(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0065851
(43) 공개일자 2025년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/113 (2006.01) *C01B 33/12* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/113 (2013.01)
C01B 33/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7010874
(22) 출원일자(국제) 2023년07월18일
심사청구일자 2025년04월03일
(85) 번역문제출일자 2025년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026221
(87) 국제공개번호 WO 2024/095539
국제공개일자 2024년05월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-175246 2022년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인
오사카 티타늄 테크놀로지스 캄파니 리미티드
일본국 효고켄 아마가사키시 히가시하마쵸 1반치
(72) 발명자
다케시타 고키
일본국 효고켄 아마가사키시 히가시하마쵸 1반치
오사카 티타늄 테크놀로지스 캄파니 리미티드 내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

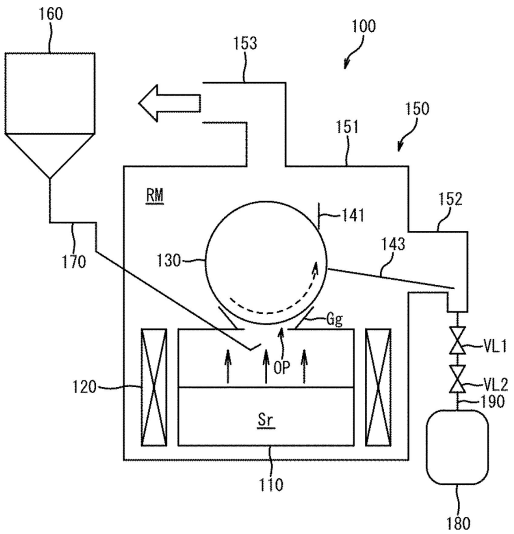
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **산화 규소 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 과제는, 산화 규소 중의 알루미늄 등의 원소 레벨의 불순물을 저감하는 방법을 제공하는 것에 있다. 본 발명에 따른 산화 규소의 제조 방법은, 수처리 공정, 감압 가열 공정 및 응화 공정을 구비한다. 수처리 공정에서는, 규소가 물에 접촉된 후에 건조되어 수처리 규소가 얻어진다. 감압 가열 공정에서는, (a) 수처리 규소가, (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 또는 (b3) 금속 산화물 및 산화 규소의 혼합물과 함께 감압하에서 가열되어 가스가 발생한다. 응화 공정에서는, 가스가 응화되어 고체물이 얻어진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2002/70 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

규소를 물에 접촉시킨 후에 건조하여 수처리 규소를 얻는 수처리 공정과,

(a) 상기 수처리 규소를, (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과 함께 감압하에서 가열하여 가스를 발생시키는 감압 가열 공정과,

상기 가스를 응화(凝華)시켜 고체물을 얻는 응화 공정

을 구비하는, 산화 규소의 제조 방법.

청구항 2

(A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물을, 물을 이용하여 입상화하여 입상화물을 얻는 입상화 공정과,

상기 입상화물을 감압하에서 가열하여 상기 입상화물로부터 가스를 발생시키는 감압 가열 공정과,

상기 가스를 응화시켜 고체물을 얻는 응화 공정

을 구비하는, 산화 규소의 제조 방법.

청구항 3

(A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을, 반응 시의 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 내열 용기에 투입하는 투입 공정과,

상기 내열 용기에 투입된 화합물을 감압하에서 가열하여 상기 화합물로부터 가스를 발생시키는 감압 가열 공정과,

상기 가스를 응화시켜 고체물을 얻는 응화 공정

을 구비하는, 산화 규소의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감압 가열 공정에 있어서의 가열 온도를 T_R로 하고, 상기 (A) 규소의 융점을 T_A로 하며, 상기 (b1) 이산화 규소의 융점, 상기 (b2) 금속 규산염의 융점 및 상기 (b3) 금속 산화물의 융점 중에서 가장 낮은 융점을 T_{BL}로 하고, 상기 (b1) 이산화 규소의 융점, 상기 (b2) 금속 규산염의 융점 및 상기 (b3) 금속 산화물의 융점 중에서 가장 높은 융점을 T_{BH}로 했을 때, $T_A<T_{BL}$이 성립하는 경우, $T_A<T_R<T_{BL}$을 만족하도록 T_R을 설정하며, $T_{BL}<T_A<T_{BH}$가 성립하는 경우, $T_{BL}<T_R<T_A$를 만족하도록 T_R을 설정하고, $T_{BH}<T_A$가 성립하는 경우, $T_{BH}<T_R<T_A$를 만족하도록 T_R을 설정하는, 산화 규소의 제조 방법.

청구항 5

M_xSiO_y(단, 조성식 중, M은 Li, Na, K, Mg, Ca로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소이고, y는 0.5 초과 1.5 미만의 범위 내이며, x/y는 0 이상 1 미만의 범위 내이고, x는 0 초과이다.)로 표시되는 조성을 갖고,

불순물로서의 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 150ppm 이하이고, 철 원소 농도가 100ppm 미만이며, 구리 원소 농도가 100ppm 미만인, 산화 규소.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로 측정한 메디안 직경이 0.5㎛ 이상 30㎛ 이하의 범위 내인, 산화 규소.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

표면의 적어도 일부가 도전성 탄소 피막으로 덮여 있는, 산화 규소.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 산화 규소의 질량에 대한 상기 도전성 탄소 피막 중의 탄소의 질량 비율은 0.5질량% 이상 20질량% 이하의 범위 내인, 산화 규소.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

BET 비표면적이 $1m^2/g$ 이상 $6m^2/g$ 이하의 범위 내인, 산화 규소.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 산화 규소(금속 원소 함유 산화 규소를 포함한다)에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 산화 규소의 제조 방법에도 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 대용량의 음극 활물질로서 일산화 규소(SiO)가 기대되고 있다. 그런데, 일산화 규소는 불가역 용량이 크다고 하는 결점이 있다. 이 불가역 용량을 감소시켜 효율을 높이는 방법으로서 일본국 특허공개 2021-52014호 공보에 기상 리튬·프리도프법이 제안되어 있다. 이 공보에 개시되어 있는 기상 리튬·프리도프법은, 기상으로 SiO에 리튬을 도프하여 리튬 함유 산화 규소(리튬 도프 규소 산화물)를 얻는 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2021-52014호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2014-86254호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그런데, 일산화 규소의 제조 방법 및 기상 리튬·프리도프법에서는, 원료에 포함되는 저증기압의 알루미늄 등의 원소가 일산화 규소와 함께 기화해 버리기 때문에, 목적물인 산화 규소에 일정한 불순물이 잔류해 버리는 문제가 있다. 알루미늄 등의 원소 레벨의 불순물은, 전지의 충방전의 과정에서 활물질 입자 내를 확산하여, 입계에 석출됨으로써 미분화(微粉化)를 촉진시키고, 나아가서는 전지의 사이클 특성을 악화시킬 우려가 있다.

[0005] 본 발명의 과제는, 산화 규소 중의 알루미늄 등의 원소 레벨의 불순물이 저감되는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 제1 국면에 따른 산화 규소(금속 원소 함유 산화 규소를 포함한다)의 제조 방법은, 수처리 공정, 감압 가열 공정 및 응화(凝華) 공정을 구비한다. 수처리 공정에서는, 규소가 물에 접촉하게 된 후에 건조되어 수처리 규소가 얻어진다. 감압 가열 공정에서는, (a) 수처리 규소가, (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과 함께 감압하에서 가열되어 가스가 발생한다. 응화 공정에서는, 가스가 응화하게 되어 고체물이 얻어진다.

[0007] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소의 제조 방법에는 수처리 공정이 마련된다. 이에 의하여, 규소 분체 중에 포함되는 알루미늄 원소나 철 원소를, 감압 가열 공정에서 기화하기 어려운 형태로 변화시킬 수 있다. 따라서, 이 산화 규소의 제조 방법에서는, 산화 규소(고체물) 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도를 저감할 수 있다.

[0008] 본 발명의 제2 국면에 따른 산화 규소의 제조 방법은, 입상화 공정, 감압 가열 공정 및 응화 공정을 구비한다. 입상화 공정에서는, (A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물이, 물을 이용하여 입상화되어 입상화물이 얻어진다. 감압 가열 공정에서는, 입상화물이 감압하에서 가열되어 입상화물로부터 가스가 발생한다. 응화 공정에서는, 가스가 응화하게 되어 고체물이 얻어진다.

[0009] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소의 제조 방법에는 입상화 공정이 마련된다. 입상화 공정에서는, 입상화에 이용되는 물에 의하여 입상화 규소 중에 포함되는 알루미늄 원소나 철 원소를, 감압 가열 공정에서 기화하기 어려운 형태로 변화시킬 수 있다. 따라서, 이 산화 규소의 제조 방법에서는, 산화 규소(고체물) 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도를 저감할 수 있다. 또, 조립(造粒)함으로써 유동성이 향상되어 분류성(噴流性)이 저하하기 때문에, 프로세스 중에서의 핸들링이 용이해진다.

[0010] 본 발명의 제3 국면에 따른 산화 규소의 제조 방법은, 투입 공정 및 감압 가열 공정, 응화 공정을 구비한다. 투입 공정에서는, (A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물 중의 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 50ppm 미만이 되고, 철 원소 농도가 질량 농도로 1000ppm 미만이 되며, 구리 원소 농도가 질량 농도로 200ppm 미만이 되도록, 혼합물이 내열 용기에 투입된다. 감압 가열 공정에서는, 혼합물이 감압하에서 가열되어 혼합물로부터 가스가 발생한다. 응화 공정에서는 가스가 응화되어 고체물이 얻어진다.

[0011] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소의 제조 방법에는, 투입 공정이 마련된다. 투입 공정에서는, 혼합물 중의 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 50ppm 미만이 되고, 철 원소 농도가 질량 농도로 1000ppm 미만이 되며, 구리 원소 농도가 질량 농도로 200ppm 미만이 되도록 규소와, 혼합물이 내열 용기에 투입된다. 따라서, 이 산화 규소의 제조 방법에서는, 리튬 함유 산화 규소(고체물) 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도를 충분히 저감할 수 있다.

[0012] 본 발명의 제4 국면에 따른 산화 규소의 제조 방법은, 투입 공정, 감압 가열 공정 및 응화 공정을 구비한다. 투입 공정에서는, (A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물 중 1종류 이상의 화합물이, 반응 시의 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 내열 용기에 투입된다. 또한, 반응 시의 원소비 O/Si는, 반응 속도를 양호하게 유지하는 관점에서, 1.3 미만인 것이 바람직하고, 1.1 미만인 것이 보다 바람직하다. 감압 가열 공정에서는, 내열 용기에 투입된 화합물이 감압하에서 가열되어 그 화합물로부터 가스가 발생한다. 응화 공정에서는, 가스가 응화되어 고체물이 얻어진다. 또한, 여기서 반응 시의 원소비 O/Si란, 내열 용기에 투입되는 원료 중에 포함되는 O 원소 물질량을 내열 용기에 투입되는 원료 중에 포함되는 Si 원소의 물질량으로 나눈 값을 말한다.

[0013] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소의 제조 방법에는, 투입 공정이 마련된다. 투입 공정에서는, (A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물 중 1종류 이상의 화합물이, 반응 시의 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 내열 용기에 투입된다. 이 때문에, 내열 용기 내에 있어서 원료 중의 알루미늄 원소가 과잉인 산화 규소 또는 금속 규산염과 반응하여 내열 용기에 잔류하고, 알루미늄 원소나, 철 원소의 기화의 억제로 이어져, 목적 생산물로서 얻어지는 산화 규소 중의 알루미늄 원소나, 철 원소의 농도를 충분히 저감할 수 있다. 또한, 내열 용기 내에서의 반응 시에 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되면 되기 때문에, 도중에 원소비에 영향을 주지 않는 공정(조립 공정) 등을 거쳐도 된다. 반응 시 원소비를 목적의 값으로 설정하기 위한 구체적인 방법으로서는, 미리 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 혼합하여 내열 용기에 투입하는, 시간당 투입되는 원료에 대하여 항상 원소비 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 각각의 투입량을 설정한 후에, 각기 다른 경로로부터 내열 용기에 원료를 투입하는 등의 방법이 생각된다.

[0014] 본 발명의 제5 국면에 따른 산화 규소의 제조 방법은, 제1 국면 내지 제4 국면 중 어느 한 국면에 따른 산화 규소의 제조 방법으로서, 감압 가열 공정에 있어서의 가열 온도를 T_R로 하고, (A) 규소의 융점을 T_A로 하며, (b1) 이산화 규소의 융점, (b2) 금속 규산염의 융점 및 (b3) 금속 산화물의 융점 중에서 가장 낮은 융점을 T_{BL}로 하고, (b1) 이산화 규소의 융점, (b2) 금속 규산염의 융점 및 (b3) 금속 산화물의 융점 중에서 가장 높은 융점을 T_{BH}로 했을 때, $T_A<T_{BL}$이 성립하는 경우, $T_A<T_R<T_{BL}$을 만족하도록 T_R이 설정되며, $T_{BL}<T_A<T_{BH}$가 성립하는 경우, $T_{BL}<T_R<T_A$를 만족하도록 T_R이 설정되고, $T_{BH}<T_A$가 성립하는 경우, $T_{BH}<T_R<T_A$를 만족하도록 T_R이 설정된다.

[0015] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소의 제조 방법에서는, 감압 가열 공정에 있어서의 가열 온도가 상술한 바와 같이 설정된다. 이 때문에, 감압 가열 공정에 있어서의 가열 온도를, 가스를 발생시키는 데에 적합한 온도로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 제6 국면에 따른 산화 규소는, M_xSiO_y(단, 조성식 중, M은 Li, Na, K, Mg, Ca로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소이고, y는 0.5 초과 1.5 미만의 범위 내이며, x/y는 0 이상 1 미만의 범위 내이고, x는 0 초과이다.)로 표시되는 조성을 갖는다. 그리고, 이 산화 규소에서는, 불순물로서의 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 150ppm 이하이고, 철 원소 농도가 100ppm 미만이며, 구리 원소 농도가 100ppm 미만이다.

[0017] 상술한 바와 같이, 이 산화 규소에서는, 불순물로서의 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 150ppm 이하이고, 철 원소 농도가 100ppm 미만이며, 구리 원소 농도가 100ppm 미만이다. 이 때문에, 이 산화 규소를 음극 활물질로서 이용한 경우, 충방전의 과정에 있어서 미분화를 억제하고, 나아가서는 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 것이 기대된다.

[0018] 또한, 상술한 산화 규소에 있어서, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로 측정한 메디안 직경이 0.5㎛ 이상 30㎛ 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 쿨롬율의 저하를 억제하는 것이 가능할 뿐만 아니라, 미분화를 억제하여 음극의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있기 때문이다.

[0019] 또, 상술한 산화 규소에 있어서, 표면의 적어도 일부가 도전성 탄소 피막으로 덮여 있는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 산화 규소의 질량에 대한 도전성 탄소 피막 중의 탄소의 질량 비율은 0.5질량% 이상 20질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 충방전 용량을 양호하게 유지하면서, 산화 규소에 대하여 양호한 도전성을 부여할 수 있음과 더불어 산화 규소의 부반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0020] 또, 상술한 산화 규소에 있어서, BET 비표면적이 $1m^2/g$ 이상 $6m^2/g$ 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 출력 특성을 양호하게 유지하면서, 쿨롬 효율의 저하를 억제할 수 있기 때문이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소 분체의 제조 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소는, M_xSiO_y로 표시된다. 단, 이 조성식 중, M은 Li, Na, K, Mg, Ca로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소이다. 또, y는 0.5 초과 1.5 미만의 범위 내이며, x/y는 0 이상 1 미만의 범위 내이다. 또, x는 0 이상이다. 그런데, x가 0 초과인 경우, 그 조성식은, M_xSiO_y가 된다. 한편, x가 0인 경우, 그 조성식은, SiO_y가 된다. 즉, 산화 규소는, M_xSiO_y로 표시되는 경우도 있고, SiO_y로 표시되는 경우도 있다. 또한, 전자의 경우, y는 0.5 초과 1.5 미만의 범위 내가 되고, x/y는 0 초과 1 미만의 범위 내가 된다. 여기서, y는, 0.7 초과 1.3 미만의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.9 초과 1.1 미만의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 0.95 초과 1.05 미만의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 1.00 초과 1.05 미만의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 또, x/y는, M이 Li인 경우, 0.20 초과 0.5 미만의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.30 초과 0.4 미만의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, M이 Mg인 경우, 0.8 초과 1 미만의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.9 초과 1 미만의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 한편, 후자의 경우, y는 0.5 초과 1.5 미만의 범위 내가 되고, x/y는 0이 된다. 설명의 편의상, 이하, M_xSiO_y로 표시되는 조성을 금속 원소 함유 산화 규소라고 칭하고, SiO_y로 표시되는 조성을 금속 원소 비함유 산화 규소라고 칭하는 경우가 있다. 또, 주로 금속 원소 함유 산화 규소

로부터 형성되는 산화 규소를 금속 원소 함유 산화 규소라고 칭하고, 주로 금속 원소 비함유 산화 규소로부터 형성되는 산화 규소를 금속 원소 비함유 산화 규소라고 칭하는 경우가 있다. 그리고, 이 산화 규소 즉 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소에서는, 불순물로서의 알루미늄 원소가 질량 농도로 150ppm 이하밖에 포함되어 있지 않고, 철 원소가 질량 농도로 100ppm 미만밖에 포함되어 있지 않으며, 구리 원소가 질량 농도로 100ppm 미만밖에 포함되어 있지 않다. 또한, 본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소의 형상은, 한정되지 않고, 분말상이어도 되고, 괴상이어도 되며, 그 외의 형상이어도 된다.

[0023] 또, 상술한 산화 규소는, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로 측정한 메디안 직경이 0.5㎛ 이상 30㎛ 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 1.0㎛ 이상 20㎛ 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1.5㎛ 이상 10㎛ 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 쿨롬율의 저하를 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 미분화를 억제하여 음극의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있기 때문이다.

[0024] 또, 상술한 산화 규소는, 그 표면의 적어도 일부가 도전성 탄소 피막으로 덮여 있는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 산화 규소의 질량에 대한 도전성 탄소 피막 중의 탄소의 질량 비율이 0.5질량% 이상 20질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상 10질량% 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량% 이상 5질량% 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 충방전 용량을 양호하게 유지하면서, 산화 규소에 대하여 양호한 도전성을 부여할 수 있음과 더불어 산화 규소의 부반응을 억제할 수 있기 때문이다.

[0025] 또, 상술한 산화 규소는, BET 비표면적이 $1m^2/g$ 이상 $6m^2/g$ 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, $1.5m^2/g$ 이상 $5m^2/g$ 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, $1.5m^2/g$ 이상 $4m^2/g$ 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, $1.5m^2/g$ 이상 $3m^2/g$ 이하의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 이 산화 규소가 음극 활물질로서 이용된 경우, 출력 특성을 양호하게 유지하면서, 쿨롬 효율의 저하를 억제할 수 있기 때문이다.

[0026] 이하, 본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소 즉 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소의 제조 방법에 대하여 상세하게 기술한다.

[0027] 그런데, 금속 원소 비함유 산화 규소를 제조할 때에 이용되는 원료는, 규소 및 이산화 규소의 혼합물이다. 또한, 규소 및 이산화 규소는, 분체상이어도 되고, 괴상이어도 되며, 그 외의 형상이어도 된다. 한편, 금속 원소 함유 산화 규소를 제조할 때에 이용되는 원료는, 규소와, 이산화 규소, 금속 규산염 및 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 혼합물이다. 또한, 규소, 이산화 규소, 금속 규산염 및 금속 산화물은, 분체상이어도 되고, 괴상이어도 되며, 그 외의 형상이어도 된다. 또, 금속 규산염으로서는, 예를 들면, 리튬 규소산염(예를 들면, 리튬디실리케이트 $Li_2Si_2O_5$ 등)이나, 나트륨 규산염(예를 들면, 나트륨디실리케이트 $Na_2Si_2O_5$ 등), 칼륨 규산염(예를 들면, 칼륨디실리케이트 $K_2Si_2O_5$ 등), 마그네슘 규산염(마그네슘실리케이트 $MgSiO_3$ 등), 칼슘 규산염(칼슘실리케이트 $CaSiO_3$ 등)을 들 수 있다. 또, 금속 규산염은, 금속 산화물과 산화 규소의 혼합물이어도 된다. 예를 들면, 리튬디실리케이트 $Li_2Si_2O_5$는 Li_2O와 $2SiO_2$의 혼합물이어도 되고, 나트륨디실리케이트 $Na_2Si_2O_5$는 Na_2O와 $2SiO_2$의 혼합물이어도 되고, 칼륨디실리케이트 $K_2Si_2O_5$는 K_2O와 $2SiO_2$의 혼합물이어도 되고, 마그네슘실리케이트 $MgSiO_3$은 MgO와 SiO_2의 혼합물이어도 되고, 칼슘실리케이트 $CaSiO_3$은 CaO와 SiO_2의 혼합물이어도 된다. 또, 금속 산화물로서는, 예를 들면, 산화 리튬(Li_2O 등)이나, 산화 나트륨(Na_2O 등), 산화 칼륨(K_2O), 산화 마그네슘(MgO 등), 산화 칼슘(CaO 등)을 들 수 있다.

[0028] 그런데, 본 발명의 실시 형태에 따른 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소는, 이하에 나타내어지는 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 또한, 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소가 이하의 제조 방법에 따라 제조되는 경우, 이하의 (1)~(4)에 나타내어지는 어느 하나의 전처리 혹은 전준비가 행해진다.

[0029] (1) 원료 투입 전에 규소가 수처리되어, 규소 중에 포함되는 알루미늄 원소, 철 원소가, 감압 가열 공정으로 기화하기 어려운 형태로 변화하게 된다.

[0030] (2) 원료에 물이 첨가되어 그 원료가 조립되면서 원료 중의 알루미늄 원소, 철 원소가, 감압 가열 공정으로 기화하기 어려운 형태로 변화하게 된다.

[0031] (3) 원료 투입 전에 알루미늄 원소 농도가 질량 농도로 50ppm 미만이 되고, 철 원소 농도가 질량 농도로

1000ppm 미만이 되며, 구리 원소 농도가 질량 농도로 200ppm 미만이 되도록 각종 화합물의 혼합비가 결정된다.

[0032] (4) 원료 투입 전에 (A) 규소와, (B) (b1) 이산화 규소, (b2) 금속 규산염 및 (b3) 금속 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 혼합비가, 반응 시의 원소비가 O/Si가 1 초과 1.5 미만의 범위 내가 되도록 결정된다.

[0033] 또, 상술한 제조 방법에서는 제조 비용 억제 등의 관점에서 도 1에 나타내어지는 것과 같은 증착 장치(100)를 이용하여 실시되는 것이 바람직하다. 이 때문에, 먼저, 이 증착 장치(100)를 설명한 후에, 상술한 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0034] 증착 장치(100)는, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 주로, 도가니(110), 히터(120), 증착 드럼(130), 스크레이퍼(141), 입상체 가이드(143), 챔버(150), 원료 공급 호퍼(160), 원료 도입관(170), 회수 용기(180), 제1 밸브(VL1) 및 제2 밸브(VL2)로 구성되어 있다.

[0035] 도가니(110)는, 도 1에 나타내어지는 바와 같이 천장벽의 중앙 부분이 개구하는 내열 용기로서, 챔버(150)에 설치되어 있다. 또, 이 도가니(110)의 천장벽의 주위부의 일개소에 관통 구멍(도시하지 않음)이 형성되어 있고, 이 관통 구멍에는 원료 도입관(170)이 삽입 통과되어 있다. 즉, 원료 공급 호퍼(160) 내의 원료는, 원료 도입관(170)을 통하여 도가니(110)에 공급되고 있다. 또, 이 도가니(110)의 천장벽의 상측에는, 가스 가이드(Gg)가 배치되어 있다. 이 가스 가이드(Gg)는, 도가니(110)에서 발생하는 원료 가스를 증착 드럼(130)으로 이끄는 부재로서, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 천장벽의 중앙 부분을 둘러싸도록 천장벽의 상면에 설치되어 있다.

[0036] 히터(120)는, 도가니(110)를 고온 가열하기 위한 것으로서, 도가니(110)의 외주를 둘러싸도록 배치되어 있다.

[0037] 증착 드럼(130)은, 예를 들면, 원통 형상의 수평 드럼으로서, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 도가니(110)의 천장벽의 개구(OP)의 상방에 배치되어 있고, 그 하부가 가스 가이드(Gg)에 둘러싸여 있다. 그리고, 이 증착 드럼(130)은, 도시되지 않은 구동 기구에 의하여 일방향으로 회전 구동된다. 또한, 이 증착 드럼(130)에는, 외주면을 일정 온도로 유지하기 위한 온도 조절기(도시하지 않음)가 설치되어 있다. 이 온도 조절기는, 외부로부터 공급되는 냉각 매체에 의하여, 증착 드럼(130)의 외주면 온도를, 증착원 가스의 증착에 적합한 온도로 냉각한다. 또, 증착 드럼(130)의 외주면 온도는, 증착 드럼 상에 남은 석출물 위에 퇴적되는 석출물의 결정성에 영향을 줄 수 있다. 이 온도가 너무 낮으면, 석출물의 조직 구조가 너무 성기게 될 우려가 있고, 반대로 너무 높으면 불균화 반응에 의한 결정 성장이 진행될 우려가 있다. 또한, 이 온도는, 900℃ 이하인 것이 바람직하고, 150℃ 이상 800℃ 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 150℃ 이상 700℃ 이하의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

[0038] 스크레이퍼(141)는, 증착 드럼 상에 형성되는 박막을 증착 드럼(130)으로부터 긁어내는 역할을 담당하는 부재로서, 도 1에 나타내어지는 바와 같이 증착 드럼(130)의 근방에 배치되어 있다. 이 스크레이퍼(141)에 의하여 긁어 떨어진 박편(활물질 입자)은, 입상체 가이드(143)로 낙하한다. 또, 이 스크레이퍼(141)의 재질은 활물질 입자의 불순물 오염에 영향을 준다. 그 영향을 억제하는 관점에서, 스크레이퍼(141)의 재질은 스테인리스강이나 세라믹스인 것이 바람직하고, 세라믹스인 것이 특히 바람직하다. 또, 이 스크레이퍼(141)는, 증착 드럼(130)의 외주면에 접촉시키지 않는 것이 좋다. 회수되는 활물질 입자에, 증착 드럼(130)과 스크레이퍼(141)의 직접 접촉에 의하여 발생할 수 있는 불순물 오염이 혼입하는 것을 방지할 수 있기 때문이다.

[0039] 입상체 가이드(143)는, 예를 들면, 진동식의 반송 부재로서, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 증착 드럼의 근방으로부터 챔버(150)의 회수부(152)를 향함에 따라 하방으로 경사지도록 배치되어 있고, 그 상방에 배치되는 스크레이퍼(141)에 의하여 긁어 떨어지는 박막편을 받아 챔버(150)의 회수부(152)로 보낸다.

[0040] 챔버(150)는, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 주로, 챔버 본체부(151), 회수부(152) 및 배기관(153)으로부터 형성되어 있다. 챔버 본체부(151)는, 도 1에 나타내어지는 바와 같이 내부에 석출실(RM)을 갖는 상자 형상 부위로서, 도가니(110), 히터(120), 증착 드럼(130), 스크레이퍼(141) 및 입상체 가이드(143)를 수용하고 있다. 회수부(152)는, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 챔버 본체부(151)의 측벽으로부터 바깥쪽으로 돌출하는 부위로서, 챔버 본체부(151)의 석출실(RM)에 연통하는 공간을 갖고 있다. 또한, 상술한 바와 같이, 이 회수부(152)에는, 입상체 가이드(143)의 선단 부위가 위치하고 있다.

[0041] 원료 공급 호퍼(160)는, 원료 공급원으로서, 도 1에 나타내어지는 바와 같이 출구가 원료 도입관(170)에 접속되어 있다. 즉, 원료 공급 호퍼(160)에 투입된 원료는, 적당한 타이밍에 원료 도입관(170)을 통하여 도가니(110)에 공급된다. 또한, 도가니(110)에 공급된 원료는, 용탕(溶湯)(Sr)이 된 후에 기화하여 원료 가스가 된다.

[0042] 원료 도입관(170)은, 원료 공급 호퍼(160)에 투입되어 있는 고체의 원료를 도가니(110)에 공급하기 위한 둥근 구멍 형상의 노즐로서, 도가니(110)의 천판부의 중앙 부분에 있어서 상방으로 입구를 향하게 하도록 배치되어 있다.

[0043] 회수 용기(180)는, 제1 밸브(VL1) 및 제2 밸브(VL2)를 통과해 온 박막편을 회수하기 위한 용기이다.

[0044] 제1 밸브(VL1) 및 제2 밸브(VL2)는, 개폐에 의하여 회수 용기(180)로의 박막편의 회수량을 조정하기 위한 것으로서, 챔버(150)의 회수부(152)와 회수 용기(180)를 잇는 회수관(190)에 설치되어 있다.

[0045] 원료 공급 호퍼(160)로부터 원료 도입관(170)을 통하여 도가니(110)에 원료(혼합 분체 혹은 조립물)를 투입하거나, 원료를 직접 도가니(110)에 투입한다. 또한, 금속 원소 비함유 산화 규소의 원료는, 상술한 바와 같으며, 소정 온도까지 가열됨으로써 원료 가스인 SiO 가스를 발생시킨다. 또한, 여기에서 말하는 소정 온도란, 규소의 융점(1414℃)과 이산화 규소의 융점(1710℃) 사이의 온도이다. 한편, 금속 원소 함유 산화 규소의 원료는, 상술한 바와 같으며, 소정 온도까지 가열됨으로써 원료 가스인 금속 원소가 들어간 SiO 가스를 발생시킨다. 또한, 여기에서 말하는 소정 온도란, 규소의 융점(1414℃)과 리튬 함유 산화 규소의 융점($Li_2Si_2O_5$의 융점: 1033℃, $Na_2Si_2O_5$의 융점: 874℃, $K_2Si_2O_5$의 융점: 1045℃, $MgSiO_3$의 융점: 1558℃, $CaSiO_3$의 융점: 1544℃) 사이의 온도이다.

[0046] 도가니(110)에 원료가 투입되면 석출실(RM) 내를 감압하면서, 도가니(110)를 히터(120)에 의하여 가열한다. 또한, 석출실(RM) 내의 압력은, 너무 높으면 원료로부터 SiO 가스가 발생하는 반응이 일어나기 어려워진다. 이 때문에, 석출실(RM) 내의 압력은, 1000Pa 이하인 것이 바람직하고, 750Pa 이하인 것이 보다 바람직하며, 20Pa 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 석출실(RM) 내의 온도는 SiO의 반응 속도에 영향을 주어, 이 온도가 너무 낮으면 반응 속도가 느려지고, 이 온도가 너무 높으면 원료의 융해에 의한 부반응 진행이나, 에너지 효율 저하 등이 우려된다. 또, 이 온도가 너무 높으면 도가니(110)의 손상도 우려된다. 이 관점에서, 석출실(RM) 내의 온도는, 1000℃ 이상 1600℃ 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 1100℃ 이상 1500℃ 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 1100℃ 이상 1400℃ 이하의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

[0047] 상술한 바와 같이 원료를 감압 가열함으로써, 도가니(110) 내의 원료로부터 원료 가스가 발생하고, 그 원료 가스가 가스 가이드(Gg)를 통하여 증착 드럼(130)에 공급된다. 그리고, 이때, 증착 드럼(130)이, 구동원에 의하여 회전 구동되고 있다. 또한, 증착 드럼(130)의 외주면의 온도는, 석출실(RM) 내의 온도보다 낮게 설정되어 있다. 보다 상세하게는, 이 온도는, 원료 가스의 응축 온도보다 낮게 설정되어 있다. 이 설정에 의하여, 도가니(110)로부터 발생하는 원료 가스가, 회전하는 증착 드럼(130)의 외주면에 증착되고 석출되어 퇴적된다. 그리고, 여기에서는, 스크레이퍼(141)를 상방에서 대기 상태가 되게 한 채로, 증착 드럼(130)을 복수 회 회전시켜 증착 드럼(130) 상에 적층막을 형성한다. 그 후, 증착 드럼(130)의 회전수가 규정 수까지 도달하면, 스크레이퍼(141)를 하방으로 이동시켜, 스크레이퍼(141)에 의하여 증착 드럼(130)으로부터 적층막을 긁어낸다. 또한, 긁어내어진 적층막의 조각은 증착 드럼(130)의 외주면을 따라 입상체 가이드(143)로 낙하해 간다. 그리고, 마지막으로, 이 적층막의 조각이 분쇄되어 목적의 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소가 얻어진다.

[0048] <본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소의 제조 방법의 특징>

[0049] 본 발명의 실시 형태에 따른 산화 규소의 제조 방법에서는, 상술한 (1)~(4) 중 어느 하나의 전처리 또는 전준비가 실시된다. 이 때문에, 이 산화 규소의 제조 방법에서는, 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도가 낮은 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소를 얻을 수 있다. 이 때문에, 이 금속 원소 함유 산화 규소 혹은 금속 원소 비함유 산화 규소를 음극 활물질로서 이용한 경우, 충방전의 과정에 있어서 미분화를 억제하고, 나아가서는 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0050] 또, 상술한 (1) 또는 (2)의 전처리가 존재함으로써, 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도가 비교적 높은 저품위의 규소 등을 이용할 수 있다. 따라서, 상술한 (1) 또는 (2)의 전처리를 행하는 경우, 원료 비용을 저감할 수 있다.

[0051] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위하여 실시예 및 비교예를 나타내지만, 본 발명이 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0052] 1. 산화 규소 분체의 제조

[0053] 이하의 공정을 순서대로 실시하여 목적의 산화 규소 분체를 제조했다.

[0054] (1) 원료 분체 준비 공정

[0055] 저품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 2000ppm, Fe 질량 농도 2500ppm, Cu 질량 농도 500ppm, 메디안 직경 2.5μm) 및 리튬디실리케이트($Li_2Si_2O_5$) 분체(Al 질량 농도 50ppm, Fe 질량 농도 15ppm, Cu 질량 농도 3ppm, 메디안 직경 5μm)를 준비했다(표 1 참조).

[0056] (2) 혼합 공정

[0057] 상술한 원료 분체 준비 공정에서 준비한 저품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 88.2:150으로 혼합하고, 혼합 분체를 조제했다.

[0058] (3) 습식 조립 공정

[0059] 상술한 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를, 물을 이용하여 조립했다. 또한, 조립 후의 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 772ppm이고, Fe 질량 농도는 936ppm이며, Cu 질량 농도는 187ppm이었다(표 1 참조). Al 질량 농도, Fe 질량 농도 및 Cu 질량 농도는, ICP 발광 분광 분석법에 따라 측정되었다. 또, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다.

[0060] (4) 산화 규소 분체 제조 공정

[0061] 도 1에 나타내어지는 증착 장치(100)를 이용하여 상술한 산화 규소 분체의 제조 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소를 제조했다. 또한, 그때의 원료 가열 온도는 1300℃였다. 이 원료 가열 온도는, 리튬디실리케이트의 융점(1033℃) 이상 규소의 융점(1414℃) 이하이다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.35였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 150ppm이고, Fe 질량 농도는 45ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또한, Al 질량 농도, Fe 질량 농도 및 Cu 질량 농도는, 상술과 동일한 방법에 따라 측정되었다.

[0062] (5) 열처리 공정

[0063] 상술한 산화 규소 분체 제조 공정에서 얻어진 괴상의 리튬 함유 산화 규소를 아르곤 분위기하 600℃에서 열처리했다.

[0064] (6) 분쇄 공정

[0065] 열처리 후의 괴상의 리튬 함유 산화 규소를, 비즈 밀을 이용하여 대기 중에서 메디안 직경이 5μm 정도가 될 때까지 분쇄하여 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻었다. 또한, 메디안 직경은, 레이저 회절식의 입도 분포 측정 장치(Malvern사 제조의 Mastersizer3000)를 이용하여 측정했다. 또, 이 측정 조건은 이하와 같았다.

[0066] · 분산매: 이소프로필알코올(2-프로판올)

[0067] · 입자 굴절률: 3.500

[0068] · 입자 흡수율: 1.000

[0069] · 분산매 굴절률: 1.390

[0070] 2. 산화 규소 분체의 BET 비표면적 측정

[0071] 주식회사 마운테크 제조의 Mascorb HM-1201을 이용하여 일점식의 유동법(p/p0=0.3)으로 상술한 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정했다. 또한, 이 측정에서는, 흡착질로서 질소가 이용되고, 캐리어 가스로서 헬륨이 이용되며, 냉각 매체로서 액체 질소가 이용되었다. 실제 측정에서는 질소 30vol% 및 헬륨 70vol%의 혼합 가스를 이용하고, 그 혼합 가스의 유량을 25mL/분으로 했다. 그리고, 질소 가스는, 액체 질소로 리튬 함유 산화 규소 분체를 냉각함으로써 리튬 함유 산화 규소 분체에 질소 가스를 흡착시키고, 그 후, 리튬 함유 산화 규소 분체를 30분간 300℃로 유지함으로써 질소 가스를 탈착시켰다. 그 측정의 결과, 상술한 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g였다.

[0072] 3. 리튬 함유 산화 규소 분체로 이루어지는 음극을 탑재한 전지의 사이클 특성

[0073] (1) 전지 제작

[0074] (1-1) 음극 제작

[0075] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체와 천연 흑연(메디안 직경 12㎛)을 질량비 10:90으로 혼합한 것을 음극 활물질로 했다. 다음으로, 주식회사 싱키 제조의 아와토리 렌타로(등록 상표) ARE-310에, 음극 활물질, 폴리아크릴산 나트륨(바인더) 및 덴카 블랙(등록 상표)(도전 조제(助劑)로서의 아세틸렌 블랙)이 질량비로 92:3:5가 되도록 음극 활물질, 바인더 수용액 및 도전 조제를 투입한 후에 그들을 혼련하여 슬러리를 조제했다. 계속해서, 두께 10㎛의 동박 상에 슬러리를 도공하고, 그 도막을 대기 중 80℃에서 예비 건조한 후에, 그 슬러리 코트 동박을 직경 11mm의 원반 형상으로 블랭킹했다. 그리고, 그 원반 형상의 슬러리 코트 동박을 진공 중, 150℃에서 12시간 건조시켜, 목적의 음극을 얻었다.

[0076] (1-2) 전지 제작

[0077] 상기 음극, 대극(對極)으로서의 Li박, 세퍼레이터 및 전해액을 이용하여 코인 셀을 제작했다. 또한, 세퍼레이터로서, 두께 20㎛의 폴리에틸렌제 다공질 필름을 이용하고, 전해액으로서, 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)를 체적비 1:1로 혼합한 혼합액에 대하여, 육불화 인산 리튬($LiPF_6$)을 1mol/L의 농도로 용해시킨 용액을 이용했다.

[0078] (2) 사이클 특성

[0079] 주식회사 일렉트로필드 제조의 2차 전지 충방전 시험 장치를 이용하고 상기 코인 셀의 충방전 시험을 행하여 50사이클 후의 용량 유지율(50사이클 후의 용량 유지율이란, 50회째의 방전 용량을 초회(初回)의 방전 용량으로 나누고 100을 곱한 값)을 구한 바, 이 용량 유지율은 75.7%였다(표 1 참조). 또한, 충방전 시험 시에 있어서, 초회의 충전 시의 조건을 「CC-CV 0.2C」·「10mV-0.01C」로 하고, 초회의 방전 시의 조건을 「CC 0.2C」·「1.5V cut-off」로 하며, 2회째 이후의 충전 시의 조건을 「CC-CV 1C」·「10mV-0.01C」로 하고, 2회째 이후의 방전 시의 조건을 「CC 1C」·「1.5V cut-off」로 했다. 여기에서는, 천연 흑연의 방전 용량을 360mAh/g로 하고, 산화 규소 분체의 방전 용량을 1900mAh/g로 가정하여 계산한 이론 용량을 이용하여 1C의 전류량을 계산했다.

실 시 예 2

[0080] 저품위 규소(Si) 분체를 중품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 1000ppm, Fe 질량 농도 600ppm, Cu 질량 농도 100ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체한 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 조립 후의 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 232ppm이며, Cu 질량 농도는 39ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.34였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 48ppm이고, Fe 질량 농도는 25ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.3m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 78.3%였다(표 1 참조).

실 시 예 3

[0081] 저품위 규소(Si) 분체를 고품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 480ppm, Fe 질량 농도 300ppm, Cu 질량 농도 50ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체한 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 조립 후의 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 209ppm이고, Fe 질량 농도는 121ppm이며, Cu 질량 농도는 20ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.38이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 24ppm이고, Fe 질량 농도는 20ppm이며, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.2m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.2%였다(표 1 참조).

실 시 예 4

[0082] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 35ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.36이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 15ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 83.4%였다(표 1 참조).

[0083] (비교예 1)

[0084] 저품위 규소(Si) 분체를 중품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 1000ppm, Fe 질량 농도 600ppm, Cu 질량 농도 100ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 232ppm이며, Cu 질량 농도는 39ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.36이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 337ppm이고, Fe 질량 농도는 30ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 70.1%였다(표 1 참조).

[0085] (비교예 2)

[0086] 저품위 규소(Si) 분체를 고품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 480ppm, Fe 질량 농도 300ppm, Cu 질량 농도 50ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 209ppm이고, Fe 질량 농도는 121ppm이며, Cu 질량 농도는 20ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.35였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 205ppm이고, Fe 질량 농도는 25ppm이며, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 71.2%였다(표 1 참조).

[0087] (비교예 3)

[0088] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 혼합 분체의 전체 질량에 대하여 3질량%가 되도록 구리(Cu) 분체를 첨가하고, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 구리 분체로서, 45㎛의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 34ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 30004ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비

(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.04이며, x/y는 0.34였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 14ppm이며, Cu 질량 농도는 3100ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.4m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 82.0%였다(표 1 참조).

[0089] (비교예 4)

[0090] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5μm)로 대체함과 더불어, 혼합 분체의 전체 질량에 대하여 0.08질량%가 되도록 구리(Cu) 분체를 첨가하고, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 분체로서, 45μm의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 35ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 804ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.04이며, x/y는 0.39였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 15ppm이며, Cu 질량 농도는 110ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.4m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 82.5%였다(표 1 참조).

[0091] (비교예 5)

[0092] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5μm)로 대체함과 더불어, 분체 전량에 대하여 5질량%가 되도록 고순도 규소 분체에 대하여 철(Fe) 분체를 첨가하고, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 철 분체로서, 45μm의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 35ppm이고, Fe 질량 농도는 18555ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.35였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 250ppm이며, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.3m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.2%였다(표 1 참조).

[0093] (비교예 6)

[0094] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5μm)로 대체함과 더불어, 분체 전량에 대하여 1질량%가 되도록 고순도 규소 분체에 대하여 철(Fe) 분체를 첨가하고, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 철 분체로서, 45μm의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 35ppm이고, Fe 질량 농도는 3730ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.32였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 120ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 $2.2m^2/g$이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.0%였다(표 1 참조).

실 시 예 5

[0095] 저품위 규소(Si) 분체를 중품위 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 1000ppm, Fe 질량 농도 600ppm, Cu 질량 농도

100ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 리튬디실리케이트($Li_2Si_2O_5$) 분체를 마그네슘실리케이트($MgSiO_3$) 분체(Al 질량 농도 50ppm, Fe 질량 농도 15ppm, Cu 질량 농도 3ppm, 메디안 직경 5㎛)로 대체하고, 중품위 규소(Si) 분체 및 마그네슘실리케이트를 질량비 58.8:100으로 혼합한 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 조립 후의 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 495ppm이고, Fe 질량 농도는 231ppm이며, Cu 질량 농도는 39ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.98이었다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 38ppm이고, Fe 질량 농도는 27ppm이며, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 산화 규소 분체 제조 공정에 있어서의 원료 가열 온도는 1500℃였다. 이 원료 가열 온도는, 규소의 융점(1414℃) 이상 마그네슘실리케이트의 융점(1558℃) 이하이다. 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 75.3%였다(표 1 참조).

[0096] (비교예 7)

[0097] 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는, 실시예 5에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 495ppm이고, Fe 질량 농도는 231ppm이며, Cu 질량 농도는 39ppm이었다(표 1 참조). 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.95였다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 345ppm이고, Fe 질량 농도는 29ppm이며, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 산화 규소 분체 제조 공정에 있어서의 원료 가열 온도는 1500℃였다. 이 원료 가열 온도는, 규소의 융점(1414℃) 이상 마그네슘실리케이트의 융점(1558℃) 이하이다. 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 69.3%였다(표 1 참조).

실 시 예 6

[0098] 저품위 규소(Si) 분체를 고순도 규소(Si) 분체(Al 질량 농도 10ppm, Fe 질량 농도 40ppm, Cu 질량 농도 5ppm, 메디안 직경 2.5㎛)로 대체함과 더불어, 리튬디실리케이트($Li_2Si_2O_5$) 분체를 마그네슘실리케이트($MgSiO_3$) 분체(Al 질량 농도 50ppm, Fe 질량 농도 15ppm, Cu 질량 농도 3ppm, 메디안 직경 5㎛)로 대체하고, 고순도 규소 분체 및 마그네슘실리케이트를 질량비 47.8:100으로 혼합하며, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 31ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.01이며, x/y는 0.94였다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 15ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 산화 규소 분체 제조 공정에 있어서의 원료 가열 온도는 1500℃였다. 이 원료 가열 온도는, 규소의 융점(1414℃) 이상 마그네슘실리케이트의 융점(1558℃) 이하이다. 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.5m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 77.2%였다(표 1 참조).

[0099] (비교예 8)

[0100] 혼합 분체의 전체 질량에 대하여 3질량%가 되도록 구리(Cu) 분체를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그

음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 구리 분체로서, 45㎛의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 30ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 30004ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.97이었다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 14ppm이며, Cu 질량 농도는 3100ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.4m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 75.1%였다(표 1 참조).

[0101] (비교예 9)

[0102] 혼합 분체의 전체 질량에 대하여 0.08질량%가 되도록 구리(Cu) 분체를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 구리 분체로서, 45㎛의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 31ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 804ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.98이었다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 15ppm이며, Cu 질량 농도는 120ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 75.6%였다(표 1 참조).

[0103] (비교예 10)

[0104] 분체 전량에 대하여 5질량%가 되도록 고순도 규소 분체에 대하여 철(Fe) 분체를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 철 분체로서, 45㎛의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 31ppm이고, Fe 질량 농도는 18498ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.95였다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 5ppm이고, Fe 질량 농도는 290ppm이고, Cu 질량 농도는 2ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 74.0%였다(표 1 참조).

[0105] (비교예 11)

[0106] 분체 전량에 대하여 1질량%가 되도록 고순도 규소 분체에 대하여 철(Fe) 분체를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 철 분체로서, 45㎛의 체눈의 체를 통과한 것을 사용했다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 31ppm이고, Fe 질량 농도는 3719ppm이며, Cu 질량 농도는 4ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 조성은 Mg_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.96이었다. 또, 이 마그네슘 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 4ppm이고, Fe 질량 농도는 130ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.4m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 74.6%였다(표 1 참조).

실 시 예 7

[0107] (2) 혼합 공정 전에 저품위 규소(Si) 분체를 물에 접촉시킴과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음

극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 상술한 수처리에서는, 25℃의 정제수 1L에 대하여 100g의 규소 분체를 첨가하고, 자석 교반기를 이용하여 그것을 200rpm으로 1시간 정도 교반하여 규소 분체를 정제수에 분산시킨 후에, JIS P 3801로 규정되는 5종 C에 상당하는 여과지와 흡인 여과기를 이용하여 대부분의 물을 제거한 후, 남은 습윤 규소 분체를, 120℃로 설정한 선반형 온풍 건조기에 투입하여 건조시켰다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 772ppm이고, Fe 질량 농도는 936ppm이며, Cu 질량 농도는 187ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.01이며, x/y는 0.34였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 150ppm이고, Fe 질량 농도는 52ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 75.8%였다(표 1 참조).

실 시 예 8

[0108] (2) 혼합 공정 전에 중품위 규소(Si) 분체를 물에 접촉시킴과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 2에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 상술한 수처리에서는, 25℃의 정제수 1L에 대하여 100g의 규소 분체를 첨가하고, 자석 교반기를 이용하여 그것을 200rpm으로 1시간 정도 교반하여 규소 분체를 정제수에 분산시킨 후에, JIS P 3801로 규정되는 5종 C에 상당하는 여과지와 흡인 여과기를 이용하여 대부분의 물을 제거한 후, 남은 습윤 규소 분체를, 120℃로 설정한 선반형 온풍 건조기에 투입하여 건조시켰다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 232ppm이며, Cu 질량 농도는 39ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.36이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 62ppm이고, Fe 질량 농도는 39ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 77.8%였다(표 1 참조).

실 시 예 9

[0109] (2) 혼합 공정 전에 고품위 규소(Si) 분체를 물에 접촉시킴과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 3에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 상술한 수처리에서는, 25℃의 정제수 1L에 대하여 100g의 규소 분체를 첨가하고, 자석 교반기를 이용하여 그것을 200rpm으로 1시간 정도 교반하여 규소 분체를 정제수에 분산시킨 후에, JIS P 3801로 규정되는 5종 C에 상당하는 여과지와 흡인 여과기를 이용하여 대부분의 물을 제거한 후, 남은 습윤 규소 분체를, 120℃로 설정한 선반형 온풍 건조기에 투입하여 건조시켰다. 또, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 209ppm이고, Fe 질량 농도는 121ppm이며, Cu 질량 농도는 20ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 0.97이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.35였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 32ppm이고, Fe 질량 농도는 25ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 79.8%였다(표 1 참조).

실 시 예 10

[0110] 혼합 공정에 있어서 저품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 79.8:150으로 혼합하여 혼합 분체를 조제함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 1에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 772ppm이고, Fe 질량 농도는 879ppm이며, Cu 질량 농도는 176ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 1.03이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함

유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.02이며, x/y는 0.36이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 148ppm이고, Fe 질량 농도는 25ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 75.8%였다(표 1 참조).

실 시 예 11

[0111] 혼합 공정에 있어서 중품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 79.8:150으로 혼합하여 혼합 분체를 조제함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 2에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 218ppm이며, Cu 질량 농도는 37ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 1.03이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.34였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 50ppm이고, Fe 질량 농도는 24ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 78.1%였다(표 1 참조).

실 시 예 12

[0112] 혼합 공정에 있어서 고품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 79.8:150으로 혼합하여 혼합 분체를 조제함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 3에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 209ppm이고, Fe 질량 농도는 114ppm이며, Cu 질량 농도는 19ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 1.03이었다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.03이며, x/y는 0.36이었다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 27ppm이고, Fe 질량 농도는 20ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.0%였다(표 1 참조).

실 시 예 13

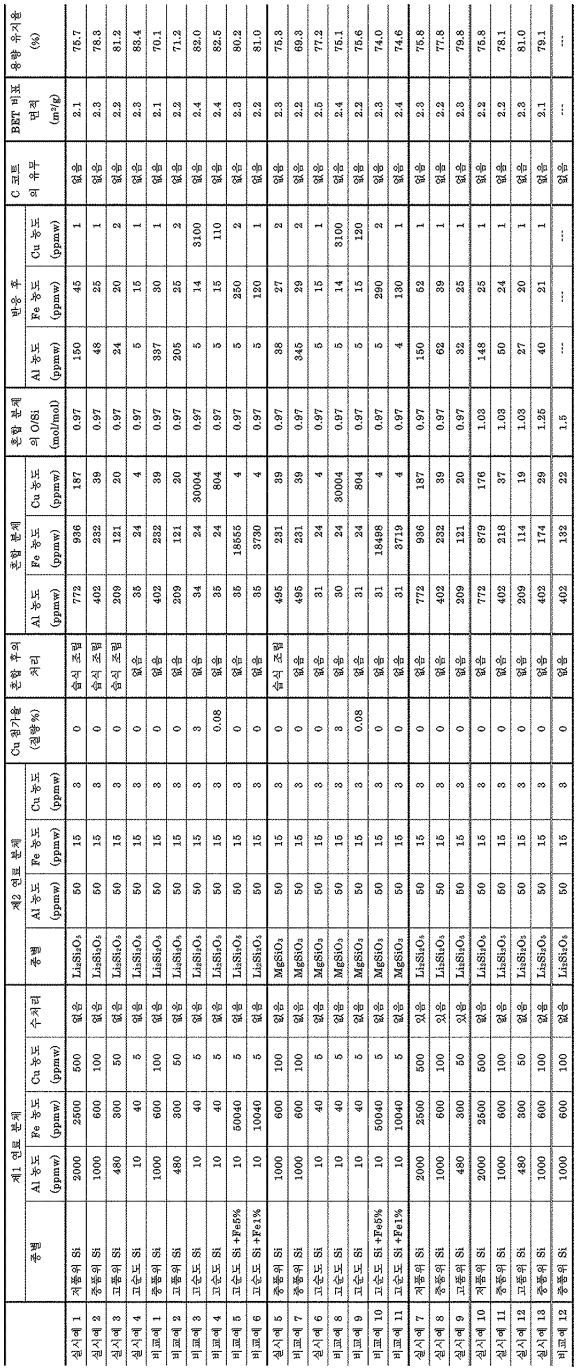
[0113] 혼합 공정에 있어서 중품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 56:150으로 혼합하여 혼합 분체를 조제함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 2에 기재된 제조 방법에 따라 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 174ppm이며, Cu 질량 농도는 29ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 1.25였다. 또, 최종적으로 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체의 조성은 Li_xSiO_y이고, 여기서, y는 1.04이며, x/y는 0.35였다. 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체 중의 Al 질량 농도는 40ppm이고, Fe 질량 농도는 21ppm이며, Cu 질량 농도는 1ppm이었다(표 1 참조). 또, 이 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 79.1%였다(표 1 참조).

[0114] (비교예 12)

[0115] 혼합 공정에 있어서 중품위 규소(Si) 분체 및 리튬디실리케이트 분체를 질량비 37.2:150으로 혼합하여 혼합 분체를 조제함과 더불어, 혼합 공정으로부터 습식 조립 공정을 거치지 않고 산화 규소 분체 제조 공정을 행한(즉, 혼합 공정에서 얻어진 혼합 분체를 그대로 도가니에 투입한) 것 이외에는 실시예 2에 기재된 제조 방법에 따라

목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻으려고 했지만, 반응 속도가 현저하게 저하하여, 목적의 리튬 함유 산화 규소 분체를 얻을 수 없었다. 또한, 혼합 분체 중의 Al 질량 농도는 402ppm이고, Fe 질량 농도는 132ppm이며, Cu 질량 농도는 22ppm이고, 혼합 분체 중의 규소 원소에 대한 산소 원소의 몰비(O/Si)는 1.5였다.

표 1



	종별	제1 원료 분체 Al 농도 (ppmw)	제1 원료 분체 Fe 농도 (ppmw)	제1 원료 분체 Cu 농도 (ppmw)	수처리	종별	제2 원료 분체 Al 농도 (ppmw)	제2 원료 분체 Fe 농도 (ppmw)	제2 원료 분체 Cu 농도 (ppmw)	Cu 첨가율 (질량%)	혼합 후의 처리	혼합 분체 Al 농도 (ppmw)	혼합 분체 Fe 농도 (ppmw)	혼합 분체 Cu 농도 (ppmw)	혼합 분체의 O/Si (mol/mol)	반응 후 Al 농도 (ppmw)	반응 후 Fe 농도 (ppmw)	반응 후 Cu 농도 (ppmw)	C 코트의 유무	BET 비표면적 (m^2/g)	용량 유지율 (%)
실시예 1	저품위 Si	2000	2500	500	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	772	936	187	0.97	150	45	1	있음	2.1	76.7
실시예 2	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	402	232	39	0.97	48	25	1	있음	2.3	78.3
실시예 3	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	209	121	20	0.97	24	20	2	있음	2.2	81.2
실시예 4	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	24	4	0.97	5	15	1	있음	2.3	83.4
비교예 1	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	232	39	0.97	337	30	1	있음	2.1	70.1
비교예 2	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	121	20	0.97	205	25	2	있음	2.2	71.2
비교예 3	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	3	없음	34	24	30004	0.97	5	14	3100	있음	2.4	82.0
비교예 4	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0.08	없음	35	24	804	0.97	5	15	110	있음	2.4	82.5
비교예 5	고순도 Si+Fe5%	10	50040	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	18555	4	0.97	5	250	2	있음	2.3	80.2
비교예 6	고순도 Si+Fe1%	10	10040	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	3730	4	0.97	5	120	1	있음	2.2	81.0
실시예 5	중품위 Si	1000	600	100	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	습식 조립	495	231	39	0.97	38	27	2	있음	2.3	75.3
비교예 7	중품위 Si	1000	600	100	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	495	231	39	0.97	345	29	2	있음	2.2	69.3
실시예 6	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	24	4	0.97	5	15	1	있음	2.5	77.2
비교예 8	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	3	없음	30	24	30004	0.97	5	14	3100	있음	2.4	75.1
비교예 9	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0.08	없음	31	24	804	0.97	5	15	120	있음	2.2	75.6
비교예 10	고순도 Si+Fe5%	10	50040	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	18498	4	0.97	5	290	2	있음	2.3	74.0
비교예 11	고순도 Si+Fe1%	10	10040	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	3719	4	0.97	4	130	1	있음	2.4	74.6
실시예 7	저품위 Si	2000	2500	500	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	772	936	187	0.97	150	62	1	있음	2.3	75.8
실시예 8	중품위 Si	1000	600	100	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	232	39	0.97	62	39	1	있음	2.2	77.8
실시예 9	고품위 Si	480	300	50	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	121	20	0.97	32	25	1	있음	2.3	79.8
실시예 10	저품위 Si	2000	2500	500	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	772	879	176	1.03	148	25	1	있음	2.2	75.8
실시예 11	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	218	37	1.03	50	24	1	있음	2.2	78.1
실시예 12	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	114	19	1.03	27	20	1	있음	2.3	81.0
실시예 13	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	174	29	1.25	40	21	1	있음	2.1	79.1
비교예 12	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	132	22	1.5	---	---	---	있음	---	---

[0116]

[0117] (고찰)

[0118] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 습식 조립을 거쳐 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극인 편이, 습식 조립을 거치지 않고 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극보다 용량 유지율이 높아졌다. 또, 얻어진 산화 규소 분체 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도가 낮을수록, 용량 유지율이 높아지는 것이 밝혀졌다(실시예 1~3 참조).

[0119] 또, 표 1로부터 명백한 바와 같이, 혼합 원료 중의 알루미늄 원소 질량 농도를 50ppm 미만으로 하고, 철 원소

농도를 1000ppm 미만으로 하며, 구리 원소 농도를 200ppm 미만으로 하여 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극인 편이, 혼합 원료 중의 알루미늄 원소 질량 농도를 50ppm 이상으로 하고, 철 원소 농도를 1000ppm 이상으로 하며, 구리 원소 농도를 200ppm 이상으로 하여 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극보다 용량 유지율이 높아졌다. 또, 얻어진 산화 규소 분체 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도가 낮을수록, 용량 유지율이 높아지는 것이 밝혀졌다(실시예 4 참조).

[0120] 또, 표 1로부터 명백한 바와 같이, 규소 분체의 수처리를 거쳐 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극인 편이, 규소 분체의 수처리를 거치지 않고 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극보다 용량 유지율이 높아졌다. 또, 얻어진 산화 규소 분체 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도가 낮을수록, 용량 유지율이 높아지는 것이 밝혀졌다(실시예 7~9 참조).

[0121] 또, 표 1로부터 명백한 바와 같이, 혼합 원료 중의 O/Si비를 1 초과 1.5 미만으로 하여 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극인 편이, 혼합 원료 중의 O/Si비를 1 이하로 하여 제조된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극보다 용량 유지율이 높아졌다. 또, 얻어진 산화 규소 분체 중의 알루미늄 원소 농도, 철 원소 농도, 구리 원소 농도가 낮을수록, 용량 유지율이 높아지는 것이 밝혀졌다(실시예 7~12 참조).

실 시 예 14

[0122] 실시예 1에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 1.9m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.5%였다(표 2 참조).

실 시 예 15

[0123] 실시예 2에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 82.5%였다(표 2 참조).

실 시 예 16

[0124] 실시예 3에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 87.3%였다(표 2 참조).

실 시 예 17

[0125] 실시예 4에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco

사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 88.9%였다(표 2 참조).

[0126] (비교예 13)

[0127] 비교예 1에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 1.9m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 78.9%였다(표 2 참조).

[0128] (비교예 14)

[0129] 비교예 2에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 79.6%였다(표 2 참조).

[0130] (비교예 15)

[0131] 비교예 3에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 87.1%였다(표 2 참조).

[0132] (비교예 16)

[0133] 비교예 4에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 87.5%였다(표 2 참조).

[0134] (비교예 17)

[0135] 비교예 5에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco

사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 85.4%였다(표 2 참조).

[0136] (비교예 18)

[0137] 비교예 6에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 86.0%였다(표 2 참조).

실 시 예 18

[0138] 실시예 5에서 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 마그네슘 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.2%였다(표 2 참조).

[0139] (비교예 19)

[0140] 비교예 7에서 얻어진 마그네슘 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 마그네슘 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 마그네슘 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이며, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율 78.3%였다(표 2 참조).

실 시 예 19

[0141] 실시예 6에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.3m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 83.3%였다(표 2 참조).

[0142] (비교예 20)

[0143] 비교예 8에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함

유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.0%였다(표 2 참조).

[0144] (비교예 21)

[0145] 비교예 9에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 81.5%였다(표 2 참조).

[0146] (비교예 22)

[0147] 비교예 10에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.0%였다(표 2 참조).

[0148] (비교예 23)

[0149] 비교예 11에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.2m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.2%였다(표 2 참조).

실 시 예 20

[0150] 실시예 7에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco 사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.4%였다(표 2 참조).

실 시 예 21

[0151] 실시예 8에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃

로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 82.0%였다(표 2 참조).

실 시 예 22

[0152] 실시예 9에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 85.1%였다(표 2 참조).

실 시 예 23

[0153] 실시예 10에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 80.6%였다(표 2 참조).

실 시 예 24

[0154] 실시예 11에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.0m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 82.3%였다(표 2 참조).

실 시 예 25

[0155] 실시예 12에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 2.1m^2/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 86.2%였다(표 2 참조).

실 시 예 26

[0156] 실시예 13에서 얻어진 리튬 함유 산화 규소 분체를 로터리 킬른에 주입하고, 아르곤 가스와 프로판 가스를 700 ℃로 유통시키는 열 CVD에 의하여 리튬 함유 산화 규소 분체에 대하여 탄소 피복 처리를 행했다. 또한, 리튬 함유 산화 규소 분체의 질량에 대한 탄소의 질량 비율은 2질량%였다. 이 질량 비율은, 탄소 농도 분석 장치(Leco사 제조의 CS400)를 이용하여 산소 기류 연소-적외선 흡수법에 의하여 이산화 탄소 가스를 분석함으로써 정량 평가한 탄소량의 결과로부터 산출했다. 그리고, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적을 측정함과 더불어, 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체로부터 음극을 제조하고 그 음극의 용량 유지율을 측정했다. 또, 얻어진 탄소 피복 리튬 함유 산화 규소 분체의 BET 비표면적은 1.9㎡/g이고, 음극의 50사이클 후의 용량 유지율은 83.8%였다(표 2 참조).

표 2

	종별	제1 원료 분체				종별	제2 원료 분체			Cu 첨가율 (질량%)	혼합 후의 처리	혼합 분체			혼합 분체의 O/Si (mol/mol)	반응 후			C 코트의 유무	BET 비표면적 (㎡/g)	용량 유지율 (%)
		Al 농도 (ppmw)	Fe 농도 (ppmw)	Cu 농도 (ppmw)	수처리		Al 농도 (ppmw)	Fe 농도 (ppmw)	Cu 농도 (ppmw)			Al 농도 (ppmw)	Fe 농도 (ppmw)	Cu 농도 (ppmw)		Al 농도 (ppmw)	Fe 농도 (ppmw)	Cu 농도 (ppmw)			
실시예 14	저품위 Si	2000	2500	500	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	772	936	187	0.97	150	45	1	있음	1.9	80.5
실시예 15	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	402	232	39	0.97	48	25	1	있음	2.1	82.5
실시예 16	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	습식 조립	209	121	20	0.97	24	20	2	있음	2.0	87.3
실시예 17	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	24	4	0.97	5	15	1	있음	2.1	88.9
비교예 13	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	232	39	0.97	337	20	1	있음	1.9	78.9
비교예 14	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	121	20	0.97	205	25	2	있음	2.0	79.6
비교예 15	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	3	없음	34	24	30004	0.97	5	14	3100	있음	2.2	87.1
비교예 16	고순도 Si	10	40	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0.08	없음	35	24	804	0.97	5	15	110	있음	2.2	87.5
비교예 17	고순도 Si +Fe5%	10	50040	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	18555	4	0.97	5	250	2	있음	2.1	85.4
비교예 18	고순도 Si +Fe1%	10	10040	5	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	35	3730	4	0.97	5	120	1	있음	2.0	86.0
실시예 18	중품위 Si	1000	600	100	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	습식 조립	495	289	39	0.97	38	27	2	있음	2.1	81.2
비교예 19	중품위 Si	1000	600	100	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	495	289	39	0.97	345	29	2	있음	2.0	78.8
실시예 19	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	27	4	0.97	5	15	1	있음	2.3	83.3
비교예 20	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	3	없음	30	27	30004	0.97	5	14	3100	있음	2.2	81.0
비교예 21	고순도 Si	10	40	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0.08	없음	31	27	804	0.97	5	15	120	있음	2.0	81.5
비교예 22	고순도 Si +Fe5%	10	50040	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	23500	4	0.97	5	290	2	있음	2.1	80.0
비교예 23	고순도 Si +Fe1%	10	10040	5	없음	$MgSiO_3$	50	15	3	0	없음	31	4700	4	0.97	4	130	1	있음	2.2	80.2
실시예 20	저품위 Si	2000	2500	500	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	772	936	187	0.97	150	62	1	있음	2.1	80.4
실시예 21	중품위 Si	1000	600	100	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	232	39	0.97	62	89	1	있음	2.0	82.0
실시예 22	고품위 Si	480	300	50	있음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	121	20	0.97	32	25	1	있음	2.1	85.1
실시예 23	저품위 Si	2000	2500	500	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	772	879	187	1.03	148	25	1	있음	2.0	80.6
실시예 24	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	218	39	1.03	60	24	1	있음	2.0	82.3
실시예 25	고품위 Si	480	300	50	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	209	114	20	1.03	27	20	1	있음	2.1	86.2
실시예 26	중품위 Si	1000	600	100	없음	$Li_2Si_2O_5$	50	15	3	0	없음	402	174	39	1.25	40	21	1	있음	1.9	83.8

[0157]

[0158] (고찰)

[0159] 표 1 및 표 2로부터 명백한 바와 같이, 탄소 피복된 산화 규소 분체로부터 형성된 음극인 편이, 탄소 피복 되지 않은 산화 규소 분체보다 용량 유지율이 높아졌다.

부호의 설명

[0160] 100 증착 장치

110 도가니

120 히터

130 증착 드럼

141 스크레이퍼

143 입상체 가이드

150 챔버

151 챔버 본체부

152 회수부

153 배기관

160 원료 공급 호퍼

170 원료 도입관

180 회수 용기

190 회수관

Gg 가스 가이드

OP 개구

RM 석출실

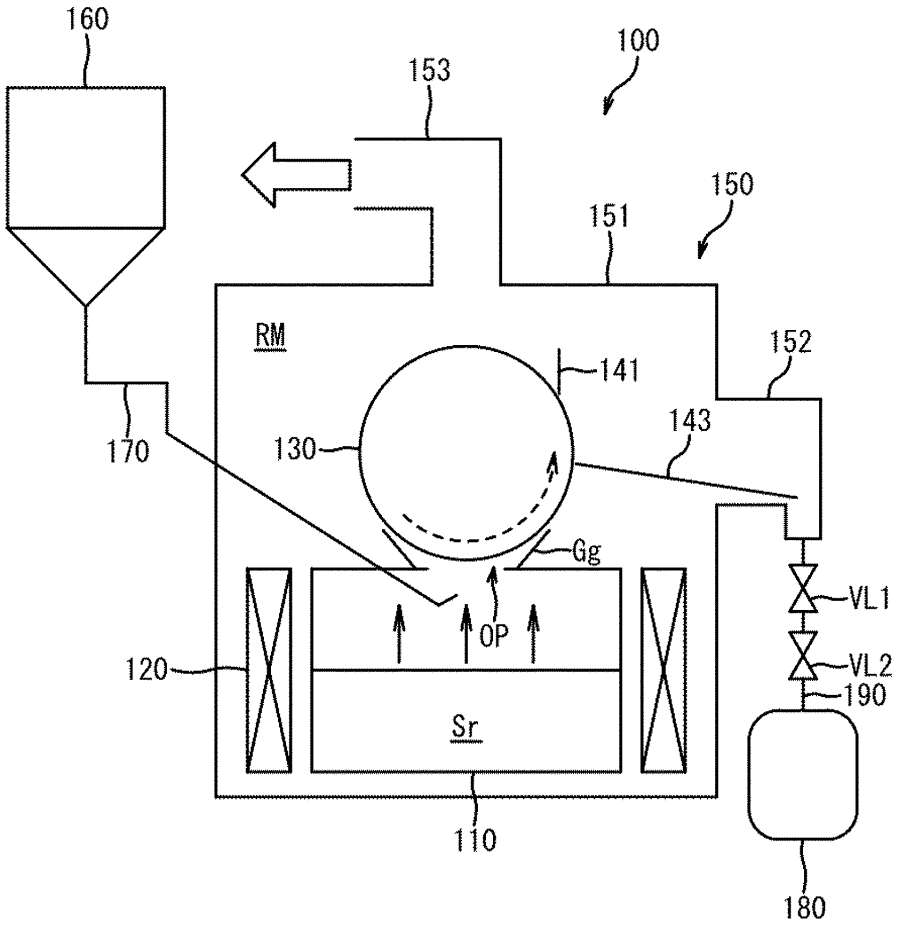
Sr 용탕

VL1 제1 밸브

VL2 제2 밸브

도면

도면1


160
153
100
150
151
RM
152
141
143
130
170
Gg
VL1
VL2
190
OP
120
Sr
110
180