



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월07일  
(11) 등록번호 10-1627781  
(24) 등록일자 2016년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/485 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0016255(분할)  
(22) 출원일자 2016년02월12일  
심사청구일자 2016년02월12일  
(65) 공개번호 10-2016-0023751  
(43) 공개일자 2016년03월03일  
(62) 원출원 특허 10-2013-0158655  
원출원일자 2013년12월18일  
심사청구일자 2013년12월18일
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2008181845 A
- (73) 특허권자  
울산과학기술원  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자  
박수진  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
이정인  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

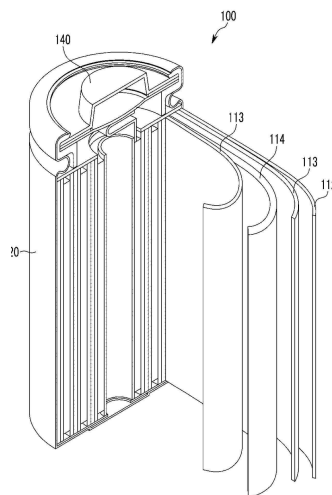
심사관 : 부경호

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지의 음극 활물질의 제조 방법

(57) 요약

리튬 이차전지의 음극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로, 이 제조 방법은 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질을 준비하는 단계; 상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계; 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계; 및 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅층이 형성된 음극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법으로서, 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계;는, 상기 코어 물질의 표면을 과산화수소수, 질산, 황산, 알코올계열, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/366** (2013.01)

**H01M 4/48** (2013.01)

**H01M 4/525** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원(한국산업기술평가관리원)

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재( $\geq 240$  mAh/g) 및 카본 Free 음극소재( $\geq 1,000$  mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질을 준비하는 단계;

상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계;

상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계; 및

리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅층이 형성된 음극 활물질을 수득하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법으로서,

상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계;는,

상기 코어 물질의 표면을 과산화수소수, 질산, 황산, 알코올계열, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서 사용되는 용매는 에틸렌 클리콜, 알코올계 용매, 물, 극성 용매 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서,

열처리 온도는 450 내지 1100℃인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;는, 대기 분위기 또는 비활성 분위기인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 티타늄 전구체는 티타늄 테트라 부톡사이드 ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), 티타늄 테트라 이소프로폭사이드 (Titanium tetraisopropoxide), 사염화 티타늄 ( $\text{TiCl}_4$ ) 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

## 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 전구체는 아세트산 리튬 (lithium acetate), 질산 리튬 (lithium nitrate), 황산 리튬 (lithium sulphate), 과염소산 리튬 (lithium perchlorate), 염화 리튬 (LiCl), 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

## 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서,

상기 티타늄 전구체의 함량은 상기 표면이 활성화된 코어 물질 100중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 리튬 이차전지의 음극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 들어 전자기기 등의 소형화, 경량화 및 무선화가 급속하게 진행되고, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 이차전지가 주목 받고 있다. 이차전지 중에서도 리튬 이차 전지는 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고 있으며, 급속 충전이 가능해 그 동안 많은 연구대상이 되어 왔으며 현재는 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 초기에는 리튬 금속이 풍부한 전지 용량으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전 시 리튬 표면에 많은 수지상 리튬이 석출하게 되어 충방전 효율이 저하되거나, 양극과 단락을 일으킬 수 있고 또한 리튬 자체의 불안정성, 즉 높은 반응성으로 인해 열이나 충격에 민감하며 폭발의 위험성 있는 등 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있어 상용화에 걸림돌이 되었다.

[0004] 리튬 이차 전지에서 음극 활물질의 조건은 높은 용량, 높은 사이클 특성, 그리고 전기 전도성이 좋아야 한다. 실리콘 음극 활물질의 경우 리튬 이온과 반응 시, 높은 용량(3500 mAh/g 이상)을 구현하는 장점을 가지지만 충/방전 시 300%이상의 부피변화가 발생하여 실리콘 입자의 균일 및 이로 인해 집전체와 활물질의 접촉이 약해지면서 사이클 성능이 급격하게 감소한다. 이러한 단점을 보완하기 위해 여러 가지 연구가 진행 중이며, 그 중 실리콘 표면을 탄소나 리튬과 반응하지 않는 물질 등으로 코팅 하여 실리콘이 가지고 있는 단점을 극복하는 연구가 활발히 진행 중이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 개선된 전지 특성을 달성할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질을 준비하는 단계; 상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계; 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계; 및 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅층이 형성된 음극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

- [0007] 상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계;는, 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계일 수 있다.
- [0008] 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계;는, 상기 코어 물질의 표면을 과산화수소수, 질산, 황산, 알코올계 열, 물, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계일 수 있다.
- [0009] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서 사용되는 용매는 에틸렌 클리콜, 알코올계 용매, 물, 극성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0010] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서, 열처리 온도는 450 내지 1100℃일 수 있다.
- [0011] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;는, 대기 분위기 또는 비활성 분위기일 수 있다.
- [0012] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 테트라 부톡사이드 ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ), 티타늄 테트라 이소프로폭사이드 (Titanium tetraisopropoxide), 사염화 티타늄 ( $\text{TiCl}_4$ ) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0013] 상기 리튬 전구체는 아세트산 리튬 (lithium acetate), 질산 리튬 (lithium nitrate), 황산 리튬 (lithium sulphate), 과염소산 리튬 (lithium perchlorate), 염화 리튬 ( $\text{LiCl}$ ), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0014] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서, 상기 티타늄 전구체의 함량은 상기 표면이 활성화된 코어 물질 100중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0015] 개선된 전지 특성을 달성할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있으며, 이로 인해 충/방전 사이클 수명이 개선되고 빠른 충/방전이 가능한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이다.
- 도 2는 실리콘 코어 및 표면에 형성된 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트 코팅층 화합물의 개략도이다.
- 도 3은 실시예 2 에서 제조한 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물이 코팅된 실리콘 나노 분말 음극 활물질 전자투과현미경 (TEM)이미지이다.
- 도 4는 실시예 2에서 제조한 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물이 코팅된 실리콘 나노 분말 음극 활물질 X 선 회절 분석법으로 분석한 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 3 및 비교예 1 에서 제조한 코인 전지의 1 회 사이클 용량에 따른 전압 변화 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 3 및 비교예 1 에서 제조한 코인 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 3 및 비교예 1 에서 제조한 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 수명특성 그래프이다.
- 도 8은 실시예 3 에서 제조한 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 수명 특성 평가 후 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물이 코팅된 실리콘 나노 분말 음극 활물질 전자투과현미경 (TEM)이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0019] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질; 및 상기 코어 물질 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.

- [0021] 보다 구체적으로, 활물질 및 리튬이온의 채널 역할을 할 수 있는 리튬 티타늄 산화물과 안정한 피막을 형성할 수 있는 리튬 실리케이트를 동시에 포함하고 있는 코팅층으로 인해, 기존 실리콘 음극 활물질 보다 빠른 충/방전이 가능하며, 안정적인 사이클 특성을 확보할 수 있는 음극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0022] 보다 구체적으로, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질은, 실리콘(Si), 실리콘 모нок사이드 (SiO), 실리카 (SiO<sub>2</sub>), 실리콘 기반 물질, 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적인 예를 들어, 실리콘일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 리튬 티타늄 산화물은 Li<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 리튬 실리케이트는 Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 리튬 티타늄 산화물의 함량은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부일 수 있다. 보다 구체적으로, 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0026] 상기 음극 활물질 내 코팅층과 코어 물질의 중량비율에 따라 목적하는 효과가 달라질 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 코어 물질의 함량이 많을 경우, 용량 특성이 개선될 수 있다. 또한, 코팅층의 함량이 많을 경우, 사이클 특성이 개선될 수 있다.
- [0028] 이러한 전체 활물질에 대한 코팅층의 중량 비율은 0.1 내지 70중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로, 0.1 내지 50중량%, 0.1 내지 30중량%, 또는 0.1 내지 20중량%일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 코어 물질을 준비하는 단계; 상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계;상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계; 및 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅층이 형성된 음극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [0031] 상기 코어 물질의 표면을 활성화시키는 단계;는, 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계일 수 있다.
- [0032] 보다 구체적으로, 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계;는, 상기 코어 물질의 표면을 과산화수소수, 질산, 황산, 알코올계열, 물, 또는 이들의 조합을 이용하여 상기 코어 물질의 표면을 친수성화하는 단계일 수 있다.
- [0033] 이러한 단계를 통해, 상기 코어가 물 또는 에탄올 등과 같은 용매에 분산이 잘 되도록 할 수 있다.
- [0034] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서 사용되는 용매는 에틸렌 클리콜, 알코올계 용매, 물, 극성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서, 열처리 온도는 450 내지 1100℃일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 목적하는 코팅층을 도입할 수 있다.
- [0036] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;는, 대기 분위기 또는 비활성 분위기일 수 있다.
- [0037] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 테트라 부톡사이드 (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 티타늄 테트라 이소프로폭사이드 (Titanium tetraisopropoxide), 사염화 티타늄 (TiCl<sub>4</sub>) 및 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 리튬 전구체는 아세트산 리튬 (lithium acetate), 질산 리튬 (lithium nitrate), 황산 리튬 (lithium sulphate), 과염소산 리튬 (lithium perchlorate), 염화 리튬 (LiCl), 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 표면이 활성화된 코어 물질, 리튬 전구체, 및 티타늄 전구체를 혼합한 후 열처리하는 단계;에서, 상기 티타늄 전구체의 함량은 상기 표면이 활성화된 코어 물질 100중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부일 수 있다. 보다 구체적으로, 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.

- [0040] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 초기용량이 500 내지 2000 mAh/g일 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 첫번째 사이클 후 쿨롱 효율(coulombic efficiency)이 80% 이상일 수 있다.
- [0041] 구체적인 리튬 이차 전지의 구성에 대해서는 이하 상세히 설명하도록 한다.
- [0042] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스퍼터링 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0043] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0044] 상기 음극 활물질은 전술한 바와 같다.
- [0045] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐로라이드, 카르복실화된 폴리비닐로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0050] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.  $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0 \leq b \leq 0.5$ 이다);  $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ , 및  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$  및  $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$  및  $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,

$0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{QO}_2$ ;  $\text{QS}_2$ ;  $\text{LiQS}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiTO}_2$ ;  $\text{LiNiVO}_4$ ;  $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ );  $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $0 \leq f \leq 2$ ); 및  $\text{LiFePO}_4$ .

[0051] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0052] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0053] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0054] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0056] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0059] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0060] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

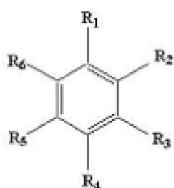
[0061] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0062] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0063] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0064] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0065] [화학식 1]



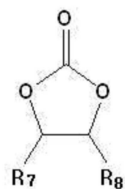
[0066]

[0067] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0068] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 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, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 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-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0070] [화학식 2]



[0071]

[0072] 상기 화학식 2에서, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO<sub>2</sub>) 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>의 플루오로알킬기이며, 상기 R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO<sub>2</sub>) 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>의 플루오로알킬기이다.

[0073] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

- [0074] 상기 리튬염은 상기 비수성 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. 상기 리튬염의 대표적인 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서,  $x$  및  $y$ 는 자연수임),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate;  $\text{LiBOB}$ ) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0075] 상기 세퍼레이터(113)는 음극(112)과 양극(114)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0077] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] **실시예 1: 과산화수소수를 이용한 친수성으로 실리콘 표면 개질**
- [0080] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 코어 및 표면에 형성된 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트 코팅층 화합물의 개략도이다.
- [0081] 리튬 티타늄 산화물 또는 리튬 실리케이트 코팅은 실리콘 웨이퍼, 실리콘 분말, 및 다공성 실리콘 등 다양한 형태의 실리콘 기반 물질에 적용 할 수 있다. 음극 활물질로 사용하기 위해 실리콘 나노 분말을 사용하여 리튬 티타늄 산화물 또는 리튬 실리케이트로 코팅하였다.
- [0082] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 실리콘 나노 분말을 사용하였다. 리튬 티타늄 산화물 및 리튬 실리케이트를 실리콘 나노 분말 표면에 코팅하기 전에 표면의 반응이 원활이 이루어지기 위해 실리콘 나노 분말의 표면을 친수성 표면으로 개질하였다.
- [0083] 실리콘 분말 5g을 70 ml 유리 용기에 넣고, 과산화 수소수를 50 ml 넣은 후, 50 ℃에서 1 시간 정도 교반하였다. 교반 후, 원심분리기를 이용하여(3500 rpm, 30~1시간 사이, 2~3회 실시) 개질된 실리콘 및 과산화 수소를 분리하고, 남아있는 과산화 수소를 제거하기 위해 증류수 또는 에탄올을 넣고 세척하였다. 보다 구체적으로, 원심분리기 1회 실시 후 상층액을 분리한 다음, 물과 에탄올을 넣어서 다시 원심분리 실시하는 방법을 다수 반복한다.
- [0084] 이러한 과정 후, 개질된 실리콘 표면의 수분을 제거하기 위해 70 ℃ 대류오븐에서 건조시켰다. 보다 구체적으로, 60도 이상 대류 오븐(convection oven)을 이용하여 2시간 이상 건조하였다.
- [0086] **실시예 2: 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조**
- [0087] 리튬 및 티타늄 전구체를 이용하여 전술한 실리콘 나노 분말의 표면에 코팅층을 형성하였다.
- [0088] 보다 구체적으로, 코팅 원재료로는 리튬 아세테이트 및 티타늄 테트라 이소프로폭사이드를 사용하였다.
- [0089] 리튬 아세테이트 8 mmol 을 에탄올 10 ml 용액에 넣고 충분한 시간 동안 교반하여 녹였다. 상기의 방법으로 만들어진 리튬 아세테이트 용액을 실시예 1의 방법으로 제조된 실리콘 나노 분말 0.5g과 함께 혼합하였다. 실리콘 표면에 고르게 코팅층을 형성하기 위해서 교반하며 반응시켰다. 충분한 교반 후, 티타늄 테트라 이소프로폭사이드 5mmol을 실리콘이 분산되어있는 리튬 아세테이트 용액에 첨가하였다.
- [0090] 리튬 전구체 및 티타늄 전구체가 고르게 섞일 수 있도록 2시간 이상 교반하고, 70 ℃ 대류오븐에서 에탄올을 건조시켰다. 건조 후, 실리콘, 리튬 및 티타늄 전구체 사이의 고른 분산을 위해 막자 사발을 이용하여 건조시킨 물질을 다시 한번 혼합하고, 실리콘 나노 분말 표면에, 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물로 변환시켜주기 위해 질소 분위기의 열처리장치에서 600 ℃까지 분당 5 ℃의 속도로 온도를 상승시키며 12시간 동안 반응을 진

행하였다.

- [0091] 합성되는 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물의 양을 조절하기 위해서 리튬 전구체 내 리튬 및 티타늄 전구체 내 티타늄의 몰비를 8:5로 고정하고 티타늄 전구체의 몰수 및 리튬 전구체의 함량을 조절하여 합성하였다(티타늄 전구체 양: 0.83, 1.25, 2.5, 3.75, 5 mmol).
- [0092] 상기 방법으로 제조된 음극 활물질 표면 형상을 확인하고 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 확인하였다. 도 3은 표면 코팅을 하기 전과 후의 음극 활물질인 실리콘의 투과전자현미경 사진이다.
- [0093] 또한, 상기 방법으로 제조된 실리콘 나노 분말 표면에 리튬 실리케이트와 리튬 티타늄 산화물을 확실히 확인하기 위하여 정성/정량 분석이 가능한 X선 회절 분석법(XRD)으로 분석하였다. 도 4는 X선 회절 분석법으로 분석한 X선 회절 패턴이다.
- [0095] **실시예 3: 음극활물질을 이용한 코인 전지의 제조**
- [0096] 상기 실시예 2에서 제조된 분말을 음극 활물질로 이용하여, 코인 전지를 제조 하였다
- [0097] 보다 구체적으로, 상기 실시예 2에서 제조된 음극 활물질, 도전제로 슈퍼 P (Super P), 및 결합제로 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid), PAA)를 혼합 후 용매로 사용되는 물과 함께 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0098] (중량비율: 음극 활물질:도전제:바인더 = 6: 2: 2)
- [0099] 제조된 슬러리를 구리 호일에 균일하게 코팅하여 90℃ 대류식 오븐에서 10분, 150 ℃의 진공 오븐에서 2시간 동안 진공 건조 하여 음극을 제조하였다. 수분량이 2 ppm 이하의 아르곤 분위기 글러브 박스(glove box)안에서 반대전극으로 리튬 금속 호일을 사용하고, 분리막으로 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 사용하였다. 전해질로 첨가제 FEC(Fluoroethylene carbonate) 5 wt%를 포함한 1.3 몰 LiPF<sub>6</sub>/EC: DEC(부피비 3:7), 첨가제 FEC 10 중량% 을 사용하여 코인 전지를 제조하였다.
- [0101] **비교예 1: 실리콘 나노 분말을 이용한 코인 전지의 제조**
- [0102] 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물을 표면 코팅에 하지 않은 실리콘 나노 분말을 음극 활물질로 사용하여, 상기 실시예 3과 동일한 방법을 이용하여, 코인 전지를 제조하였다.
- [0104] **실험예 1. 전지의 충 방전 수명특성 확인**
- [0105] 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 코인 전지를 25℃에서 정전류/정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하여 정전류 실험을 수행하였다.
- [0106] 보다 구체적으로, 각각의 코인 전지가 가지는 용량의 C/5(lithiation, 충전) - C/2(Delithiation, 방전) rate에 해당하는 정전류를 인가하였으며, 방전(delithiation) 종지전압은 2.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로, 충전(lithiation) 종지전압은 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 각각 고정하였다.
- [0107] 도 5는 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 코인 전지의 1회 사이클 용량에 따른 전압 변화 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [0108] 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물이 표면에 코팅되어있는 물질은 실리콘에 탈리/삽입되는 반응뿐만 아니라 1.5 V 이상에서 나타나는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)에 리튬이 탈리/삽입되어 전체적인 용량을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0109] 또한, 아무런 처리를 하지 않은 실리콘에 비해 1회 사이클 용량이 감소하는 현상을 보이는 것을 확인하였다. 상기 결과는 실리콘은 리튬 티타늄 산화물에 비해 실질적으로 10배 이상(1700 mAh/g, at 0.1 C)의 용량을 구현하기 때문이다.
- [0110] 도 6은 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 코인 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0111] 도 6은 용량유지율 그래프로 40회 충방전을 수행하였을 때 리튬 실리케이트 및 리튬 티타늄 산화물이 코팅된 실리콘 나노 분말은 용량을 95 % 이상 유지하는 반면, 아무런 처리를 하지 않은 실리콘 나노 분말은 용량을 60 % 정도 유지한다는 것을 확인하였다.

[0112]

[0113] **실험예 2: 전지의 C-rate에 따른 충방전 수명특성**

[0114] 실시예 3 및 비교예 1에서 제조한 코인 전지를 25℃에서 정전류/정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하여 정전류의 속도에 변화를 주어 실험을 수행하였다.

[0115] 보다 구체적으로, 실험조건은 각 코인 전지가 가지는 용량을 기준으로 0.1 - 0.2 - 0.5 - 1 - 3 - 5 - 7 - 10 C rate 로 변화를 주어 정전류를 인가하였으며, 방전(delithiation) 종지전압은 2.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )로, 충전(lithiation) 종지전압은 0.01 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )로 각각 고정하였다.

[0116] 도 7은 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 수명 특성 그래프이다. 코팅되지 않은 경우는 0.1 C 조건에 비해 10 C 일 때 50 %의 성능만을 유지한 반면, 약 50 %의 실리콘 코어/리튬 티타늄 산화물/리튬 실리콘계이트 셀 화합물의 경우 0.1 C 조건에 비해 10 C 일 때 75%의 성능을 유지했다.

[0117] 도 8 은 실시예 3에서 제조된 코인 전지의 C-rate에 따른 충방전 수명 특성 평가 후 리튬 실리콘계이트 및 리튬 티타늄 산화물이 코팅된 실리콘 나노 분말 음극 활물질을 이요한 실리콘 코어/리튬 티타늄 산화물/리튬 실리콘계이트 셀 화합물 전자투과현미경 (TEM)이미지이다.

[0118] 충방전 수명 특성 평가 후에도 실리콘 나노 분말 표면에 리튬 실리콘계이트 및 리튬 티타늄 산화물이 결정을 유지하고 있는 것을 확인하였다.

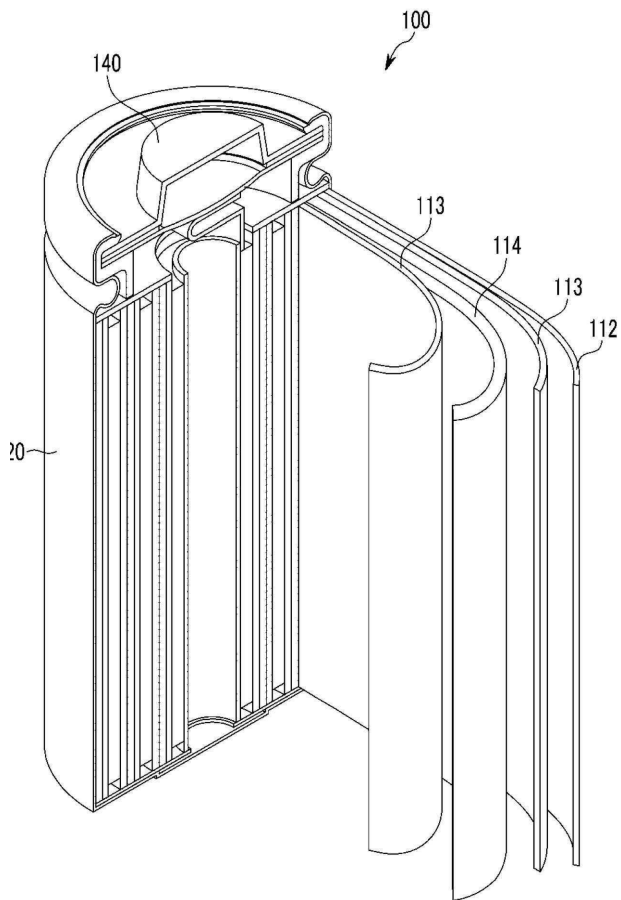
[0120] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

### 부호의 설명

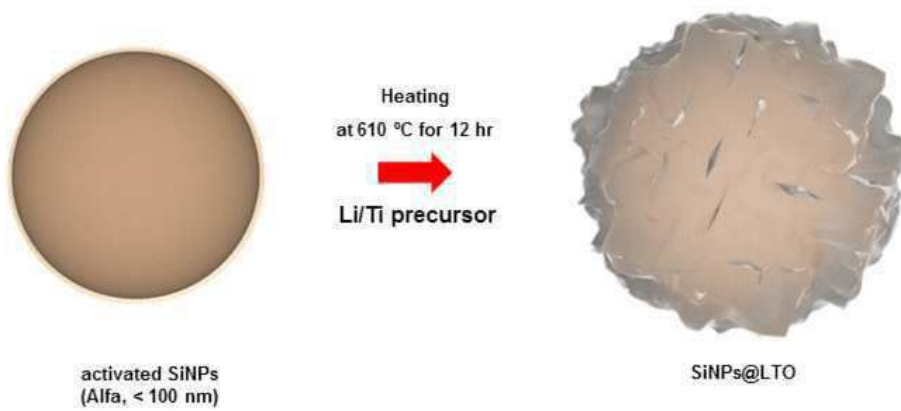
|        |               |            |
|--------|---------------|------------|
| [0121] | 100: 리튬 이차 전지 | 112: 음극    |
|        | 113: 세퍼레이터    | 114: 양극    |
|        | 120: 전지 용기    | 140: 봉입 부재 |

도면

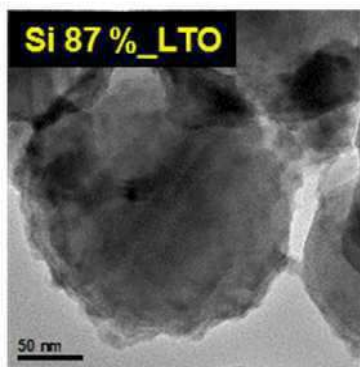
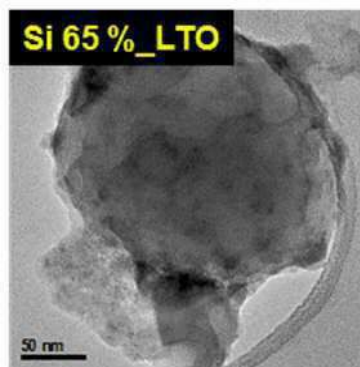
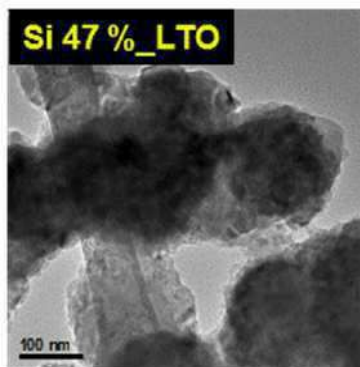
도면1



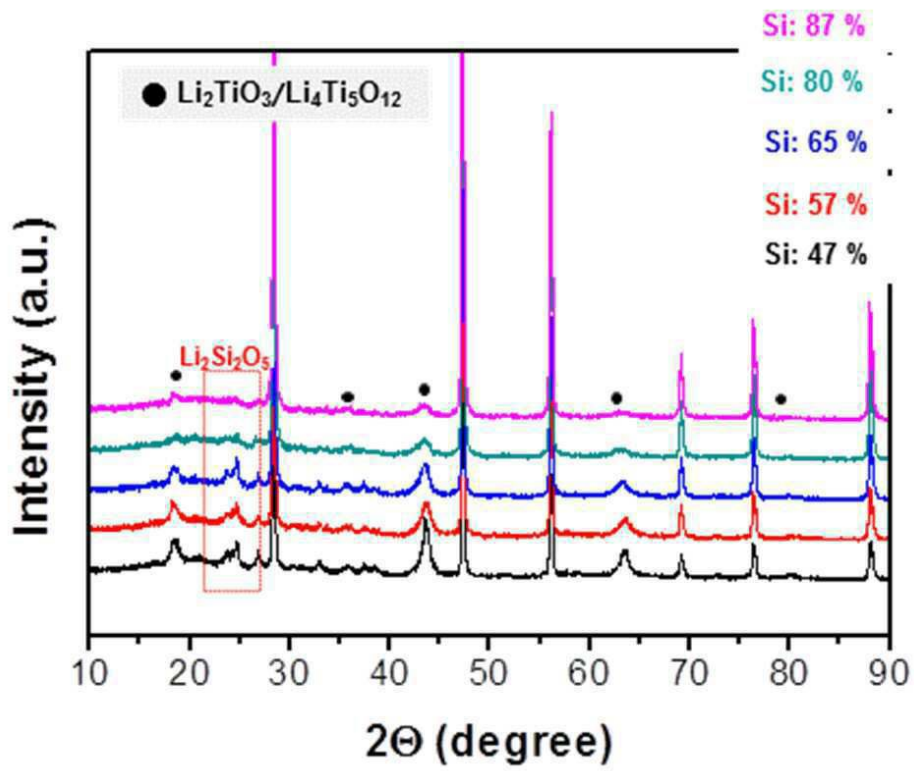
도면2



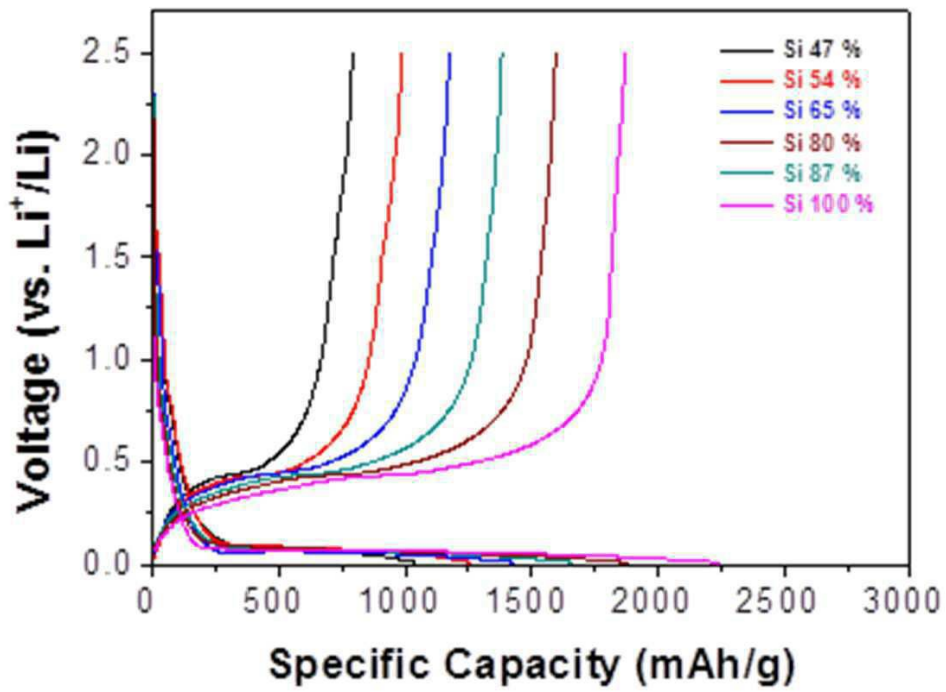
도면3



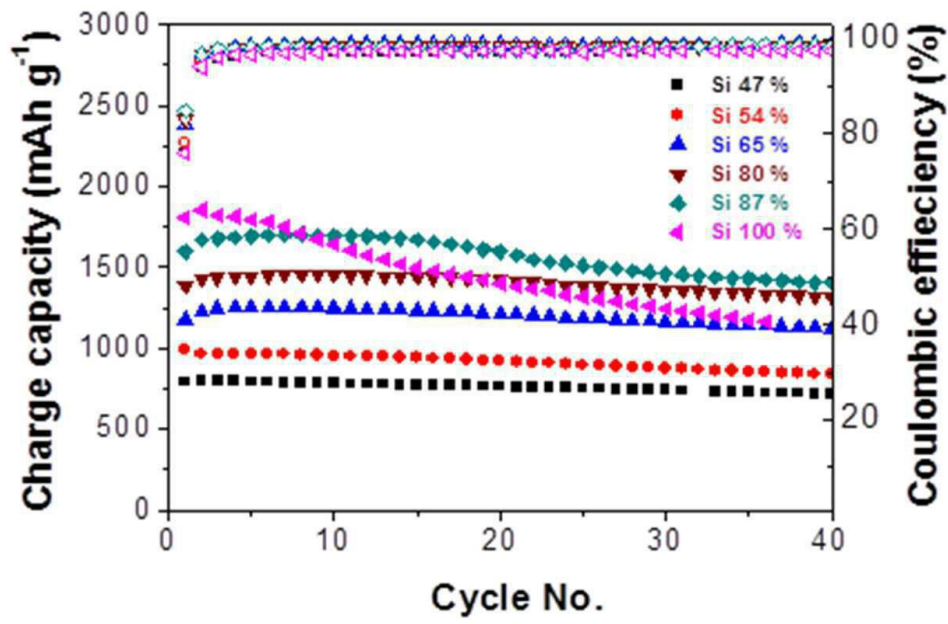
도면4



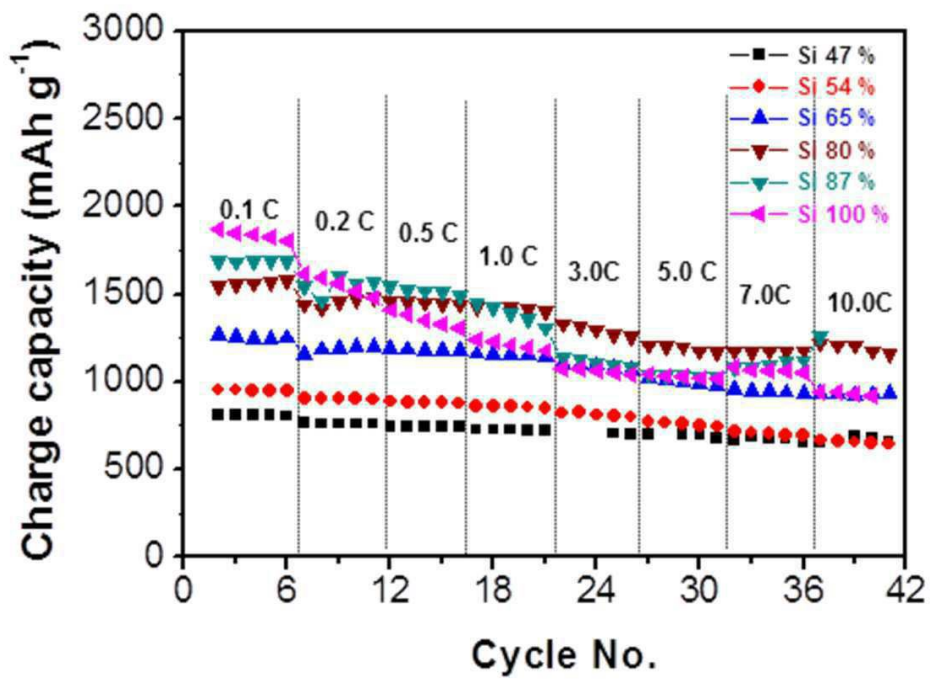
도면5



도면6



도면7



도면8

