(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 1 월 10 일 (10.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/005887 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/007427

(22) 국제출원일: 2011 년 10 월 7 일 (07.10.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0066482 2011 년 7 월 5 일 (05.07.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION)** [KR/KR]; 680-749 울산광역시 남구 무거 2 동 산 29 번지, Ulsan (KR). **주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)** [KR/KR]; 137-070 서울시 서초구 서초동 1301-4, Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오은석 (OH, Eun Suok)** [KR/KR]; 680-190 울산광역시 남구 무거동 웰츠타워 #101-601, Ulsan (KR). **정동원 (JUNG, Dong Won)** [KR/KR]; 716-861 경상북도 군위군 의흥면 연계리 351, Gyeongsangbuk-do (KR). **이정규 (LEE, Jung Kyoo)** [KR/KR]; 604-714 부산광역시 사하구 하단 2 동 동아대학교 화학공학과, Busan (KR). **정재훈 (JEONG, Jae Hun)** [KR/KR]; 645-807 경상남도 창원시 진해구 이동 334-1 대풍빌리지 #404, Changwon (KR). **김광현 (KIM, Kwang Hyun)** [KR/KR]; 680-820 울산광역시 남구 선암동 677-6 한신청실아파트 #11201, Ulsan (KR). **공병선 (KONG, Byung Seon)** [KR/KR]; 446-718 경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을현진에버빌아파트 #5204-802, Yongin (KR).

(74) 대리인: **특허법인 충정 (HWANG MOK PARK IP GROUP)**; 100-764 서울특별시 중구 서소문동 120-23 부영빌딩 6 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL USING SILICONE-CARBON CORE-SHELL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material using a silicone/carbon core-shell for a lithium secondary battery, and a method for manufacturing same. According to the present invention, the cathode active material using the silicone-carbon core-shell can effectively reduce volume expansion of the silicone, which occurs during a process of charging/discharging, by means of an increase in battery capacity due to silicone and a buffering effect of a carbon shell and a carbon-based support. As a result, a secondary battery having a high charging/discharging capacity and a superior cycle property can be achieved.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2013/005887 A1

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

본 발명은 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 음극활물질은 실리콘에 의한 전지의 용량증가 및 탄소 쉘과 탄소계 지지체의 버퍼링 효과에 의해 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 높은 충방전 용량 및 우수한 사이클 특성을 갖는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질(anode active material) 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

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

[3] 이러한 리튬이차전지의 음극활물질로 초기에는 리튬 금속이 풍부한 전지 용량으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전시 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.

[4] 이러한 종래 리튬 금속의 문제점을 해결한 것이 탄소계 음극이다. 탄소계 음극은 리튬 금속을 사용하지 않고 전해액에 존재하는 리튬 이온이 탄소 전극의 결정면 사이를 충방전시에 흡장 방출(intercalation)하면서 산화 환원 반응을 수행하는 소위 흔들의자(rocking-chair)방식이다. 그러나, 탄소계 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)으로 용량 증대에 한계가 있어서, 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다.

[5] 이외에도 탄소 나노튜브가 음극활물질로 사용되었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성 및 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제를 가지고 있다.

[6] 이에 최근 들어서는 탄소계 물질보다도 고용량을 나타내는 음극 재료로서 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 이들의 산화물이 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4200 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다.

[7] 그러나, 실리콘, 주석 등의 리튬과 합금이 가능한 물질은 리튬과의 합금 반응시 결정구조의 변화를 야기시켜 부피 팽창을 수반하고, 전극 내에서 전기적으로 고립되는 활물질을 발생시키며, 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응을 심화시키는 등의 문제점이 있다. 또한, 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화가 200 ~ 300%로 매우 크므로, 계속적인 충방전시 음극 활물질이 집전체로부터 탈리되거나 음극활물질 상호간 접촉 계면의 큰 변화에 따른 저항 증가로 인해, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다. 실리콘의 경우 리튬을 최대량 흡수저장하면, $Li_{4.4}Si$로 전환되어, 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 이 경우 충전에 의한 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창한다. 한편 현재 음극재료로 사용되고 있는 흑연의 부피 팽창율은 약 1.2배 정도이다.

[8] 이러한 문제로, 기존의 탄소계 음극 활물질용 바인더(binder)를 실리콘계 또는 주석계 음극 활물질에 그대로 사용하는 경우에는 소망하는 효과를 얻을 수 없다. 또한, 충방전시 부피 변화를 줄이기 위하여 과량의 고분자를 바인더로 사용하게 되면, 바인더인 전기절연성 고분자에 의해 음극의 전기 저항이 높아지고, 이로 인해 전지의 용량 감소 및 충방전 속도가 저하되는 문제가 발생한다.

[9] 따라서, 실리콘 또는 주석계 음극활물질을 사용하는 리튬이차전지에서 충방전시 음극활물질의 큰 체적 변화를 견딜 수 있는 접착력 및 기계적 특성을 가지면서 전기 저항이 낮은 바인더의 개발이 필요하며, 종래의 음극 재료들이 가지는 이러한 문제점들을 해결하여 보다 우수한 충방전 특성을 보여주는 음극 재료의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 코어쉘(core-shell) 구조를 갖는 나노 크기의 실리콘-탄소 복합체를 제조하고, 이들 복합체를 탄소계 지지체의 표면에 분산 또는 결합하여 고용량 및 사이클 특성이 우수한 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[12] 따라서 본 발명의 목적은 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[13] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘을 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[14] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 실리콘은 10 ~ 60nm의 크기를 갖는 다결정

구조일 수 있다.

[15] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소 쉘은 1 ~ 20nm의 두께일 수 있다.

[16] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소 쉘을 형성하기 위한 탄소 전구체는 레조르시놀(Resorcinol) 또는 스테아르산(Stearic acid)일 수 있다.

[17] 또한, 본 발명은 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘이 표면에 분산 또는 결합된 탄소계 지지체를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[18] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소계 지지체는 그래핀일 수 있다.

[19] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀은 그래파이트를 에틸렌글리콜과 볼밀링하여 제조될 수 있다.

[20] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 실리콘-탄소 코어쉘은 탄소에 의해 탄소계 지지체에 결합될 수 있다.

[21] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 실리콘은 10 ~ 60nm 이하의 크기를 갖는 다결정 구조일 수 있다.

[22] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소 쉘은 1 ~ 20nm의 두께일 수 있다.

[23] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소 쉘을 형성하기 위한 탄소 전구체는 레조르시놀(Resorcinol) 또는 스테아르산(Stearic acid)일 수 있다.

[24] 또한, 본 발명은 실리콘 분말을 증류수에 분산시키고, 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가하는 단계; 상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계; 및 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계;를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법을 제공한다.

[25] 또한, 본 발명은 실리콘 분말에 산을 가하여 전처리하는 단계; 상기 전처리된 실리콘 분말을 초음파 분산처리하는 단계; 및 상기 초음파 분산 처리된 실리콘 분말에 스테아르산(Stearic acid)을 첨가하고 초음파 분산 처리하여 탄소 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법을 제공한다.

[26] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 초음파 분산 처리한 후, 건조하고 700 ~ 900℃의 질소 또는 아르곤 등의 불활성가스 분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[27] 나아가 본 발명은 그래파이트를 볼밀링하여 그래핀을 제조하는 단계; 상기 그래핀과 실리콘 분말을 혼합하고 초음파 분산처리하는 단계; 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가한 후 초음파 분산처리하는 단계; 상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계; 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계; 및 건조된 복합체 분말을 탄화(Carbonization)시키는 단계;를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[28] 본 발명에 따르면 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 음극활물질은 실리콘에 의한 전지의 용량증가 및 탄소 쉘과 탄소계 지지체의 버퍼링 효과에 의해 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘과 그래핀이 결합된 음극활물질을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[30] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘을 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[31] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 그래핀에 결합된 실리콘-탄소 코어쉘의 결정구조를 X선 회절장치를 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[32] 도 4 및 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘과 그래핀이 결합된 음극활물질의 탄소쉘의 결정화 정도를 비교분석하기 위하여 라만 스펙트럼으로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 도 4는 그래파이트를 볼밍링한 그래핀에 대한 라만 스펙트럼, 도 5는 실리콘-탄소 코어쉘, 실리콘-탄소 코어쉘과 그래핀이 결합된 음극활물질에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.

[33] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘과 그래핀이 결합된 음극활물질을 이용하여 제조한 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 것이다.

[34] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 스테아르산을 이용하여 실리콘-탄소 코어쉘을 제조하는 방법을 모식화하여 나타낸 것이다.

[35] 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘을 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[36] 도 9 및 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘을 음극활물질로 이용하여 제조한 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 것이다.

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 본 발명은 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 코어쉘(core-shell) 구조를 갖는 나노크기의 실리콘-탄소 복합체를 이용하여 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 감소시킬 수 있고, 고용량 및 사이클 특성이 우수한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공하는데 그 특징이 있다.

[39] 실리콘(Si), 주석(Sn), 전이금속(Fe, Co, Cu, Mo, Ti 등) 산화물, 또는 이들의 합금들이 리튬과 반응으로 고용량을 나타낼 수 있음이 보고됨에 따라 이에 대한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다. 특히, 실리콘은 리튬과 반응하여 $Li_{4.4}Si$을 형성할 때 약 4200 mAh/g의 이론용량을 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 충/방전 과정 동안, 실리콘 전극에서는 약 300% 이상의 부피 변화가 발생된다.

이로 인하여, 실리콘의 미분쇄 현상이 발생하고, 구리 집전체로부터 물리적으로 탈리되는 현상이 발생된다. 이러한 실리콘 활물질과 구리 집전체 사이의 물리적 탈리는 전기 저항을 증가시키기 때문에 전지의 용량 및 싸이클 특성이 현저히 감소된다. 이에 따라 고용량 음극 활물질의 충/방전 과정에서 부피 변화를 최소화하기 위해서 나노 (nano) 크기의 활물질 제조 또는 이들과 탄소계 물질간의 복합체를 제조하여 음극 활물질로 사용하는 연구가 시도되고 있다.

[40] 따라서, 본 발명에서는 코어쉘(core-shell) 구조를 갖는 나노크기의 복합체를 제조하고, 이들 복합체를 탄소계 지지체의 표면에 분산 또는 결합시켜 고용량 및 사이클 특성이 우수한 음극활물질을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[41] 이에 본 발명에 따른 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질은 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘이 표면에 분산 또는 결합된 탄소계 지지체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[42] 본 발명에서 상기 실리콘은 10 ~ 60nm의 크기를 갖는 다결정 구조인 것이 바람직하며, 실리콘 입자, 실리콘 분말, 실리콘 산화물 등 실리콘을 포함하는 물질이라면 모두 사용할 수 있다.

[43] 본 발명에서 실리콘 코어에 코팅되어 형성되는 탄소 쉘의 두께는 1 ~ 20nm인 것이 바람직하다. 상기 실리콘 코어에 코팅된 탄소 쉘을 형성하기 위하여 탄소 전구체로는 레조르시놀(Resorcinol) 또는 스테아르산(Stearic acid)을 사용할 수 있다.

[44] 또한, 본 발명에서 상기 탄소계 지지체는 천연 또는 합성 그래파이트 물질로부터 박리된 그래핀을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 그래파이트를 에틸렌글리콜과 6 ~ 36시간 볼밀링함으로써 전처리하여 제조한 그래핀을 사용할 수 있다.

[45] 본 발명에서 실리콘-탄소 코어쉘은 탄소계 지지체에 물리적으로 부착되어 있거나 화학적으로 결합되어 있으며, 이때 실리콘-탄소 코어쉘은 탄소계 지지체와의 합성과정 중에 탄소에 의해 탄소계 지지체의 표면에 결합된 구조를 갖는다.

[46] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면 본 발명의 실리콘-탄소 코어쉘을 단독으로 음극활물질로 사용할 수 있으며, 이에 따라 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘을 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[47] 한편, 본 발명에 따른 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법에 대해 설명하면 다음과 같다.

[48] 본 발명의 일실시예에 따른 실리콘 탄소 코어쉘의 제조방법은 실리콘 분말을 증류수에 분산시키고, 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가하는 단계; 상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계; 및 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계를 포함한다.

[49] 보다 구체적으로 설명하면 먼저, 실리콘 분말을 바이알(vial)에서 증류수에 분산시키고, 탄소 공급원으로 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가한다. 이때, 촉매제와 환원제를 더 첨가하여 반응시킬 수 있다. 촉매제로는 탄산나트륨(Sodium carbonate)를 사용할 수 있으며, 환원제로는 포름알데히드를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 실리콘 분말을 분산시킬 때는 바람직하게는 초음파 분산을 사용할 수 있다.

[50] 다음으로, 70 ~ 90℃에서 바이알 내부의 용액을 반응시켜 겔화(Gelation)시키는데, 바람직하게는 오일 욕조(oil bath)에 담지한 상태로 반응시킬 수 있다. 이후, 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키게 되면 이 반응으로 인해 탄소를 함유한 겔이 실리콘 입자를 감싸는 코어쉘 형태를 갖게 된다. 다음으로 증류수와 이소프로필알콜을 교대로 사용하여 세척하고 건조시키는 과정을 더 수행할 수 있다.

[51] 이렇게 하면 본 발명에 따른 실리콘-탄소 코어쉘을 제조할 수 있다.

[52] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법을 살펴보면, 실리콘 분말에 산을 가하여 전처리하는 단계; 상기 전처리된 실리콘 분말을 초음파 분산처리하는 단계; 및 상기 초음파 분산 처리된 실리콘 분말에 스테아르산(Stearic acid)을 첨가하고 초음파 분산 처리하여 탄소 코팅층을 형성하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다.

[53] 먼저 실리콘 분말 표면의 자연 산화막(SiO_2)를 제거하기 위해 산을 가해 전처리하는데, 바람직하게는 HF를 사용하여 1 ~ 2시간 동안 처리할 수 있다. 다음으로 전처리된 실리콘 분말을 초음파 분산처리한다. 이때, 이소프로필알콜을 이용하여 초음파 분산처리할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[54] 이후, 초음파 분산 처리된 실리콘 분말에 스테아르산(Stearic acid)을 첨가하고 다시 초음파 분산을 실시한다. 이때, 초음파 분산을 실시하고 난 후 건조하고, 700 ~ 900℃의 또는 아르곤 등의 불활성가스 분위기에서 열처리함으로써 실리콘 분말에 탄소 코팅층을 형성할 수 있다.

[55] 한편, 본 발명에 따른 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 음극활물질의 제조방법에 대해 살펴보면, 그래파이트를 볼밀링하여 그래핀을 제조하는 단계; 상기 그래핀과 실리콘 분말을 혼합하고 초음파 분산처리하는 단계; 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가한 후 초음파 분산처리하는 단계; 상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계; 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계; 및 건조된 복합체 분말을 탄화(Carbonization)시키는 단계를 포함한다.

[56] 먼저, 그래핀은 그래파이트를 볼밀링하여 준비하는데, 바람직하게는 그래파이트를 에틸렌글리콜과 6 ~ 36시간 동안 볼밀링하여 그래핀을 제조할 수 있다.

[57] 다음으로, 이렇게 제조된 그래핀과 실리콘 분말을 혼합하고 초음파 분산처리를

실시한 이후, 탄소 공급원으로 레조르시놀(Resorcinol)을 첨가한다. 이때, 촉매제와 환원제를 더 첨가하여 반응시킬 수 있다. 촉매제로는 탄산나트륨(Sodium carbonate)를 사용할 수 있으며, 환원제로는 포름알데히드를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[58] 다음으로, 70 ~ 90℃에서 바이알 내부의 용액을 반응시켜 겔화(Gelation)시키는데, 바람직하게는 오일 욕조(oil bath)에 담지한 상태로 반응시킬 수 있다. 이후, 70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키게 되면 이 반응으로 인해 탄소를 함유한 겔이 실리콘 입자를 감싸는 코어쉘 형태를 갖게 된다. 이렇게 형성된 코어쉘은 그래핀 표면에 붙게 된다.

[59] 다음으로 복합체를 증류수와 이소프로필알콜을 교대로 사용하여 세척하고 건조시키는 과정을 더 수행할 수 있다.

[60] 이후, 건조된 복합체 분말을 탄화(Carbonization)시킨다. 일실시예에 따르면, 탄화 조건은 상온에서 200℃ 승온시킨 후, 20분을 유지한 다음 800℃에서 1시간을 유지하고 상온까지 로냉하였으나, 이는 일실시예일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 탄화과정을 통해 실리콘을 감싸고 있던 탄소를 함유한 겔은 비정질(일부 결정질 탄소가 있을 수 있으나 그 양은 매우 적음)의 탄소로 합성되고 동시에 그래핀과 결합이 유도된다.

[61] 나아가 본 발명은 이러한 음극활물질을 이용한 리튬이차전지를 제공한다.

[62] 본 발명에 따른 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 음극활물질은 실리콘에 의한 전지의 용량증가 및 탄소 쉘과 탄소계 지지체의 버퍼링 효과에 의해 충방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 높은 충방전 용량을 갖고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

[63]

[64] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[65]

[66] **<실시예 1>**

[67] **실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 복합체 음극활물질의 제조**

[68]

[69] **<1-1> 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 복합체의 제조**

[70] 바이알에 10 ~ 20nm 크기의 실리콘 분말 0.2g과 6시간 동안 볼밀링한 그래파이트 4.7g을 증류수 7.6㎖에 넣은 후 1시간 동안 초음파 분산 처리하였다. 레조르시놀(Resorcinol) 0.386g과 0.05N 탄산나트륨(Sodium carbonate) 0.0148g, 포름알데히드 0.232g을 순차적으로 상기 실리콘/그래파이트 분산용액에 첨가하였다. 그리고 3분 정도 초음파 분산처리를 실시한 후 바이알과 바이알 마개 사이의 경계를 파라필름 또는 테이프 등으로 밀봉하였다.

[71] 다음으로 상기 바이알을 80℃ 실리콘 오일 욕조에 담지한 상태에서 1시간 동안

바이알 내부의 용액을 반응시켰다. 반응으로 인해 바이알 내부에 젤이 형성되면 80℃ 순환건조기(convection oven)에서 12 ~ 16시간 동안 aging하였다. 이 반응으로 탄소를 함유한 젤이 실리콘 입자를 감싸고 있는 코어쉘 형태를 갖게 된다.

[72] 다음으로 그래파이트를 에틸렌글리콜과 24시간 동안 볼밀링하여 제조한 그래핀의 표면에 상기 실리콘-탄소 코어쉘을 부착시켰다.

[73] 이렇게 형성된 복합체는 감압필터를 이용하여 세척한 후, 증류수과 이소프로필알코올을 교대로 사용하여 수 차례 세척한 다음, 순환건조기에서 건조하였다.

[74] 건조된 복합체 분말은 거름용지에서 채취한 후 열처리용 쿼츠보트에 담아 질소 또는 아르곤 등의 불활성가스분위기의 수평관상로에서 탄화(carbonization)하였다. 이때, 탄화 조건은 상온에서 200℃ 승온 후, 20분을 유지한 다음 800℃에서 1시간을 유지하고 상온까지 로냉하였다. 이러한 탄화과정을 통해 실리콘을 감싸고 있던 탄소를 함유한 젤은 비정질(일부 경정질 탄소가 있을 수 있으나 그 양은 매우 적음)의 탄소로 합성되고 동시에 그래핀과 결합이 유도된다.

[75]

[76] **<1-2> SEM 및 TEM 측정**

[77] 상기 <1-1>에서 제조된 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 복합체 음극활물질을 SEM으로 관찰하여 그 결과를 도 1에 나타내었으며, 실리콘-탄소 코어쉘을 TEM으로 관찰하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[78] SEM 측정 결과 도 1에 나타낸 바와 같이, 그래파이트는 볼밀링에 의해서 (002) 결정면으로 슬라이딩이 발생하여 얇아졌으며, 그 표면에 실리콘-탄소 코어쉘이 결합되어 있음을 알 수 있다.

[79] 또한, TEM 측정 결과 도 2에 나타낸 바와 같이, 실리콘 입자를 싸고 있는 탄소 쉘의 두께는 2 ~ 3nm인 것을 알 수 있었다.

[80]

[81] **<1-3> X-선 회절 측정**

[82] 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 복합체의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절장치를 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[83] 그 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 복합체에서는 그래파이트의 회절피크와 다결정 실리콘을 나타내는 회절피크가 관찰되었다.

[84]

[85] **<1-4> 라만 스펙트럼 분석**

[86] 형성된 탄소층의 결정화 정도를 비교하기 위해서 라만 스펙트럼 분석(Raman spectral analysis)을 실시하였다. 비교 샘플로 그래핀(볼밀링한 그래파이트)에 대한 라만 스펙트럼을 도 4에 나타내었으며, 실리콘-탄소 코어쉘,

실리콘-코어쉘과 결합된 그래핀 복합체에 대한 라만 스펙트럼 결과는 도 5에 나타내었다.

[87] 그 결과, 도 4에 나타낸 바와 같이, 그래파이트를 볼밍링하여 제조한 그래핀의 경우, 볼밀링에 의해서 그래핀 결정면이 표면에 많이 노출됨에 따라 G 모드에 해당하는 1350 cm^{-1} 부근의 피크가 강하게 나타났다.

[88] 또한, 도 5에 나타낸 바와 같이, 실리콘-탄소 코어쉘이 형성됨에 따라 500 cm^{-1} 부근에서 실리콘을 나타내는 피크가 강하게 나타났다. 그리고 실리콘-탄소와 그래핀이 결합함에 따라 그래핀의 표면에서 새롭게 형성된 탄소에 의해서 G 모드의 피크강도는 감소하고, 상대적으로 디스오더 탄소 (disordered carbon)를 나타내는 D 모드의 피크 강도가 증가하였다.

[89]

[90] **<1-5> 충방전 특성**

[91] 상기 <1-1>의 방법에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘과 그래핀 복합체 음극활물질, 기상성장 탄소섬유(VGCF) 도전재, 폴리비닐알코올 바인더를 60 : 20 : 20 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 μm 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극 전극을 제조하였다.

[92] 상기 음극과 리튬 대극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충진 글로브 박스에서 코인형 반쪽전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1 : 1 : 1 의 부피비로 혼합된 용액에 1몰 농도로 녹인 $LiPF_6$(파낙스이텍 사)를 사용하였다.

[93] 상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 50 mAh/g로 0.005V에서 갈바노스탁틱하게 방전한 후, 1V에서 충전하여 2회 동안 충방전을 실시한 후, 300 mAh/g 로 48회 충방전을 실시하였다. 도 6에 50회 동안의 방전 용량 변화를 나타내었다.

[94]

[95] **<실시예 2>**

[96] **실리콘-탄소 코어쉘 음극활물질의 제조**

[97]

[98] **<2-1> 스테아르산을 이용한 실리콘-탄소 코어쉘의 제조**

[99] 먼저 실리콘 분말 표면의 자연 산화막(SiO_2)을 제거하기 위해 0.01M HF에서 1시간 동안 교반하여 전처리하였다. 전처리된 실리콘 분말은 이소프로필알코올(IPA) 용액에서 10분 동안 초음파 분산 처리를 하였다. 그리고 실리콘 분말을 탄소층으로 감싸기 위해서 이소프로필알코올에 녹인 스테아르산(Stearic acid, 각종 콩기름, 옥수수 기름에 많이 들어 있는 성분)을 첨가하여, 다시 초음파 분산을 1시간 동안 실시하고 난 후 80℃에서 4시간 동안 진공 건조하였다. 이후 실리콘 분말에 탄소층을 형성시키기 위해서 800℃의 N_2 또는 Ar 분위기에서 1시간 동안 열처리를 수행하였다.

[100] **<2-2> TEM 분석**

[101] 상기 <2-1>에서 제조된 실리콘-탄소 코어쉘을 TEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[102] 그 결과, 도 8에 나타낸 바와 같이, 코어 형태로 탄소층이 실리콘 입자를 감싸고 있는 것을 볼 수 있고, 탄소층 내에 있는 실리콘 입자가 폴리(poly) 또는 단일(single) 결정형태로 있는 것을 확인 할 수 있었다.

[103]

[104] **<2-3> Impedance 테스트**

[105] 상기 <2-1>의 방법에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘 음극활물질, 기상성장 탄소섬유(VGCF) 도전재, 폴리비닐알코올 바인더를 80 : 10 : 10 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 μm 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극 전극을 제조하고 Impedance 측정 결과를 도 9에 나타내었다. 비교 샘플로 산처리 실리콘(acid treated Si)를 음극활물질로 사용하여 음극을 제조하고 Impedance 측정 결과를 도 10에 나타내었다.

[106] 그 결과, 전지의 복합저항 및 1회 충/방전 후의 저항을 나타낸 도 9 및 도 10을 보면, 충/방전을 한번 하고 난 뒤에 전지의 복합저항이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 1회 충/방전으로 전극 표면의 SEI 형성 및 내부 물질 평형에 의한 것으로 볼 수 있다.

[107]

[108] **<2-4> 전지 테스트**

[109] 상기 <2-1>의 방법에 따라 제조된 실리콘-탄소 코어쉘 음극활물질 또는 산처리 실리콘 음극활물질, 기상성장 탄소섬유(VGCF) 도전재, 바인더(폴리비닐알콜(PVA) 또는 폴리플루오린화비닐리덴 (PVDF))를 80 : 10 : 10 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 15 μm 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극 전극을 제조하고 전지 테스트 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[110] 실리콘-탄소 코어쉘 샘플을 각각 PVA와 PVDF바인더로 전극을 제조하여 전지 테스트를 한 결과, PVA 전극에서 높은 용량을 나타내었다. 이는 PVA가 PVDF보다 접착력이 우수하여 구리 박판에서 활물질의 탈리 현상이 적기 때문이다.

[111]

[112] 표 1

[Table 1]

방전 용량(Discharge capacity) 측정 결과

	방전 용량(mAh g^{-1}) 1st cycle	방전 용량(mAh g^{-1}) 2nd cycle
실리콘-탄소 코어쉘(PVA 바인더 사용)	3063.16	1912.5
산처리 실리콘	2257.6	770.05
실리콘-탄소 코어쉘(PVDF 바인더 사용)	2318	785

[113] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

[114]

청구범위

[청구항 1] 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘을 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실리콘은 10 ~ 60nm의 크기를 갖는 다결정 구조인 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 탄소 쉘은 1 ~ 20nm의 두께인 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 탄소 쉘을 형성하기 위한 탄소 전구체는 레조르시놀(Resorcinol) 또는 스테아르산(Stearic acid)인 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 5] 코어는 실리콘으로 이루어지고 쉘은 탄소로 이루어진 실리콘-탄소 코어쉘이 표면에 분산 또는 결합된 탄소계 지지체를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 탄소계 지지체는 그래핀인 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 그래핀은 그래파이트를 에틸렌글리콜과 볼밀링하여 제조된 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 실리콘-탄소 코어쉘은 탄소에 의해 탄소계 지지체에 결합되는 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 실리콘은 10 ~ 60nm 이하의 크기를 갖는 다결정 구조인 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 탄소 쉘은 1 ~ 20nm의 두께인 것을 특징으로 하는

실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용 음극활물질.

[청구항 11] 제5항에 있어서,
상기 탄소 쉘을 형성하기 위한 탄소 전구체는
레조르시놀(Resorcinol) 또는 스테아르산(Stearic acid)인 것을
특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘을 이용한 리튬이차전지용
음극활물질.

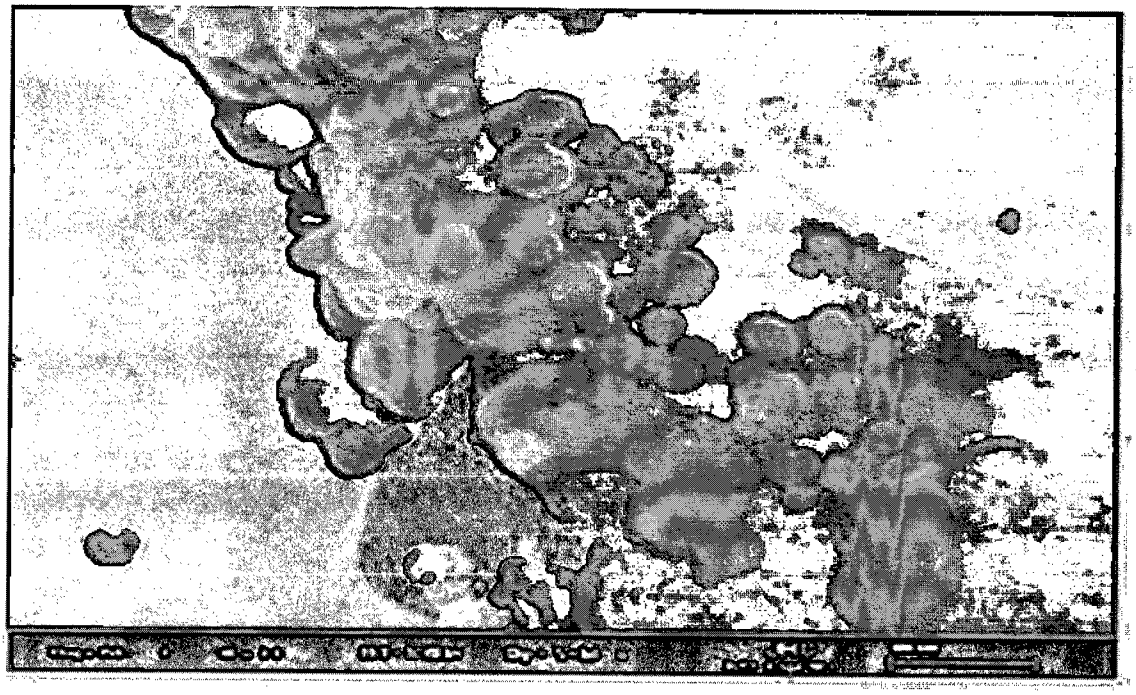
[청구항 12] 실리콘 분말을 증류수에 분산시키고, 레조르시놀(Resorcinol)을
첨가하는 단계;
상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계; 및
70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계;
를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법.

[청구항 13] 실리콘 분말에 산을 가하여 전처리하는 단계;
상기 전처리된 실리콘 분말을 초음파 분산처리하는 단계; 및
상기 초음파 분산 처리된 실리콘 분말에 스테아르산(Stearic
acid)을 첨가하고 초음파 분산 처리하여 탄소 코팅층을 형성하는
단계;
를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘의 제조방법.

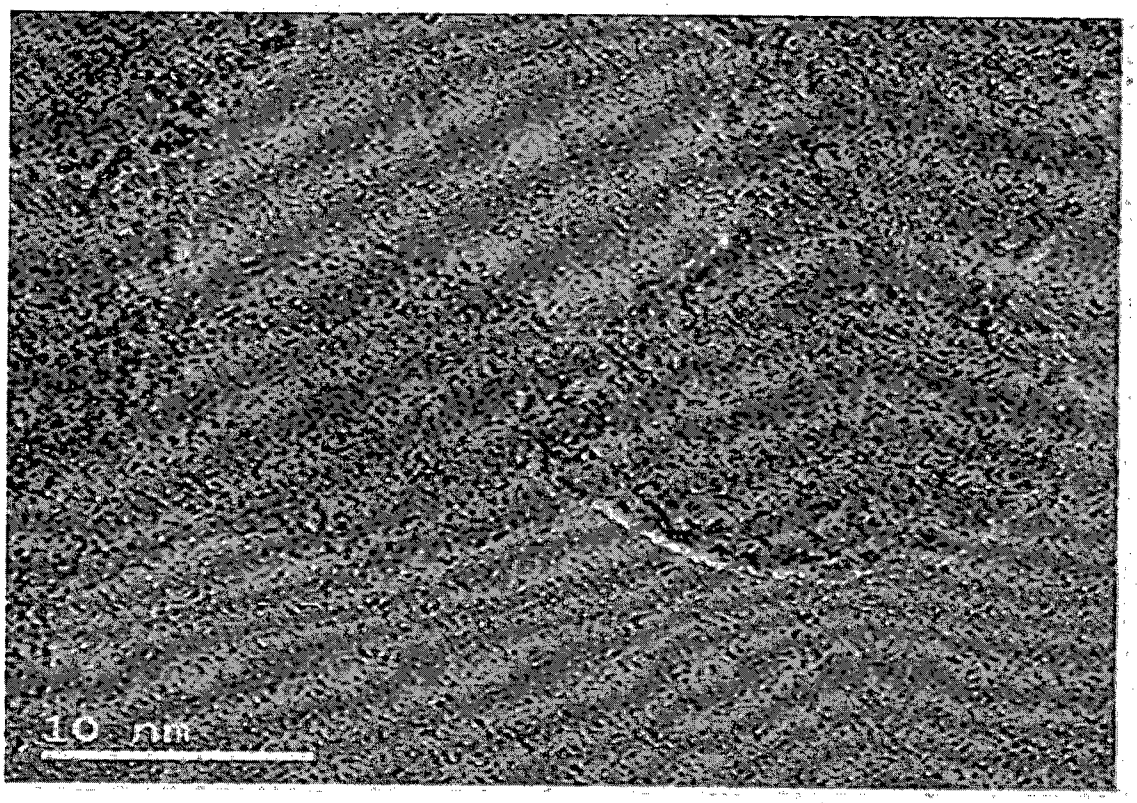
[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 탄소 코팅층을 형성하는 단계는 초음파 분산 처리한 후,
건조하고 700 ~ 900℃의 질소 또는 아르곤 분위기에서 열처리하는
단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘-탄소 코어쉘의
제조방법.

[청구항 15] 그래파이트를 볼밀링하여 그래핀을 제조하는 단계;
상기 그래핀과 실리콘 분말을 혼합하고 초음파 분산처리하는
단계;
레조르시놀(Resorcinol)을 첨가한 후 초음파 분산처리하는 단계;
상기 용액을 70 ~ 90℃에서 반응시켜 겔을 형성하는 단계;
70 ~ 100℃에서 12 ~ 24시간 동안 숙성(aging)시키는 단계; 및
건조된 복합체 분말을 탄화(Carbonization)시키는 단계;
를 포함하는 실리콘-탄소 코어쉘과 결합된 그래핀 음극활물질의
제조방법.

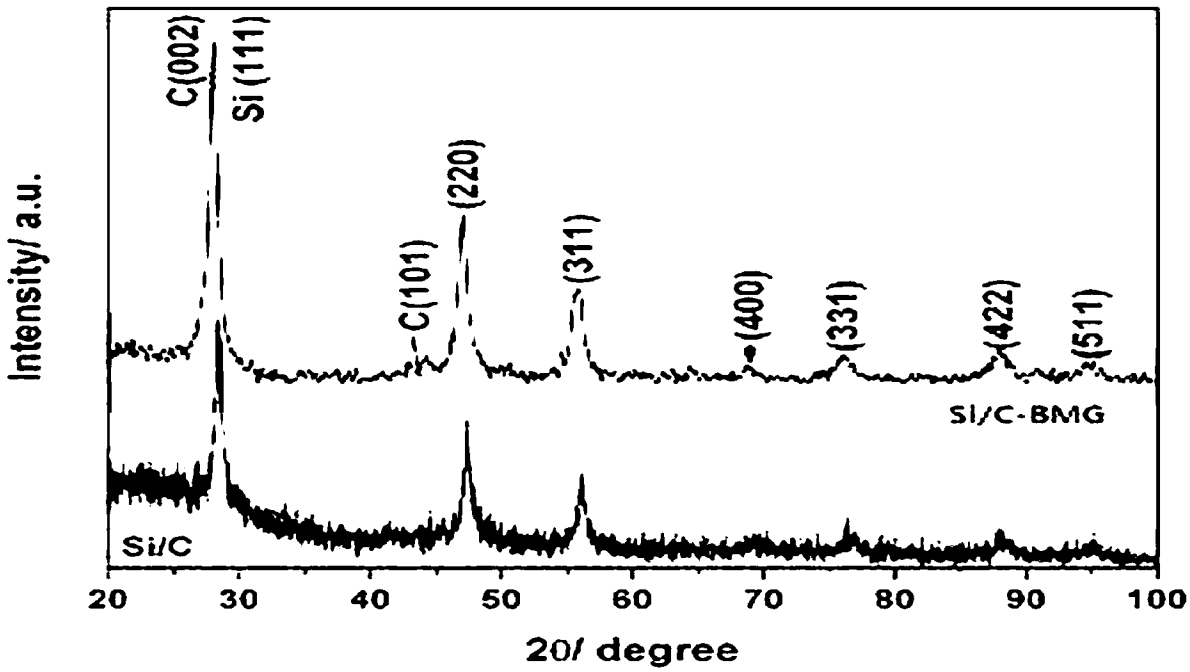
[Fig. 1]



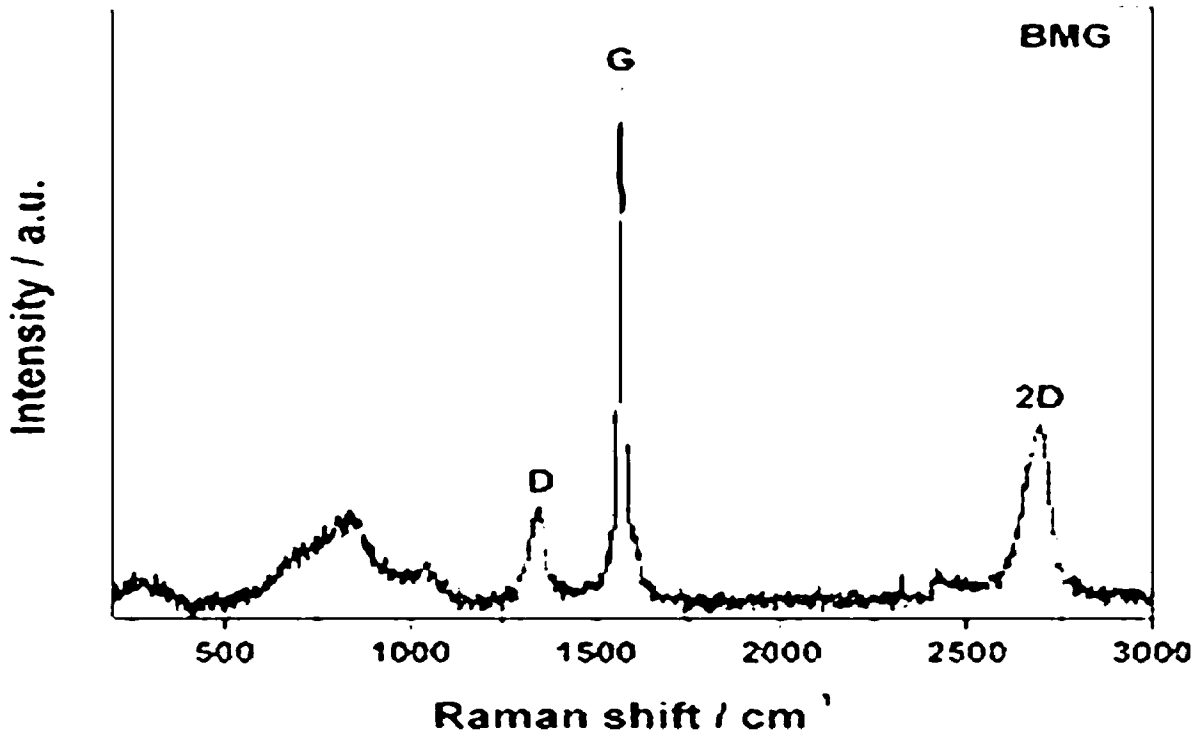
[Fig. 2]



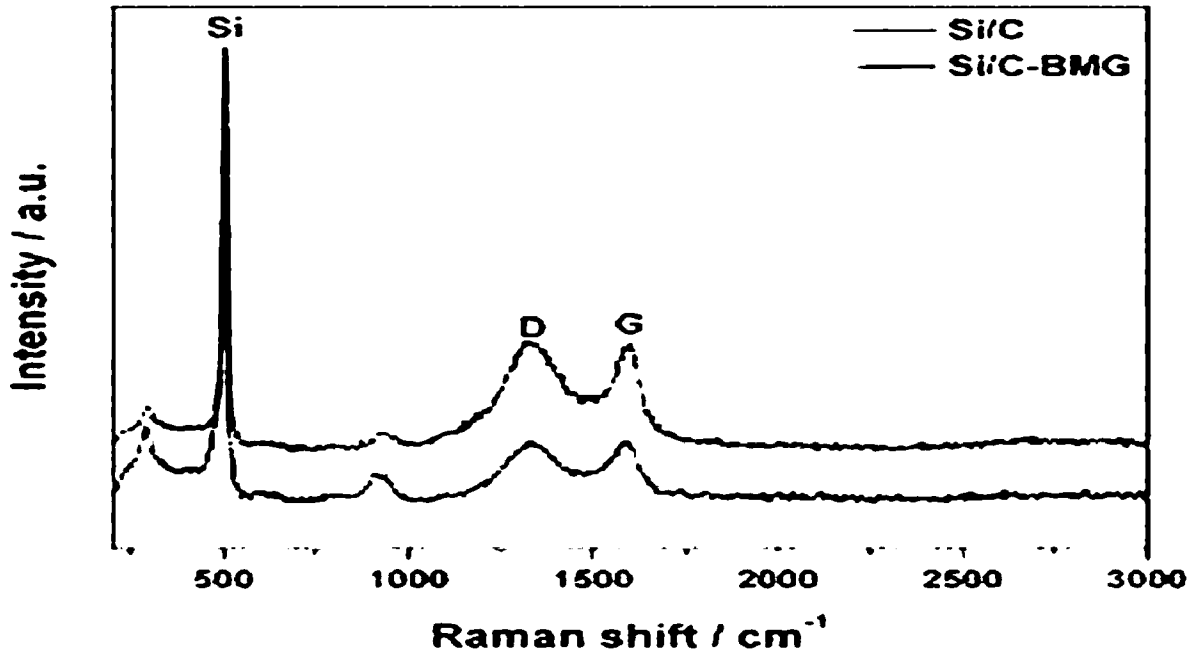
[Fig. 3]


C(002)
Si (111)
C(101)
(220)
(311)
(400)
(331)
(422)
(511)
Si/C-BMG
Si/C
Intensity/ a.u.
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ/ degree

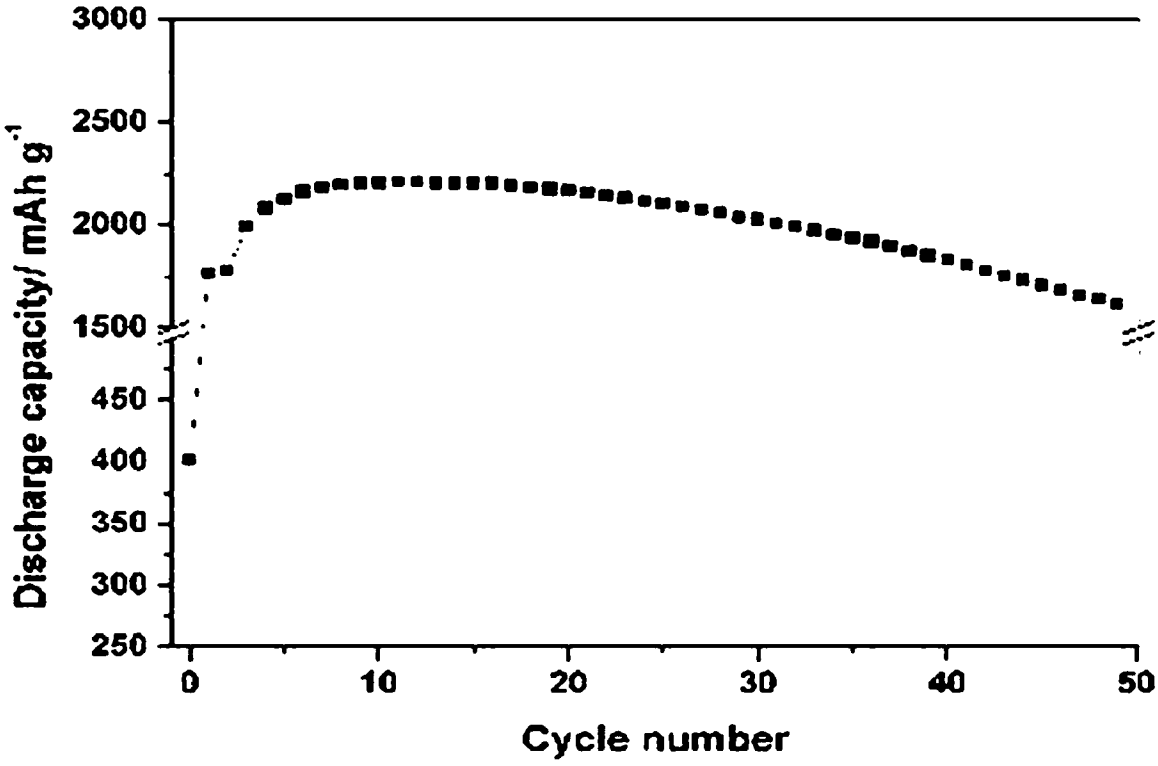
[Fig. 4]


BMG
G
2D
D
Intensity / a.u.
500
1000
1500
2000
2500
3000
Raman shift / cm⁻¹

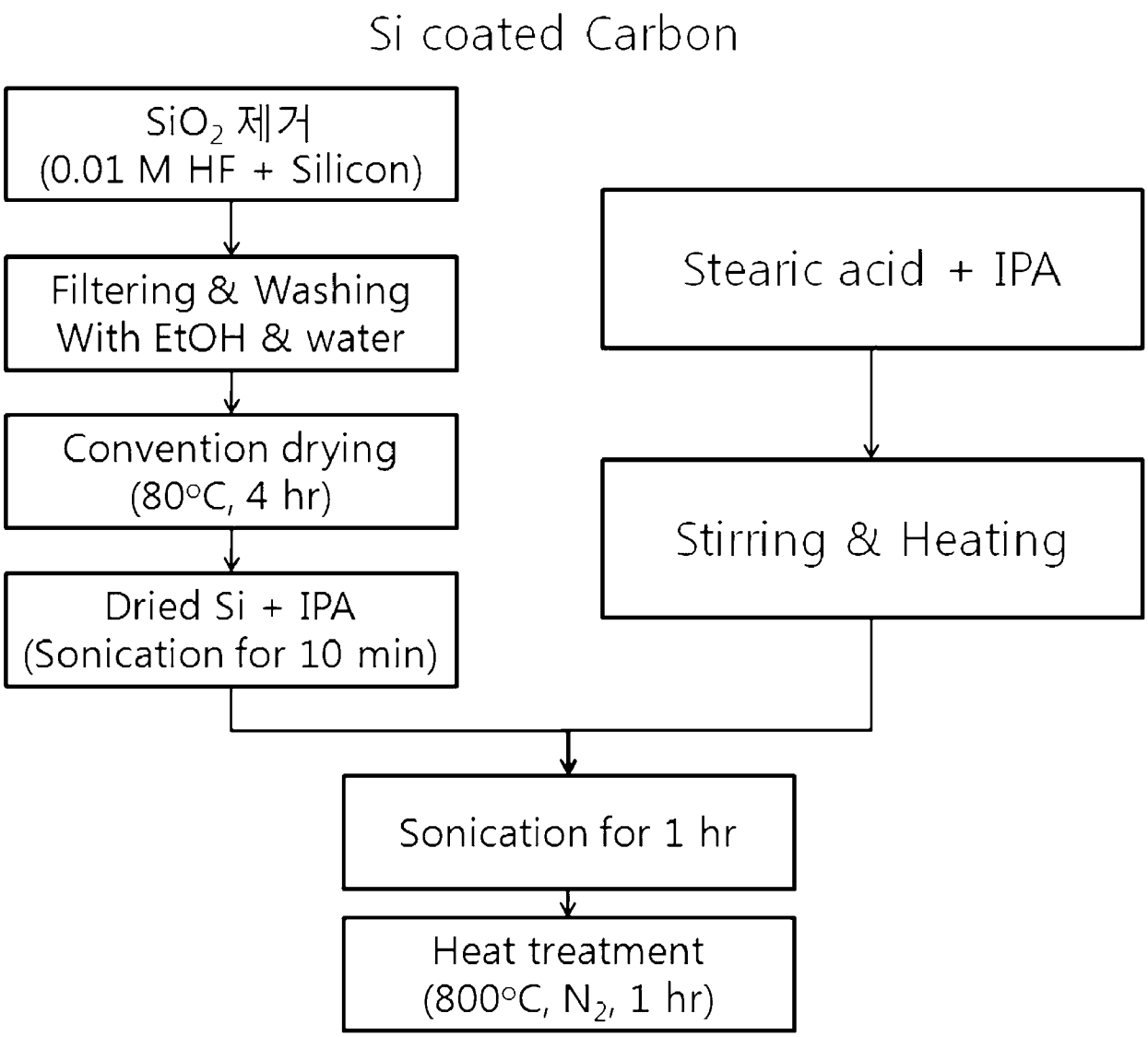
[Fig. 5]


Si
Si/C
Si/C-BMG
D
G
Intensity / a.u.
500
1000
1500
2000
2500
3000
Raman shift / cm-1

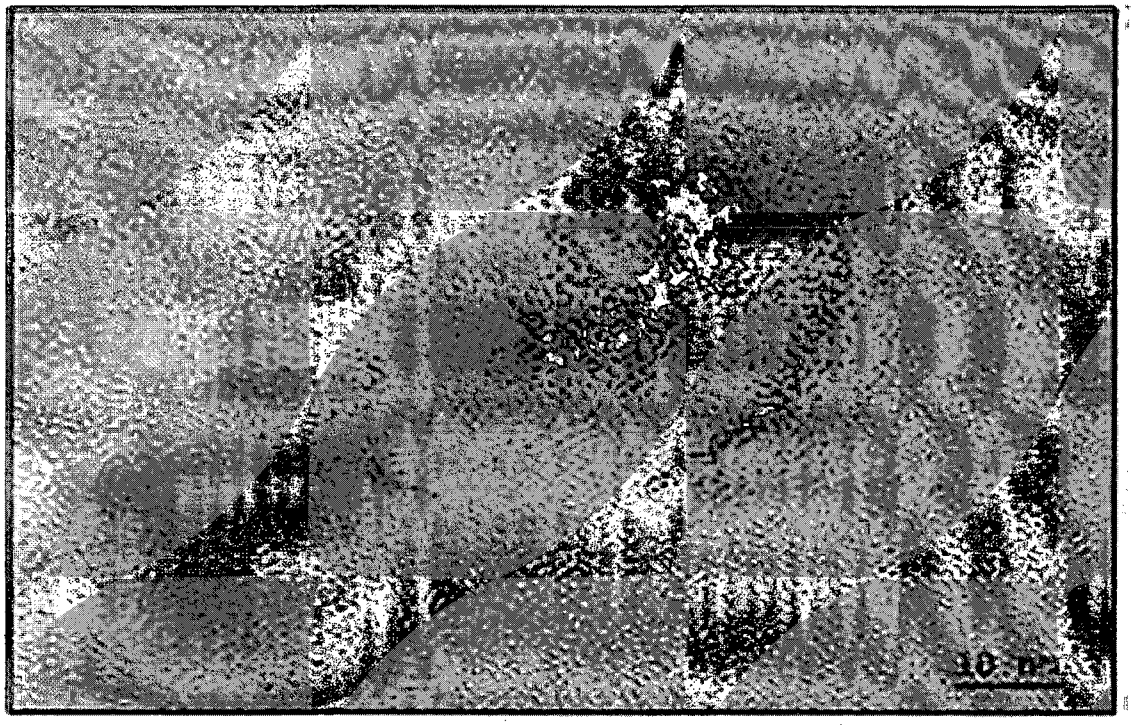
[Fig. 6]


3000
2500
2000
1500
450
400
350
300
250
Discharge capacity/ mAh g-1
0
10
20
30
40
50
Cycle number

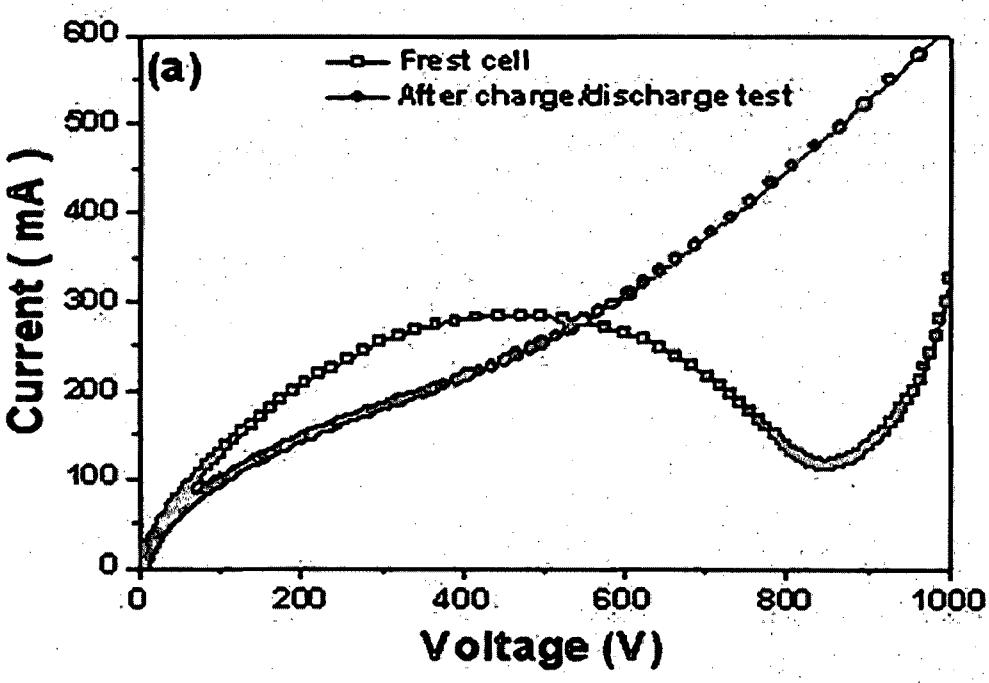
[Fig. 7]


Si coated Carbon
SiO2 제거
(0.01 M HF + Silicon)
Filtering & Washing
With EtOH & water
Convention drying
(80°C, 4 hr)
Dried Si + IPA
(Sonication for 10 min)
Stearic acid + IPA
Stirring & Heating
Sonication for 1 hr
Heat treatment
(800°C, N2, 1 hr)

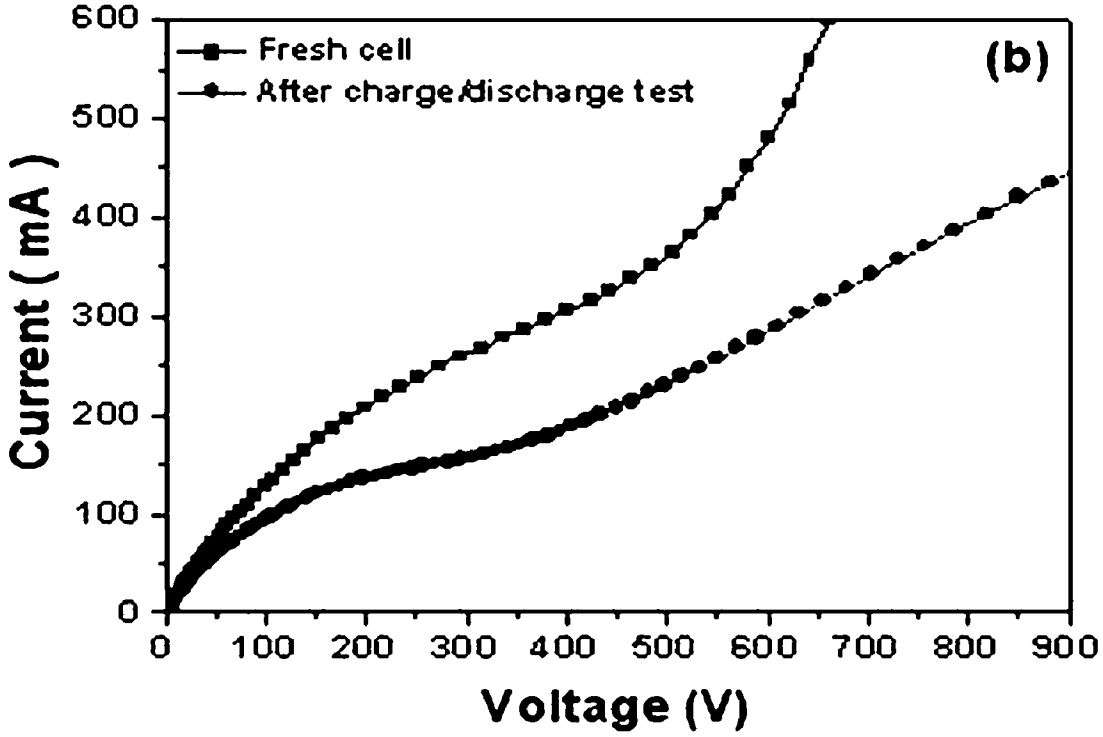
[Fig. 8]



[Fig. 9]


(a)
Frest cell
After charge/discharge test
Current (mA)
Voltage (V)
0
100
200
300
400
500
600
0
200
400
600
800
1000

[Fig. 10]


Fresh cell
After charge/discharge test
(b)
Current (mA)
Voltage (V)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2011/007427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: core-shell, carbon shell, silicone core, resorcinol, stearic acid, anode, C/Si

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Electrochimica Acta, 52, 2007, pp7061_7067, 21 May 2007 See : abstract, experiment, figures 1, 5	1-4,12 5-11,13-15
Y	Angew. Chem. Ed. 2008, 47, pp1645_1649, 15 February 2008 See : figure 2, page 1646	5-11,15
Y	Journal of Alloys and Compounds, 506, 2010, pp317_322, 13 July 2010 See : abstract, experiment, figure 3	13-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 JUNE 2012 (25.06.2012)	**26 JUNE 2012 (26.06.2012)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2011/007427

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
NONE			

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2011/007427

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: core-shell, carbon shell, silicone core, resorcinol, stearic acid, anode, C/Si

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	Electrochimica Acta, 52, 2007, pp7061_7067, 2007.05.21 참조 : 요약, 실험, 그림 1,5	1-4,12 5-11,13-15
Y	Angew. Chem. Ed. 2008, 47, pp1645_1649, 2008.02.15 참조 : 그림2, 페이지1646	5-11,15
Y	Journal of Alloys and Compounds, 506, 2010, pp317_322, 2010.07.13 참조 : 요약, 실험, 그림 3	13-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2012년 06월 25일 (25.06.2012)	**2012년 06월 26일 (26.06.2012)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
박상호
전화번호 82-42-481-8709

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2011/007427

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일

없음