



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월23일
(11) 등록번호 10-0859687
(24) 등록일자 2008년09월17일

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0027775

(22) 출원일자 2007년03월21일

심사청구일자 2007년03월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010054903 A*

KR1020050090220 A*

KR1020010055503 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

성민석

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김양수

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 최병철

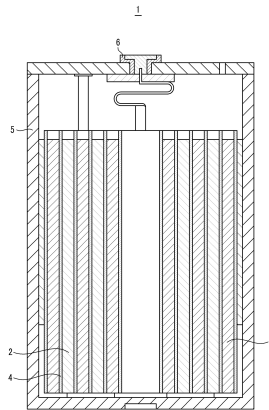
(54) 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 Si 활성 금속 입자 및 상기 Si 활성 금속 입자를 둘러싸며, 상기 Si 활성 금속 입자와 반응하지 않는 금속 매트릭스를 포함하는 것으로서, 상기 음극 활물질은 Cu α 선으로 X선 회절 강도 측정시 마르텐 사이트상이 존재한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 향상된 효율 특성 및 수명 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정구진

경기도 용인시 성북동 엘지빌리지 102동 1703호

강용목

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

이상민

경기 용인시 기흥읍 상갈리 상갈주공아파트 301동
1308호

최완욱

수원시 장안구 영화동 공우아파트 2동 401호

김성수

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

Si 활성 금속 입자; 및

상기 Si 활성 금속 입자를 둘러싸며, 상기 Si 활성 금속 입자와 반응하지 않는 금속 매트릭스를 포함하는 음극 활물질로서,

상기 음극 활물질은 Cuk α 선으로 X선 회절 강도 측정시 마르텐사이트상을 확인할 수 있고,

상기 금속 매트릭스는 Ti-Ni 초탄성 금속 합금인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 매트릭스는 상기 초탄성 금속 합금의 초탄성을 유지할 수 있는 전이 금속을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전이 금속은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

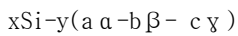
상기 Si 활성 금속 입자 및 상기 금속 매트릭스는 합금 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 합금은 하기 화학식 1로 표현되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x는 30 내지 70 원자%이고,

y는 70 내지 30 원자%이고,

x+y는 100 원자%이고,

α는 Ti,

β는 Ni이고,

γ는 초탄성 합금인 Ti-Ni 초탄성 금속 합금의 초탄성 특성을 유지할 수 있는 전이 금속으로서, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

a는 20 내지 80 원자%이고,

b는 80 내지 20 원자%이고,

c는 0 내지 25 원자%이고,
a+b+c가 100 원자%이다.)

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 상기 금속 매트릭스를 30 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 음극 활물질은 상기 금속 매트릭스를 30 내지 50 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 상기 Si 활성 금속 입자를 30 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 음극 활물질은 상기 Si 활성 금속 입자를 50 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 금속 매트릭스는 10 내지 100nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 금속 매트릭스는 20 내지 50nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 30nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

Si 활성 금속 입자 및 상기 Si 활성 금속 입자 주위를 둘러싸며, 상기 Si 활성 금속 입자와 반응하지 않는 금속 매트릭스를 포함하는 음극 활물질로서,

상기 음극 활물질은 Cu α 선으로 X선 회절 강도 측정시 마르텐사이트상을 확인할 수 있는 것이고, 상기 금속 매트릭스는 Ti-Ni 초탄성 금속 합금인 음극 활물질을 포함하는 음극;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 16

삭제

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 금속 매트릭스는 상기 초탄성 금속 합금의 초탄성을 유지할 수 있는 전이 금속을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전이 금속은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 19

제15항에 있어서,

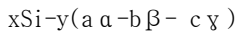
상기 Si 활성 금속 입자 및 상기 금속 매트릭스는 합금 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 합금은 하기 화학식 1로 표현되는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

x는 30 내지 70 원자%이고,

y는 70 내지 30 원자%이고,

x+y는 100 원자%이고,

α는 Ti,

β는 Ni이고,

γ는 초탄성 합금인 Ti-Ni 초탄성 금속 합금의 초탄성 특성을 유지할 수 있는 전이 금속으로서, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

a는 20 내지 80 원자%이고,

b는 80 내지 20 원자%이고,

c는 0 내지 25 원자%이고,

a+b+c가 100 원자%이다.)

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 음극 활물질은 상기 금속 매트릭스를 30 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 음극 활물질은 상기 금속 매트릭스를 30 내지 50 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 23

제15항에 있어서,

상기 음극 활물질을 상기 Si 활성 금속 입자를 30 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 음극 활물질은 상기 Si 활성 금속 입자를 50 내지 70 원자% 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 25

제15항에 있어서,

상기 금속 매트릭스는 10 내지 100nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 금속 매트릭스는 20 내지 50nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 27

제15항에 있어서,

상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 30nm의 평균 입자 크기를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<13> [산업상 이용 분야]

<14> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 향상된 효율 특성 및 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<15> [종래 기술]

<16> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<17> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 ,

LiNi_{1-x}Co_xO₂(0<x<1), LiMnO₂ 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다.

- <18> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 그러나 이러한 탄소계 물질은 초기 수 사이클 동안 5 내지 30%의 비가역 특성을 나타내며, 이러한 비가역 용량은 리튬 이온을 소모시켜 최소 1개 이상의 활물질을 완전히 충전 또는 방전하지 못하게 함으로써, 전지의 에너지 밀도면에서 불리하게 작용한다.
- <19> 또한 최근 고용량 음극 활물질로 연구되고 있는 Si, Sn 등의 금속 음극 활물질은 비가역 특성에 더욱 큰 문제가 있다. 또한 일본 후지필름사에서 제안한 주석산화물은 탄소계 음극을 대체할 새로운 재료로 크게 각광받고 있으나 이러한 금속 음극 활물질은 30% 이하로 초기 쿨롱 효율이 낮고, 리튬의 계속적인 삽입·방출에 의한 리튬 금속 합금, 특히 리튬 주석 합금이 형성됨에 따라 용량이 심하게 감소되고, 150회 충방전 사이클 이후에는 용량 유지율이 현격하게 감소되어 실용화에는 이르지 못하고 있어, 최근 이러한 특성을 개선시키고자 많은 연구가 진행되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <20> 본 발명은 향상된 효율 특성 및 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.
- <21> 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <22> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Si 활성 금속 입자 및 상기 Si 활성 금속 입자를 둘러싸며, 상기 Si 활성 금속 입자와 반응하지 않는 금속 매트릭스를 포함하는 음극 활물질로서, Cukα 선으로 X선 회절(X-ray diffraction) 강도를 측정하면 마르텐사이트상이 존재하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- <23> 또한, 상기 금속 매트릭스는 Cu-Al 합금, Cu-Zn 합금, Ti-Ni 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 초탄성 금속 합금을 포함하는 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 상기 금속 매트릭스는 상기 초탄성 금속 합금의 초탄성을 유지할 수 있는 전이 금속을 더욱 포함하는 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 상기 전이 금속은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- <26> 또한, 상기 Si 활성 금속 입자 및 상기 금속 매트릭스는 합금 형태로 존재하는 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 상기 합금은 하기 화학식 1로 표현되는 것이 바람직하다.

<28> [화학식 1]

<29> xSi-y(aα-bβ-cγ)

<30> (상기 화학식 1에서,

<31> x는 30 내지 70 원자%이고,

<32> y는 70 내지 30 원자%이고,

<33> x+y는 100 원자%이고,

<34> α는 Cu 또는 Ti,

<35> β는 α가 Cu인 경우 Al 또는 Zn, α가 Ti인 경우 Ni이고,

<36> γ는 초탄성 합금인 Cu-Al 합금, Cu-Zn 합금, 및 Ti-Ni 합금의 초탄성 특성을 유지할 수 있는 전이 금속으로서, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

<37> a+b+c가 100 원자%일 때,

<38> a는 20 내지 80 원자%이고,

- <39> b는 80 내지 20 원자%이고,
- <40> c는 0 내지 25 원자%이다.)
- <41> 또한, 상기 금속 매트릭스는 10 내지 100nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것이 바람직하다.
- <42> 또한, 상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- <43> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <44> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <45> 본 발명은 최근 고용량 음극 활물질로 연구되고 있는 Si를 이용한 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것이다. Si는 고용량을 얻을 수 있어, 점점 고용량을 요구하는 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 주목받고 있는 물질이나, 충방전시 부피 팽창으로 인한 크랙 발생으로 수명 열화 및 전기 전도성이 저하되는 문제가 있어, 현재 실용화되지는 못하고 있다.
- <46> 본 발명은 이러한 부피 팽창 문제를 해결할 수 있는 구성을 갖는 음극 활물질을 제공한다.
- <47> 본 발명의 음극 활물질은 Si 활성 금속 입자와 이 활성 금속 입자를 둘러싸며 상기 활성 금속 입자와 반응하지 않는 금속 매트릭스를 포함한다. 상기 음극 활물질은 $Cu\alpha$ 선으로 X선 회절 강도 측정시 마르텐사이트상이 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- <48> 상기 금속 매트릭스는 상기 Si 활성 금속 입자와 반응하지 않는 물질로서, 상기 Si 활성 금속 입자를 둘러싸서 Si 활성 금속 입자 각각을 견고하게 연결한다.
- <49> 상기 금속 매트릭스는 Cu-Al 합금, Cu-Zn 합금, 및 Ti-Ni 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 초탄성 금속 합금을 포함한다.
- <50> 또한, 상기 금속 매트릭스는 전이 금속을 더욱 포함할 수 있다. 상기 전이 금속은 초탄성 금속 매트릭스의 초탄성을 유지할 수 있는 금속으로서, 예로는 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 들 수 있다.
- <51> 상기 Cu-Al 합금 및 Cu-Zn 합금은 초탄성 재료로서 금속 매트릭스에 탄성을 부여하여, 충방전 후 음극 활물질의 조직 변화를 억제할 수 있다.
- <52> 상기 Cu는 전기 전도도가 우수하여 Si 활성 금속 입자의 미분화 및 음극 활물질 내부에 크랙이 발생하는 경우, 각각의 Si 활성 금속 입자를 전기적으로 연결한다. Si-Cu-Al 합금 및 Si-Cu-Zn 합금에서, 상기 Al 및 Zn은 Cu와 반응하여 Cu-Al 합금 또는 Cu-Zn 합금을 형성하기 때문에, Cu와 Si가 반응하여 깨지기 쉬운(brittle) Cu_3Si 금속간 화합물의 형성을 억제할 수 있다.
- <53> 상기 Ti-Ni 합금은 초탄성 재료로서, 이를 Si계 음극 활물질에 도입하는 경우 각각의 Si 입자를 둘러싸는 초탄성 금속 매트릭스 밴드가 형성되어, 음극 활물질 내에 탄성을 부여하므로 충방전 후의 조직 변화를 크게 억제할 수 있다. Si-Ti-Ni 합금에서, 상기 Ti 및 Ni는 서로 반응하여 Ti-Ni 합금을 형성하기 때문에, Ti와 Si 또는 Ni와 Si가 반응하여 깨지기 쉬운 금속간 화합물이 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- <54> 상기 초탄성 금속 합금은 응력을 가할 시 소성 변형 영역으로 진입함과 동시에 탄성율이 크게 감소하는 마르텐사이트 변태를 일으켜 탄성 변형 영역이 10% 이상으로 증가하는 것으로, 이를 포함하는 본 발명의 음극 활물질은 반복적인 충방전 후에도 조직의 변화가 크게 억제될 수 있다.
- <55> 이러한 구성을 갖는 본 발명의 음극 활물질에서 상기 금속 매트릭스와 상기 Si는 합금 형태로 존재하며, 이를 화학식으로 표시하면 하기 화학식 1과 같다.
- <56> [화학식 1]
- <57> $xSi-y(a\alpha-b\beta-c\gamma)$
- <58> (상기 화학식 1에서,
- <59> x는 30 내지 70 원자%이고,

- <60> y는 70 내지 30 원자%이고,
- <61> x+y는 100 원자%이고,
- <62> a는 Cu 또는 Ti,
- <63> β는 a가 Cu인 경우 Al 또는 Zn, a가 Ti인 경우 Ni이고,
- <64> γ는 초탄성 합금인 Cu-Al 합금, Cu-Zn 합금, 및 Ti-Ni 합금의 초탄성 특성을 유지할 수 있는 전이 금속으로서, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Au, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.]
- <65> a는 20 내지 80 원자%이고,
- <66> b는 80 내지 20 원자%이고,
- <67> c는 0 내지 25 원자%이고, c는 5 내지 25 원자%인 것이 바람직하며,
- <68> a+b+c는 100 원자%이다.
- <69> 상기 x는 합금 중에서 Si 활성 금속 입자의 원자%를 의미하고, y는 합금 중에서 금속 매트릭스의 원자%를 의미하며, 상기 a, b, 및 c는 상기 금속 매트릭스에 함유된 각 성분의 원자%를 의미한다.
- <70> 본 발명의 음극 활물질에서, 상기 금속 매트릭스의 함량은 30 내지 70 원자%인 것이 바람직하고, 30 내지 50 원자%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 금속 매트릭스의 함량은 35, 40, 45, 50, 55, 60 또는 65원자%일 수 있다. 또한, 상기 Si 활성 금속 입자의 함량은 30 내지 70 원자% 인 것이 바람직하고, 50 내지 70 원자%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 Si 활성 금속 입자의 함량은 35, 40, 45, 50, 55, 60, 또는 65원자%일 수 있다. 상기 금속 매트릭스의 함량이 30 원자% 미만이면 금속 매트릭스가 밴드 형태로 Si입자를 둘러싸는 형상이 되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 70 원자%를 초과하는 경우에는 용량 저하의 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- <71> 상기 금속 매트릭스는 10 내지 100nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것이 바람직하고, 20 내지 50nm의 평균 두께를 갖는 밴드 형태로 존재하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 Si 활성 금속 입자는 10 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하고, 10 내지 30nm의 평균 입자 크기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 Si 활성 금속 입자가 100nm 보다 크면, 금속 매트릭스 두께가 얇아져 부피 팽창 시 현저한 변형이 발생하므로 바람직하지 않고, 10nm 보다 작게는 거의 제조가 불가능하다.
- <72> 이러한 구성을 갖는 본 발명의 음극 활물질은 Si와 금속 매트릭스의 구성에 필요한 금속들을 혼합하고, 이 혼합물을 약 1500℃ 이상에서 용융하는 아크 용해법으로 용융한 후, 이 용융물을 회전하는 카파롤에 분사시키는 급냉 리본 응고법에 따라 제조된다. 상기 혼합물은 1500℃ 이상이지만 하면, 충분히 용융될 수 있으므로, 상기 용융 온도의 상한점을 한정할 필요는 없다. 또한, 급냉 속도는 상기 카파롤의 회전 속도를 의미하며, 본 발명에서는 2000 내지 4000rpm의 속도로 회전하면서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 급냉 리본 응고법 이외에 충분한 급냉 속도만 얻어진다면 어떠한 응고법을 사용하여도 무방하다.
- <73> 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 음극, 양극 및 전해질을 포함한다. 양극은 양극 활물질로 전기화학적으로 가역적인 산화 및 환원 반응이 가능한 물질을 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 리티에이트드 인터칼레이션 화합물을 사용할 수 있다. 상기 리티에이트드 인터칼레이션 화합물의 예로는 하기 화학식 2 내지 25로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <74> [화학식 2]
- <75> $Li_aA_{1-b}B_bD_2$
- <76> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다)
- <77> [화학식 3]
- <78> $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}F_c$
- <79> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- <80> [화학식 4]

- <81> $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{F}_c$
- <82> (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- <83> [화학식 5]
- <84> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{BcD}_a$
- <85> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- <86> [화학식 6]
- <87> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{BcO}_{2-a}\text{F}_a$
- <88> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <89> [화학식 7]
- <90> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{BcO}_{2-a}\text{F}_2$
- <91> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <92> [화학식 8]
- <93> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{BcD}_a$
- <94> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- <95> [화학식 9]
- <96> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{BcO}_{2-a}\text{F}_a$
- <97> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <98> [화학식 10]
- <99> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{BcO}_{2-a}\text{F}_2$
- <100> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <101> [화학식 11]
- <102> $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$
- <103> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)
- <104> [화학식 12]
- <105> $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$
- <106> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)
- <107> [화학식 13]
- <108> $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$
- <109> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <110> [화학식 14]
- <111> $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$
- <112> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <113> [화학식 15]

- <114> $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$
- <115> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <116> [화학식 16]
- <117> $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$
- <118> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <119> [화학식 17]
- <120> QO_2
- <121> [화학식 18]
- <122> QS_2
- <123> [화학식 19]
- <124> LiQS_2
- <125> [화학식 20]
- <126> V_2O_5
- <127> [화학식 21]
- <128> LiV_2O_5
- <129> [화학식 22]
- <130> LiIO_2
- <131> [화학식 23]
- <132> LiNiVO_4
- <133> [화학식 24]
- <134> $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 3$)
- <135> [화학식 25]
- <136> $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$)
- <137> 상기 화학식 2 내지 25에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <138> B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <139> D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <140> E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <141> F는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <142> G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고;
- <143> Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <144> I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;
- <145> J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- <146> 또한, 상기 외에 무기 유황(S_8 , elemental sulfur) 및 황계 화합물을 사용할 수도 있으며, 상기 황계 화합물로
는 Li_2S_n ($n \geq 1$), 캐슬라이트(catholyte)에 용해된 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_f)_n$): $f =$

2.5 내지 50, $n \geq 2$) 등을 사용할 수 있다.

- <147> 상기 전해액은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- <148> 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , 및 리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bisoxalate borate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 0.1M 미만이면, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.
- <149> 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 벤젠, 톨루엔, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠(iodobenzene), 1,2-다이오도벤젠, 1,3-다이오도벤젠, 1,4-다이오도벤젠, 1,2,3-트라이오도벤젠, 1,2,4-트라이오도벤젠, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-다이오도톨루엔, 1,3-다이오도톨루엔, 1,4-다이오도톨루엔, 1,2,3-트라이오도톨루엔, 1,2,4-트라이오도톨루엔, R-CN(여기에서, R은 탄소수 2-50개의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화 수소기이며, 이중결합, 방향환, 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음), 디메틸포름아마이드, 디메틸아세테이트, 크실렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 에탄올, 이소프로필 알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, γ -부티로락톤, 설폴란(sulfolane), 발레로락톤, 데카놀라이드, 메발로락톤 중의 하나 혹은 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 유기 용매를 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- <150> 상술한 구성을 갖는 본 발명의 리튬 이차 전지의 일 예를 도 1에 나타내었다. 도 1은 음극(2), 양극(3), 이 음극(2) 및 양극(3) 사이에 배치된 세퍼레이터(4), 상기 음극(2), 상기 양극(3) 및 상기 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액과, 전지 용기(5)와, 전기 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있는 원통형 리튬 이온 전지(1)를 나타낸 것이다.
- <151> 물론, 본 발명의 리튬 이차 전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 음극 활물질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 각형, 파우치 등 어떠한 형성도 가능함은 당연하다.
- <152> 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <153> (실시예 1)
- <154> Si, Ti, 및 Ni을 50 : 25 : 25 원자%의 비율로 혼합하였다. 상기 혼합물을 아르곤 가스 하에서 아크용해법으로 용융하여 Si-Ti-Ni 합금을 제조하고, 제조된 Si-Ti-Ni 합금을 급냉 응고하여, 100nm 두께의 Ti-Ni 금속 매트릭스 밴드에 100nm의 평균 입경을 갖는 Si 활성 금속 입자가 둘러싸인 50Si-50(50Ti-50Ni) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다. 이때, 급냉 속도(즉, 카파물의 회전 속도)는 2000rpm으로 하였다.
- <155> (실시예 2)
- <156> Si, Cu, Al, 및 Zn을 50 : 36.3 : 10.665 : 3.035 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 50Si-50(72.6Cu-21.33Al-6.07Zn) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <157> (실시예 3)

- <158> Si, Cu, Al, 및 Zn을 30 : 55.3 : 14 : 0.7 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 30Si-70(79Cu-20Al-1Zn) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <159> (실시예 4)
- <160> Si, Cu, Al, 및 W를 30 : 15.4 : 53.9 : 0.7 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 30Si-70(22Cu-77Al-1W) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <161> (실시예 5)
- <162> Si, Cu, Al, 및 V을 70 : 12 : 10.5 : 7.5 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 70Si-30(40Cu-35Al-25V) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <163> (실시예 6)
- <164> Si, Cu, Al, 및 Mn을 70 : 16.5 : 12.9 : 0.6 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 70Si-30(55Cu-43Al-2Mn) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <165> (실시예 7)
- <166> Si, Cu, Al을 40 : 30 : 30 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 40Si-60(50Cu-50Al) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <167> (실시예 8)
- <168> Si, Cu, Zn을 55 : 17 : 28 원자%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 55Si-45(37.78Cu-62.22Zn) 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하였다.
- <169> (비교예 1)
- <170> Si과 Cu를 4 : 6 원자%의 비율로 혼합하고, 아르곤 가스하에서 아크용해법으로 용융하고, 급냉 응고하여 Si-Cu 음극 활물질을 제조하였다.
- <171> (비교예 2)
- <172> Si와 Pb를 7 : 3 원자%의 비율로 혼합하고, 아르곤 가스하에서 아크용해법으로 용융하고, 급냉 응고하여 Si-Pb 음극 활물질을 제조하였다.
- <173> **SEM 사진-음극 활물질**
- <174> 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질에 대하여, SEM 사진을 측정하였다.
- <175> 이 중에서, 실시예 1의 음극 활물질을 95,000배 확대한 SEM 사진을 도 2에 나타내었고, 실시예 2의 음극 활물질을 40,000배 확대한 SEM 사진을 도 3에 나타내었다.
- <176> 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시예 1 및 2의 음극 활물질은 평균 입자 크기가 100nm 이하인 Si 활성 금속 입자가 균일하게 형성되어 있고, 상기 Si 활성 금속 미세 입자 주위를 평균 두께(D)가 100nm 이하인 Ti-Ni 및 Cu-Al-Zn 초탄성 금속 매트릭스 밴드가 둘러싼 구조로 나타났다.
- <177> 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 10,000배 확대한 SEM 사진을 도 4에 나타내었고, 비교예 2에 따라 제조된 음극 활물질을 200배 확대한 광학 현미경 사진을 도 5에 나타내었다.
- <178> **SEM 사진-음극 활물질 분말**
- <179> 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질을 기계적으로 분쇄하여 음극 활물질 분말을 제조하였고, 이 중에서 실시예 1의 음극 활물질 분말을 20,000배 확대한 SEM 사진을 도 6에 나타내었다. 도 6을 참조하면, 급냉 응고된 리본 형태의 음극 활물질을 분쇄하여 제조한 음극 활물질 분말 역시, 평균 입자 크기가 100nm 이하인 Si 활성 금속 미세 입자를 평균 두께(D)가 100nm 이하인 초탄성 금속 매트릭스가 균일하게 둘러싸는 구조임을 확인할 수 있었다.
- <180> 또한, 실시예 2 내지 8에 따른 음극 활물질 분말 역시, 동등한 구조를 가짐을 확인할 수 있었다.
- <181> **SEM 사진-충방전 후 음극 활물질 관찰**
- <182> 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질 분말을 이용하여 코인셀을 제조하고, 0.2C으로 1회 충방전을 실시

한 후, 0.5C으로 100회 충방전을 실시하였다.

<183> 그 후, 실시예 1 내지 8에 따른 코인셀을 분해하여 100회 충방전 후의 음극 활물질을 얻었고, 이 중에서 실시예 1에 따른 음극 활물질 표면을 50,000배 확대한 SEM 사진을 도 7에 나타내었다.

<184> 도 7을 참조하면, 충방전을 100회 실시한 후에도, 평균 입자 크기가 100nm 이하인 Si 활성 금속 미세 입자를 평균 두께(D)가 100nm 이하인 초탄성 금속 매트릭스가 둘러싸는 구조가 그대로 유지됨을 확인할 수 있었다.

<185> 또한, 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질 분말을 이용하여 코인셀을 제조한 후, 0.2C으로 1회 충방전을 실시하였다.

<186> 그 후, 비교예 1에 따른 코인셀을 분해하여 1회 충방전 후의 음극 활물질을 얻었고, 이 음극 활물질 표면을 11,000배 확대한 SEM 사진을 도 8에 나타내었다.

<187> 도 8을 참조하면, 단지 1회 충방전을 실시했음에도, 음극 활물질 표면에 심한 크랙이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

<188> **XRD 측정**

<189> 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질을 $CuK\alpha$ 선으로 XRD 측정하였고, 이 중에서 실시예 1의 측정 결과도 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하면, Si 피크 이외에 TiNi 합금의 마르텐사이트상 피크와 일치하는 피크가 관찰되었다. 따라서, 상기 음극 활물질내에 Ti-Ni 합금의 마르텐사이트상이 존재함을 확인할 수 있었다.

<190> 또한, 실시예 2 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질의 XRD 측정에서도, 각각의 합금에 해당하는 마르텐사이트상 피크와 일치하는 피크를 확인할 수 있었다.

<191> **DSC 측정**

<192> 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 음극 활물질을 DSC 측정하였고, 이 중에서 실시예 1의 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면, 실시예 1의 음극 활물질은 상온 부근에서 발열 피크 및 흡열 피크가 발생하였다.

<193> 초탄성 금속은 일정 온도로 승온 시키거나 강온 시킬 경우 온도에 따른 상변태가 일어나므로, 실시예 1의 음극 활물질이 초탄성 재료를 포함함을 확인할 수 있었다.

<194> 또한, 실시예 2 내지 8의 음극 활물질에 대한 DSC 측정 결과, 상온 부근에서의 발열 피크 및 흡열 피크가 관찰되어, 실시예 2 내지 8의 음극 활물질이 초탄성 재료를 포함함을 확인할 수 있었다.

<195> **용량 및 사이클 수명 특성 측정**

<196> 실시예 1 내지 8에 의해 제조된 급냉 응고 리본 중에서, 실시예 1의 급냉 응고 리본을 이용하여 코인 셀을 제조하고 전지특성을 평가하여, 도 11 및 도 12에 나타내었다. 도 11은 실시예 1의 음극 활물질을 0.1 C으로 1회, 그 후 0.5C로 10회까지 충방전을 반복한 후, 전압 및 전류량을 측정한 것으로서, 반복적인 충방전 후에도, 전압 및 전류량이 거의 일정하게 유지되어, 가역적인 충방전이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

<197> 도 12에서, C.E는 쿨롱 효율(Coulomb Efficiency)를 의미한다.

<198> 또한, 도 12는 실시예 1의 음극 활물질을 0.1C으로 1회, 그 후 0.5C로 50회까지 충방전을 반복한 후, 사이클에 따른 용량 변화를 측정한 것으로서, 반복적인 충방전 후에도 방전 용량이 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

<199> 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청 구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

발명의 효과

<200> 본 발명의 음극 활물질을 향상된 전지 특성 및 수명 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

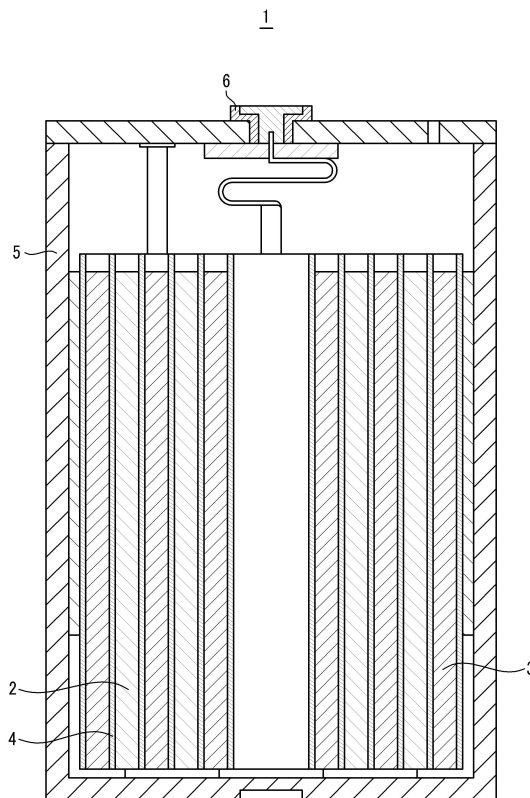
<1> 도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

<2> 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 95,000배 확대하여 나타낸 SEM 사진이고,

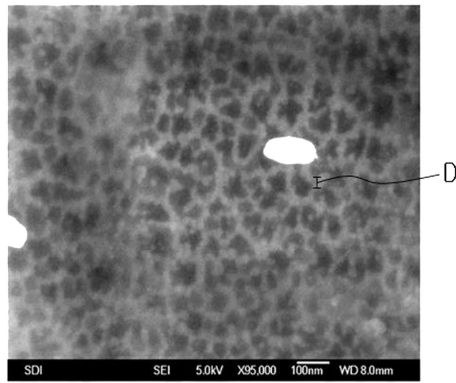
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 음극 활물질을 40,000배 확대하여 나타낸 SEM 사진이고,
- <4> 도 4는 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 10,000배 확대하여 나타낸 SEM 사진이고,
- <5> 도 5는 비교예 2에 따라 제조된 음극 활물질을 200배 확대하여 나타낸 광학 현미경 사진이고,
- <6> 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질 분말을 20,000배 확대한 SEM 사진이고,
- <7> 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 100회 충방전 후, 50,000배 확대한 SEM 사진이고,
- <8> 도 8은 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질을 1회 충방전 후, 11,000배 확대한 SEM 사진이고,
- <9> 도 9는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 XRD 결과를 나타낸 그래프이고,
- <10> 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 DSC 결과를 나타낸 그래프이고,
- <11> 도 11은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이고,
- <12> 도 12는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 사이클 수명 특성 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도면

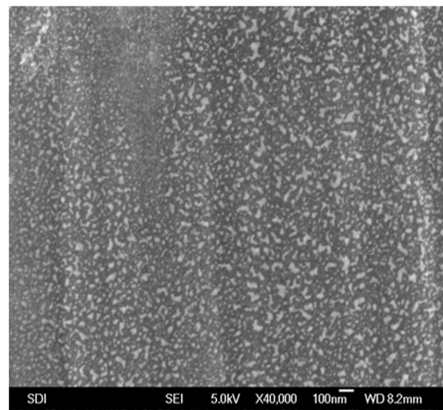
도면1



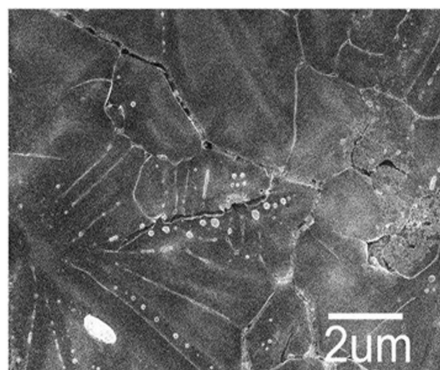
도면2



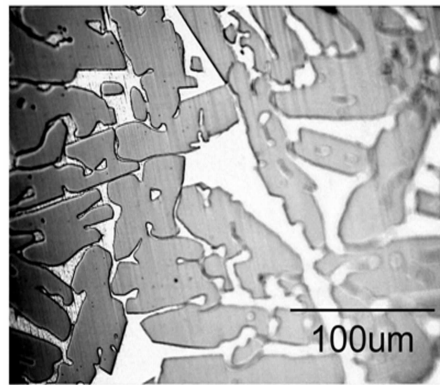
도면3



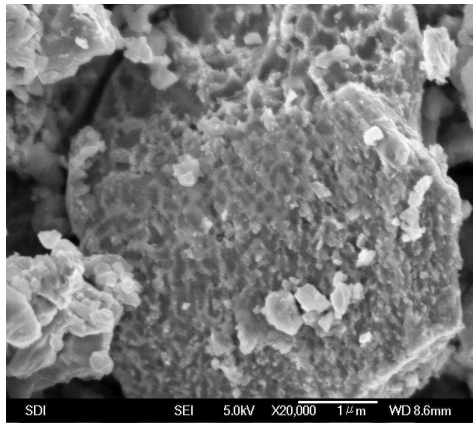
도면4



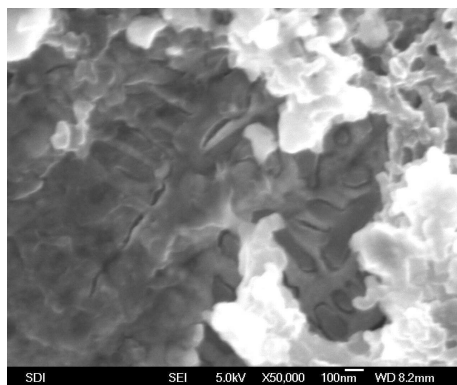
도면5



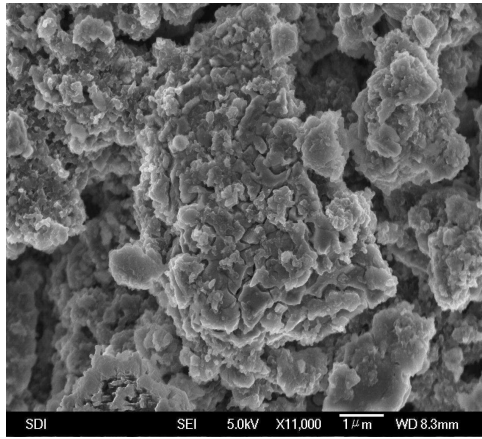
도면6



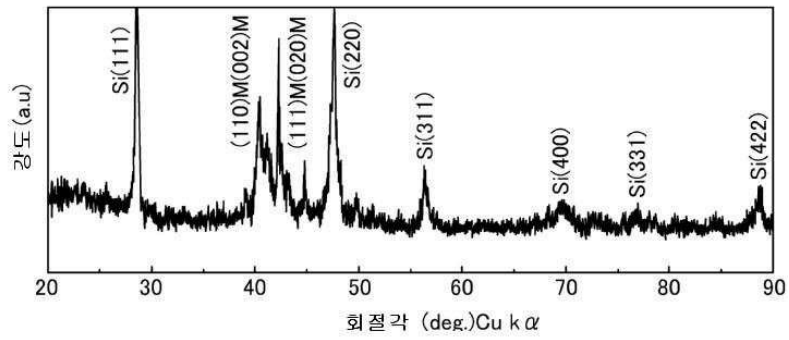
도면7



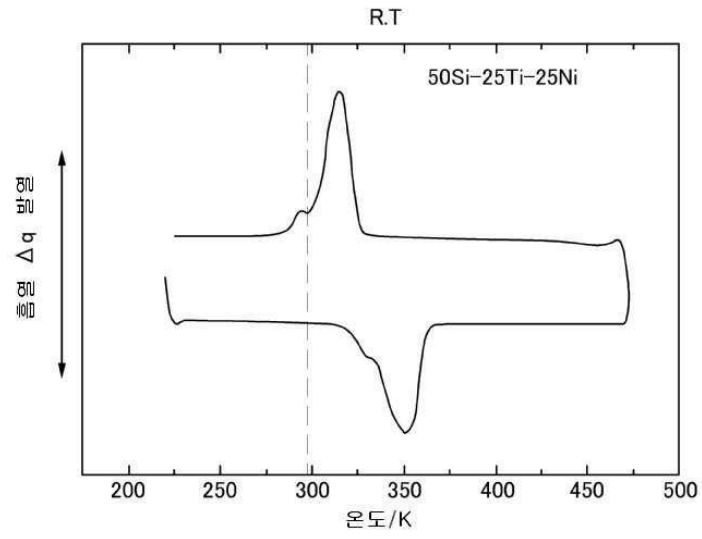
도면8



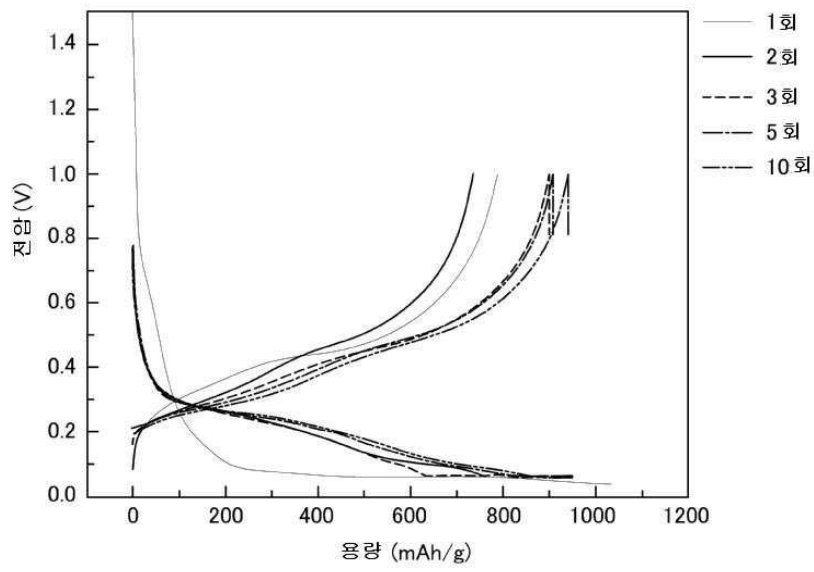
도면9



도면10



도면11



도면12

