(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월17일
(11) 등록번호 10-2500979
(24) 등록일자 2023년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C01B 33/02 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-0121679
(22) 출원일자 2021년09월13일
심사청구일자 2021년09월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150078059 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
에스볼트 에너지 테크놀러지 컴퍼니 리미티드
중국 지앙수 프로빈스 창저우 진탄 디스트릭트 신청 애비뉴 넘버 8899
(72) 발명자
김광범
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제2공학관 325호(신촌동)
김영환
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제2공학관 325호(신촌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

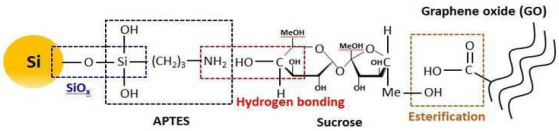
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 **이차 전지용 실리콘 음극 활물질 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 이차 전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자; 상기 실리콘 입자 상의 비정질 탄소부; 및 상기 비정질 탄소부 상의 탄소계 도전재를 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질이 제공된다. 본 발명에서는 커플링제와 비정질 탄소부 등을 이용함으로써 실리콘 입자에 화학적 결합 및 화학적 상호작용을 도입하였다. 이에 따라 음극재의 부피 팽창 문제가 감수될 수 있고, 이를 채용한 리튬 이차 전지는 수명 특성 및 초기 용량과 같은 사이클링 특성이 개선될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 33/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
최송규
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 제2공학관 325호(신촌동)
최용길
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 산학관 706-3호(안암동5가)
마충룡
중국 지앙수 213200 진탄 디스트릭트 창저우 신청 애비뉴 넘버 8899

명 세 서

청구범위

청구항 1

커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자; 상기 실리콘 입자 상의 비정질 탄소부; 및 상기 비정질 탄소부 상의 탄소계 도전재를 포함하고,

상기 탄소계 도전재는 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 커플링제는 실란 커플링제인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 실란 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 및 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 적어도 1종의 아미노계 실란 커플링제인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비정질 탄소부는 도파민, 단당류, 다당류, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리락트산(PAA), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐아세테이트(PVac), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리에틸렌옥시드(PEO), 폴리 e-카프로락톤(PCL), 폴리아미드-6 (PA-6), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리 D, L-락트산 (PDLA), 폴리카보네이트, 및 폴리디옥사논에서 선택된 적어도 1종으로부터 유래된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 비정질 탄소부는 도파민, 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 말토스, 락토스, 수크로스, 덱스트란, 및 셀룰로오스에서 선택되는 적어도 1종으로부터 유래된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 실리콘 입자에서 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부는 상기 비정질 탄소부와 화학적 결합하고 있는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 탄소계 도전재는 그래핀, 그래핀 유도체, 환원된 그래핀, 환원된 그래핀 유도체, 탄소계 0차원 나노구조체, 탄소계 1차원 나노구조체, 탄소계 2차원 나노구조체, 및 탄소계 3차원 나노구조체에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탄소계 도전재는 그래핀, 그래핀 옥시드, 환원된 그래핀, 환원된 그래핀 옥시드, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 풀러렌, 및 그래핀 포옴에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄소계 도전재의 상기 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 및 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 적어도 1종의 아미노계 실란 커플링제인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 탄소계 도전재는 상기 비정질 탄소부와 화학적 결합하고 있거나, 상기 실리콘 입자와 화학적 상호작용을 하고 있는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 음극 활물질 중에서 실리콘(Si)의 함량이 80 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자와 비정질 탄소부와 탄소계 도전재 사이의 중량비가 8 내지 5 : 4 내지 0.5 : 4 내지 0.5 인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 음극 활물질은 직경 0.5 내지 10 마이크로미터의 입자상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

(a) 실리콘 입자를 커플링제와 혼합하여 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를 준비하는 단계;

(b) 상기 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를, 비정질 탄소부 공급원 및 탄소계 도전재와 혼합하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계의 혼합물을 탄화하는 단계를 포함하고,

상기 (b) 단계 전에, 탄소계 도전재를 커플링제와 혼합하여 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 탄소계 도전재를 준비하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 (b) 단계의 상기 탄소계 도전재가 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 탄소계 도전재인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 (b) 단계는, 상기 실리콘 입자와 상기 탄소계 도전재 각각의 pH 를 조정함으로써, 상기 실리콘 입자 제타 전위와 상기 탄소계 도전재의 제타 전위 중 어느 하나가 (-) 값이고 다른 하나가 (+) 값을 가지도록 하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 탄화는 500℃ 이상의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제1항에 기재된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 20

양극, 상기 양극에 대향하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이의 전해질을 포함하고, 여기서 상기 음극이 제1항

에 기재된 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 리튬 이차 전지.

청구항 21

제20항의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지팩.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차 전지용 실리콘 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 특히 최근에는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되고 있으며, 이에 따라 전지의 고용량화에 대한 요구가 증가하고 있으며, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방안이 활발히 연구되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 충전시에는 양극으로부터 리튬이 이온으로서 용출하여 음극으로 이동하여 흡장되고, 방전시에는 반대로 음극으로부터 양극으로 리튬 이온이 되돌아가는 구조의 이차 전지인데, 기존의 리튬 이차전지에 사용되고 있는 흑연 음극은 낮은 용량 때문에 높은 에너지밀도와 경량성을 동시에 가지는 전지를 설계하는데 한계가 있다.

[0004] 이러한 흑연을 대체할 수 있는 물질 중에는 흑연을 구성하는 탄소와 같은 족 원소인 실리콘(silicon)이 있다. 그러나 실리콘을 이용한 음극은 수명 및 초기 효율과 같은 전기적 특성에서 최적화되지 못하고 있다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 수명 특성 및 초기 효율과 같은 전기적 특성이 개선된, 이차 전지용 실리콘 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 기존의 실리콘 음극재가 실리콘과 탄소 간의 물리적 복합화만 도입하였기 때문에 실리콘 음극재의 부피 팽창 등에 대응하기 충분하지 못하였던 단점이 있다는 사실을 발견하고 이를 해결하기 위해 실리콘과 탄소 간의 물리적 복합화에 추가적으로 화학적 결합과 화학적 상호작용을 도입하여 수명 특성 및 전기적 특성을 개선시켜 본 발명에 이르렀다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 따르면, 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자; 상기 실리콘 입자 상의 비정질 탄소부; 및 상기 비정질 탄소부 상의 탄소계 도전재를 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, (a) 실리콘 입자를 커플링제와 혼합하여 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를 준비하는 단계; (b) 상기 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를, 비정질 탄소부 공급원 및 탄소계 도전재와 혼합하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 혼합물을 탄화하는 단계를 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면 앞서 기재된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 양극, 상기 양극에 대향하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이의 전해질을 포함하고, 여기서 상기 음극이 앞서 기재된 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 리튬 이차 전지가 제공된다.

[0012] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지를 포함하는 전지팩이 제공된다.

발명의 효과

[0013] 이차 전지용 음극 활물질로 사용되는 실리콘 입자는 단독으로 사용하기 보다는 그래핀과 같은 탄소계 도전재와 함께 복합화되어 사용된다. 이와 같이 탄소계 도전재와 복합화된 실리콘 입자의 경우 탄소계 도전재와 실리콘 입자 사이가 물리적으로만 결합되어 있기 때문에 부피 팽창과 같은 문제를 효과적으로 해결하지 못하고 사이클링 특성이 불량한 문제점이 있었다. 본 발명에서는 커플링제 및 비정질 탄소부 등을 이용함으로써 실리콘 입자에 화학적 결합 및 화학적 상호작용을 도입하였다. 이에 따라 음극재의 부피 팽창 문제가 감소될 수 있고, 이를 채용한 리튬 이차 전지에 있어서 수명 특성 및 초기 용량과 같은 전기적 특성의 개선을 달성할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질의 화학적 구성을 예시적으로 도시한 것이다.

도 2는 제조예의 출발 물질(실리콘 나노입자 SiNP), 중간 물질 (Piranha 처리된 Si, Si-APTES, Si-APTES/rGO) 및 생성물 (Si-APTES/rGO/suc)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 제조예의 출발 물질(SiNP), 중간 물질 (Si-APTES, p-Si-APTES/rGO) 및 생성물 (p-Si-APTES/rGO/suc)의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 4는 제조예에서 제조한 Si-APTES/rGO/suc 의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 5는 제조예의 출발 물질(p-Si), 중간 물질 (p-Si-APTES/rGO) 및 생성물 (p-Si-APTES/rGO/suc)의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 6은 제조예의 출발 물질(Si, p-Si), 중간 물질(p-Si/APTES), 및 생성물 (p-Si/APTES/suc/GO, p-Si/APTES/suc/rGO)의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 실리콘(Si) 함량을 60 중량%로 고정하되, 수크로스에서 유래된 비정질 탄소부가 없는 경우 (p-Si/APTES/rGO)와 있는 경우(p-Si/APTES/suc/rGO)에서 비표면적의 차이 및 실리콘 함량이 70 중량%로 증가되었을 경우의 비표면적을 나타낸다.

도 8은 제조예에서 제조한 Si-APTES/r-GO/suc 의 음극 활물질 (실리콘 함량: 59.2 중량%)을 사용하여 3회에 걸쳐 사이클 특성을 실험하였고 그 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 음극 활물질 (p-Si-APTES/suc/rGO) 및 비교용 음극 활물질 (p-Si-APTES/rGO)의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 비교용 음극 활물질 (p-Si-APTES/rGO)의 사이클 특성을 나타낸다.

도 11은 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si-APTES/rGO/suc = 6:2:2, 실리콘 함량 59.2 중량%)를 사용하여 1 cycle, 5 cycle, 20 cycle, 100 cycle 에서의 dQ/dV 를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si-APTES/rGO/suc = 6:2:2, 실리콘 함량 59.2 중량%)를 사용하여 율 특성(Rate capability)를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 율 변경에 따른 dQ/dV 를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 음극 활물질의 조성을 다르게 하여 RIC (Relative irreversible capacity) 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 제조예 2에서의 출발 물질, 중간 물질, 최종 생성물의 용액 중 pH에 따른 제타 전위를 나타낸 것이다.

도 16 및 도 17은 제조예 2의 출발 물질, 중간 물질, 및 최종 생성물의 FT-IR 스펙트럼과 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 18은 제조예 2에서 제조한 음극 활물질 B 를 사용한 리튬 이차 전지의 사이클링 특성을 2회 측정하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본

발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0017] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유" 한다, "가지다" 라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0018] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.

[0020] 리튬 이차 전지는 일반적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함한다. 한편, 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극, 분리막으로 구성되는 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0022] 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충진제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태에 따르면 상기 음극 활물질로서, 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자; 상기 실리콘 입자 상의 비정질 탄소부; 및 상기 비정질 탄소부 상의 탄소계 도전재를 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0026] 본 명세서에서, 상기 커플링제는 분자 중에 2개 이상의 서로 다른 반응기를 가지고 있고 그 중 하나는 무기질 재료와 화학 결합을 하는 반응기이고 나머지는 유기질 재료와 화학 결합을 하는 반응기이다. 상기 커플링제는 실란 커플링제일 수 있다. 상기 실란 커플링제는 통상적으로 비닐계, 에폭시계, 스티릴계, 메타크릴계, 아크릴계, 아미노계, 우레이도계, 이소시아누레이트계, 메르캅토계 등이 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 실리콘 입자에 코팅되어 코팅부를 형성하는 상기 커플링제는 아미노계 실란 커플링제이다. 예를 들어, 본 발명의 아미노계 실란 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS), 2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 및 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자에서 상기 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 및 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 적어도 1종의 아미노계 실란 커플링제일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 입자에서 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부는 상기 비정질 탄소부와 화학적 결합하고 있을 수 있다. 여기서 상기 화학적 결합은 수소 결합, 에스테르 결합, 또는 반데르발스 결합일 수 있다. 실리콘 입자가 커플링제로부터 유래된 코팅부를 통해 상기 비정질 탄소부와 화학적으로 결합함으로써 실리콘 음극 활물질의 사용에 따른 부피 팽창을 제어하여 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질의 화학적 구성을 예시적으로 도시한 것이다. 도 1로부터 알 수 있듯이, 상기 실란 커플링제의 반응기가 실리콘 입자와 반응하여 SiOx 결합을 형성할 수 있다. 또한, 상기 실란 커플링제의 다른 반응기 (도 1에서 아미노기)는 유기질 재료, 즉, 본 발명의 비정질 탄소부와 반응하여 수소 결합을 형성할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 실란 커플링제에 의해 코팅된 실리콘 입자는 실란 커플링제로부터 유래한 코팅부 (예를 들어, 도 1에서 실리콘 입자에 SiOx 결합으로 결합한 APTES)를 포함하고, 상기 코팅부는 상기 비정질 탄소부와 수소 결합을 형성한 것일 수 있다.

[0030] 상기 비정질 탄소부는, 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를 비정질 탄소부 공급원으로서 수크로스와 같이 탄화가능한 물질과 혼합하여 코팅한 다음, 고온에서의 열 처리에 의해 상기 탄화가능한 물질을 탄화시킴으로써 비정질 상태가 되도록 한 것일 수 있다. 비정질 상태로 됨으로써 비표면적이 낮아져서 리튬 이온의 가역적 삽입/탈리가 원활해질 수 있다.

[0031] 상기 탄화가능한 물질로는 탄화가 가능하고 카르복시기, 히드록시기와 같은 작용기가 있어서 실리콘 입자의 커플링제로부터 유래된 코팅부와 결합을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 쇄(chain)이 있는 물질의 경우는 탄화 과정에서 분해될 수 있기 때문에 통상적으로 링 구조의 화합물을 사용한다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소부는 도파민, 단당류, 다당류, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리락트산(PAA), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐아세테이트(PVac), 폴리스티렌(PS), 폴

리비닐클로라이드(PVC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리에틸렌옥시드(PEO), 폴리 e-카프로락톤(PCL), 폴리아미드-6 (PA-6), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리 D, L-락트산 (PDLA), 폴리카보네이트, 및 폴리디옥사논에서 선택된 적어도 1종으로부터 유래된 것일 수 있다. 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소부는 도파민, 단당류 및 다당류에서 선택되는 적어도 1종으로부터 유래된 것일 수 있다. 본 발명의 또다른 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소부는 도파민, 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 말토스, 락토스, 수크로스, 덱스트란, 및 셀룰로오스에서 선택되는 적어도 1종으로부터 유래된 것일 수 있다.

[0033] 상기 탄소계 도전재는 이차 전지의 음극 활물질에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 탄소계 도전재는 그래핀, 그래핀 유도체, 환원된 그래핀, 환원된 그래핀 유도체, 탄소계 0차원 나노구조체, 탄소계 1차원 나노구조체, 탄소계 2차원 나노구조체, 및 탄소계 3차원 나노구조체에서 선택된 적어도 1종일 수 있다. 여기서 그래핀 유도체란 산소와 같은 이종원자 또는 탄소 격자 내 구조적 결함이 부분 도입된, 흑연성 결합을 가지는 구조를 포함하고, 예를 들어 그래핀 옥시드가 있다. 상기 탄소계 0차원 나노구조체, 탄소계 1차원 나노구조체, 탄소계 2차원 나노구조체, 및 탄소계 3차원 나노구조체는 그래핀 및 그래핀 유도체 이외의, 탄소계 도전재로 사용가능한 것으로 공지된 임의의 0차원, 1차원, 2차원 및 4차원 나노구조체를 의미하며, 예를 들어 나노튜브, 나노버드, 풀러렌, 나노-피포드, 엔도풀러렌, 나노-오니온, 카바이드 유도 탄소, 카본 블랙, 레이스형 탄소, 및 구조적 또는 화학적 결함을 함유할 수 있는 기타 비그래핀 형태의 흑연성 탄소와 같은 구조를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재는 그래핀, 그래핀 옥시드, 환원된 그래핀, 환원된 그래핀 옥시드, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 풀러렌, 및 그래핀 포옴에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재는 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 것일 수 있다. 상기 커플링제는 실란 커플링제일 수 있다. 상기 실란 커플링제는 통상적으로 비닐계, 에폭시계, 스티릴계, 메타크릴계, 아크릴계, 아미노계, 우레이도계, 이소시아누레이트계, 메르캅토계 등이 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 탄소계 도전재에 코팅되어 코팅부를 형성하는 상기 커플링제는 아미노계 실란 커플링제이다. 예를 들어, 본 발명의 아미노계 실란 커플링제는 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS), 2-아미노에틸-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 및 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 상기 탄소계 도전재의 상기 커플링제는 전술한 실리콘 입자에서 사용된 커플링제와 동일하거나 상이한 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재는 상기 비정질 탄소부와 화학적 결합하고 있거나, 상기 실리콘 입자와 화학적 상호작용을 하고 있을 수 있다. 여기서 상기 화학적 결합은 수소 결합, 에스테르 결합, 또는 반데르발스 결합일 수 있고, 상기 화학적 상호작용은 정전기적 상호작용, 예를 들어 정전기적 인력일 수 있다. 탄소계 도전재가 이와 같이 음극 활물질 중의 다른 구성요소와 화학적 결합 또는 화학적 상호작용을 함으로써 실리콘 음극 활물질의 사용에 따른 부피 팽창을 제어하여 수명 특성을 개선시킬 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재는 도 1에 도시된 바와 같이, 에스테르화(esterification)을 통해 상기 비정질 탄소부와 강하게 결합할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재와 상기 비정질 탄소부 사이의 화학적 결합은 예를 들어 전술한 바와 같이 상기 탄소계 도전재가 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하고 상기 코팅부가 상기 비정질 탄소부가 화학적 결합을 형성할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소계 도전재와 상기 실리콘 입자 사이의 화학적 상호작용, 예를 들어 정전기적 인력은 상기 탄소계 도전재의 제타 전위와 상기 실리콘 입자의 제타 전위 중에서 어느 하나는 (+) 전위를 나타내고 다른 하나는 (-) 전위를 나타내게 함으로써 형성될 수 있다. 상기 제타 전위는 예를 들어 탄소계 도전재와 실리콘 입자 각각의 pH를 조정함으로서 제어될 수 있으며, 여기서 상기 pH 는 용액 중에서 상기 탄소계 도전재, 실리콘 입자 또는 이들 둘 다의 농도를 제어함으로써 조정될 수 있다.

[0036] 본 발명의 음극 활물질은 상기 실리콘 입자 상의 상기 탄소계 도전재 이외에도, 다른 도전재를 더 혼합하여도 되며, 여기서 상기 다른 도전재는 추가의 탄소계 도전재이거나 금속 분말 등일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 음극 활물질 중에서 실리콘(Si) 함량은 80 중량% 이하, 예를 들어 40 내지 80 중량% 또는 50 내지 65 중량% 일 수 있다. 여기서 상기 실리콘(Si) 함량은 음극 활물질을 다 태우고 남은 Si 함량을 측정했을 때를 기준으로 하는 것이다. 실리콘을 기재로 하는 음극의 경우, 실리콘 함량이 적을수록 수명 특성은 우수해지고 용량이 감소하고, 반대로 실리콘 함량이 많을수록 수명은 짧아지고 용량은 증가하는 경향이 있다. 본 발명에서는 커플링제 및 비정질 탄소부 등을 이용함으로써 실리콘 입자와 비정질 탄소부 또는 실리콘 입자와 탄소계 도전재에 화학적 결합 또는 화학적 상호작용을 도입하였다. 구체적으로, 앞서 설명한 바와 같은 실리콘 입자와 커플링제 사이의 SiOx 결합, 커플링제와 비정질 탄소부 사이의 화학적 결합(예

를 들어 수소 결합) 뿐만 아니라, 비정질 탄소부와 탄소계 도전재 사이의 화학적 결합 (예를 들어 에스테르화), 또는 탄소계 도전재와 실리콘입자 사이의 화학적 상호작용 (예를 들어 정전기적 상호작용)를 도입하였고, 이로써 음극 활물질 내의 전체적인 화학적 결합 강도가 증가될 수 있게 된다. 이와 같이 전체적인 화학적 결합 강도가 증가함으로써, 탄소계 도전재의 양은 감소하고 실리콘 함량은 증가한, 수명 특성이 우수하면서도 우수한 고밀도 용량을 제공하는 음극 활물질을 설계할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 실란 커플링제에 의해 코팅된 실리콘 입자와 비정질 탄소부와 탄소계 도전재 사이의 중량비가 8 내지 5 : 4 내지 0.5 : 4 내지 0.5, 예를 들어, 7 내지 5 : 3 내지 1 : 3 내지 1, 더 구체적인 예를 들어 6.5 내지 5.5 : 2.5 내지 1.5 : 2.5 내지 1.5 의 범위일 수 있다. 여기서 상기 비는 실리콘 입자를 비정질 탄소부 공급원과 혼합하고 열 처리하여 탄화를 수행한 이후에 측정한 것을 기준으로 한다. 중량비를 상기 범위 내로 함으로써 리튬 이차 전지의 음극재로 사용하였을 때 리튬 이차 전지의 전기화학적 특성과 수명 특성이 우수해질 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 직경 0.5 내지 10 마이크로미터, 예를 들어 직경 2 내지 5 마이크로미터의 입자상을 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, (a) 실리콘 입자를 커플링제와 혼합하여 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를 준비하는 단계; (b) 상기 커플링제에서 유래된 코팅부를 포함하는 실리콘 입자를, 비정질 탄소부 공급원 및 탄소계 도전재와 혼합하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 혼합물을 탄화하는 단계를 포함하는, 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법이 제공된다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는, 커플링제와의 반응성을 향상시키기 위해, 실리콘 입자를 산화 처리, 예를 들어 RCA 용액 또는 Piranha 용액으로 산화 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에, 상기 (a) 단계는 실리콘 입자를 산화 처리하는 단계 및 상기 산화 처리된 실리콘 입자를 커플링제와 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서 상기 Piranha 용액은 황산과 과산화수소의 혼합물일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 상기 비정질 탄소부 공급원은 앞서 비정질 탄소부와 관련하여 설명한 바와 같은 각종 탄화가능한 물질일 수 있다. 예를 들어, 도파민, 단당류, 및 다당류에서 선택된 적어도 1종, 구체적으로, 도파민, 글루코스, 프룩토스, 갈락토스, 말토스, 락토스, 수크로스, 덱스트란, 및 셀룰로오스에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 상기 탄소계 도전재는 앞서 설명한 바와 같다. 상기 (b) 단계에서 혼합은 적절한 용매 중에서 수행될 수 있으며, 여기서 상기 용매로는 증류수, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란 등과 같은 당업계에서 통상 사용되는 용매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 혼합은 반응물들이 용매 내에서 잘 분산될 수 있도록 교반에 의해 수행될 수 있으며, 상기 교반은 초음파 처리 또는 기계적 호모게나이저 등에 의해 수행될 수 있다. 여기서 상기 혼합은 예를 들어 12 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 (b) 단계는 상기 실리콘 입자, 비정질 탄소부 공급원, 및 탄소계 도전재를 혼합하는 단계 및 상기 혼합물을 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 건조는 예를 들어 분무 건조 방식에 의해 수행될 수 있다. 분무 건조 방식에 의해 건조할 경우, 분무시 용액의 유량, 분무 압력, 및 분무 속도는 예를 들어 원하는 평균 입자 크기에 따라 적절히 조절하여 실시할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 전에, 탄소계 도전재를 커플링제와 혼합하여 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 탄소계 도전재를 준비하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 (b) 단계의 상기 탄소계 도전재가 상기 커플링제로부터 유래된 코팅부를 포함하는 탄소계 도전재일 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는, 상기 실리콘 입자와 상기 탄소계 도전재 각각의 pH 를 조정함으로써, 상기 실리콘 입자 제타 전위와 상기 탄소계 도전재의 제타 전위 중 어느 하나가 (-) 값이고 다른 하나가 (+) 값을 가지도록 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여기서 상기 실리콘 입자와 상기 탄소계 도전재의 pH 는 용액 중에서 상기 탄소계 도전재, 실리콘 입자 또는 이들 둘 다의 농도를 제어함으로써 조정될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 실리콘 입자와 탄소계 도전재의 제타 전위 중 어느 하나가 (-) 값이고 다른 하나가 (+) 값을 가지도록 하는데 필요한, 실리콘 입자와 탄소계 도전재 각각의 pH 를 결정하는 단계; 상기 pH를 구현하기 위해 필요한 실리콘 입자와 탄소계 도전재 각각의 농도를 결정하는 단계; 및 상기 결정된 농도의 실리콘 입자와 탄소계 도전재를 비정질 탄소부 공급원과 함께 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 (c) 단계에서 탄화는 500℃ 이상의 온도, 예를 들어 500 내지 1,000℃의 온도, 600 내지 900℃의 온도, 또는 800 내지 900℃의 온도에서 1 내지 24 시간 동안, 예를 들어 1 내지 12 시간 동안, 또는 1 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다. 또한, 상기 탄화는 비활성 대기, 예를 들어 아르곤, 헬륨, 및

질소에서 선택되는 1종 이상의 가스 조건에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 탄화 전에 100 내지 200℃의 온도에서 예비 열 처리를 수행한 후, 상기 탄화를 수행할 수도 있다. 상기 탄화를 통해 전술한 비정질 탄소부 공급원은 비정질 상태로 될 수 있다. 또한, 상기 탄화를 통해 그래핀의 환원이 잘 일어날 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 양태에 따르면, 양극, 상기 양극에 대향하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이의 전해질을 포함하고, 여기서 상기 음극이 앞서 기재된 본 발명의 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 리튬 이차 전지가 제공된다. 상기 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.

[0053] 상기 양극 및 전해질 등은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것들을 사용하여도 된다.

[0054] 예를 들어 상기 양극은 양극 활물질을 포함하며, 상기 양극 활물질은, 예를 들어 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, LiFe3O4, V2O5, Cu2V2O7 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현 되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 통상적으로 사용되는 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다. 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[0057] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지를 포함하는 전지팩이 제공된다. 상기 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0059] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] **[제조예 1] 음극 활물질의 제조**

[0062] 0.3 g의 실리콘 나노입자를 85℃에서 Piranha 용액 (60 ml) 중에서 2 시간 동안 처리하였다. 상기 Piranha 처리된 실리콘 입자를 증류수로 3회 반복하여 여과하였다. Piranha 처리된 실리콘 입자 0.3 g 을 1,000 ml 의 증류수 중에서 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 3.75 ml의 APTES (3.55 g, Si 0.44 g)을 첨가하고 70℃ 에서 4 시간 동안 교반하였다. 증류수로 4회 반복하여 여과한 후, 진공 하의 오븐에서 100℃에서 건조하였다. APTES 로 코팅된 실리콘 입자 0.3 g을 10 g의 그래핀 옥시드(GO) 겔 (GO 로서 0.2 g) 및 0.5 g의 수크로스와 함께(열처리 후 APTES로 코팅된 실리콘 입자(Si-APTES): 환원된 그래핀 옥시드(rGO): 수크로스(suc)의 중량비가 6:2:2가 되도록 하는 비) 2 시간 동안 증류수 중에서 초음파 처리하였으며, 그 후 분무 건조기로 분무 건조하였다. 관형로(tube furnace)에서 1 시간 동안 180℃ 에서 열 처리하고, 그 후 질소 대기 중에서 3 시간 동안 900℃ 에서 3 시간 동안 열 처리하였다 (가열 속도: 10℃/분).

[0063] 위의 제조 과정을 3회 반복하여 동일한 조성의 음극 활물질 3종을 얻었다.

[0065] **[평가예 1]**

[0066] 먼저, 상기 제조예의 출발 물질(실리콘 나노입자 SiNP), 중간 물질 (Piranha 처리된 Si, Si-APTES, Si-APTES/rGO) 및 생성물 (Si-APTES/rGO/suc)의 FT-IR 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[0067] 또한, 상기 제조예의 출발 물질(SiNP), 중간 물질 (Si-APTES, p-Si-APTES/rGO) 및 생성물 (p-Si-APTES/rGO/suc)의 SEM 이미지를 도 3에 나타내었다.

[0068] 또한, 상기 제조예에서 제조한 Si-APTES/rGO/suc 의 TEM 이미지를 도 4 에 나타내었다.

[0069] 또한, 상기 제조예의 출발 물질(p-Si), 중간 물질 (p-Si-APTES/rGO) 및 생성물 (p-Si-APTES/rGO/suc)의 XRD 패턴을 도 5 에 나타내었다.

[0070] 또한, 상기 제조예의 출발 물질(Si, p-Si), 중간 물질(p-Si/APTES), 및 생성물 (p-Si/APTES/suc/GO, p-Si/APTES/suc/rGO)의 라만 스펙트럼을 도 6에 나타내었다.

[0071] 또한, 실리콘(Si) 함량을 60 중량%로 고정하되, 수크로스에서 유래된 비정질 탄소부가 없는 경우 (p-Si/APTES/rGO)와 있는 경우(p-Si/APTES/suc/rGO)에서 비표면적의 차이 및 실리콘 함량이 70 중량%로 증가되었을 경우의 비표면적을 도 7에 나타내었다.

[0073] 전술한 도 2 내지 도 7로부터 수크로스의 도입에 따라 비정질 탄소부가 형성되었다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 추가로, 도 3으로부터 음극 활물질은 미세구형 입자를 포함한다는 것을 알 수 있으며, Si-APTES/rGO 및 Si-APTES/rGO/Suc 에서 상기 미세구형 입자는 직경 2 내지 5 마이크로미터의 것들이었다. 또한, 추가로, 도 7로부터 수크로스에서 유래한 비정질 탄소부의 도입에 따라 BET 비표면적이 증가한다는 것 및 실리콘 함량의 증가에 따라 BET 비표면적은 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0075] **[평가예 2] 사이클 특성**

[0076] 제조예에서 제조한 Si-APTES/r-GO/suc 의 음극 활물질 (실리콘 함량: 59.2 중량%)을 사용하여 3회에 걸쳐 사이클 특성을 실험하였고 그 결과를 도 8 에 나타내었다. 3번째 시험에서 방전 및 충전 용량이 다소 저하 되었으나, 수명 특성 (Cycle retention @ 100 cycles)이 90% 이상으로 나타났으며 I.C.E. 값도 85% 이상으로 나타났다. 종래 기술에 보고된 바에 따르면 실리콘 음극 활물질을 사용한 경우 통상적으로 수명 특성이 80%, I.C.E. 값이 75% 정도이다. 이에, 본 발명에 따른 음극 활물질은 수명 특성 및 I.C.E. 값의 현저한 개선을 제공한다는 점을 알 수 있다.

[0078] 한편, 비교용 음극 활물질로서 비정질 탄소부가 없는 p-Si-APTES/rGO 를 제조하였다. 이의 Si 함량을 알아보기 위해 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 본 발명에 따른 음극 활물질 (p-Si-APTES/suc/rGO) 의 TGA 분석 결과와 함께 도 9에 나타내었다. 도 9로부터 비교용 음극 활물질은 Si 함량이 60.3 중량% 라는 점을 알 수 있으며, 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si 함량 59.2 중량%)과 비교시 Si 함량에 다소 차이가 있으나 특성이 유사하여 용량, 수명, 출력 특성을 비교하는데 사용하기 위한 비교용 음극 활물질로 충분히 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

[0080] 도 10은 비교용 음극 활물질 (p-Si-APTES/rGO = 1:1의 중량비, Si 함량 60.3 중량%)의 사이클 특성을 나타낸다. 상기 비교용 음극 활물질로서 열 처리 (탄화 단계)를 각각 4 시간, 12시간, 24시간으로 다르게 한 3가지를 사용하였다. 도 10으로부터 APTES 와 GO 의 결합 시간 (즉, 열 처리 시간)을 증가시킴에 따라 입자 내의 화학적 결합이 많이 형성되어 전기화학적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 다만, 전술한 도 8의 본 발명에 따른 음극 활물질 (2시간 열처리)와 비교했을 때, 본 발명의 경우, 비교용 음극 활물질에 비해 현저히 적은 시간 동안 열 처리를 수행하였음에도 불구하고 전기화학 특성, 특히 수명 특성 (Cycle retention) 및 I.C.E. 값이 현저히 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0082] **[평가예 3] 미분 용량(differential capacity)**

[0083] 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si-APTES/rGO/suc = 6:2:2, 실리콘 함량 59.2 중량%)를 사용하여 1 cycle, 5 cycle, 20 cycle, 100 cycle 에서의 dQ/dV 를 측정하였으며, 동일한 재료를 사용한 동일한 실험을 3회 반복하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11로부터 충방전이 진행됨에 따라서도 반응 피이크의 첨예도 (sharpness)가 줄어들지 않았다는 것을 알 수 있으며, 또한 반응의 overpotential 이 낮아짐을 알 수 있다. 이로부터 수명 특성 평가 내에서도 리튬 이온의 삽입/탈리가 원활하게 진행됨을 확인할 수 있다.

[0085] **[평가예 4] 율 특성**

[0086] 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si-APTES/rGO/suc = 6:2:2, 실리콘 함량 59.2 중량%)를 사용하여 율 특성(Rate capability)를 측정하고 그 결과를 도 12에 나타내었다. 0.2 C 대비 6C 에서 효율이 98.5% (방전), 98.3% (충전)로 나타났고, 이는 소재의 전기전도도 특성이 우수하며, 도전재가 없는 전극에서도 우수한 고율 특성을 보인다는 것을 의미한다.

[0088] 위와 같은 율 변경에 따른 dQ/dV 를 측정하고 그 결과를 도 13에 나타내었다. 율이 6C 에서 1 C로 감에 따라 overpotential이 낮아졌으며, 이로부터 고율 충방전 특성 평가 내에서도 리튬 이온의 삽입과 탈리가 원활하게 진행됨을 확인할 수 있다.

[0090] **[평가예 5] RIC 분석**

[0091] 음극 활물질의 조성을 다르게 하여 RIC (Relative irreversible capacity) 분석을 하였고 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0092] RIC 분석에 대해 간략히 설명하면 이는 Si 음극 소재의 수명 특성 평가 시, 수명 특성이 열화되는 현상에 대해 모델링하여 메커니즘적으로 분석하는 방법으로서, 크게 1) SEI formation과 2) electrochemical pathway disconnection이 있다. SEI formation은 리튬 이온이 반복되는 충방전시 아직 용량 발현을 못한 1차 입자가 새로이 용량 발현할때 생성되는 SEI layer에 관한 것이다. 새로 형성되는 SEI layer역시 비가역적인 lithium ion consumption 이기 때문에 이의 새로운 SEI formation에 의한 용량 퇴화가 일어날 수 있는 것이고, Electrochemical pathway disconnection의 경우 반복되는 충방전 시 Si 입자의 부피팽창 및 수축에 따라 탄성이 낮은 그래핀 등의 전자 및 이온 pathway로 작용할 수 있는 구조체들이 파괴됨에 따라 나타날 수 있는 현상이다. 이에 만약 Si 입자의 크기에 따라 분석한다면 부피당 표면적이 다를 수 있는 SEI formation 모델에 의해 수명 특성 열화를 측정하기 편할 것이고, 복합화하는 탄소 구조체에 따라 분석한다면 disconnection에 의한 효과를 보기 쉽다. RIC 수치는 이 SEI와 disconnection 수치에 관한 값이며, 수치가 작을수록 수명이 덜 열화되어 우수한 수명특성을 발현한다고 볼 수 있다.

[0094] 도 14로부터 본 발명에 따른 음극 활물질 (Si-APTES/suc/rGO = 6:2:2)에서 SEI formation 및 disconnection 에 의한 수치가 더 작다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 음극 활물질이 비교용 물질에 비하여 수명 특성의 열화 정도가 낮다는 것, 즉, 수명 특성이 덜 열화된다는 것을 확인할 수 있다.

[0096] **[제조예 2] 음극 활물질 B의 제조**

[0097] 0.3 g의 실리콘 나노입자를 85℃에서 Piranha 용액 (60 ml) 중에서 2 시간 동안 처리하였다. 상기 Piranha 처리된 실리콘 입자를 증류수로 3회 반복하여 여과하였다. Piranha 처리된 실리콘 입자 0.3 g 을 1,000 ml 의 증류수 중에서 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 3.75 ml의 APTES (3.55 g, Si 0.44 g)을 첨가하고 70℃에서 4 시간 동안 교반하였다. 증류수로 4회 반복하여 여과한 후, 진공 하의 오븐에서 100℃에서 건조하였다.

[0098] 0.4 g의 그래핀 옥시드를 1 시간 동안 1,000 ml의 증류수 중에서 초음파 처리하였다. 4.24 ml의 APTES (4 g, GO 0.4 g)을 첨가하고, 80℃에서 24 시간 동안 교반하였다.

[0099] APTES 로 코팅된 실리콘 입자 0.3 g을 0.2 g의 APTES로 코팅된 그래핀 옥시드 겔 및 0.5 g의 수크로스와 함께 (열처리 후 APTES로 코팅된 실리콘 입자(Si-APTES): 수크로스(suc) 유래된 비정질 탄소부 : APTES 로 코팅된 환원된 그래핀 옥시드(APTES-rGO)의 중량비가 6:2:2가 되도록 하는 비) 2 시간 동안 증류수 중에서 초음파 처리하였으며, 그 후 분무 건조기로 분무 건조하였다.

[0100] 관형 로(tube furnace)에서 30분 동안 180℃에서 열 처리하고, 그 후 질소 대기 중에서 3 시간 동안 900℃에서 3 시간 동안 열 처리하였다 (가열 속도: 10℃/분). 이로써 음극 활물질 B 를 수득하였다.

[0102] **[실험예] 제타 전위의 제어**

[0103] 한편, 상기 제조 과정 중의 각 출발 물질, 중간 생성물, 및 최종 결과물의 pH와 제타 전위를 분석하여 다음의 표 1 에 나타내었다. 여기서 제타 전위 결과는 실험 공정 상의 용액의 pH 기준으로 작성하였다.

표 1

[0105]

	pH	제타 전위 (mV)
p-Si	2.7	- (expected)

p-Si-APTES (80℃ 후)	5.9	+
GO	1.3	-
APTES-GO (80℃ 후)	6.2	+
p-Si-APTES/suc/APTES-GO (80℃ 후, 분무 건조 전)	7.89	-

[0107] p-Si-APTES와 그래핀 옥시드(GO)는 제타 전위 부호가 반대였다. 다만, p-Si-APTES와 APTES-GO의 경우에는 해당 pH 에서 제타 전위가 둘 다 양수로 측정되었고, 이에, 이들을 복합화하는 실험시에는 pH 제어가 필요하다는 것을 알 수 있다.

[0108] pH의 제어를 위해 각 물질의 pH 에 따른 제타 전위를 도 15에 나타내었다. 도 15에서 원으로 나타낸 부분은 통상의 실험 공정상 사용되는 용액에서의 pH에 따른 제타 전위를 나타낸다. p-Si-APTES와 APTES-GO 의 복합화를 위해 이들의 제타 전위가 서로 반대되는 부호를 나타내도록 해야 하므로, 두 물질의 pH가 도 15의 갈색 박스 영역에 오도록 조정하는 것이 필요하였다. 이에, 각 물질의 농도를 상기 [제조예 2]에 기재한 바와 같은 양으로 하여 p-Si-APTES의 제타 전위가 (-)이고 APTES-GO의 제타 전위가 (+)가 되도록 하여 둘 사이에 정전기적 상호작용이 일어나도록 조장하였다.

[0110] **[평가예 6] FT-IR 및 XPS 스펙트럼 측정**

[0111] 상기 [제조예 2]의 출발 물질, 중간 물질, 및 생성물의 FT-IR 스펙트럼과 XPS 스펙트럼을 도 16과 도 17에 나타내었다.

[0112] 도 16으로부터 GO가 APTES에 의해 복합화되어 APTES-GO 복합체로 됨에 따라 GO 대비 아민기 (-NH2)와 Si 작용기가 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0113] 도 17로부터 APTES-GO가 p-Si-APTES 및 suc와 함께 복합화되어 p-Si-APTES/suc/APTES-GO 로 됨에 따라 Si 표면의 -OH 비율이 증가하였고, 다만, 아민기는 화학적 결합의 형성에 소모되었기 때문에 비율이 일부 감소하였음을 알 수 있다 수크로스에서 유래된 비정질 탄소부와 환원된 그래핀 옥시드(rGO)의 1240 cm-1에서의 Si-O-C 결합은 잘 유지되었다.

[0115] **[평가예 7] 사이클링 특성**

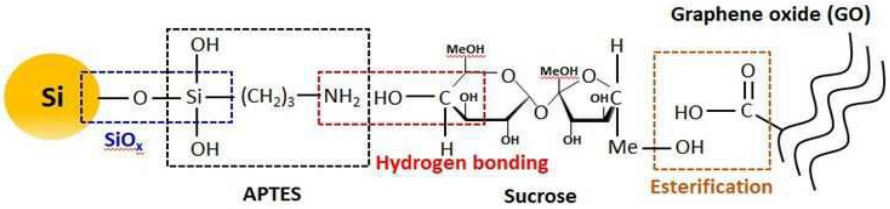
[0116] [제조예 2]를 2회 반복하여 동일한 음극 활물질 B (p-Si-APTES/수크로스 유래된 비정질 탄소부/APTES-rGO = 6:2:2 중량비) 2개 샘플로 만들었다. 각 2개 샘플에 대한 사이클링 특성을 각각 측정하여 도 18에 도시하였다.

[0117] 1번째 시험 (Si-APTES/suc/rGO 2nd)에서 방전 및 충전 용량이 다소 저하 되었으나, 수명 특성 (Cycle retention @ 100 cycles)이 88% 이상으로 나타났으며 I.C.E. 값도 83% 이상으로 나타났다. 이에, 본 발명에 따른 음극 활물질은 수명 특성 및 I.C.E. 값의 현저한 개선을 제공한다는 점을 알 수 있다.

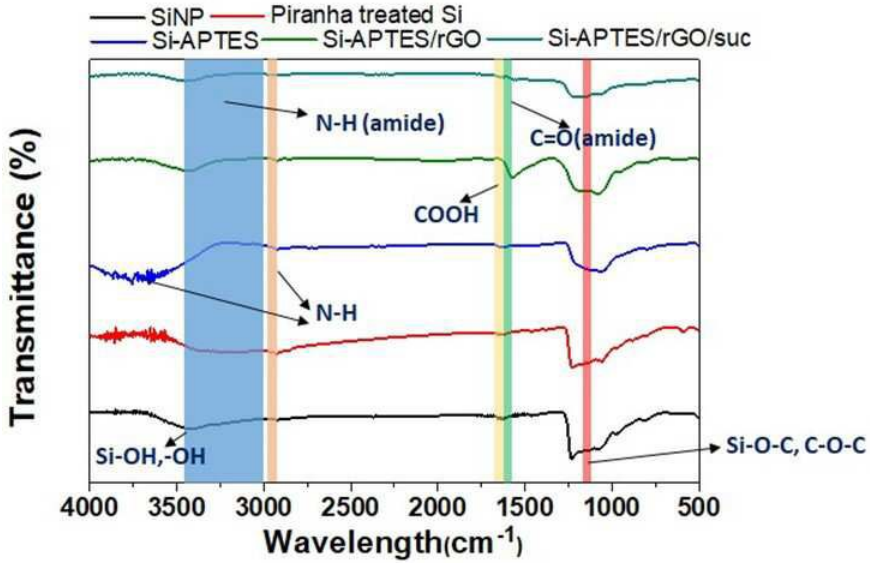
[0119] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

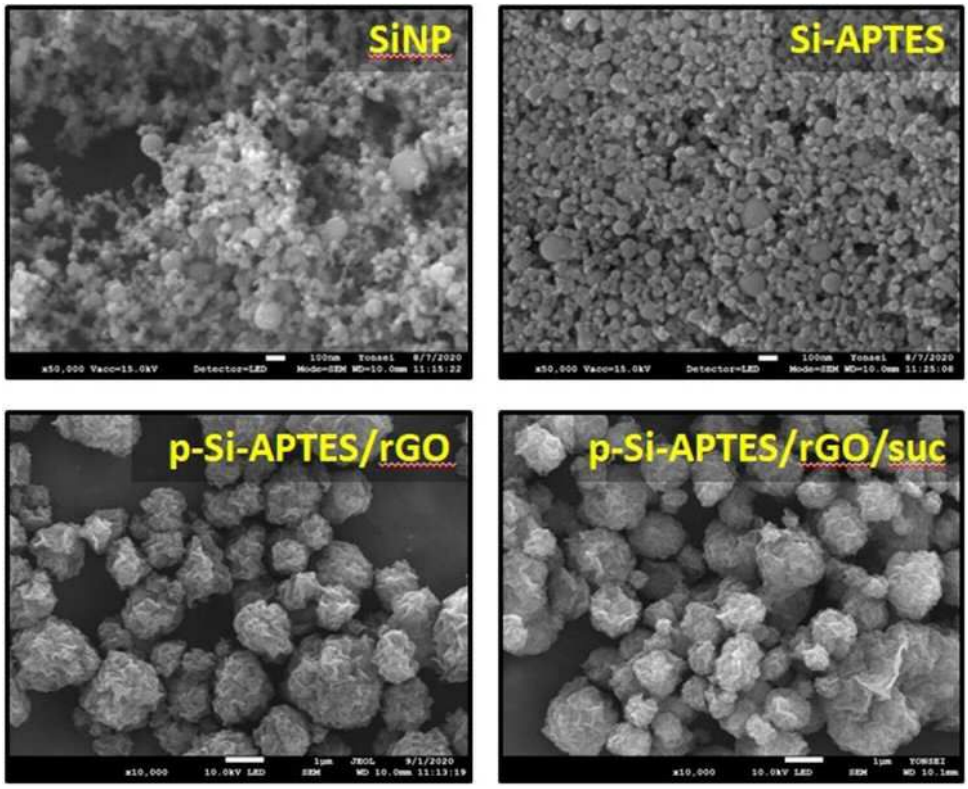
도면1



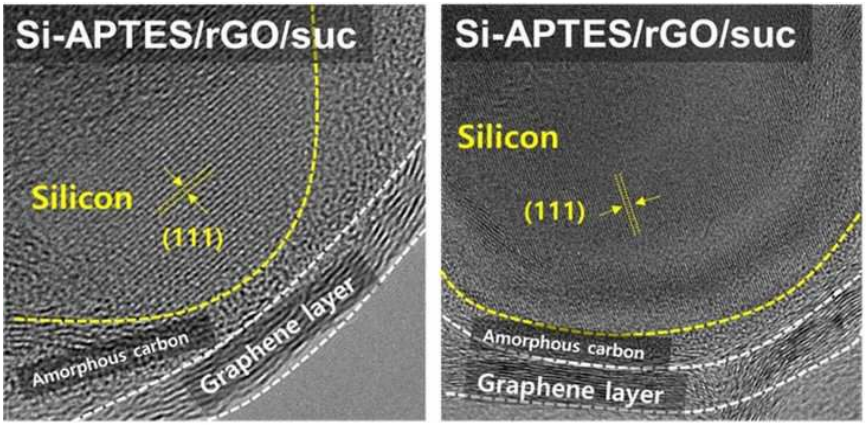
도면2


SiNP
Piranha treated Si
Si-APTES
Si-APTES/rGO
Si-APTES/rGO/suc
N-H (amide)
C=O(amide)
COOH
N-H
Si-OH,-OH
Si-O-C, C-O-C
Transmittance (%)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavelength(cm-1)

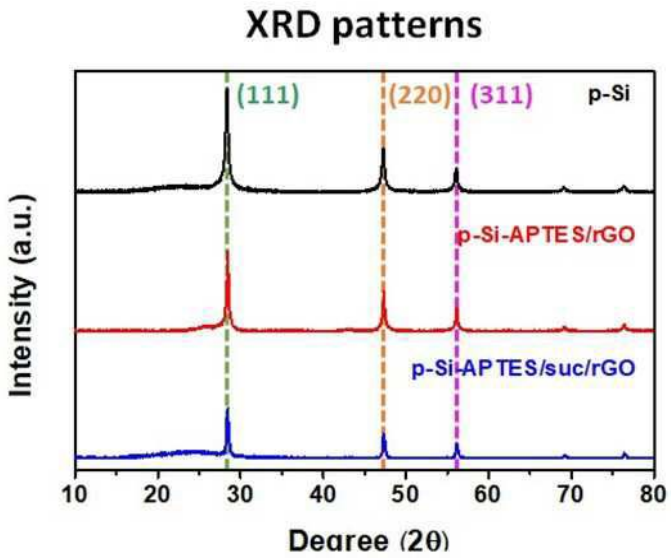
도면3


SiNP
Si-APTES
p-Si-APTES/rGO
p-Si-APTES/rGO/suc

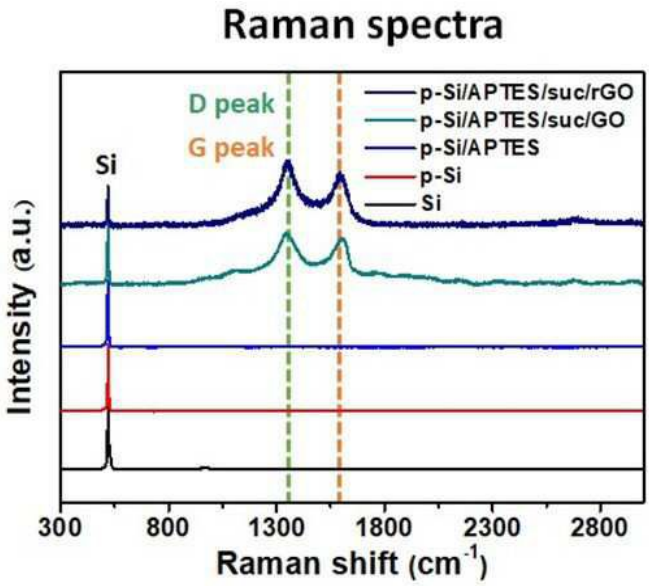
도면4


Si-APTES/rGO/suc
Silicon
(111)
Amorphous carbon
Graphene layer
Si-APTES/rGO/suc
Silicon
(111)
Amorphous carbon
Graphene layer

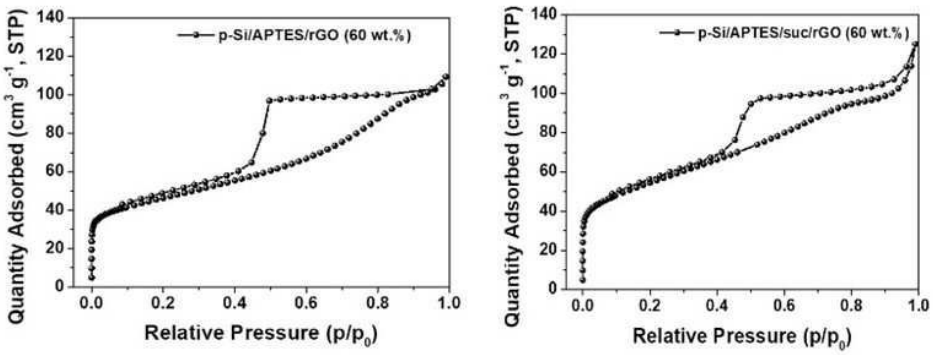
도면5


XRD patterns
(111)
(220)
(311)
p-Si
p-Si-APTES/rGO
p-Si-APTES/suc/rGO
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

도면6


Raman spectra
D peak
G peak
Si
p-Si/APTES/suc/rGO
p-Si/APTES/suc/GO
p-Si/APTES
p-Si
Si
Intensity (a.u.)
300
800
1300
1800
2300
2800
Raman shift (cm-1)

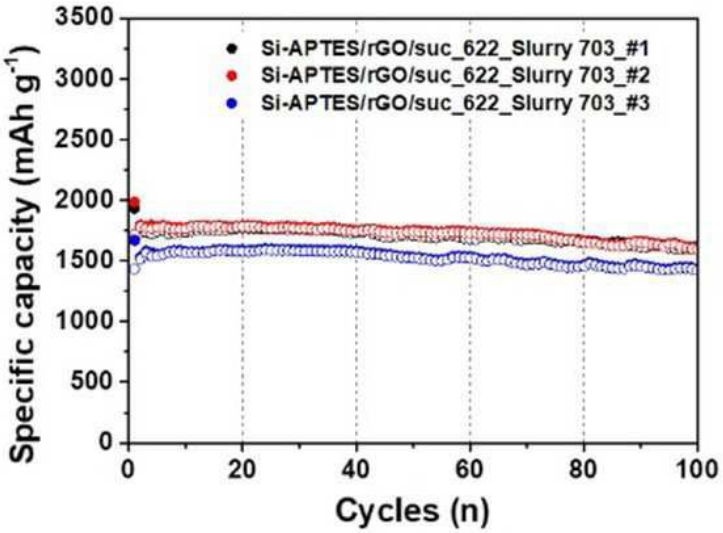
도면7



	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
p-Si/APTES/rGO (60 wt.%)	161	0.17
p-Si/APTES/suc/rGO (60 wt.%)	183	0.19
p-Si/APTES/suc/rGO (70 wt.%)	95	0.15

도면8

A

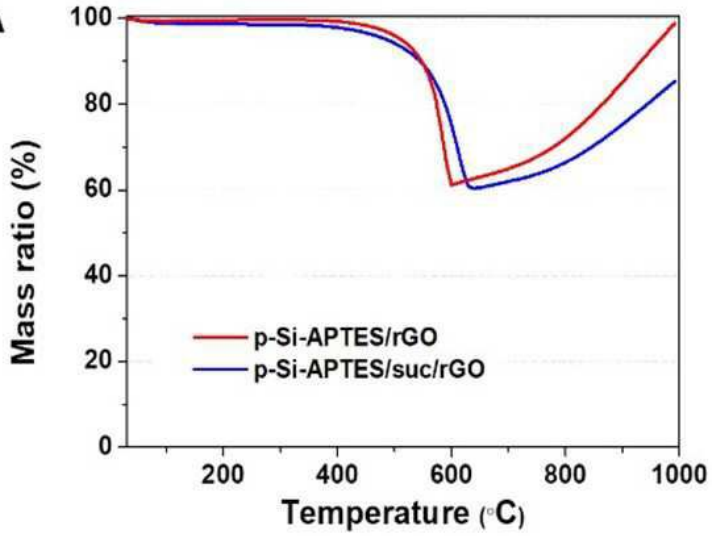


B

Sample	Discharge (mAh g^{-1})	Charge (mAh g^{-1})	Cycle retention (%, @ 100 cycles)	I.C.E (%)
#1	1929	1667	92	86.4
#2	1986	1719	90.2	86.6
#3	1672	1431	90.8	85.6

도면9

A

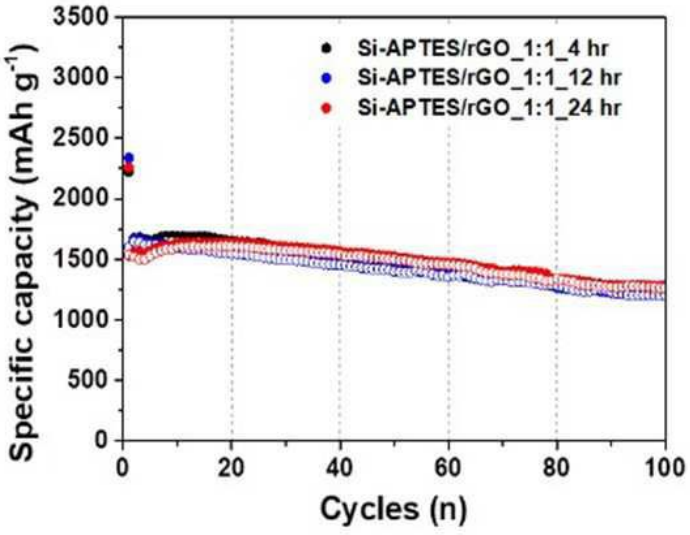


B

Sample	Si content (wt%)
p-Si-APTES/suc/rGO	59.2
p-Si/APTES/rGO	60.3

도면10

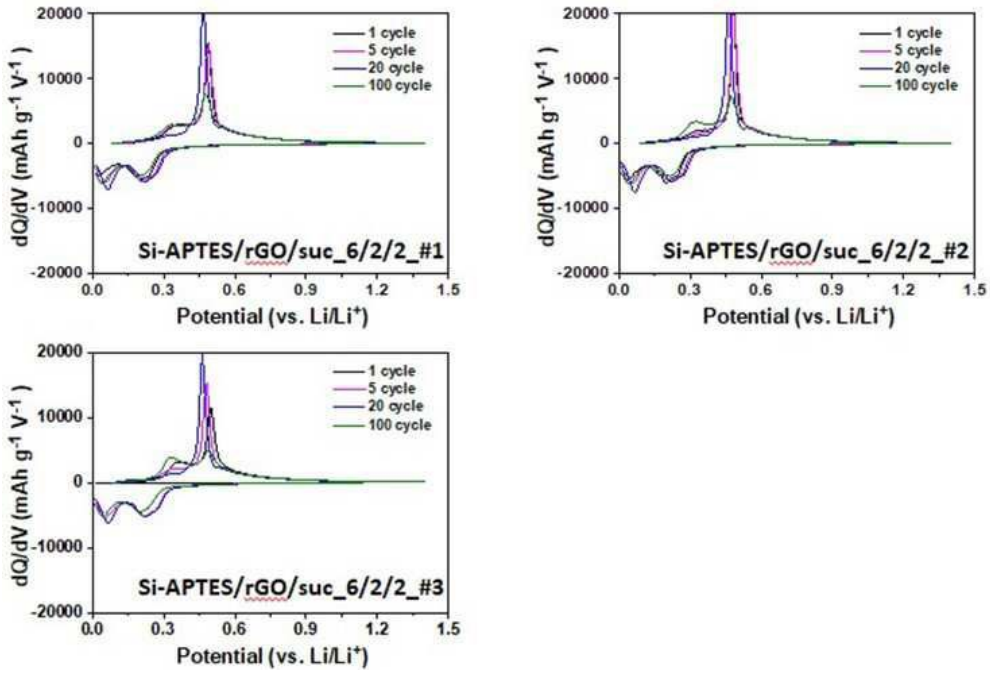
A



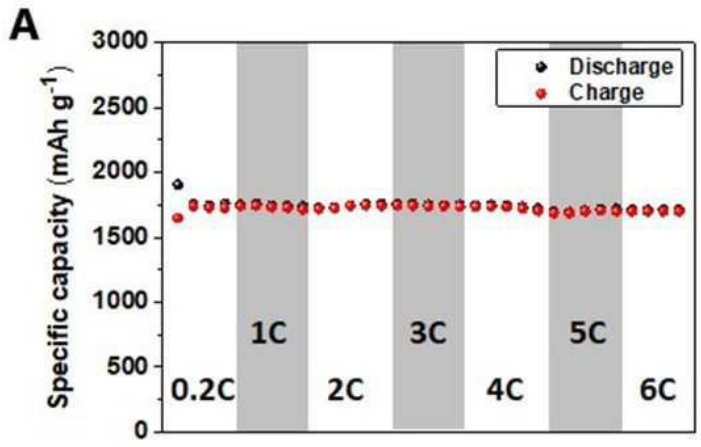
B

Time (hr)	Discharge (mAh g^{-1})	Charge (mAh g^{-1})	Cycle retention (%, @ 100 cycles)	I.C.E (%)
4	2218	1532	75.7	69.1
12	2337	1601	74.8	68.5
24	2259	1536	83.7	68.0

도면11



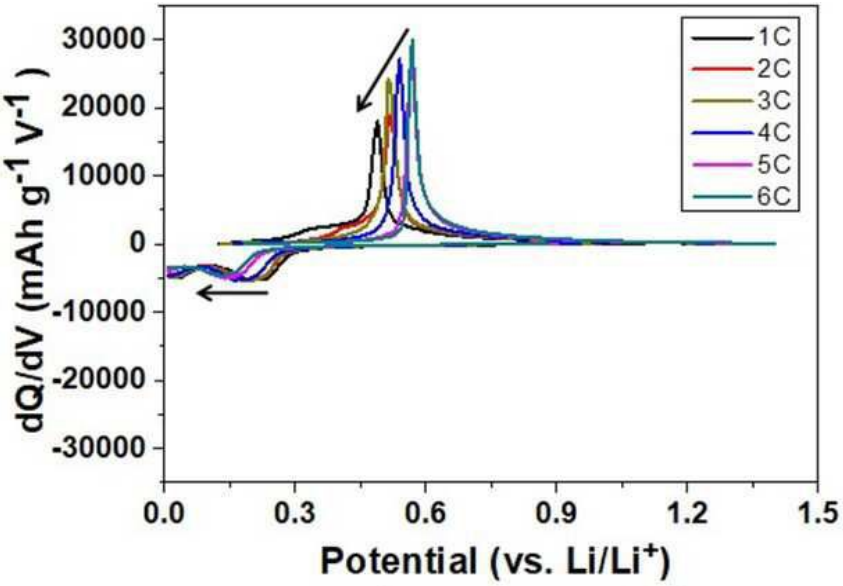
도면12



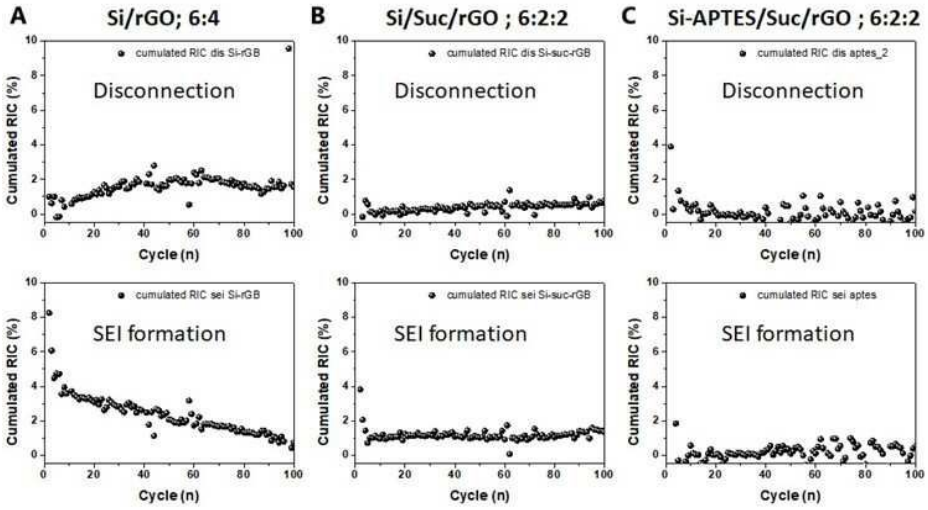
B

	Discharge (mAh g^{-1})	Efficiency (%) (vs 0.2C)	Charge (mAh g^{-1})	Efficiency (%) (vs 0.2C)
0.2C	**1747**	100.0	1729	100.0
1C	1760	**100.7**	1727	**99.9**
2C	1739	99.6	1714	99.2
3C	1761	100.8	1743	100.9
4C	1754	100.4	1736	100.4
5C	1724	98.7	1704	98.5
6C	1721	**98.5**	1700	**98.3**

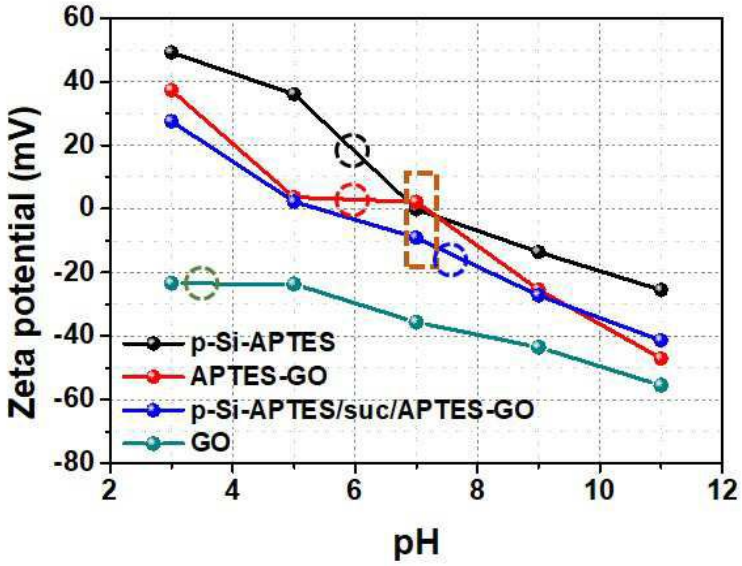
도면13


1C
2C
3C
4C
5C
6C
dQ/dV (mAh g-1 v-1)
Potential (vs. Li/Li+)

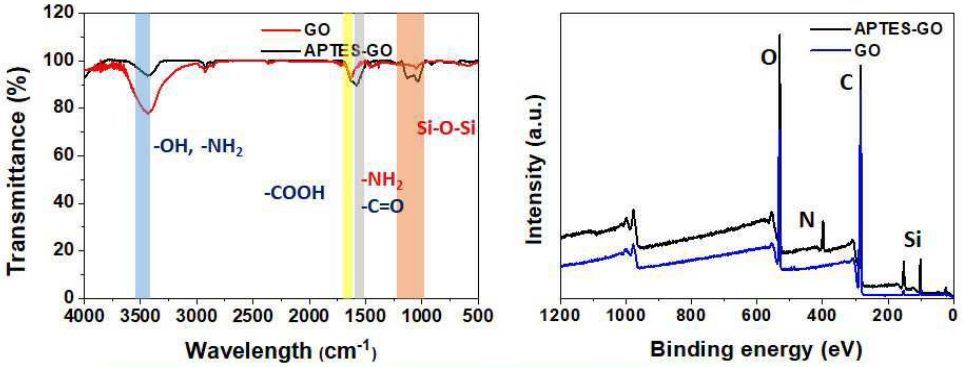
도면14


A
Si/rGO; 6:4
B
Si/Suc/rGO ; 6:2:2
C
Si-APTES/Suc/rGO ; 6:2:2
Disconnection
SEI formation
Cumulated RIC (%)
Cycle (n)

도면15

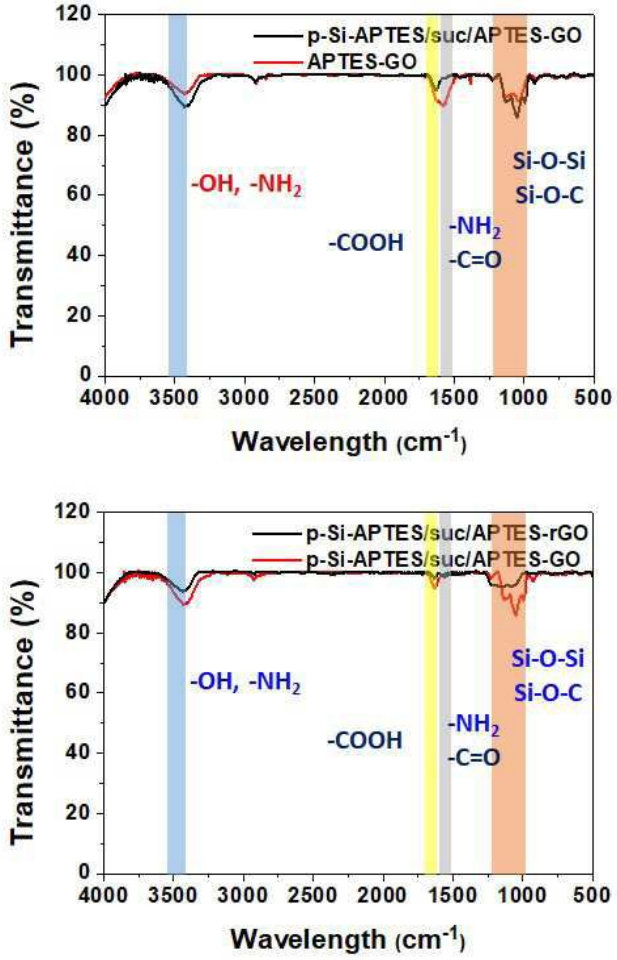


도면16

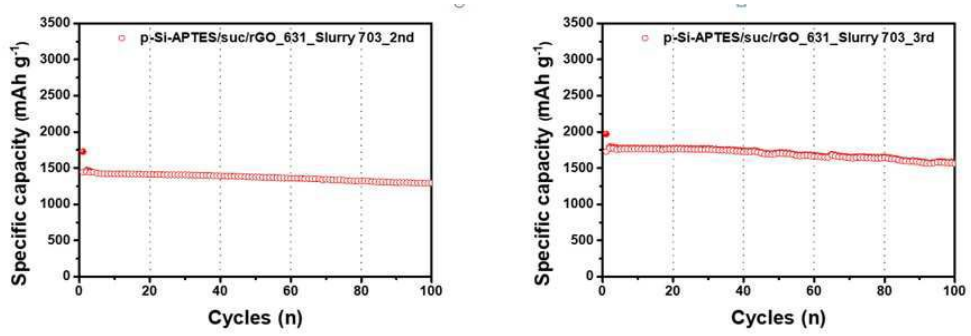


Samples	C (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	Si (at.%)
GO	77	23	-	-
APTES-GO	63	23.72	6.64	6.64

도면17



도면18



Electrochemical test

Electrode ; AM : CB : PAA-NaCMC = 7 : 0 : 3
Electrolyte ; 1M $LiPF_6$ in EC/DMC/DEC (2 : 2 : 1 v/v) + 10 wt% FEC
Cut-off voltage: 0.01-1.4 V, Loading mass: ~1.0 mg
Initial 3nd cycle: 300 mA g^{-1}, After 3nd cycle: 1500 mA g^{-1}

Sample	Discharge (mAh g^{-1})	Charge (mAh g^{-1})	Cycle retention (%, @ 100 cycles)	I.C.E (%)
Si-APTES/suc/rGO 2nd	1726	1444	89.2	83
Si-APTES/suc/rGO 3rd	1970	1729	88.1	87