] 탄소 전구체인 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide) 2.5g을 10wt% 에탄올 용액에 첨가한 후 mechanical homogenizer로 30분 동안 10,000 rpm으로 교반하였다. 상기 혼합 용액에 100 ~ 1,000 nm 크기 분포를 가진 Si 분말 5g을 첨가한 후 기계적 균질기(mechanical homogenizer)로 10,000 rpm으로 30 분간 교반하였다. 다음으로, 전도성 물질인 CNT(Carbon nanotube)를 0.25g 첨가한 후 1 시간 동안 ultrasonication 하여 CNT와 Si 입자가 혼합·분산되도록 하였다. 상기 분산 용액에 10 g의 NaCl을 첨가 후 기계적 균질기(mechanical homogenizer)로 30 분 동안 10,000 rpm으로 재교반하여 분무건조용 분산용액을 제조하였다.

[0077] 다음으로, 상기 분산용액을 Buchi 社 B-290 mini spray-dryer의 Inlet temperature 180℃, aspirator 95%, feeding rate 12 조건 하에서 분무 건조하여 Si/C 복합 전구체(composite precursor)를 제조한 다음 알루미늄나 보트에 옮겼다. 길이 80cm, 내경이 4.8cm인 석영관이 설치된 튜브 퍼니스(tube furnace)의 중간에 상기의 알루미늄나 보트를 위치시키고, 아르곤(Ar) 가스 하에서 튜브 퍼니스(tube furnace)의 온도를 10℃/min의 속도로 600℃로 상승시킨 후 2 시간 동안 온도를 유지하면서 소성함으로써 복합체 전구체를 탄화하였다.

[0078] 상기 제조된 다공성 Si/C복합체에 피치/스티렌 부타디엔 스티렌 고무/탄소나노튜브(pitch/Styrene butadiene styrene(SBS) rubber/CNT)로 구성된 전구체 조성물을 복합체 내 Si 중량 대비 각각 5wt% / 7wt% / 3wt%의 비율로, 하기 방법으로 도입하였다.

[0079] 500ml 톨루엔(toluene)에 125mg의 CNT (ACN 社, Size : 1 ~ 3 μm) 첨가 후 30 min 동안 bath sonication 후, SBS와 피치(pitch)를 넣고 5,000rpm에서 30분간 호모게나이징(homogenizing)을 한 용액을 상기 제조된 다공성 Si/C복합체 상에 코팅하고, 최종적으로 로터리 이베포레이터(rotary evaporator)를 이용하여 건조된 입자로 얻었다.

[0080] 상기의 방법으로 복합 코팅(complex coating)된 입자를 알루미늄나 보트에 옮긴 후 80cm, 내경이 4.8cm인 석영관

이 설치된 튜브 퍼니스(tube furnace)의 중간에 위치시키고 아르곤(Ar) 가스 하에서 튜브 퍼니스(tube furnace)의 온도를 10℃/min의 속도로 600℃로 상승시킨 후 2 시간 온도를 유지하여 복합체 전구체를 소성함으로써 탄화하여 외곽의 강도가 증가된 복합코팅막이 형성된 다공성(porous) Si/Carbon 입자를 제조하였다.

[0081] 다음으로, 상기 복합체 내 존재하는 기공유도제인 NaCl을 제거하기 위하여 복합체를 1L의 물에 첨가한 후 배스 타입 소니케이터(bath type sonicator)를 사용하여 1 시간 동안 sonication을 해준 후 필터링(filtering)하였다. 다음으로 2L 이상의 물을 사용하여 잔여 NaCl을 충분히 제거한 복합체를 오븐에서 120℃로 밤새 건조하여 다공성의 Si/C 복합체를 제조하였다.

[0082] 상기 제조된 다공성 Si/C 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진은 도 1과 같았다. 상기 도 1을 참조하면 다공성의 복합체의 실리콘 입자들 사이에 전도성 물질이 랜덤하게 위치하여 전도성 네트워크를 형성하며, 상기 복합체 외부에는 복합코팅막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다(도 1 참조).

[0083] 실시예 2

[0084] 전극 코팅용 슬러리를 제조하기 위하여 8.3 wt%의 농도를 가지며 NMP에 용해되어 있는 폴리아크릴로나이트릴 계 점착제 용액 10.88g, NMP에 분산되어 있는 Mitsubishi 社의 5wt% CNT 용액 6.00g, 그리고 NMP 8.00g을 페이스트 믹서(paste mixer)를 사용하여 1,500 rpm에서 3분간 혼합하였다.

[0085] 상기의 혼합 슬러리에 Hitachi 社의 흑연 6.79g을 첨가 후 1,500rpm에서 3 분간 혼합 후 실시예 1에 따라 제조된 1.91g의 Si/C 복합체를 첨가하여 위와 동일한 조건에서 페이스트 믹서(paste mixer)로 혼합 전극 코팅용 슬러리를 제조하였다.

[0086] 상기 제조된 슬러리는 코마 코터(comma coater)를 사용하여 20 μ m 두께를 가진 구리 호일(copper foil) 위에 3.8 mAh/cm²의 용량을 가지도록 코팅하였다. 제조된 전극은 진공 하에서 100℃로 12시간 동안 건조 후 1.3g/cc가 되도록 압연하였다. 1.767cm²의 면적을 가지도록 타발된 상기 전극은 coin-half cell의 하판의 중앙에 위치시킨 후 폴리에틸렌(polyethylene) 재질의 분리막, 리튬 호일(Li foil) 순으로 쌓아주었다. 그 후 환형 카보네이트와 선형 카보네이트의 조합으로 된 전해액을 첨가한 다음 상판을 놓고 압착하여 coin-half cell을 제조하였다.

[0087] 비교예 1

[0088] 본원 발명 비교예 1에서는 상기 실시예 1과 같이 다공성의 Si/C 복합체를 제조하되, 분산 용액 제조 단계에서 전도성 물질인 CNT를 첨가하는 단계는 포함하지 않았으며, 복합 코팅막 형성단계를 거치지 않았다. 상세하게는 아래와 같다.

[0089] 탄소 전구체인 폴리아로마틱산화물(poly-aromatic oxide) 2.5 g을 10wt% 에탄올 용액에 첨가한 후 기계적 균질기(mechanical homogenizer)로 30 분 동안 10,000 rpm으로 교반하였다. 상기 혼합 용액에 100 ~ 1,000 nm 크기 분포를 가진 Si 분말 5g을 첨가한 후 기계적 균질기(mechanical homogenizer)로 10,000 rpm으로 30 분간 교반한 후 1 시간 동안 ultrasonication을 하였다. 분산 용액에 10 g의 NaCl을 첨가 후 기계적 균질기(mechanical homogenizer)로 30 분 동안 10,000 rpm으로 재교반하여 분무건조용 분산용액을 제조하였다.

[0090] 다음으로, 상기 분산용액을 Buchi 社 B-290 mini spray-dryer의 Inlet temperature 180℃, aspirator 95%, feeding rate 12 조건 하에서 분무 건조하여 Si/C 복합 전구체(composite precursor)를 제조한 다음 알루미늄나 보트에 옮겼다. 길이 80 cm, 내경이 4.8cm인 석영관이 설치된 튜브 퍼니스(tube furnace)의 중간에 상기의 알루미늄나 보트를 위치시키고, 아르곤(Ar) 가스 하에서 튜브 퍼니스(tube furnace)의 온도를 10℃/min의 속도로 600℃로 상승시킨 후 2 시간 동안 온도를 유지하면서 소성함으로써 복합체 전구체를 탄화하였다.

[0091] 상기 과정을 통하여 제조된 다공성 Si/C 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진은 도 2와 같으며, 상기 도 2를 참조하면 다공성(porous) 실리콘-탄소 복합체가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 비교예 2

[0093] 한편, 비교예 2에서는 실시예 2와 동일한 방법으로 coin-half cell을 제조하되, 사용한 다공성 Si/C 복합체가 비교예 1에 따른 것이라는 점만 달리하였다.

[0094] 실험 1

[0095] 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따라 coin-half cell을 제조하는 과정에서, 전극 제조를 위한 압연 과정을 거친 후 전극 활물질로 사용된 다공성(porous) Si/Carbon 입자가 파쇄되는지 여부를 확인하였다. 이를 위하여 압연 과정을 거쳐 형성된 전극 형상을 주사전자현미경(SEM) 사진을 통해 확인하였다(도 3a 및 도 3b 참조).

[0096] 본원 발명의 실시예에 따른 도 3a를 참조하면, 복합코팅막이 형성된 다공성 실리콘-탄소 입자가 슬러리화 된 다음에도 입자 형상이 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 집전체 상에 코팅한 후 압연(pressing)한 다음에도 복합체 입자가 다소 눌린 형상을 가질 뿐 파쇄되지는 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0097] 반면, 본원 발명 비교예에 따른 도 3b를 참조하면, 슬러리 제조 시에 이미 다공성 실리콘-탄소 입자의 파쇄가 진행되며, 이를 집전체 상에 코팅한 후 압연(pressing)한 다음에는 복합체 입자가 완전히 파쇄되어 형상이 유지되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] 이에, 본원 발명과 같이 복합체 입자의 외부에 복합코팅막이 형성되는 경우, 기계적 강도가 증가하여, 이를 포함하여 슬러리를 제조할 때 또는 전극 제조 과정에서 압연 시 상기 복합체 입자가 파쇄되지 않음을 확인할 수 있었다.

[0099] 실험 2

[0100] 한편, 상기 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 coin-half cell의 1st cycle은 0.1 C로 충방전 하였으며 cut-off 전압은 1.5 V이다. 2nd cycle은 0.1 C로 충방전 하였으며 cut-off 전압은 1.0 V로 하였다.

[0101] 이후 cycle들은 0.5C로 충방전을 하였으며 cut-off 전압은 1.0 V로 하여 48회 실시하였다. 전지 성능 비교는 각 사이클별 coin half cell의 specific discharge capacity (eqn. 1)을 구하여 비교하였다.

[0102]
$$\text{Specific discharge capacity (mAh g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Discharge capacity (mAh)}}{\text{음극 표면에 코팅되어 있는 활물질의 무게 (g)}} \quad (\text{eqn. 1})$$

[0103] 위의 방법을 사용 시 coin half cell들의 방전용량이 동일하지 않아 정확한 성능 비교를 하기에 부족하여 각 사이클 별 specific discharge capacity를 eqn 2을 통하여 용량유지율로 변환하여 자세히 비교하였다. 이때 1 ~ 2번째 cycle은 formation 단계이어서 생략하고 3번째 사이클부터 비교하였다.

[0104]
$$\text{용량유지율 (\%)} = \frac{\text{각 사이클에서의 specific discharge capacity}}{\text{3 번째 사이클의 specific discharge capacity}} \times 100 \quad (\text{eqn. 2})$$

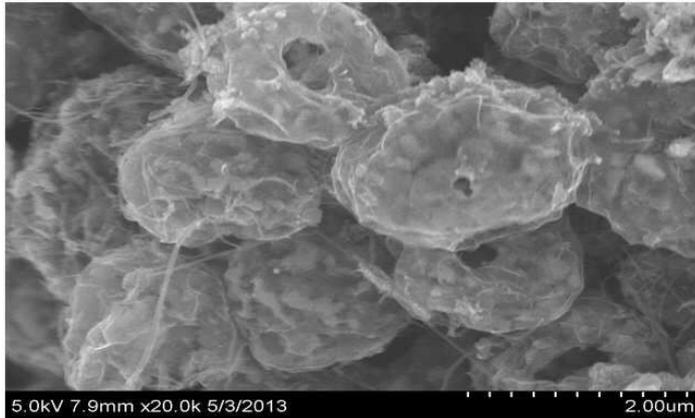
[0105] 상기 실험에 따라 측정된 리튬이차전지의 사이클별 방전용량과 용량유지율은 도 4a 및 4b에서 나타내었다.

[0106] 도 4a 및 4b를 참조하면, 본원 발명의 실시예 2에 따라 다공성 실리콘-탄소 복합체를 음극 활물질로 포함하여 음극을 제조하고, 이를 포함하여 구성된 리튬 이차전지(녹색)는 비교예 2에 따라 제조된 리튬 이차전지(흑색)와

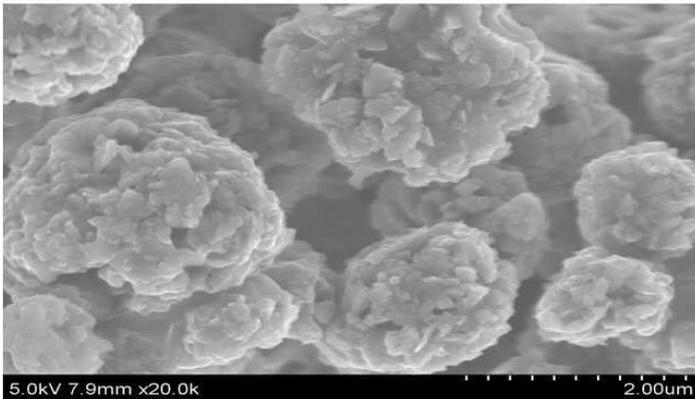
대비할 때, 상대적으로 우수한 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

도면

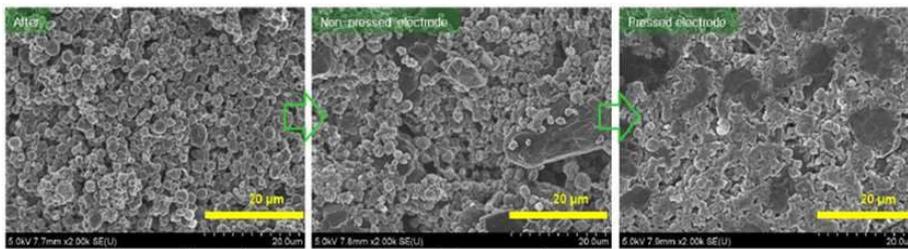
도면1



도면2



도면3a

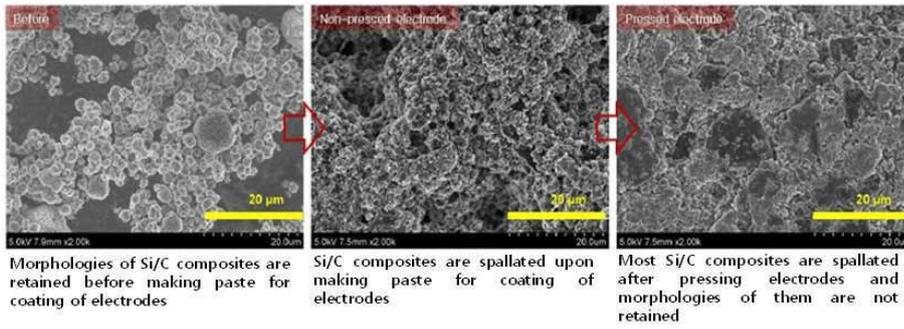


Si/C composites with enhanced mechanical strength

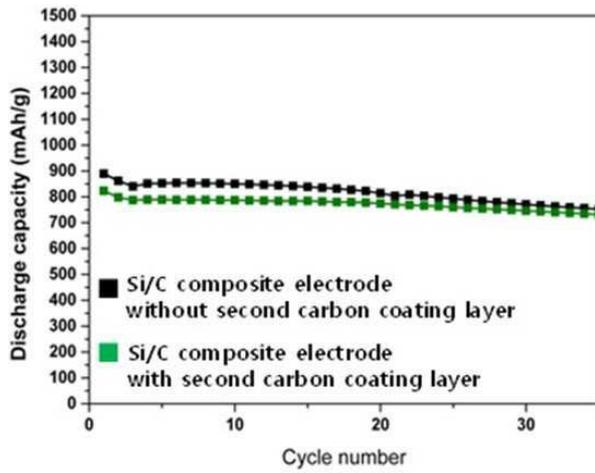
Morphologies of Si/C composites are retained upon making paste for coating of electrodes

Morphologies of Si/C composites are retained upon pressing electrodes

도면3b



도면4a



도면4b

