

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2018/225971 A1

2018 년 12 월 13 일 (13.12.2018) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89,
Chungcheongnam-do (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/006043

(72) 발명자: 김향연 (KIM, Hyang Yeon); 62285 광주시 광
산구 산월로 80, Gwangju (KR). 오민석 (OH, Min Suk);
57810 광주시 광양시 금호로 130, Gwangju (KR).

(22) 국제출원일:

2018 년 5 월 28 일 (28.05.2018)

(74) 대리인: 한상수 (HAN, Sang Soo); 06747 서울시 서초구
바우피로 190, 3층, Seoul (KR).

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0070921 2017 년 6 월 7 일 (07.06.2017) KR

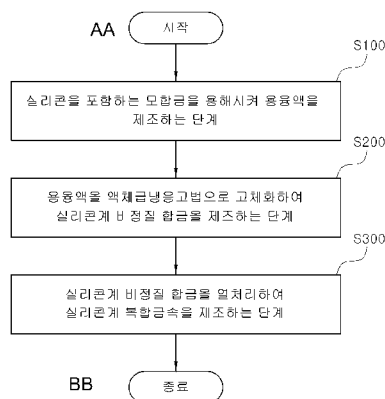
10-2018-0050575 2018 년 5 월 2 일 (02.05.2018) KR

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE
OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME ANODE

(54) 발명의 명칭: 리튬이차전지용 음극활물질, 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지



S100...Step of melting master alloy including silicon to prepare melt solution

S200...Step of solidifying melt solution in splat quenching solidification
manner to prepare silicon-based amorphous alloy

S300...Step of thermally treating silicon-based amorphous alloy to prepare
silicon-based composite metal

AA...Start

BB...Stop

(57) Abstract: The present invention provides an anode active material for a lithium secondary battery, the anode active material comprising: an inactive matrix including a 30 at% to 60 at% of silicon (Si), 15 at% to 50 at% of aluminum (Al), 5 at% to 25 at% of iron (Fe), 0.1 at% to 5 at% of copper (Cu), and 1 at% to 25 at% of nickel (Ni); and active silicon nanoparticles uniformly dispersed and deposited on the inactive matrix, a fabrication method therefor, and a lithium secondary battery comprising the same anode active material. Accordingly, the lithium secondary battery of the present invention has a yield strength sufficient to endure the expansion stress of the silicon particles caused by the intercalation of lithium ions during charging and discharging and thus can restrain the particle

[다음 쪽 계속]

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

refinement caused by the volume expansion and shrinkage of the anode active material during charging and discharging and thus has an improved property in the service life thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함하는 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 따라서 본 발명의 리튬이차전지는 충·방전 진행 시 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation)에 의한 실리콘 입자의 팽창응력을 견딜 수 있는 항복강도를 가져서, 충·방전 진행 시 음극활물질의 파괴 팽창 및 수축에 의한 입자 미분화가 억제될 수 있어 수명 특성이 향상될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지용 음극활물질, 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지용 음극활물질, 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 실리콘, 알루미늄, 철, 구리 및 니켈을 포함하는 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질, 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전 세계적으로 무선전력전송기술을 이용한 무선충전 기능이 스마트폰에 적용되기 시작하면서, 케이블에 의한 전원 연결 없이 언제 어디서나 배터리를 충전할 수 있는 무선충전 기술이 IT와 접목되고 있다. 이에 따라, 텔레비전, 냉장고와 같은 가전기기나 전기 자동차뿐만 아니라 신체에 착용 또는 부착이 가능한 웨어러블 디바이스 분야에까지 확대 적용될 것으로 예상되고 있다.
- [3] 이러한 산업 환경에서 리튬이차전지는 스마트폰, 노트북, 디지털 카메라와 같은 휴대용 정보기기, 소형가전·의료기기, 전기자동차 및 대용량 전력저장 시스템에 적용되는 에너지저장 매체로서 그 적용범위가 점차 확대되어, 고용량, 고출력, 장수명, 고안전성과 같은 성능 향상에 대한 요구가 증대되고 있다.
- [4] 리튬이차전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 전극들 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 전해액을 주입시켜 제조되는 것이 일반적이며, 상기 음극 및 양극에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의한 산화 환원 반응에 의하여 전기가 생성되거나 소비된다.
- [5] 리튬이차전지의 성능 향상은 용량, 출력 등의 제반 특성에 결정적인 영향을 미치는 양극, 음극, 전해질, 분리막의 4가지 핵심 소재의 기술 개발에 의한 것이라고 할 수 있다. 현재 리튬이차전지에 사용되고 있는 양극활물질 및 음극활물질의 용량은 이미 이론용량에 근접한 상태에 도달하였기 때문에, 무선충전 에너지저장에 적합한 고용량 및 고출력의 전지 구현을 위해서 신규 음극활물질에 대한 필요성이 증대되고 있다.
- [6] 통상적으로, 리튬이차전지에 널리 사용되고 있는 음극활물질인 흑연(graphite)은 층상 구조를 가지고 있어 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 매우 유용한 특징을 지닌다. 흑연은 이론적으로 372 mAh/g의 용량을 나타내지만 최근의 고용량의 리튬 전지에 대한 수요가 증가함에 따라 흑연을 대체할 수 있는 새로운 전극이 요구되고 있다. 이에 따라, 고용량의 음극 활물질로 실리콘(Si), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 알루미늄(Al) 등과 같이 리튬 이온과 전기화학적인 합금을

- 형성하는 전극 활물질에 대하여 상용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [7] 실리콘(Si)을 음극활물질로 사용할 경우, 반복적인 충·방전에 의해 리튬 이온이 삽입 및 탈리되는 과정에서 체적 변화로 인한 실리콘 입자의 균열 및 깨짐이 발생하는 문제점이 있었다. 이러한 문제점으로 인해 음극활물질 입자의 표면적이 증가하고, 이로 인하여 비수전해질의 분해 생성물로 이루어지는 피막층이 음극활물질 표면에 두껍게 형성되어 음극활물질과 비수전해질 사이의 계면 저항이 증가하여 충·방전 수명 특성이 저하되는 문제점이 있었다.
- [8] 현재, 이러한 음극활물질로서의 실리콘(Si)의 문제점을 극복하기 위하여, 실리콘 재료의 형상과 입자 크기를 제어하거나 합금화, 산화물화 및 탄소 재료와의 복합화 등의 다양한 방법이 시도되고 있으나 근본적인 문제점은 해결하지 못하는 실정이다.
- [9] [선행기술문헌]
- [10] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-1385602호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 종래의 실리콘(Si)을 음극활물질로 사용하였을 때의 체적 변화로 인한 수명 특성 저하를 개선하고자, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함하는 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 1 nm 내지 30 nm 급의 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 음극활물질을 이용하여 반복적인 충·방전이 진행되어도 수명이 저하되지 않는 리튬이차전지를 제공하는 것을 일목적으로 한다.
- [12] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 실리콘을 포함하는 모합금을 용해시켜 용융액을 제조하는 단계; 상기 용융액을 액체급냉응고법으로 고체화하여 실리콘계 비정질 합금을 제조하는 단계; 및 상기 실리콘계 비정질 합금을 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 실리콘계 복합 금속은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극활물질용 복합금속 제조방법을 제공한다.
- [14] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 실리콘계 복합 금속은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예는 실리콘(Si) 30

at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질을 제공한다.

- [16] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 매트릭스는 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질일 수 있다.
- [17] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 매트릭스는 결정질 매트릭스 및 비정질 매트릭스 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질일 수 있다.
- [18] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질일 수 있다.
- [19] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자는 결정질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질일 수 있다.
- [20] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질일 수 있다.
- [21] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함하고, 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전재 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함하며, 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극을 제공한다.
- [22] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극일 수 있다.
- [23] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극일 수 있다.
- [24] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극일 수 있다.
- [25] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극일 수 있다.

- [26] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극일 수 있다.
- [27] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함하고, 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전재 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함하고, 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [28] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지일 수 있다.
- [29] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지일 수 있다.
- [30] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지일 수 있다.
- [31] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지일 수 있다.
- [32] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [33] 본 발명의 일 효과로서, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함하는 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 음극활물질은 비활성 매트릭스 내의 철(Fe)과 구리(Cu)가 분리되는 경향이 있기 때문에 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 발생할 수 있다.
- [34] 이에 따라, 상기 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상에 의해 결정화 온도가 낮은 과실리콘(Si-rich) 영역이 형성되어 열처리 시 활성 실리콘 입자가 우선적으로 미세하게 석출되고, 비활성 매트릭스는 결정질 구조 또는 비정질 구조를 형성할 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 효과로서, 음극활물질 내의 비활성 매트릭스는 리튬 이온과 반응하지 않는 구조를 형성하면서 음극활물질의 부피 팽창을 억제하는 역할을 할 수 있고, 상기 활성 실리콘 나노입자는 리튬 이온과 가역 반응할 수 있으므로

음극활물질의 용량과 직접적인 관련이 있어, 음극활물질의 용량 특성을 나타낼 수 있다.

- [36] 따라서, 상기 음극활물질의 충·방전 진행 시 상기 비활성 매트릭스가 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation)에 의한 실리콘 입자의 팽창응력을 견딜 수 있는 항복강도를 가져서, 충·방전 진행 시 음극활물질의 파괴 팽창 및 수축에 의한 입자 미분화가 억제될 수 있다.
- [37] 따라서, 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질을 이용하여 리튬이차전지를 제조하면, 초기 쿨롱 효율이 80 % 이상으로 우수하며, 30 사이클 후에도 용량이 유지되는 수명 특성을 가질 수 있다.
- [38] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 음극활물질용 복합금속 제조방법의 순서도이다.
- [40] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질을 시차주사열량분석기(DSC, Differential scanning Calorimetry)로 온도에 따른 발열에너지를 상대적으로 나타낸 그래프이다.
- [41] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질의 결정성을 나타낸 회절패턴이다.
- [42] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극활물질의 성분 분포를 나타낸 TEM-EDS 이미지들이다.
- [43] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 충방전 사이클 수명을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [45] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [46] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [47] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [48]
- [49] 본 발명에서는 액체급냉응고법(Rapidly Solidification Process)과 합금설계 기술을 이용하여, 무선충전 에너지저장에 적합한 고용량, 고출력의 실리콘 합금계 음극활물질을 제조하고자 한다.
- [50] 현재까지 기계적 합금화법인 볼밀링(Ball Milling)이나 액체급냉응고법(Rapidly Solidification Process)을 이용하여 실리콘 합금계 음극활물질 제조에 대한 연구는 계속 진행되고 있으나, 제조공정변수(볼밀링 시간, 분말 입자의 크기, 용탕의 냉각속도) 제어의 어려움으로 실리콘 상(Si phase)만의 크기를 100nm 이하 급으로 균일하고 재현성 있게 매트릭스 상(matrix phase)에 분산 석출시켜, 실리콘 재료의 부피팽창 문제를 해결한 실리콘 합금계 음극활물질에 대한 연구보고는 없으며, 본 발명에서는 다음의 세가지 방법순으로 이러한 문제를 해결하고자 한다.
- [51] 첫째, 열처리 후 Cu Clustering 효과의 미세조직을 고려한 실리콘계 아몰퍼스 합금 설계.
- [52] 둘째, 액체급냉응고법(Rapidly Solidification Process)을 이용한 실리콘계 아몰퍼스 합금 제조.
- [53] 셋째, 실리콘계 아몰퍼스 합금의 열처리를 통한 활성금속만이 매트릭스에 균일 분산 석출된 미세조직 구현.
- [54] 상기 과정을 통하여 최종적으로, 충·방전 사이클 진행 시 리튬 이온의 인터칼렉션(intercalation)에 의한 실리콘 입자의 팽창응력을 견뎌낼 수 있는 항복강도를 갖는 매트릭스 상(matrix phase)에 100nm급 크기의 실리콘 상이 균일 분산 석출된 미세조직을 구현하여, 리튬이온의 삽입·탈리 반응으로 발생하는 실리콘 입자의 부피 팽창·수축에 의한 입자 미분화를 억제하고자 한다.
- [55] 도 1을 참조하면, 본 발명은 실리콘을 포함하는 모합금을 용해시켜 용융액을 제조하는 단계(S100); 상기 용융액을 액체급냉응고법으로 고체화하여 실리콘계 비정질 합금을 제조하는 단계(S200); 및 상기 실리콘계 비정질 합금을 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조하는 단계(S300)를 포함하고, 상기 실리콘계 복합 금속은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극활물질용 복합금속 제조방법을 제공한다.

- [56] 상기 실리콘계 복합 금속은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함할 수 있다.
- [57] 본 발명의 리튬이차전지용 음극활물질은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함하는 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있다.
- [58] 상기 음극활물질을 구성하는 실리콘(Si)은 비활성 매트릭스 내의 실리콘(Si)과 활성 실리콘 나노입자가 혼합되어 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 리튬 이온과 가역 반응할 수 있으므로 음극활물질의 용량과 직접적인 관련이 있고, 비활성 매트릭스는 리튬 이온과 반응하지 않는 구조를 형성하면서 음극활물질의 부피 팽창을 억제하는 역할을 할 수 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스 내에 균일하게 분산 석출될 수 있다.
- [59] 상기 리튬이차전지용 음극활물질에서 실리콘(Si)은 음극활물질이 리튬이차전지의 음극으로서 이용될 때에 리튬 이온의 흡장 및 방출에 관여할 수 있다. 따라서, 실리콘(Si)이 리튬이차전지용 음극활물질에 포함되는 양은 상기 음극활물질의 용량 및 수명 특성과 관계가 있다. 구체적으로, 실리콘(Si)이 합금에 더 많이 포함될수록, 음극활물질의 용량이 향상될 수 있으나, 수명 특성은 다소 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극활물질은 용량을 향상시키기 보다는 수명 특성을 향상시키기 위해 상기 음극활물질 내의 실리콘(Si)의 함량은 30 at% 내지 60 at% 수준이 바람직하다. 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 미만일 경우, 리튬이차전지용 음극활물질로서 용량을 구현하기에 과도하게 적은 용량을 나타낼 수 있어 바람직하지 않고, 상기 실리콘(Si)의 함량이 60 at% 초과일 경우, 비활성 매트릭스를 구성하는 실리콘(Si) 이외의 성분의 함량이 적어 리튬이차전지용 음극활물질의 수명 개선 효과가 나타나기 어려울 수 있어 바람직하지 않다.
- [60] 일반적으로 구리(Cu) 및 철(Fe)은 상온에서 고체 상태일 때 실리콘(Si)에 고용되기 어려우나, 멜트 스피닝 등의 액체급냉응고법과 같은 제조방법을 이용하면, 구리(Cu)를 실리콘(Si)에 강제로 고용시킬 수 있다. 강제로 고용된 구리(Cu)는 철(Fe)과 분리되려는 경향이 있는데, 이러한 경향으로 인해 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 발생하게 된다. 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 나타나는 부분에 활성 실리콘 나노입자가 균일하게 분산 석출될 수 있으며, 이러한 현상으로 인해 본 발명의 음극활물질은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있다.
- [61] 상기 구리(Cu)의 함량은 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 내지 60 at%일 때, 0.1 at% 내지 5 at%인 것이 바람직하다. 이는 상기 구리(Cu)의 함량이 0.1 at% 미만일 경우, 전술한 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 미미하여 활성 실리콘 나노입자의 분산 석출이 일어나지 않을 수 있어 바람직하지 않기 때문이다.

또한, 상기 구리(Cu) 함량이 5 at% 초과일 경우, 오히려 구리(Cu)가 불순물로 작용할 수 있어 바람직하지 않기 때문에, 상기 구리(Cu)의 함량은 0.1 at% 내지 5 at%가 바람직한 수준이다.

[62] 본 발명에서는 비활성 매트릭스에 포함되는 니켈(Ni) 및 철(Fe)이 음극활물질의 용량을 향상시키는 역할을 할 수 있기 때문에, 용량 특성의 개선할 수 있다.

[63] 상기 비활성 매트릭스는 전술한 바와 같이, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함하는 5성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있지만, 상기 5성분계에 지르코늄(Zr) 0.1 at% 내지 5 at%를 더 포함하여 6성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있다. 이때, 지르코늄(Zr)은 음극활물질의 조직을 미세하게 만들고, 수명 특성을 개선시키는 역할을 할 수 있다.

[64] 또한, 상기 지르코늄(Zr) 이외에도, 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함할 수 있어, 6성분계 이상을 포함하는 실리콘계 합금을 상기 비활성 매트릭스로 사용할 수 있으며, 용량 특성 또는 수명 특성을 개선시키기 위한 성분으로 사용될 수 있다.

[65] 상기 비활성 매트릭스는 결정질 매트릭스 및 비정질 매트릭스 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 상기 활성 실리콘 나노입자는 결정질 상일 수 있으며, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 20 nm일 수 있다.

[66]

[67] 이하, 리튬이차전지용 음극에 대하여 설명한다.

[68] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함하고, 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전제 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함하며, 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있다.

[69] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체로는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 구체적으로 얇은 전도성 호일(foil) 또는 발포체(foam)일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 구리, 금, 니켈, 스테인레스 또는 티타늄을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[70] 상기 음극활물질층은 음극활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 음극활물질층 형성용 조성물을 제조한 후 상기 조성물이 음극 집전체 상에 도포된 형태일 수 있다. 이와 같은 음극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[71] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수

있으며, 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함할 수 있다.

[72] 상기 음극활물질을 구성하는 실리콘(Si)은 비활성 매트릭스 내의 실리콘(Si)과 활성 실리콘 나노입자가 혼합되어 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 리튬 이온과 가역 반응할 수 있으므로 음극활물질의 용량과 직접적인 관련이 있고, 비활성 매트릭스는 리튬 이온과 반응하지 않는 구조를 형성하면서 음극활물질의 부피 팽창을 억제하는 역할을 할 수 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스 내에 균일하게 분산 석출될 수 있다.

[73] 상기 리튬이차전지용 음극활물질에서 실리콘(Si)은 음극활물질이 리튬이차전지의 음극으로서 이용될 때에 리튬 이온의 흡장 및 방출에 관여할 수 있다. 따라서, 실리콘(Si)이 리튬이차전지용 음극활물질에 포함되는 양은 상기 음극활물질의 용량 및 수명 특성과 관계가 있다. 구체적으로, 실리콘(Si)이 합금에 더 많이 포함될수록, 음극활물질의 용량이 향상될 수 있으나, 수명 특성은 다소 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극활물질은 용량을 향상시키기 보다는 수명 특성을 향상시키기 위해 상기 음극활물질 내의 실리콘(Si)의 함량은 30 at% 내지 60 at% 수준이 바람직하다. 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 미만일 경우, 리튬이차전지용 음극활물질로서 용량을 구현하기에 과도하게 적은 용량을 나타낼 수 있어 바람직하지 않고, 상기 실리콘(Si)의 함량이 60 at% 초과일 경우, 비활성 매트릭스를 구성하는 실리콘(Si) 이외의 성분의 함량이 적어 리튬이차전지용 음극활물질의 수명 개선 효과가 나타나기 어려울 수 있어 바람직하지 않다.

[74] 일반적으로 구리(Cu) 및 철(Fe)은 상온에서 고체 상태일 때 실리콘(Si)에 고용되기 어려우나, 멜트 스피닝 등의 액체급냉응고법과 같은 제조방법을 이용하면, 구리(Cu)를 실리콘(Si)에 강제로 고용시킬 수 있다. 강제로 고용된 구리(Cu)는 철(Fe)과 분리되려는 경향이 있는데, 이러한 경향으로 인해 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 발생하게 된다. 구리 클러스터링(Cu clustering)이 나타나는 부분에 활성 실리콘 나노입자가 균일하게 분산 석출될 수 있으며, 이러한 현상으로 인해 본 발명의 음극활물질은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있다.

[75] 상기 구리(Cu)의 함량은 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 내지 60 at%일 때, 0.1 at% 내지 5 at%인 것이 바람직하다. 이는 상기 구리(Cu)의 함량이 0.1 at% 미만일 경우, 전술한 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 미미하여 활성 실리콘 나노입자의 분산 석출이 일어나지 않을 수 있어 바람직하지 않기 때문이다. 또한, 상기 구리(Cu) 함량이 5 at% 초과일 경우, 오히려 구리(Cu)가 불순물로 작용할 수 있어 바람직하지 않기 때문에, 상기 구리(Cu)의 함량은 0.1 at% 내지 5 at%가 바람직한 수준이다.

- [76] 본 발명에서는 비활성 매트릭스에 포함되는 니켈(Ni) 및 철(Fe)이 음극활물질의 용량을 향상시키는 역할을 할 수 있기 때문에, 용량 특성의 개선할 수 있다.
- [77] 상기 비활성 매트릭스는 전술한 바와 같이, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함하는 5성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있지만, 상기 5성분계에 지르코늄(Zr) 0.1 at% 내지 5 at%를 더 포함하여 6성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있다. 이때, 지르코늄(Zr)은 음극활물질의 조직을 미세하게 만들고, 수명 특성을 개선시키는 역할을 할 수 있다.
- [78] 또한, 상기 지르코늄(Zr) 이외에도, 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함할 수 있어, 6성분계 이상을 포함하는 실리콘계 합금을 상기 비활성 매트릭스로 사용할 수 있으며, 용량 특성 또는 수명 특성을 개선시키기 위한 성분으로 사용될 수 있다.
- [79] 상기 비활성 매트릭스는 결정질 매트릭스 및 비정질 매트릭스 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 상기 활성 실리콘 나노입자는 결정질 상일 수 있으며, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 20 nm일 수 있다.
- [80] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전제 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함할 수 있다.
- [81] 상기 도전제는 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 리튬이차전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 구체적으로, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 폴리머 물질 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [82] 상기 도전제의 함량이 1 wt% 미만일 경우, 도전제 사용에 따른 전도성 개선 및 그에 따른 수명 특성 개선 효과가 미미하고, 상기 도전제 함량이 5 wt% 초과일 경우, 도전제의 비표면적 증가로 인해 도전제 및 전해액 간의 반응이 증가하여 수명 특성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 보다 구체적으로, 상기 도전제의 함량은 1 wt% 내지 3 wt%가 바람직할 수 있다.
- [83] 상기 바인더는 음극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 음극활물질을 음극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적으로, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸 셀룰로즈, 히드록시프로필 셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔, 아크릴레이티드

스티렌-부타디엔 및 에폭시 수지 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [84] 상기 바인더의 함량이 7 wt% 미만일 경우, 음극 내에 충분한 접착력을 나타내기 어려워 바람직하지 않고, 상기 바인더의 함량이 15 wt% 초과일 경우, 리튬이차전지의 용량 특성 저하의 우려가 있어서 바람직하지 않다. 보다 구체적으로, 상기 바인더의 함량은 7 wt% 내지 10 wt%가 바람직할 수 있다.
- [85] 상기 도전재의 함량이 1 wt% 내지 10 wt%가 바람직하고, 상기 바인더의 함량이 7 wt% 내지 15 wt%가 바람직하기 때문에, 상기 음극활물질 층에서 음극활물질의 함량은 75 wt% 내지 92 wt%가 바람직한 수준이다.
- [86] 상기 음극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합시키기 위한 용매로는 N-메틸피롤리돈 또는 n-헥산 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [87]
- [88] 이하, 리튬이차전지에 대하여 설명한다.
- [89] 본 발명의 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하고, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함할 수 있다.
- [90] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체로는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 구체적으로 얇은 전도성 호일(foil) 또는 발포체(foam)일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 구리, 금, 니켈, 스테인레스 또는 티타늄을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [91] 상기 음극활물질층은 음극활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 음극활물질층 형성용 조성물을 제조한 후 상기 조성물이 음극 집전체 상에 도포된 형태일 수 있다. 이와 같은 음극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [92] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있으며, 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함할 수 있다.
- [93] 상기 음극활물질을 구성하는 실리콘(Si)은 비활성 매트릭스 내의 실리콘(Si)과 활성 실리콘 나노입자가 혼합되어 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 리튬 이온과 가역 반응할 수 있으므로 음극활물질의 용량과 직접적인 관련이 있고, 비활성 매트릭스는 리튬 이온과 반응하지 않는 구조를 형성하면서 음극활물질의 부피 팽창을 억제하는 역할을 할 수 있다. 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스 내에 균일하게 분산 석출될 수 있다.
- [94] 상기 리튬이차전지용 음극활물질에서 실리콘(Si)은 음극활물질이 리튬이차전지의 음극으로서 이용될 때에 리튬 이온의 흡장 및 방출에 관여할 수

있다. 따라서, 실리콘(Si)이 리튬이차전지용 음극활물질에 포함되는 양은 상기 음극활물질의 용량 및 수명 특성과 관계가 있다. 구체적으로, 실리콘(Si)이 합금에 더 많이 포함될수록, 음극활물질의 용량이 향상될 수 있으나, 수명 특성은 다소 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극활물질은 용량을 향상시키기 보다는 수명 특성을 향상시키기 위해 상기 음극활물질 내의 실리콘(Si)의 함량은 30 at% 내지 60 at% 수준이 바람직하다. 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 미만일 경우, 리튬이차전지용 음극활물질로서 용량을 구현하기에 과도하게 적은 용량을 나타낼 수 있어 바람직하지 않고, 상기 실리콘(Si)의 함량이 60 at% 초과일 경우, 비활성 매트릭스를 구성하는 실리콘(Si) 이외의 성분의 함량이 적어 리튬이차전지용 음극활물질의 수명 개선 효과가 나타나기 어려울 수 있어 바람직하지 않다.

- [95] 일반적으로 구리(Cu) 및 철(Fe)은 상온에서 고체 상태일 때 실리콘(Si)에 고용되기 어려우나, 펄트 스피닝 등의 액체급냉응고법과 같은 제조방법을 이용하면, 구리(Cu)를 실리콘(Si)에 강제로 고용시킬 수 있다. 강제로 고용된 구리(Cu)는 철(Fe)과 분리되려는 경향이 있는데, 이러한 경향으로 인해 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 발생하게 된다. 구리 클러스터링(Cu clustering)이 나타나는 부분에 활성 실리콘 나노입자가 균일하게 분산 석출될 수 있으며, 이러한 현상으로 인해 본 발명의 음극활물질은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함할 수 있다.
- [96] 상기 구리(Cu)의 함량은 상기 실리콘(Si)의 함량이 30 at% 내지 60 at%일 때, 0.1 at% 내지 5 at%인 것이 바람직하다. 이는 상기 구리(Cu)의 함량이 0.1 at% 미만일 경우, 전술한 구리 클러스터링(Cu clustering) 현상이 미미하여 활성 실리콘 나노입자의 분산 석출이 일어나지 않을 수 있어 바람직하지 않기 때문이다. 또한, 상기 구리(Cu) 함량이 5 at% 초과일 경우, 오히려 구리(Cu)가 불순물로 작용할 수 있어 바람직하지 않기 때문에, 상기 구리(Cu)의 함량은 0.1 at% 내지 5 at%가 바람직한 수준이다.
- [97] 본 발명에서는 비활성 매트릭스에 포함되는 니켈(Ni) 및 철(Fe)이 음극활물질의 용량을 향상시키는 역할을 할 수 있기 때문에, 용량 특성의 개선할 수 있다.
- [98] 상기 비활성 매트릭스는 전술한 바와 같이, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함하는 5성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있지만, 상기 5성분계에 지르코늄(Zr) 0.1 at% 내지 5 at%를 더 포함하여 6성분계 실리콘계 합금을 포함할 수 있다. 이때, 지르코늄(Zr)은 음극활물질의 조직을 미세하게 만들고, 수명 특성을 개선시키는 역할을 할 수 있다.
- [99] 또한, 상기 지르코늄(Zr) 이외에도, 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함할 수 있어, 6성분계 이상을 포함하는 실리콘계 합금을 상기 비활성 매트릭스로 사용할 수 있으며, 용량 특성 또는 수명 특성을 개선시키기 위한

성분으로 사용될 수 있다.

- [100] 상기 비활성 매트릭스는 결정질 매트릭스 및 비정질 매트릭스 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 상기 활성 실리콘 나노입자는 결정질 상일 수 있으며, 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 20 nm일 수 있다.
- [101] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전재 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함할 수 있다.
- [102] 상기 도전재는 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 리튬이차전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이던 어떠한 것도 사용가능하다. 구체적으로, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 폴리머 물질 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [103] 상기 도전재의 함량이 1 wt% 미만일 경우, 도전재 사용에 따른 전도성 개선 및 그에 따른 수명 특성 개선 효과가 미미하고, 상기 도전재 함량이 5 wt% 초과일 경우, 도전재의 비표면적 증가로 인해 도전재 및 전해액 간의 반응이 증가하여 수명 특성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 보다 구체적으로, 상기 도전재의 함량은 1 wt% 내지 3 wt%가 바람직할 수 있다.
- [104] 상기 바인더는 음극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 음극활물질을 음극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적으로, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 및 에폭시 수지 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [105] 상기 바인더의 함량이 7 wt% 미만일 경우, 음극 내에 충분한 접착력을 나타내기 어려워 바람직하지 않고, 상기 바인더의 함량이 15 wt% 초과일 경우, 리튬이차전지의 용량 특성 저하의 우려가 있어서 바람직하지 않다. 보다 구체적으로, 상기 바인더의 함량은 7 wt% 내지 10 wt%가 바람직할 수 있다.
- [106] 상기 도전재의 함량이 1 wt% 내지 10 wt%가 바람직하고, 상기 바인더의 함량이 7 wt% 내지 15 wt%가 바람직하기 때문에, 상기 음극활물질 층에서 음극활물질의 함량은 75 wt% 내지 92 wt%가 바람직한 수준이다.
- [107] 상기 음극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합시키기 위한 용매로는 N-메틸피롤리돈 또는 n-헥산 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [108] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에

형성된 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질, 바인더 및 도전제를 용매 중에서 혼합하여 양극활물질층 형성용 조성물을 제조한 후 상기 조성물이 양극 집전체 상에 도포된 형태일 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.

- [109] 상기 양극활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질은 리튬 함유 전이금속 산화물, 리튬 함유 전이금속 황화물 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 , 및 LiFePO_4 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 바인더는 양극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 양극활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적으로, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 및 에폭시 수지 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [111] 상기 도전제는 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 리튬이차전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 구체적으로, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 폴리머 물질 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [112] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 또는 n-헥산 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [113] 상기 양극 집전체로는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 구체적으로 얇은 전도성 호일(foil) 또는 발포체(foam)일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [114] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 전해질은 비수성 유기용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 비수성 유기용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC),

에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), n-메틸 아세테이트, 디부틸 에테르, 시클로헥사논, 이소프로필알코올 및 설폴란(sulfolane)류 용매로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 이러한 비수성 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[115] 또한, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 이러한 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[116] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 분리막은 단층막으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하거나, 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있다.

[117]

[118] 이하, 본 발명의 제조에 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조에 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.

[119]

[120] [실시예 1]

[121] 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함한 합금을 아크 용해법 등으로 용융시켜 용융액을 제조한 다음, 상기 용융액을 40 m/s 속도로 회전하는 구리롤에 분사시키는 단롤 급냉 응고법에 적용하여, $\text{Si}_{56}\text{Al}_{25}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_1\text{Ni}_2$ 조성을 가지는 비정질 합금을 제조하였다.

[122] 상기 비정질 합금을 음극활물질로 하여 코인 형상의 극판을 제조하고, 음극활물질, 도전재로서 Ketjen Black 및 바인더로서 PAI를 87:3:10의 중량 비율로 혼합하여 400°C, Ar분위기에서 1시간 열처리하여 음극을 제조하였다.

[123]

[124] [실시예 2]

[125] 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)을 포함한 합금을 아크 용해법 등으로 용융시켜 용융액을 제조한 다음, 상기 용융액을 40 m/s 속도로 회전하는 구리롤에 분사시키는 단롤 급냉 응고법에 적용하여, $\text{Si}_{56}\text{Al}_{25}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_1\text{Ni}_2$ 조성을 가지는 비정질 합금을 제조하였다. 상기 비정질 합금을 450°C에서 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조하였다.

[126] 상기 실리콘계 복합 금속을 음극활물질로 하여 코인 형상의 극판을 제조하고, 음극활물질, 도전재로서 Ketjen Black 및 바인더로서 PAI를 87:3:10의 중량 비율로 혼합하여 400°C, Ar분위기에서 1시간 열처리하여 음극을 제조하였다.

[127]

[128] [실시예 3]

[129] 비정질 합금을 500°C에서 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조한 것을

제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[130]

[131] [실시예 4]

[132] 비정질 합금을 550°C에서 열처리 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[133]

[134]

[135] [실시예 5]

[136] 비정질 합금을 650°C에서 열처리 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[137]

[138] 도 2는 실시예 1의 리튬이차전지용 음극활물질을 시차주사열량분석기(DSC, Differential scanning Calorimetry)로 온도에 따른 발열에너지를 상대적으로 나타낸 그래프이다. 도 2는 비정질 음극활물질의 온도변화에 따른 결정화 거동을 나타낸다.

[139]

[140] 도 3은 실시예 1의 리튬이차전지용 음극활물질의 결정성을 나타낸 회절패턴이다. 도 4는 실시예 1의 리튬이차전지용 음극활물질의 성분 분포를 나타낸 TEM-EDS 이미지들이다.

[141] 도 3 내지 도 4를 참조하면, 실시예 1은 비정질 상(phase)을 갖는 비정질 합금임을 확인하였다.

[142] 실시예 1 내지 실시예 5의 음극을 이용하여 리튬이차전지를 제조한 후 충방전을 1회 실시하였을 때의 음극활물질의 충전 용량, 방전 용량 및 초기 쿨롱 효율(초기 방전 용량을 초기 충전용량으로 나눈 값)에 대한 결과를 하기 표 1에 도시하였다.

[143] [표1]

구분	합금 조성					결정구조	비정질 합금열처리 조건	전극특성평가 결과		
구분	Si(at%)	Al(at%)	Fe(at%)	Cu(at%)	Ni(at%)	결정상	온도, 시간	초기 충전(mAh/g)	초기 방전(mAh/g)	초기 쿨롱 효율(%)
실시예1	56	25	16	1	2	비정질	Pristine	236.2	91.5	38.7
실시예2	56	25	16	1	2	비정질+결정질	450°C, 1hr	278.4	155.1	55.7
실시예3	56	25	16	1	2	비정질+결정질	500°C, 1hr	1100.9	943.5	85.7
실시예4	56	25	16	1	2	결정질	550°C, 1hr	1192.3	1021.4	85.6
실시예5	56	25	16	1	2	결정질	650°C, 1hr	1309.8	1144.9	87.4

[144] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 5의 충방전 사이클 수명을 그래프로 나타낸 것이다.

[145] 표 1 및 도 5를 참조하면, 결정질 구조를 가지는 음극활물질을 사용한 리튬이차전지는 초기 쿨롱 효율은 높으나 사이클 수명 감소가 두드러지고, 비정질 구조를 가지는 음극활물질을 사용한 리튬이차전지는 초기 쿨롱 효율은 낮으나, 사이클 수명이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[146] 본 발명의 실시예는 액체급랭응고법인 멜트 스피닝에 있어 구리휠의 회전 선속도를 30 m/s 내지 60 m/s 범위에서 재현성 있게 비정질 합금을 제조할 수 있으며, 더 바람직하게는 40 m/s 속도에서 재현성 있게 비정질 합금을 제조할 수 있다.

[147] 비정질 합금 제조 후 일정한 온도에서 열처리를 진행하면 재현성 있는 활성 실리콘 입자가 비활성 매트릭스 내에 나노 크기로 균일하게 분산 석출된 형태의 음극활물질을 제조할 수 있으며, 상기 재현성 있는 음극활물질은 30 사이클 후에도 용량이 유지되는 우수한 수명 특성을 가질 수 있는 것으로 판단할 수 있다.

[148]

[149] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지

않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

- [150] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

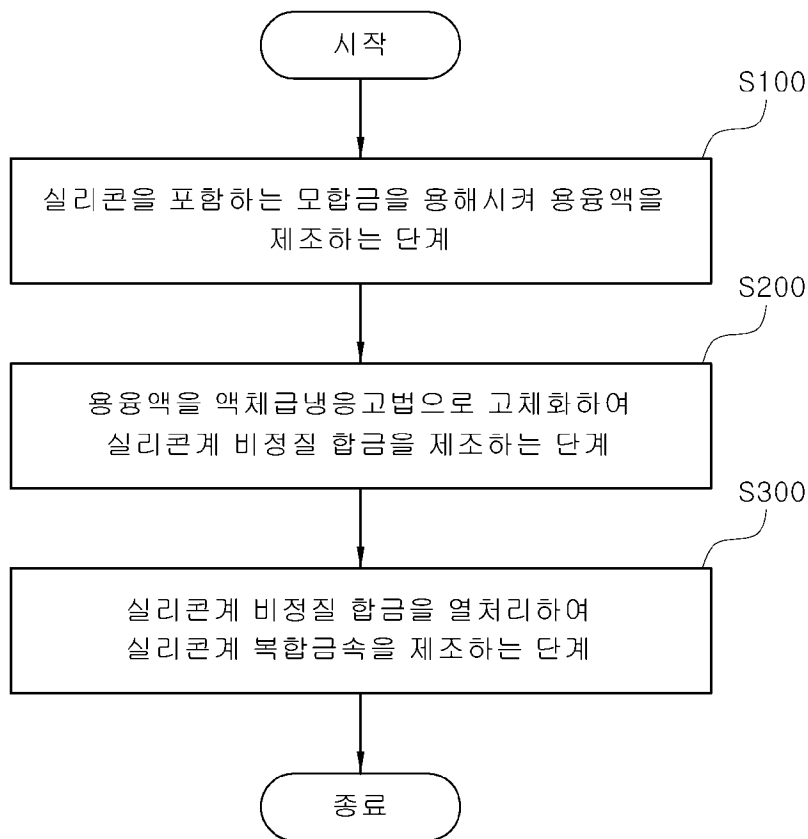
- [청구항 1] 실리콘을 포함하는 모합금을 용해시켜 용융액을 제조하는 단계;
상기 용융액을 액체급냉응고법으로 고체화하여 실리콘계 비정질 합금을 제조하는 단계; 및
상기 실리콘계 비정질 합금을 열처리하여 실리콘계 복합 금속을 제조하는 단계를 포함하고,
상기 실리콘계 복합 금속은 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극활물질용 복합금속 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실리콘계 복합 금속은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at% 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극활물질용 복합 금속 제조방법.
- [청구항 3] 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 비활성 매트릭스; 및
상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 비활성 매트릭스는 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
상기 비활성 매트릭스는 결정질 매트릭스 및 비정질 매트릭스 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 6] 제 3항에 있어서,
상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 7] 제 3항에 있어서,
상기 활성 실리콘 나노입자는 결정질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 8] 제 3항에 있어서,
상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질.
- [청구항 9] 음극 집전체; 및

상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함하고,
 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전제 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함하며,
 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

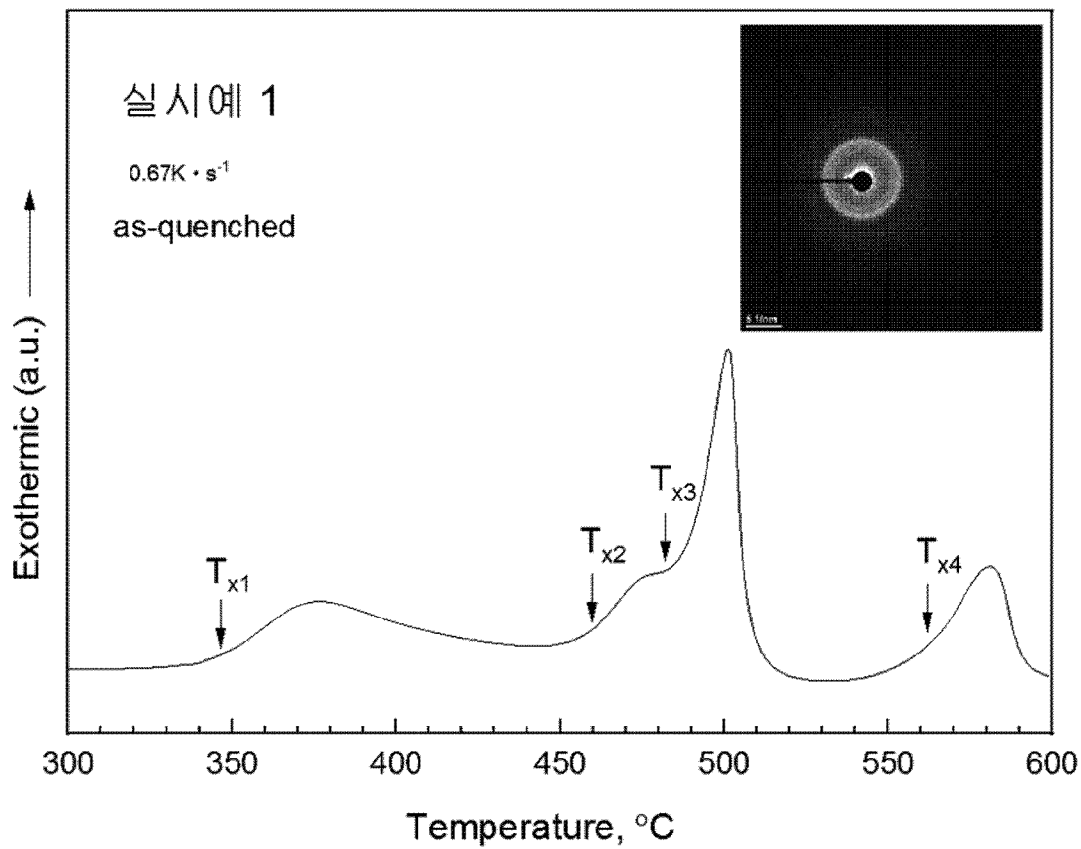
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%, 알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서,
 상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.
- [청구항 13] 제 9항에 있어서,
 상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.
- [청구항 14] 제 9항에 있어서,
 상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.
- [청구항 15] 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬이차전지에 있어서,
 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 이상에 형성된 음극활물질층을 포함하고,
 상기 음극활물질층은 음극활물질 75 wt% 내지 92 wt%, 도전제 1 wt% 내지 10 wt% 및 바인더 7 wt% 내지 15 wt%를 포함하고,
 상기 음극활물질은 비활성 매트릭스 및 상기 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출된 활성 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
 상기 비활성 매트릭스는 5성분계 이상의 실리콘 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 실리콘(Si) 30 at% 내지 60at%,
알루미늄(Al) 15 at% 내지 50 at%, 철(Fe) 5 at% 내지 25 at%, 구리(Cu) 0.1 at% 내지 5 at% 및 니켈(Ni) 1at% 내지 25 at%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 18] 제 17항에 있어서,
상기 5성분계 이상의 실리콘 합금은 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb),
티타늄(Ti), 크롬(Cr), 게르마늄(Ge) 및 칼슘(Ca) 중 어느 하나 이상으로 이루어진 물질을 0.1 at% 내지 5 at% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 19] 제 15항에 있어서,
상기 활성 실리콘 나노입자는 비활성 매트릭스의 구리 클러스터링(Cu clustering)에 의해 비활성 매트릭스에 균일하게 분산 석출되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 20] 제 15항에 있어서,
상기 활성 실리콘 나노입자의 입경은 1 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

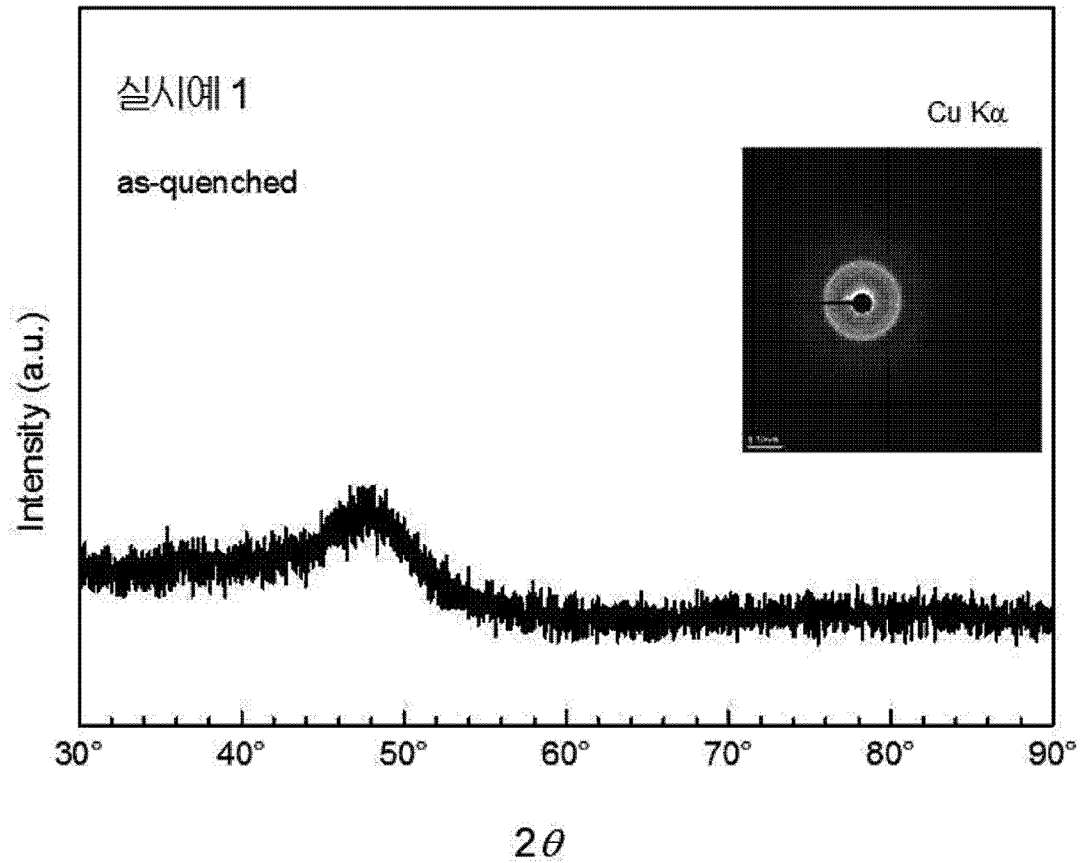
[도1]



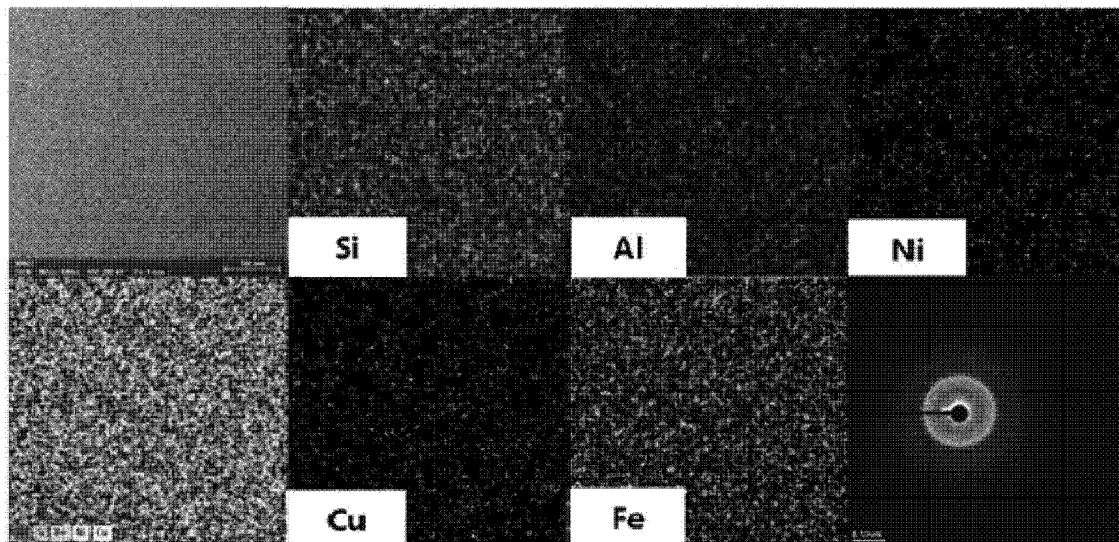
[도2]



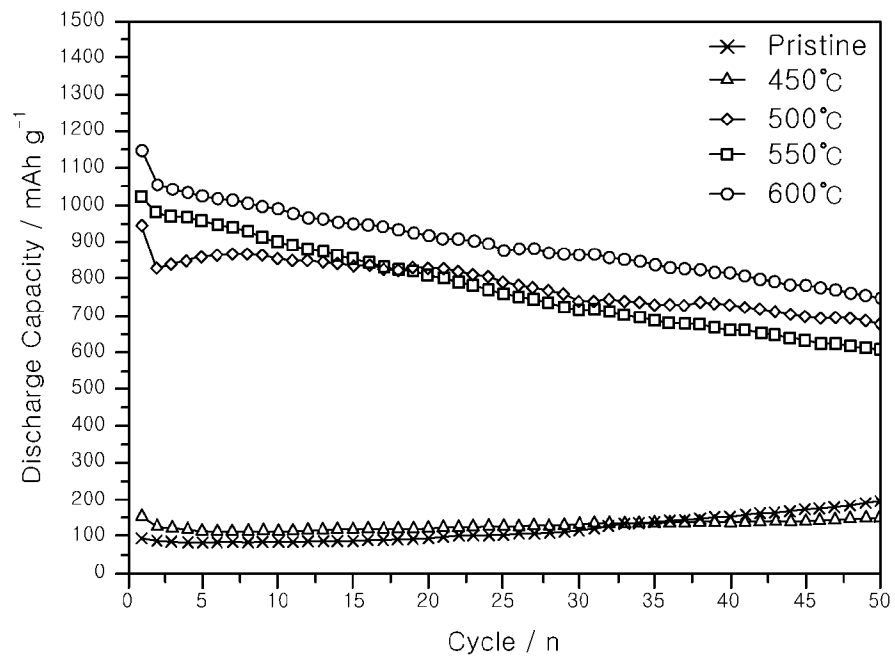
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/006043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 10/0525(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 4/36; H01M 10/0567; H01M 4/38; H01M 10/0525; H01M 4/62; H01M 4/134

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: silicon-based composite metal, rapidly solidification process, uniform dispersion, aluminum, iron, copper, nickel, anode active material for lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016-178509 A1 (KONG, Moon Gyu et al.) 10 November 2016 See paragraphs [0014]-[0087]; and claim 1.	1-20
X	WO 2014-092348 A1 (ILJIN ELECTRIC) 19 June 2014 See paragraphs [0014]-[0080]; and claim 1.	1-20
X	WO 2014-092347 A1 (ILJIN ELECTRIC) 19 June 2014 See paragraphs [0014]-[0081]; and claim 1.	1-20
X	KR 10-2013-0114007 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 October 2013 See paragraphs [0008]-[0106]; and claim 1.	1-20
X	KR 10-2005-0090220 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 September 2005 See paragraphs [0015]-[0055]; and claim 1.	1-20



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

06 SEPTEMBER 2018 (06.09.2018)

Date of mailing of the international search report

06 SEPTEMBER 2018 (06.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/006043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2016-178509 A1	10/11/2016	KR 10-1762773 B1 KR 10-2016-0131208 A	28/07/2017 16/11/2016
WO 2014-092348 A1	19/06/2014	KR 10-1492970 B1 KR 10-2014-0080579 A	16/02/2015 01/07/2014
WO 2014-092347 A1	19/06/2014	KR 10-1492973 B1 KR 10-2014-0080578 A	13/02/2015 01/07/2014
KR 10-2013-0114007 A	16/10/2013	EP 2648249 A1 EP 2648249 B1 KR 10-1749506 B1 US 2013-0266865 A1 US 9123955 B2	09/10/2013 23/03/2016 21/06/2017 10/10/2013 01/09/2015
KR 10-2005-0090220 A	13/09/2005	KR 10-0578872 B1	11/05/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 10/0525; H01M 4/38; H01M 10/0525; H01M 4/62; H01M 4/134

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: 실리콘계 복합 금속, 액체급냉응고법, 균일 분산, 알루미늄, 철, 구리, 니켈, 리튬이차전지용 음극활물질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2016-178509 A1 (공문규 등) 2016.11.10 단락 [0014]-[0087]; 및 청구항 1 참조.	1-20
X	WO 2014-092348 A1 (일진전기(주)) 2014.06.19 단락 [0014]-[0080]; 및 청구항 1 참조.	1-20
X	WO 2014-092347 A1 (일진전기(주)) 2014.06.19 단락 [0014]-[0081]; 및 청구항 1 참조.	1-20
X	KR 10-2013-0114007 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.10.16 단락 [0008]-[0106]; 및 청구항 1 참조.	1-20
X	KR 10-2005-0090220 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.09.13 단락 [0015]-[0055]; 및 청구항 1 참조.	1-20

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 09월 06일 (06.09.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 09월 06일 (06.09.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

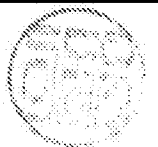
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2016-178509 A1	2016/11/10	KR 10-1762773 B1 KR 10-2016-0131208 A	2017/07/28 2016/11/16
WO 2014-092348 A1	2014/06/19	KR 10-1492970 B1 KR 10-2014-0080579 A	2015/02/16 2014/07/01
WO 2014-092347 A1	2014/06/19	KR 10-1492973 B1 KR 10-2014-0080578 A	2015/02/13 2014/07/01
KR 10-2013-0114007 A	2013/10/16	EP 2648249 A1 EP 2648249 B1 KR 10-1749506 B1 US 2013-0266865 A1 US 9123955 B2	2013/10/09 2016/03/23 2017/06/21 2013/10/10 2015/09/01
KR 10-2005-0090220 A	2005/09/13	KR 10-0578872 B1	2006/05/11