



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월02일

(11) 등록번호 10-2334001

(24) 등록일자 2021년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0153827

(22) 출원일자 2020년11월17일

심사청구일자 2020년11월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160037006 A*

W02013018486 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

박중혁

서울특별시 서초구 반포대로 275, 101동 2601호(반포동, 래미안퍼스티지아파트)

리평

서울특별시 서대문구 성산로14길 33, 402호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 17 항

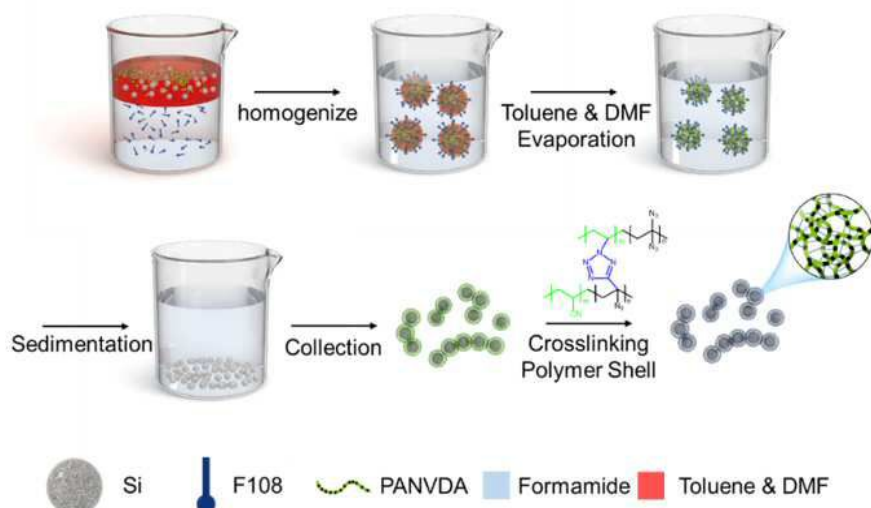
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 실리콘/고분자 복합나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극 및 상기 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘/고분자 복합나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극 및 상기 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 나노입자 코어층 표면에 폴리아크릴로니트릴계 고분자 셀층을 형성하여 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조함으로써 리튬이온의 탈삽입에 따른 부피 팽창을 방지하고 향상된 전기 전도성을 가질 수 있다. 또한 전해질과의 친화력이 우수하여 이를 음극 활물질로 적용 시 전지의 출력 특성 및 장기 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

(72) 발명자

이기라

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
자연과학캠퍼스(천천동)

윤정훈

경기도 수원시 장안구 서부로 2066(천천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711111400

과제번호 2019R1A2C3010479

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 다중 헤테로 정선을 포함하는 반도체 싱글 나노입자 제조 및 고효율/고선택 광전기

화학 Solar-to-X 소자 개발

기 여 율 50/100

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711103797

과제번호 2018M3D1A1058642

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

연구과제명 하이퍼 이온 이송 채널 소재의 합성 및 구조화 기술

기 여 율 50/100

과제수행기관명 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2018.07.16 ~ 2024.07.15

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노입자 분산액, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 및 계면활성제를 혼합하여 분산용액을 제조하는 단계;

상기 분산용액을 교반하면서 상기 분산용액에 함유된 유기용매를 제거하는 단계;

상기 유기용매가 제거된 분산용액을 원심분리하여 실리콘 나노입자의 표면 상에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성하는 단계; 및

상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층이 형성된 실리콘 나노입자를 열처리하여 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들을 서로 가교 결합시켜 가교결합층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 어느 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 니트릴기와 다른 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 아지드기가 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는 평균 입자크기가 10 nm 내지 2000 nm인 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸메타크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-코-메타크릴산), 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸아크릴로니트릴 및 폴리(아크릴로니트릴-코메타크릴산 리튬)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 블록 공중합체, 프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록 공중합체 및 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분산용액은 실리콘 나노입자 분산액 1 내지 20 중량%, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 1 내지 20 중량%

및 계면활성제 60 내지 98 중량%를 포함하는 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분산용액을 제조하는 단계는 9,000 내지 15,000 rpm의 회전속도에서 30초 내지 30분 동안 교반하는 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계에서 열처리하는 110 내지 150 °C에서 30 분 내지 6 시간 동안 수행하는 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘/고분자 복합나노입자는 실리콘 나노입자와 폴리아크릴로니트릴계 고분자가 50:50 내지 95:5 중량비로 혼합된 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는 평균 입자크기가 50 내지 80 nm이고,

상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드이고,

상기 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체이고,

상기 분산용액은 실리콘 나노입자 분산액 3 내지 7 중량%, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 4 내지 6 중량% 및 계면활성제 87 내지 93 중량%를 포함하고,

상기 분산용액을 제조하는 단계는 11,000 내지 13,000 rpm에서 30초 내지 2분 동안 교반하는 것이고,

상기 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계에서 열처리하는 120 내지 140 °C에서 60 분 내지 3 시간 동안 수행하고,

상기 실리콘/고분자 복합나노입자는 실리콘 나노입자와 폴리아크릴로니트릴계 고분자가 66.6:33.4 내지 70:30 중량비로 혼합된 것인 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법.

청구항 11

실리콘 나노입자 코어층; 및

상기 실리콘 나노입자 코어층의 외표면에 형성된 고분자 셀층;을 포함하고,

상기 고분자 셀층은 상기 실리콘 나노입자 코어층 상에 형성된 폴리아크릴로니트릴계 고분자층 및 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들이 서로 가교 결합되어 형성

된 가교결합층을 포함하고,

상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 어느 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 니트릴기와 다른 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 아지드기가 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것인 실리콘/고분자 복합나노입자.

청구항 12

제11항에 있어서,

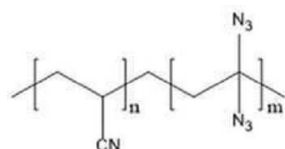
상기 고분자 셀층은 두께가 1 내지 100 nm인 것인 실리콘/고분자 복합나노입자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드 (Polyacrylonitrile-co-vinylidene azide, PANVDA)인 것인 실리콘/고분자 복합나노입자.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 60 내지 110의 정수이고, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 14

삭제

청구항 15

실리콘 나노입자 코어층; 및

상기 실리콘 나노입자 코어층의 외표면에 형성되어 가교 결합된 고분자 셀층;을 포함하고,

상기 고분자 셀층은 하나의 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드의 니트릴기와 다른 하나의 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드의 아지드기가 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 가교된 공중합체로 이루어진 것인 실리콘/고분자 복합나노입자.

청구항 16

제11항 또는 제15항에 따른 실리콘/고분자 복합 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 17

제16항에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지용 음극.

청구항 18

제17항에 따른 음극을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 19

제18항에 따른 리튬이차전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘/고분자 복합나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극 및 상기 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전 및 방전이 가능한 이차전지는 노트북, 디지털 카메라, 휴대폰과 같은 휴대용 전자 기기의 전력 공급원으로 널리 사용되어 왔다. 최근에는 하이브리드 자동차 및 전기 자동차의 전력 공급원, 태양광 발전 및 풍력 발전의 간헐성을 해결하고 전력품질을 향상시키기 위한 전력저장 장치로 크게 주목을 받고 있다. 이에 따라 이차전지와 관련하여 비용 절감, 높은 에너지 밀도, 우수한 사이클링 성능 등에 관한 시장 요구가 지속적으로 증가하고 있어 향상된 전기화학 성능을 가지는 이차전지용 전극 물질을 개발하려는 노력과 연구가 집중되고 있는 실정이다.

[0003] 특히 리튬이온이 양극과 음극을 상호 이동하면서 전기를 생성시키는 원리에 의해 작동하는 이차전지의 일종인 리튬이온 이차전지에서 실리콘은 이론적 용량의 한계를 갖고 있는 탄소를 대체할 소재로서 주목받고 있는 음극재이다. 리튬이온 이차전지의 양극 및 음극 활물질에서 이온상태인 리튬이 삽입과 탈리되고, 이의 가역반응에 의해 충전 및 방전된다.

[0004] 그러나 실리콘은 충전 및 방전 시 리튬이온의 탈삽입에 따른 심각한 부피변화로 인해 안정적인 출력성을 확보하는 것이 어려우며, 장기 안정성이 저하되는 문제가 있다. 뿐만 아니라 구조특성이 변화하고, 이차전지의 급격한 용량감소 현상이 발생하는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 실리콘과 탄소의 복합화, 나노튜브 또는 나노와이어 등의 나노구조 형상화 등을 시도하여 전극의 장기 사이클 안정성은 향상시켰으나, 우수한 출력 특성을 확보하는 것이 여전히 어려운 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2018-0001518호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 리튬이온의 탈삽입에 따른 부피 팽창을 방지하고 향상된 전기 전도성을 가지는 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0007] 또한 본 발명은 실리콘 나노입자 코어층 상에 고분자층 및 가교결합층을 포함하는 고분자 셀층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 실리콘/고분자 복합 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

- [0010] 또한 본 발명은 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 상기 리튬이차전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 실리콘 나노입자 분산액, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 및 계면활성제를 혼합하여 분산용액을 제조하는 단계; 상기 분산용액을 교반하면서 상기 분산용액에 함유된 유기용매를 제거하는 단계; 상기 유기용매가 제거된 분산용액을 원심분리하여 실리콘 나노입자의 표면 상에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층이 형성된 실리콘 나노입자를 열처리하여 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들을 서로 가교 결합시켜 가교결합층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 실리콘 나노입자 코어층; 및 상기 실리콘 나노입자 코어층의 외표면에 형성된 고분자 쉘층;을 포함하고, 상기 고분자 쉘층은 상기 실리콘 나노입자 코어층 상에 형성된 폴리아크릴로니트릴계 고분자층 및 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들이 서로 가교 결합되어 형성된 가교결합층을 포함하는 것인 실리콘/고분자 복합나노입자를 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 실리콘/고분자 복합 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0015] 또한 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 상기 리튬이차전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 실리콘/고분자 복합나노입자는 실리콘 나노입자 표면에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성한 후 상기 고분자층 표면에 존재하는 폴리아크릴로니트릴계 고분자를 가교 결합시켜 가교결합층을 형성하여 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조함으로써 리튬이온의 탈삽입에 따른 부피 팽창을 방지하고 향상된 전기 전도성을 가질 수 있다. 또한 전해질과의 친화력이 우수하여 이를 음극 활물질로 적용 시 전지의 출력 특성 및 장기 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0019] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

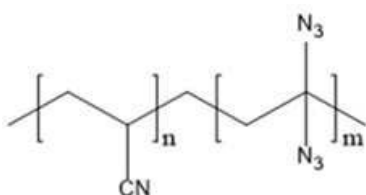
- [0020] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- 도 2는 본 발명의 실리콘/고분자 복합나노입자의 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실리콘/고분자 복합나노입자에 대하여 가교결합층 형성 여부에 따른 충방전 사이클 후 전극 안정성을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자의 TEM(a,b,c) 및 EDS(c, d, e) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 사용된 PANVDA 고분자의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자를 적용한 리튬이차전지에 대하여 충방전 전압 프로파일(a), C-rate값(0.2 내지 100 C)의 변화에 따른 방전용량(b) 및 사이클 수에 따른 방전 용량(c)을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

- [0022] 본 발명은 실리콘/고분자 복합나노입자, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극 및 상기 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 앞서 설명한 바와 같이, 실리콘은 충전 및 방전 시 리튬이온의 탈삽입에 따른 심각한 부피변화로 인해 안정적인 출력성을 확보하는 것이 어려운 문제가 있다. 또한 장기 안정성이 좋지 않으며, 구조 특성이 변화하고 급격한 용량감소 현상이 발생하는 문제가 여전히 해결과제로 남아 있었다.
- [0024] 이에 본 발명에서는 실리콘 나노입자 표면에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성한 후 상기 고분자층 표면에 존재하는 폴리아크릴로니트릴계 고분자를 가교 결합시켜 가교결합층을 형성하여 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조함으로써 리튬이온의 탈삽입에 따른 부피 팽창을 방지하고 향상된 전기 전도성을 가질 수 있다. 또한 전해질과의 친화력이 우수하여 이를 음극 활물질로 적용 시 전지의 출력 특성 및 장기 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0025] 구체적으로 본 발명은 실리콘 나노입자 분산액, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 및 계면활성제를 혼합하여 분산용액을 제조하는 단계; 상기 분산용액을 교반하면서 상기 분산용액에 함유된 유기용매를 제거하는 단계; 상기 유기용매가 제거된 분산용액을 원심분리하여 실리콘 나노입자의 표면 상에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층이 형성된 실리콘 나노입자를 열처리하여 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들을 서로 가교 결합시켜 가교결합층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 실리콘 나노입자 분산액은 제1 유기용매에 실리콘 나노입자를 분산시켜 제조할 수 있다. 이때, 상기 제1 유기용매는 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 벤젠, 자일렌 및 에틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 실리콘 나노입자는 평균 입자크기가 10 내지 2000 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 nm, 가장 바람직하게는 50 내지 80 nm일 수 있다. 이때, 상기 실리콘 나노입자의 평균 입자크기가 10 nm 미만이면 실리콘 나노입자 표면에 고분자층이 형성되기 전에 실리콘 나노입자들끼리 응집되어 전기 화학적 성능이 저하될 수 있고, 반대로 2000 nm 초과이면 실리콘 나노입자의 성능 저하로 인하여 전극 안정성이 떨어질 수 있다.
- [0028] 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액은 제2 유기용매에 폴리아크릴로니트릴계 고분자를 혼합하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 제2 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 테트라메틸렌설폰, 아니올, 디페닐에테르, 니트로벤젠, 벤조니트릴, 크레졸 및 페놀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 N,N-디메틸포름아미드일 수 있다.
- [0029] 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 실리콘 나노입자와 결합력이 우수하면서 동시에 전해질과도 친화력이 좋기 때문에 전지의 충방전 특성 및 장기 사이클 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다. 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 니트릴기와 아지드기가 랜덤하게 존재하는 폴리아크릴로니트릴계 랜덤 공중합체일 수 있으며, 구체적인 예로는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸메타크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴-코-메타크릴산), 폴리(아크릴로니트릴-코-메틸아크릴로니트릴 및 폴리(아크릴로니트릴-코메타크릴산 리튬)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드(Polyacrylonitrile-co-vinylidene azide, PANVDA)를 사용할 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] (상기 화학식 1에서, n은 60 내지 110, 바람직하게는 70 내지 100, 더욱 바람직하게는 80 내지 90의 정수이고,

m은 1 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20, 더욱 바람직하게는 12 내지 17의 정수이다.)

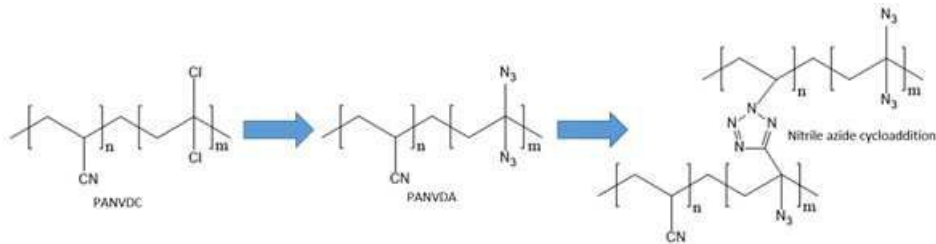
- [0033] 상기 계면활성제는 상기 실리콘 나노입자가 서로 응집되는 것을 방지하고, 상기 실리콘 나노입자의 표면에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층이 균일한 두께로 고르게 형성될 수 있도록 코팅 효율을 극대화하기 위해 혼합될 수 있다. 상기 계면활성제의 구체적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체, 폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌 블록 공중합체, 프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록 공중합체 및 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 계면활성제로 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 분산용액은 실리콘 나노입자 분산액 1 내지 20 중량%, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 1 내지 20 중량% 및 계면활성제 60 내지 98 중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게는 실리콘 나노입자 분산액 3 내지 7 중량%, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 4 내지 6 중량% 및 계면활성제 87 내지 93 중량%를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 분산용액을 제조하는 단계는 9,000 내지 15,000 rpm의 회전속도에서 30초 내지 30분, 바람직하게는 11,000 내지 13,000 rpm에서 30초 내지 2분, 가장 바람직하게는 12,000 rpm에서 1분 동안 교반할 수 있다. 이때, 상기 회전속도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 실리콘 나노입자들끼리 서로 응집되어 균일한 분산이 어려울 수 있다.
- [0036] 상기 분산용액에 함유된 유기용매를 제거하는 단계는 상기 분산용액에 함유된 실리콘 나노입자에 잔존하는 유기용매를 효과적으로 제거하기 위해 60 내지 90 ℃에서 24 내지 48 시간, 바람직하게는 75 내지 85 ℃에서 18 내지 26 시간, 가장 바람직하게는 80 ℃에서 24 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 온도 및 시간 조건을 동시에 만족하지 않으면 상기 실리콘 나노입자 표면에 유기용매가 잔존하여 고분자층이 제대로 형성되지 않거나 불균일한 두께의 고분자층이 형성되어 전지 안정성이 저하될 수 있다.
- [0037] 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성하는 단계는 원심분리를 이용하여 10,000 내지 14,000 rpm으로 20 분 내지 1 시간, 바람직하게는 11,000 내지 13,000 rpm으로 20 내지 40분 동안 원심분리를 수행하여 실리콘 나노입자의 표면 상에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층을 형성할 수 있다.
- [0038] 상기 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하는 단계에서 열처리하는 110 내지 150 ℃에서 30 분 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다. 바람직하게는 120 내지 140 ℃에서 60 분 내지 3 시간 동안 수행할 수 있고, 가장 바람직하게는 130 ℃에서 2 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도가 110 ℃ 미만이거나, 열처리 시간이 30 분 미만이면 가교 결합이 충분히 일어나지 않아 상기 고분자층 표면 상에 가교결합층이 제대로 형성되지 않을 수 있다. 반대로 상기 열처리 온도가 150 ℃ 초과이거나, 열처리 시간이 6 시간 초과이면 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층까지 가교 결합이 과도하게 이루어져 리튬이온의 탈삽입에 의해 실리콘 나노입자의 부피 팽창이 발생할 수 있다.
- [0039] 상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들이 1,3-이극성 고리 첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 어느 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 니트릴기와 다른 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 아지드기가 별도의 촉매 없이 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것일 수 있다.
- [0040] 상기 가교결합층은 아크릴로니트릴 작용기를 포함하고 있기 때문에 액체전해질을 효과적으로 함침시켜 실리콘 음극 표면에서의 전기화학 반응을 극대화할 수 있으며, 가교된 고분자층이 매우 높은 기계적 강도를 확보함으로써 장기 충방전 시에 일어나는 실리콘 음극 소재의 부피팽창을 안정적으로 감소시킬 수 있다.
- [0041] 상기 실리콘/고분자 복합나노입자는 실리콘 나노입자와 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자가 50:50 내지 95:5 중량비, 바람직하게는 60:40 내지 90:10 중량비, 더욱 바람직하게는 66.6:33.4 내지 70:30 중량비, 가장 바람직하게는 66.6:33.4 중량비로 혼합될 수 있다. 특히, 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 함량이 50 중량비 미만이면 상기 실리콘 나노입자의 표면 상에 적정 두께의 고분자층이 제대로 형성되지 않을 수 있고, 반대로 5 중량비 초과이면 고분자층이 과도하게 형성되어 실리콘 음극의 출력 특성이 저하될 수 있다.
- [0042] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자를 실리콘 음극에 적용한 후 300 ℃에서 500회 충방전을 실시하였다.

- [0043] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 실리콘 음극과는 달리 고온에서 500회 충방전 사이클 이후에도 충방전 용량이 15,000 mAh/g 이상으로 높게 유지하였으며, 고온에서의 열 안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0044] ① 상기 실리콘 나노입자는 평균 입자크기가 50 내지 80 nm이고, ② 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자는 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드이고, ③ 상기 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체이고, ④ 상기 분산용액은 실리콘 나노입자 분산액 3 내지 7 중량%, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 4 내지 6 중량% 및 계면활성제 87 내지 93 중량%를 포함하고, ⑤ 상기 분산용액을 제조하는 단계는 11,000 내지 13,000 rpm에서 30초 내지 2 분 동안 교반하는 것이고, ⑥ 상기 실리콘/고분자 복합 나노입자를 제조하는 단계에서 열처리는 120 내지 140 °C에서 60 분 내지 3 시간 동안 수행하고, ⑦ 상기 실리콘/고분자 복합나노입자는 실리콘 나노입자와 폴리아크릴로니트릴계 고분자가 66.6:33.4 내지 70:30 중량비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0045] 다만, 상기 7 가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 고온에서 장시간 충방전이 지속되지 못하였고, 300회 충방전 사이클 이후부터는 전지 용량이 급격하게 저하되었으며, 전지의 출력특성 및 안정성이 좋지 않았다.
- [0046] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 실리콘/고분자 복합나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다. 또한 도 2는 본 발명의 실리콘/고분자 복합나노입자의 구조를 나타낸 도면이다. 상기 도 1 및 2를 참조하면, 실리콘 나노입자 분산액, 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액 및 계면활성제를 혼합하여 분산용액을 제조한 후 상기 분산용액 내 유기용매를 제거한다. 그 다음 원심분리에 의해 실리콘 나노입자의 표면에 고분자층이 형성된 반응물을 수득한다. 그 다음 상기 반응물을 열처리하여 상기 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들을 가교 결합시켜 가교결합층을 형성하는 과정을 보여준다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 실리콘/고분자 복합나노입자에 대하여 가교결합층 형성 여부에 따른 충방전 사이클 후 전극 안정성을 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 실리콘 나노입자의 고분자층 상에 가교결합층이 형성되지 않은 경우 충방전 사이클 후 상기 고분자층이 실리콘 입자의 반복적인 부피팽창/수축에 의해 분리되면서 실리콘 나노입자가 전극의 기공을 막을 수 있고, 물리적 스트레스가 특정면에 집중됨에 따라 고분자층이 분리되면서 전극 안정성이 저하되는 것을 보여준다.
- [0048] 반면에, 상기 고분자층 상에 가교결합층이 도입된 경우 충방전 사이클 후 상기 가교결합층의 물리적인 저항으로 물리적 스트레스가 이동하여 고르게 분산됨으로써 상기 고분자층이 분리되지 않고 안정적으로 유지되어 전지의 안정적인 출력특성을 확보할 수 있으며, 전극 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 실리콘 나노입자 코어층; 및 상기 실리콘 나노입자 코어층의 외표면에 형성된 고분자 쉘층;을 포함하고, 상기 고분자 쉘층은 상기 실리콘 나노입자 코어층 상에 형성된 폴리아크릴로니트릴계 고분자층 및 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들이 서로 가교 결합되어 형성된 가교결합층을 포함하는 것인 실리콘/고분자 복합나노입자를 제공한다.
- [0050] 상기 고분자 쉘층은 두께가 1 내지 100 nm, 바람직하게는 2 내지 50 nm, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 nm 가량 바람직하게는 5 nm일 수 있다. 이때, 상기 고분자 쉘층의 두께가 1 nm 미만이면 상기 실리콘 나노입자 코어층의 외표면을 충분히 코팅하지 못하여 실리콘 음극으로 적용 시 리튬이온의 탈삽입에 의해 부피팽창이 발생할 수 있다. 반대로 100 nm 초과이면 상기 고분자 쉘층의 두께가 너무 두꺼워져 리튬이온의 탈삽입이 제대로 이루어지지 않아 전지의 출력 특성이 현저하게 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 고분자 쉘층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에서 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들의 일부 니트릴기와 아지드기가 가교 결합되어 가교결합층을 형성할 수 있고, 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층 내에 남아있는 대부분의 니트릴기로 인해 율속 특성이 그대로 유지될 수 있다.
- [0052] 한편, 본 발명은 상기 실리콘/고분자 복합 나노입자를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
- [0054] 또한, 본 발명은 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0055] 또한, 본 발명은 상기 리튬이차전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 장치를 제공한다.

[0056] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0057] **실시예 1**

[0058] [반응식 1]



[0059]

[0060] (상기 반응식 1에서 n은 85이고, m은 15이다.)

[0061] 0.2 g의 실리콘 나노입자를 10 g의 톨루엔에 분산시켜 실리콘 나노입자 분산액을 제조하고, 0.1 g의 폴리아크릴로니트릴-코-비닐리덴 아지드(PANVDA)를 10 g의 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF)에 용해시켜 폴리아크릴로니트릴계 고분자 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 실리콘 나노입자 분산액 5 중량%, 상기 고분자 용액 5 중량% 및 계면활성제 용액 90 중량%를 투입하고, 12,000 rpm으로 1 분간 교반하여 분산용액을 제조하였다. 이때 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 트리블록 공중합체를 200 ml의 포름아미드에 용해시킨 것을 사용하였다.

[0062] 그 다음 상기 분산용액을 80 °C에서 24 시간 동안 교반하면서 분산되어 있는 실리콘 나노입자 내 톨루엔과 디메틸포름아미드를 제거하였다. 이렇게 얻어진 분산용액을 원심분리기를 이용하여 12,000 rpm으로 30분간 수행한 후 에탄올로 12,000 rpm에서 15 분간, 3번 세척하여 실리콘 나노입자 표면에 PANVDA 고분자층을 형성하였다. 그 다음 PANVDA 고분자층이 형성된 실리콘 나노입자를 130 °C에서 2 시간 동안 열처리하여 상기 반응식 1과 같이 상기 PANVDA 고분자층의 표면에 존재하는 어느 하나인 PANVDA 고분자의 니트릴기와 다른 하나인 PANVDA 고분자의 아지드기가 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 가교 결합되어 PANVDAC 가교결합층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 수득하였다.

[0063] **비교예 1**

[0064] 가교결합층을 형성하지 않고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 실리콘 나노입자의 외표면에 폴리아크릴로니트릴계 고분자층이 형성된 실리콘/고분자 복합나노입자를 제조하였다.

[0065] **실험예 1: 실리콘/고분자 복합나노입자의 TEM 및 EDS 분석**

[0066] 상기 실시예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자에 대하여 TEM 및 EDS를 이용하여 형태와 구조를 분석하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0067] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자의 TEM(a, b, c) 및 EDS(d, e, f) 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 4에서 TEM(a) 사진을 참조하면, 구형 형상을 갖는 실리콘/고분자 복합나노입자들이 형성된 것을 확인하였다. 또한 상기 TEM(b, c) 사진의 경우 실리콘 나노입자 코어층(짙은 검정색)의 외표면 상에 PANVDA층 및 가교결합층을 포함하는 고분자 쉘층(최외각 회색 테두리)이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 상기 EDS(d, e, f)의 경우 Si가 상대적으로 C 원소에 비해 거의 대부분을 차지할 정도로 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 또한 상기 C 원소는 실리콘 나노입자 표면에 고르게 코팅된 폴리아크릴로니트릴계 고분자 내 카본으로 인해서 관찰되어 Si에 비해 매우 얇은 두께로 형성되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0068] **실험예 2: PANVDAC 고분자의 FT-IR 분석**

[0069] 상기 실시예 1에서 사용된 폴리아크릴로니트릴계 고분자인 PANVDAC 고분자에 대하여 FT-IR 분석을 실시하여 화학식 구조를 분석하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0070] 도 5는 상기 실시예 1에서 사용된 가교된 폴리아크릴로니트릴계 고분자인 PANVDAC 고분자의 FT-IR분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 실시예 1의 PANVDAC 고분자는 상기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 클로린기를 포함하는 폴리아크릴로니트릴계 고분자인 PANVDC에서 클로린기를 아지드기로 치환하여 PANVDA를 합성한 후 2종의 PANVDA를 니트릴 아지드 고리첨가 반응(Nitrile azide cycloaddition)에 의해 서로 가교 결합시켜 PANVDAC 고분자로 합

성된 것이다.

[0071] 상기 도 5를 참조하면, PANVDC, PANVDA 및 PANVDAC 고분자는 2247 cm^{-1} 에서 니트릴기가 모두 관찰이 되었고, PANVDA 고분자의 경우 2212 cm^{-1} 에서 아지드기가 확인되었으며, PANVDA 고분자를 가교한 PANVDAC에서 모든 아지드기가 사라지고, 1181 , 1097 및 1039 cm^{-1} 에서 테트라졸 구조가 형성되며, 아지드 니트릴 고리중합 반응에 의하여 폴리아크릴로니트릴계 고분자인 PANVDA가 PANVDAC로 성공적으로 가교된 것을 알 수 있었다.

[0072] 상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 2종의 폴리아크릴로니트릴계 고분자들이 1,3-이극성 고리 첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 가교결합층은 상기 폴리아크릴로니트릴계 고분자층의 표면에 존재하는 어느 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 니트릴기와 다른 하나인 폴리아크릴로니트릴계 고분자의 아지드기가 별도의 촉매 없이 니트릴 아지드 고리첨가 반응에 의해 서로 가교 결합되어 형성된 것일 수 있다.

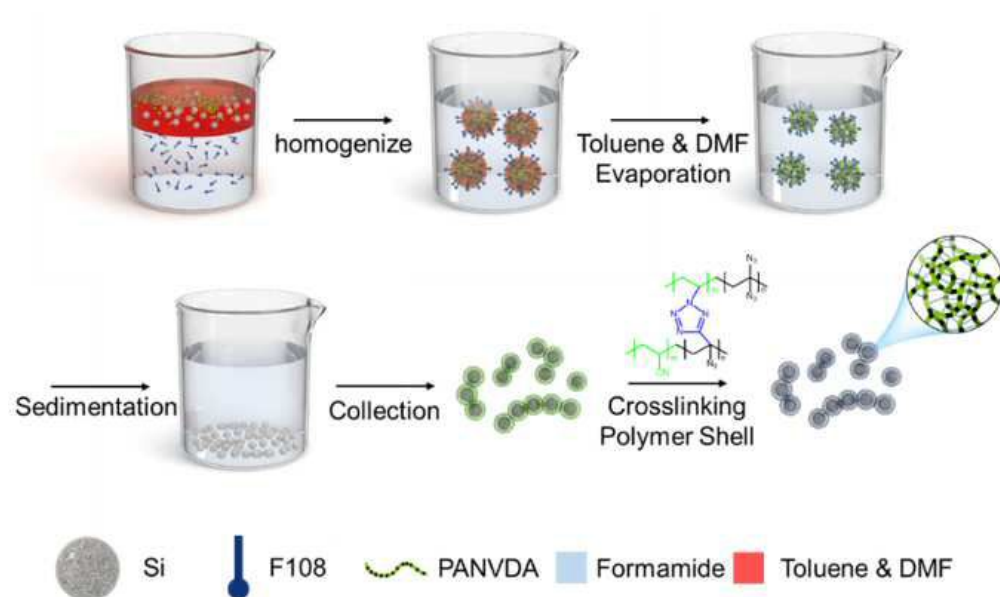
[0073] 실험예 3: 리튬이차전지의 충방전 평가

[0074] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자를 음극으로 사용하여 통상의 방법에 의해 리튬이차전지를 제작하였다. 이때, 전해액은 1 M LiPF_6 EC/EMC(3:7 부피%)을 사용하였고, 전해액 첨가제로 FEC(fluoroethylene carbonate) 및 VC(Vinylene Carbonate)를 사용하였다. 상기 리튬이차전지를 이용한 충방전 실험은 $0.2\text{C} \sim 100\text{C}$ 전류조건 및 $0.01\text{V} \sim 2\text{V}$ 전압 조건에서 실시하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

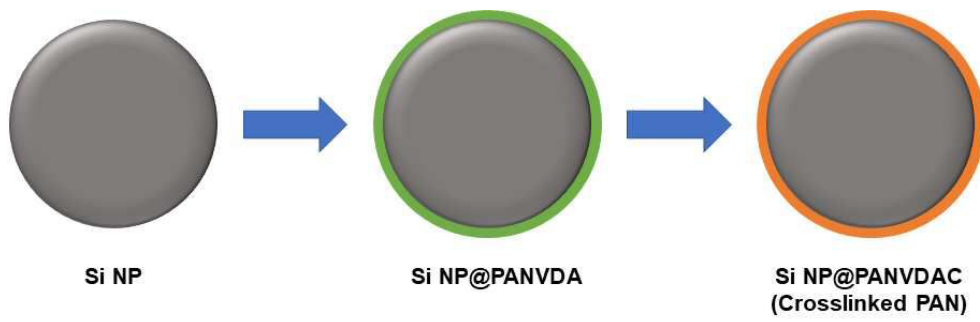
[0075] 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 실리콘/고분자 복합나노입자를 적용한 리튬이차전지에 대하여 충방전 전압 프로파일(a), C-rate값(0.2 내지 100C)의 변화에 따른 방전용량(b) 및 싸이클 수에 따른 방전용량(c)을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 6의 (a)는 상기 실시예 1의 1회 및 2회 사이클에서의 충방전 전압 프로파일을 나타낸 것으로 전지 용량이 약 2000 mAh/g 로 높은 용량을 가지는 것을 확인하였다. 또한 상기 도 6의 (b)는 상기 실시예 1 및 비교예 1이 모두 각 C-rate 범위에서 유사한 수준의 방전 용량을 갖는 것을 알 수 있었다. 아울러, 상기 도 6의 (c)는 상기 실시예 1은 사이클 수가 증가함에도 약 1900 mAh/g 로 방전 용량이 높게 유지되는 반면에 상기 비교예 1은 사이클 수가 증가함에 따라 방전 용량이 급격하게 저하되었으며, 300 사이클 이후에는 방전 용량이 약 1000 mAh/g 로 저하되는 것을 확인하였다.

도면

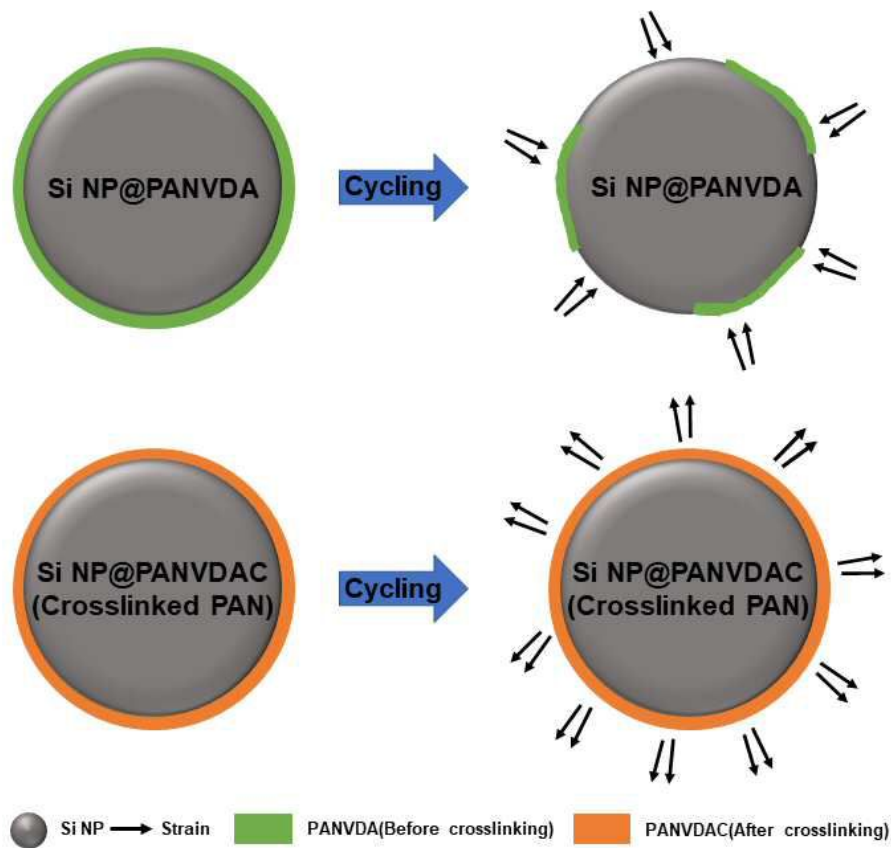
도면1



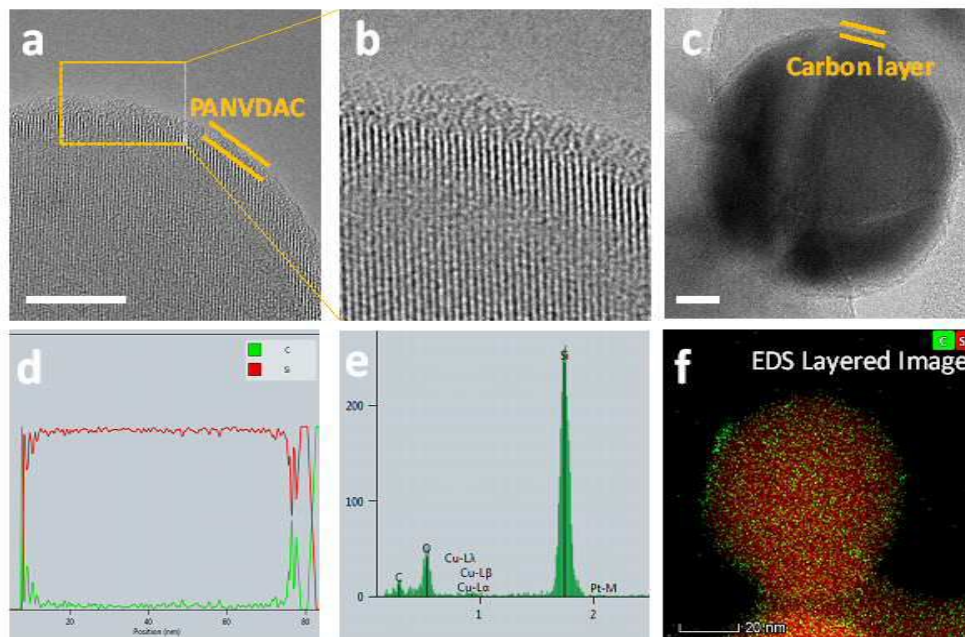
도면2



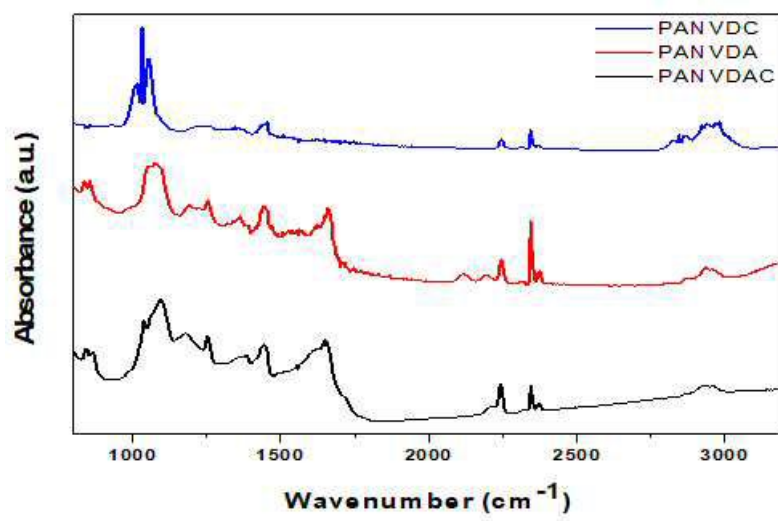
도면3



도면4



도면5



도면6

