(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 6 월 2 일 (02.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/085282 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012815

(22) 국제출원일: 2015 년 11 월 27 일 (27.11.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0167760 2014 년 11 월 27 일 (27.11.2014) KR
10-2015-0166965 2015 년 11 월 27 일 (27.11.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김현철 (KIM, Hyun Chul)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이용주 (LEE, Yong Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **강윤아 (KANG, Yoon Ah)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김은경 (KIM, Eun Kyung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, 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 제 21 조(3))
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) **Title**: SILICON-BASED NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : 규소계 음극활물질 및 이의 제조방법

(57) **Abstract**: A negative electrode active material of the present invention comprises a core containing: a silicon-based nanoparticle; and a polymer carbide distributed on the nanoparticle, wherein the core has a size of 30-300 nm. The negative electrode active material is prepared by a preparation method comprising: dispersing a suspension, which is obtained by adding silicon-based nanoparticles and a water-soluble polymer to a solvent, using ultrasonic waves; and carbonizing the water-soluble polymer to prepare a core, which comprises a silicon-based nanoparticle having a polymer carbide formed on a surface of the silicon-based nanoparticle. Therefore, a negative electrode active material can be provided that has a significantly low volume expansion rate and excellent electric conductivity compared with general non-carbon-based negative electrode active materials.

(57) **요약서**: 본 발명의 음극활물질은 규소계 나노입자 및 상기 나노입자상에 분포된 고분자 탄화물을 함유하는 코어 ;를 포함하고, 상기 코어는 그 크기가 30 내지 300 nm 이며, 이러한 음극활물질은, 용매에 규소계 나노입자 및 수용성 고분자를 첨가한 현탁액을 초음파를 이용하여 분산시키고; 상기 수용성 고분자를 탄화시켜 표면에 고분자 탄화물이 형성된 규소계 나노입자를 포함하는 코어를 제조하는 것을 포함하는 제조방법에 의해 제조된다. 이에 일반적인 비탄소계 음극활물질에 비하여 부피팽창율이 현저히 낮고, 우수한 전기전도성을 갖는 음극활물질을 제공할 수 있다.

WO 2016/085282 A1

명세서

발명의 명칭: 규소계 음극활물질 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2014년 11월 27일자 한국 특허 출원 제10-2014-0167760호 및 2015년 11월 27일자 한국 특허 출원 제10-2015-0166965호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 고분자 탄화물이 표면상에 분포된 규소계 나노입자를 포함하는 음극활물질과, 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[8] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차 전지를 제조한다.

[9] 리튬 이차 전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위 질량당의 용량이 372 mAh/g로 작고, 리튬 이차 전지의 고용량화가 어렵다.

[10] 흑연보다도 고용량을 나타내는 음극재로서는, 예를 들면 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등의 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료가 유망하다. 그러나 이들 재료는 리튬을 흡수 저장할 때에 결정구조의 변화를 야기시켜 체적이 팽창하는 문제점이 있다.

[11] 최근 고용량 소재로 연구되고 있는 실리콘계 물질은 탄소계 물질이 가지는 이론 용량 보다 약 10 배 이상 높은 약 3600 mAh/g의 고용량을 가지고 있어 고용량 이차 전지 소재로 각광을 받고 있다.

[12] 실리콘의 경우 리튬을 최대량 흡수 저장하면, $Li_{4.4}Si$로 전환되어, 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며, 이 경우 충전에 의한 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창할 수 있어 입자간 크랙 발생 및 전극간 단락에 의한 수명특성 저하가 발생된다는 문제가 있다.

[13] 이를 개선하고자, 실리콘 입자로서 나노크기 수준의 입자를 사용하거나, 실리콘이 다공성을 가지게 하여 부피변화에 대한 완충효과를 갖게 하는 연구가 진행되었으나, 나노입자의 경우 서로간에 응집 현상이 강하게 발생하여 수명 특성 개선에 큰 이점이 없었고, 도전성이 낮아 전지 성능을 제대로 구현하지 못한다는 문제도 함께 안고 있었다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명의 목적은 탄소계 음극활물질보다 이론용량이 10 배 가까이 높은 규소계 음극활물질을 제공하고자, 규소계 나노입자의 표면상에 고분자 탄화물을 분포시켜 전기전도성을 향상시키고 부피팽창을 제어할 수 있는 비탄소계 음극활물질을 제공하고자 함이다.

[16]

과제 해결 수단

[17] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질은, 규소계 나노입자; 및 상기 나노입자상에 분포된 수용성 고분자의 탄화물;을 포함하고, 고분자 탄화물이 표면에 분포된 규소계 나노입자의 크기는 30 내지 800 nm인 것이다.

[18] 상기 규소계 나노입자는 Si, SiO, SiM 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 물질일 수 있고, 상기 M은 M은 Ni, Co, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[19] 상기 수용성 고분자는 카르복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose, CMC), 수크로오스(sucrose), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[20] 상기 수용성 고분자는 중량평균분자량이 90,000 내지 2,000,000 일 수 있다.

[21] 상기 음극활물질은 규소계 나노입자의 총중량 대비, 3 내지 20 중량%의 고분자 탄화물을 포함할 수 있다.

[22] 용매에 규소계 나노입자 및 수용성 고분자를 첨가한 현탁액을 초음파를 이용하여 분산시키고; 상기 수용성 고분자를 탄화시켜 규소계 나노입자의 표면에 고분자 탄화물을 형성시키는 것을 포함한다.

[23] 상기 탄화는 저온 탄화 공정 및 고온 탄화 공정을 포함하는 두 단계 공정으로 수행될 수 있다.

[24] 상기 저온 탄화 공정은 분무건조 장치를 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 현탁액을 분무건조 장치 내 챔버에 주입하고, 현탁액을 챔버 내에서 분무하여 건조하는 것을 포함할 수 있다.

[25] 상기 저온 탄화 공정은 80 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[26] 상기 고온 탄화 공정은 800 내지 1100℃의 온도에서 열처리가 수행되는 것일 수

있다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명의 음극활물질의 제조방법은 초음파를 이용하여 나노 크기의 규소계 입자들을 용이하게 분산시킬 수 있고, 분무건조 등의 방법과 같은 단순한 방법을 통해 규소계 나노입자의 표면상에 고분자 탄화물을 분포시킴으로써, 나노입자간의 응집을 방지하고, 도전성을 확보할 수 있으며, 수용성 고분자로 쉘 층을 형성함으로써 추가의 도전성을 제공할 수 있다. 이에 일반적인 비탄소계 음극활물질에 비하여 부피팽창율이 현저히 낮고, 우수한 전기전도성을 갖는 음극활물질을 제공할 수 있다.

[29]

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[31]

[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질의 제조방법은, 용매에 규소계 나노입자 및 수용성 고분자를 첨가한 현탁액을 초음파를 이용하여 분산시키고; 상기 수용성 고분자를 탄화시켜 규소계 나노입자의 표면에 고분자 탄화물을 형성시키는 것을 포함한다.

[33] 상기 현탁액의 제조 및 분산은 용매에 규소계 나노입자와 수용성 고분자를 첨가하여 현탁액을 제조하고, 이 현탁액에 초음파를 조사하여 현탁액 내의 입자를 진동시킴으로써 응집 특성이 있는 나노입자를 분산시키는 과정을 포함할 수 있다.

[34] 상기 용매는 이후 수행되는 탄화 공정에서 휘발되기가 용이하고, 수용성 고분자와 반응하지 않는 용매이면 특별한 제한 없이 적용이 가능하고, 예컨대, 탈이온수나 증류수 등의 물, 에테르나 아세톤과 같은 탄소수가 적은 유기 용매 등을 사용할 수 있다.

[35] 상기 규소계 나노입자는 규소화합물의 나노입자일 수 있고, 그 표면에 산화피막이 형성되어 있는 나노입자일 수 있다. 예를 들면, 규소 단일원소로 이루어진 입자, 규소산화물, 규소질화물, 규소와 금속의 화합물 등일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, Si, SiO, SiM 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있으며, 상기 SiM에서 M은 Ni, Co, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, Y 또는 이들의 조합일 수 있고, Si와 상기 M의 분말이 기계적인 합금법으로 합금화 한 것일 수 있으나,

음극활물질로서 리튬 이온이 흡장 및 방출되기 용이하도록 Si 단일 원소로 이루어진 입자인 경우가 바람직할 수 있다.

[36] 상기 수용성 고분자는 사용되는 수계 용매에 잘 분산될 수 있는 것이라면 제한 없이 적용이 가능하며, 예를 들면, 셀룰로오스계 고분자일 수 있으며, 니트릴기를 포함하는 고분자일 수 있다. 셀룰로오스계 고분자로는, 예컨대, 카르복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose; CMC), 수크로오스(sucrose) 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있고, 니트릴기를 포함하는 고분자로는, 예컨대, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 등이 적용될 수 있으며, 카르복실기 또는 니트릴기 등의 산화되기 쉬운 관능기들은 탄화시키기도 용이할 수 있어 이러한 관능기를 포함하는 수용성 고분자를 적용하는 것이 바람직할 수 있다.

[37] 상기 수용성 고분자는, 중량평균분자량이 90,000 내지 2,000,000 일 수 있고, 예를 들면, 1,400,000 이상일 수 있으며, 1,800,000 이하일 수 있으며, 가장 바람직하게는 90,000 내지 700,000일 수 있다. 상기 수용성 고분자의 분자량이 90,000 보다도 작을 경우 용해도 측면에서는 유리할 수 있으나, 탄화량이 적어 도전성 확보 측면에서 불리하며, 과량을 투입하여야 하므로 경제성 및 공정성 측면에서 불리할 수 있고, 분자량이 2,000,000 보다도 클 경우에는 규소계 나노입자의 분산성이 저하되며, 표면에 위치되는 탄화물의 균일성이 떨어질 수 있다.

[38] 상기 용매에 첨가되는 상기 규소계 나노입자 및 수용성 고분자의 함량은 상대적인 비율을 고려하여 첨가하는 것이 바람직할 수 있고, 규소계 나노입자와 수용성 고분자는 규소계 나노입자의 표면상에 형성되는 고분자 탄화물의 양이 과도하여 코팅층과 같이 외부를 완전히 덮는 피막 구조를 형성할 수 있어 규소 결정구조 내부로 리튬 이온이 흡장 및 방출되는 것을 방해할 수 있다는 점과, 규소계 나노입자의 표면상의 고분자 탄화물의 양이 너무 적음으로 인해 발생할 수 있는 낮은 전기전도성 문제, 부피팽창의 억제 문제, 또는 응집을 방지하려는 효과 등의 양 측면을 적절하게 고려하여 조절할 필요가 있다.

[39] 상기 규소계 나노입자와 수용성 고분자는 현탁액 내에서 균일하게 분산된 상태로 존재할 필요가 있다. 균일하게 분산되지 않을 경우, 수용성 고분자의 탄화시 모든 규소계 나노입자의 표면상에 분포되지 않을 수 있고 일부 입자에만 분포될 수 있어, 규소계 음극활물질이 갖고 있는 전기전도성의 문제나 부피팽창의 문제가 해결되지 않을 수 있다.

[40] 따라서, 현탁액을 균일하게 분산시킬 필요가 있으며, 이 균일한 분산을 위한 방법으로서 초음파가 이용될 수 있고, 초음파를 조사함으로써, 초음파에 의한 에너지로 인해 현탁액 내 입자가 진동하면서 입자간 간격이 멀어질 수 있고, 이에 따라 균일한 분산이 이루어질 수 있다

[41] 상기 초음파는 그 주파수를 적절하게 조절할 수 있으며, 규소계 나노입자와 수용성 고분자의 분산성 측면과, 높은 에너지로 인한 규소계 나노입자나 수용성

고분자의 변형 또는 반응 등에 대한 우려의 측면을 고려하여 그 주파수를 조절할 수 있다.

[42]

[43] 상기 현탁액을 분산시키고, 수용성 고분자를 규소계 나노입자상에 탄화시키는 방법으로서 두 단계의 탄화 공정이 이루어는 것일 수 있고, 상기 두 단계의 탄화 공정은 저온 탄화 공정과 고온 탄화 공정을 포함할 수 있다.

[44] 상기 저온 탄화 공정은 분무건조 장치를 이용한 방법이 이용될 수 있으며, 상기 분무건조 장치를 이용한 수용성 고분자의 탄화는 상기 현탁액을 분무건조 장치 내 챔버에 주입하고, 현탁액을 챔버 내에서 분무하면서 건조시키는 것을 포함하는 것일 수 있다.

[45] 이러한 분무건조 공정에 적용될 수 있는 상기 분무건조 장치로는, 예컨대, 초음파 분무건조 장치, 공기노즐 분무건조 장치, 초음파노즐 분무건조 장치, 필터 팽창 액적 발생장치, 정전분무건조 장치 또는 이들의 조합 등이 있을 수 있다.

[46] 구체적으로, 규소계 나노입자와 수용성 고분자가 균일하게 분산된 현탁액을 분무건조 장치 내에 구비된 챔버 내에 주입하고, 챔버에서 상기 현탁액을 분무하면서, 건조시킴으로써 표면상에 수용성 고분자가 탄화된 규소계 나노입자를 함유하는 코어를 형성할 수 있다.

[47] 상기 분무건조 방법을 통해 수행되는 저온 탄화는 80 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 분무건조시의 온도가 80℃ 미만일 경우, 입자 내에 수분이 잔류하고 있을 수 있으며, 300℃를 초과할 경우, 나노입자간 응집으로 인해 입자 성장이 일어날 수 있다. 따라서, 적절한 온도의 조절이 필요하며, 100 내지 200℃ 정도로 온도를 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[48] 상기 고온 탄화 공정은 상기 분무 건조 방법을 통해 생성된 Si 소재를 퍼니스에 넣어 불활성 분위기 하에서 열처리를 하는 것으로 수행될 수 있다. 이 때에 수행되는 열처리 온도는 800 내지 1100℃일 수 있으며, 열처리 온도가 800℃ 미만일 경우 흑연화도가 낮아 전기전도성이 저하될 우려가 있으며, 1100℃를 초과할 경우에는 나노 Si의 결정이 성장하여 결정립 조대화로 인한 수명 특성 저하 및/또는 전극의 스웰링 현상 발생 등의 문제가 발생될 수 있다.

[49] 이러한 규소계 활물질은 음극활물질 중 이론 용량이 탄소계 활물질에 비하여 10 배 가까이 크다는 장점을 갖지만, 반대로 리튬 이온이 초기에 한번 흡장되고 방출된 후에는 탄소계 활물질에 비해 4 배 가까이 큰 부피팽창율을 나타낸다. 이에, 규소계 활물질을 사용하고자 한다면 스케일을 크게 축소하여 나노입자로써 사용하여야 한다.

[50] 한편, 나노입자는 본질적으로 큰 표면에너지를 갖고 있기 때문에 응집하려는 특성이 있어, 이러한 응집특성으로 인해 활물질 입자로 제조하기가 까다로워, 결국 규소계 활물질을 상용화 시키는 데에 어려움을 겪고 있다.

[51] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질의 제조방법은 초음파를 통해

규소계 나노입자를 분산시키고 규소계 나노입자의 표면상에 수용성 고분자를 탄화시킴으로써 제조된 고분자 탄화물이 표면상에 형성된 규소계 나노입자를 함유하는 코어는, 나노입자 간의 응집을 방지할 수 있고, 동시에 규소계 활물질의 낮은 전기전도성 문제도 해결할 수 있다.

[52] 전술한 효과적인 측면을 전반적으로 고려하여 음극활물질을 제조할 경우에는, 규소계 나노입자의 총중량 대비, 고분자 탄화물의 함량이 약 3 내지 20 중량%가 될 수 있다. 즉, 여러 가지 공정 조건 및 함량 비율 등을 적절하게 조절하여 규소계 나노입자의 총중량 대비 고분자 탄화물이 차지하는 비율을 제어하는 것이 중요할 수 있다.

[53] 상기 탄화된 수용성 고분자인 고분자 탄화물이 표면에 분포된 규소계 나노입자는 그 자체로도 음극활물질에 적용될 수 있지만, 도전성 등을 확보하기 위해, 상기 탄화 이후에, 제조된 음극활물질의 외부를 감싸도록 수용성 고분자를 함유하는 탄소코팅층을 더 형성할 수 있다.

[54] 상기 탄소코팅층은 도전성 재료를 포함할 수 있고, 규소계 나노입자 표면상에 분포된 고분자 탄화물과 더불어 규소계 활물질의 단점인 낮은 전기전도성을 보완할 수 있으며, 이러한 활물질을 구비하는 리튬 이차전지의 수명특성도 함께 개선할 수 있다.

[55] 상기 탄소코팅층은 입자를 코팅하는 일반적인 방법이 적용될 수 있으며, 화학적인 방법 또는 기계적인 방법에 의하여 형성될 수 있다.

[56] 상기 탄소코팅층은 상기 코어의 분말 및 수용성 고분자의 분말을 혼합한 후, 기계적인 방법을 통해 코팅하여 형성될 수 있고, 상기 기계적인 방법으로는 예컨대, 밀링 등이 적용될 수 있으며, 밀링 공정을 이용할 경우에는 공업적 규모의 생산에 있어서 비용 측면, 공정 운용 측면 등에서 이점이 있을 수 있다.

[57] 상기 탄소코팅층은 화학기상증착법과 같은 물리화학적인 방법을 이용하여 형성되는 것일 수 있고, 상기 코어상에 수용성 고분자의 전구체를 이용하여 증착함으로써 코팅층을 형성할 수 있다.

[58] 또한, 탄소코팅층을 형성하는 물질의 전구체를 테트라하이드로퓨란(THF), 알코올 등의 용매에 분산시키고, 이를 상기 규소계 음극활물질과 혼합한 후, 건조 및 열처리 함으로써 달성될 수 있다. 상기 열처리 온도는 예를 들어 300 ℃ 내지 1400 ℃일 수 있고, 이 온도 범위에서 열처리하여 코팅할 수 있다.

[59] 상기 탄소코팅층을 형성하는 물질의 전구체로는, 예컨대, 핏치(pitch) 또는 탄화수소계 물질 등을 사용할 수 있다. 상기 탄화수소계 물질로는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol)이나 페놀계 수지 등을 예로 들 수 있다.

[60] 따라서, 상기 규소계 나노입자 및 고분자 탄화물을 함유하는 음극활물질 상에 탄소코팅층을 형성함에 있어서는, 필요에 따라 각각의 장단점에 맞추어 기계적인 방법 또는 물리화학적인 방법 또는 열처리 방법을 적절하게 선택할 수 있다.

[61] 다만, 이러한 탄소코팅층에 의해 향상될 수 있는 전기전도성은 규소계

나노입자의 표면상에 분포된 고분자 탄화물로도 충분히 달성할 수 있는 경우가 있고, 그러한 경우에는 탄소코팅층은 불필요할 수 있다. 따라서, 탄소코팅층은 제조된 규소계 음극활물질의 물성에 따라 적절하게 형성하거나, 또는 형성하지 않는 경우가 공존할 수 있다.

[62] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 음극활물질은, 규소계 나노입자 및 상기 나노입자상에 분포된 수용성 고분자 탄화물;을 포함한다.

[63] 상기 코어는 그 크기가 30 내지 800 nm일 수 있고, 50 내지 300 nm, 또는 50 내지 100 nm 인 것이 바람직할 수 있다. 상기 코어의 크기가 30 nm 미만일 경우 높은 표면 에너지로 인해 탄화나 쉘 층의 형성으로도 나노입자간의 응집을 제어하기가 어려울 수 있으며, 800 nm 보다 클 경우 최종적으로 제작된 전지의 부피 팽창을 야기할 수 있다.

[64] 상기 규소계 나노입자의 종류, 외부 산화 피막의 형성 등 규소계 나노입자에 관한 일체의 설명, 수용성 고분자에 관한 일체의 설명, 코어에 관한 일체의 설명 및 수용성 고분자의 종류, 쉘의 존부, 두께 및 중량비 등 쉘에 관한 일체의 설명은 상기 음극활물질의 제조방법에 기재된 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[65]

[66] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 전술한 음극활물질, 바인더 및 용매를 포함하고, 도전재와 증점제를 선택적으로 포함하는 음극 슬러리와, 이 음극 슬러리가 도포된 음극 집전체를 포함할 수 있다.

[67] 또한, 본 발명은 상기 음극을 이용하여, 양극활물질, 바인더 및 용매를 포함하고, 선택적으로 도전재와 증점제를 포함하는 양극 슬러리와, 이 양극 슬러리가 도포된 양극 집전체를 포함하는 양극과, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막과, 리튬염, 첨가제 및 비수용매를 포함하는 전해질을 구비하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[68] 상기 바인더는, 일반적으로 당업계에서 이용될 수 있는 바인더라면 제한 없이 적용이 가능하며, 예를 들면, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔모노머 (EPDM) 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다.

[69] 상기 도전재는 도전성 향상을 위해 포함할 수 있고, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노튜브, 플러렌, 탄소 섬유, 금속 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로

이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙일 수 있다.

[70] 상기 음극은 점도조절을 위해 증점제를 포함할 수 있다. 상기 증점제는 셀룰로오스계 물질일 수 있으며, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시 에틸 셀룰로오스 및 하이드록시 프로필 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2 종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 증점제는 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)일 수 있으며, 상기 음극활물질 및 바인더를 카르복시메틸셀룰로오스와 함께 물에 분산시켜 음극에 적용할 수 있다.

[71] 상기 음극 슬러리를 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[72] 상기 음극은 집전체를 포함할 수 있고, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[73] 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 이차 전지는 리튬금속 이차 전지, 리튬이온 이차 전지, 리튬폴리머 이차 전지 또는 리튬이온폴리머 이차 전지 등, 통상적인 리튬 이차 전지들을 모두 포함할 수 있다.

[74] 본 발명의 리튬 이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고 리튬염이 용해되어 있는 전해질을 투입하여 제조할 수 있다.

[75] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[76] 상기 양극은 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조하는 단계에 의해 제조된다. 이때, 상기 양극활물질은 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 Li_xCoO_2(0.5<x<1.3), Li_xNiO_2(0.5<x<1.3), Li_xMnO_2 (0.5<x<1.3), $Li_xMn_2O_4$(0.5<x<1.3), $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_2$(0.5<x<1.3, 0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1), $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$(0.5<x<1.3, 0<y<1), $LixCo_{1-y}Mn_yO_2$(0.5<x<1.3, 0≤y<1), $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2$(0.5<x<1.3, O≤y<1), $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4$(0.5<x<1.3, 0<a<2, 0<b<2, 0<c<2, a+b+c=2), $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4$(0.5<x<1.3, 0<z<2), $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4$ (0.5<x<1.3, 0<z<2), Li_xCoPO_4(0.5<x<1.3) 및 Li_xFePO_4(0.5<x<1.3)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[77] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 전극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면

어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[78] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[79] 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[80] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[81] 상기 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차 전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)4PF_2^-$, $(CF_3)5PF^-$, $(CF_3)6P^-$, $F_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)2N^-$, $(FSO_2)2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)2CO^-$, $(CF_3SO_2)2CH^-$, $(SF_5)3C^-$, $(CF_3SO_2)3C^-$, $CF_3(CF_2)7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)2N^-$로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[82] 상기 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[83] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[84] 본 발명의 리튬 이차전지는 각종 전자제품의 전원으로 사용될 수 있다. 예를 들어 휴대용 전화기, 핸드폰, 게임기, 휴대용 텔레비전, 노트북 컴퓨터, 계산기 등에 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[85]

[86] **실시예**

[87] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예 등에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[88]

[89] **실시예 1**

[90] <u>1) 음극활물질의 제조</u>

[91] 규소계 나노입자로 Si 나노입자와, 수용성 고분자로 중량평균분자량이 약 100,000인 카르복시메틸셀룰로오스(이하, CMC)를 탈이온수에 첨가하여 현탁액을 제조하고, 초음파 조사 장치를 이용하여 상기 현탁액에 초음파를 조사하면서 입자들의 분산을 유도하였다.

[92] 분무건조 장비에 상기 제조된 현탁액을 주입하여 온도 약 200℃에서 분무건조 공정(저온 탄화 공정)을 수행하였으며, 약 1000℃에서 고온 탄화 공정을 실시하였고, 표면에 고분자 탄화물이 형성된 규소계 나노입자를 얻었다.

[93]

[94] 2) 리튬 이차전지의 제작

[95] 상기 코어를 음극활물질로 하고, 도전재로 카본블랙, 그리고, 바인더로 SBR계 고무를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 10 ㎛의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 가공하였다.

[96] 상기 음극과 리튬 대극, 미세다공성 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 전해질을 사용하여 헬륨 충진된 글로브 박스에서 코인 타입의 반쪽 셀(2016 R-type half cell)을 제조하였다. 상기 전해질은 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1 M $LiPF_6$를 용해시킨 것을 사용하였다.

[97]

[98] **실시예** 2

[99] 분무 건조 공정 후 2차 탄화를 수행하는 온도를 800℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 음극활물질 및 리튬 이차전지를 제작하였다.

[100]

[101] **비교예** 1

[102] 수용성 고분자로 중량평균분자량이 약 3,000,000인 CMC를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질 및 리튬 이차전지를 제작하였다.

[103]

[104] **비교예** 2

[105] 분무 건조 공정 대신에 열처리를 수행하였고, 열처리 온도는 600℃이었으며, 이외의 공정은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질 및 리튬 이차전지를 제작하였다.

[106]

[107] **실험예** 1: 수용성 고분자의 중량평균분자량에 따른 전지 특성 평가

[108] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코인 타입의 반쪽 셀의 초기 방전용량을 알아보기 위해, 25 ℃에서 제조한 반쪽 셀을 0 V 내지 1.5 V에서, 0.1 C로 1회 충방전을 실시하여, 초기 방전 용량, 초기 충전 용량, 쿨롱 효율을 측정하였다. 또한 1회 충방전 종료 후 25 ℃에서 제조한 반쪽 셀을 0 V 내지 1.5 V에서, 0.5 C로 50회 충방전 후의 용량 유지율(수명 특성)을 확인하였다. 상기의 방법으로

측정한 초기 방전용량, 초기 효율 및 수명특성의 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[109] [표1]

	초기 방전용량(mAh/g)	초기 효율(%)	수명 특성(%)
실시예 1	3000	86	40
비교예 1	3000	85	22

[110]

[111] 상기 표 1을 참조하면, 저분자량의 CMC를 사용한 실시예 1의 경우 고분자량의 CMC를 사용한 비교예 1에 비하여 수명 특성이 상당히 우수하다는 점을 확인할 수 있다. 나아가, 저분자량을 사용하였음에도, 고분자량에 비하여 초기 방전용량이나 효율에 있어서 성능 면에서 손해 보는 바가 없음을 확인하였고, 따라서, 분산성 문제나 탄화시 균일성 문제를 야기하는 고분자량을 이용하는 것에 비하여 저분자량의 CMC를 사용하는 것이 유리하다는 점을 확인할 수 있다.

[112]

[113] **실험예** 2: 수용성 고분자의 탄화 온도에 따른 전지 특성 평가

[114] 상기 실시예 2 및 비교예 2의 이차전지에 대하여 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 그 성능을 평가하였고, 하기 표 2에 그 결과를 나타내었다.

[115] [표2]

	초기 방전용량(mAh/g)	초기 효율(%)	수명 특성(%)
실시예 1	3000	86	40
실시예 2	3000	86	40
비교예 2	2800	83	32

[116]

[117] 상기 표 2를 참조하면, 고온 탄화 공정의 온도를 600℃로 하여 800℃에 미달되는 비교예 2의 경우에는 모두 고온 탄화 공정의 온도가 각각 800℃ 및 1000℃인 실시예 1 및 2에 비하여 초기 방전용량을 비롯하여 초기 효율이나 수명 특성이 떨어진다는 점을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 고온 탄화 공정의 온도가 800 내지 1100℃인 경우에는 수용성 고분자의 규소계 나노입자 표면에의 탄화가 전체적으로 균일하게 이루어져 성능이 우수하게 발현되고 있다는 점을 알 수 있다.

[118]

[119] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본

발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

청구범위

[청구항 1] 규소계 나노입자; 및 상기 나노입자상에 분포된 수용성 고분자의 탄화물;을 포함하고, 고분자 탄화물이 표면에 분포된 규소계 나노입자의 크기는 30 내지 800 nm인 것인 음극활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 규소계 나노입자는 그 표면에 산화피막을 포함하는 것인 음극활물질.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 규소계 나노입자는 Si, SiO, SiM 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 물질을 포함하는 것이고,
상기 M은 Ni, Co, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 음극활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 수용성 고분자는 카르복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose, CMC), 수크로오스(sucrose), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 음극활물질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 수용성 고분자는 중량평균분자량이 90,000 내지 2,000,000인 것인 음극활물질.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 음극활물질은 규소계 나노입자의 총중량 대비, 3 내지 20 중량%의 고분자 탄화물을 포함하는 것인 음극활물질.

[청구항 7] 용매에 규소계 나노입자 및 수용성 고분자를 첨가한 현탁액을 초음파를 이용하여 분산시키고;
상기 수용성 고분자를 탄화시켜 규소계 나노입자의 표면에 고분자 탄화물을 형성시키는 것을 포함하는 음극활물질의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 탄화는 저온 탄화 공정 및 고온 탄화 공정을 포함하는 두 단계 공정으로 수행되는 것인 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 저온 탄화 공정은 분무건조 장치를 이용하여 수행되는 것이며, 상기 현탁액을 분무건조 장치 내 챔버에 주입하고, 현탁액을 챔버 내에서 분무하여 건조하는 것을 포함하는 것인 음극활물질의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 분무건조 장치는 초음파 분무건조 장치, 공기노즐 분무건조 장치, 초음파노즐 분무건조 장치, 필터 팽창 액적 발생장치, 정전분무건조 장치

및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 음극활물질의 제조방법.

[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 저온 탄화 공정은 80 내지 300℃의 온도에서 수행되는 것인 음극활물질의 제조방법.

[청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 고온 탄화 공정은 800 내지 1100℃의 온도에서 열처리가 수행되는 것인 음극활물질의 제조방법.

[청구항 13] 제7항에 있어서,
상기 용매는 물, 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 음극활물질의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/012815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/62

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, nano particle, negative active material, water soluble polymer, carbonization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0112451 A (LG CHEM. LTD. et al.) 23 September 2014 Paragraphs [0037], [0042]-[0043], [0054]; examples 1-2; experimental example 2; figures 1, 3-4.	1-13
X	KR 10-2013-0004536 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 January 2013 See claims 1-6, 12-16, 18; manufacturing example 1; example 1; figure 1.	1-8,11-13
X	KR 10-2013-0071071 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 28 June 2013 See claims 1-3; example 3; figure 1.	1-7
A	KR 10-2013-0016727 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 18 February 2013 See claims 1, 13, 18, 25; example 3.	1-13
A	KR 10-2009-0058505 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.) 09 June 2009 See claim 1; paragraph [0056].	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 APRIL 2016 (06.04.2016)	**08 APRIL 2016 (08.04.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/012815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0112451 A	23/09/2014	KR 10-1580039 B1	23/12/2015
KR 10-2013-0004536 A	11/01/2013	KR 10-1342601 B1	19/12/2013
		US 2013-0004846 A1	03/01/2013
KR 10-2013-0071071 A	28/06/2013	NONE	
KR 10-2013-0016727 A	18/02/2013	KR 10-1396521 B1	22/05/2014
KR 10-2009-0058505 A	09/06/2009	CN 1913200 A	14/02/2007
		CN 1913200 B	26/05/2010
		JP 05180211 B2	10/04/2013
		JP 2010-501970 A	21/01/2010
		KR 10-1085611 B1	22/11/2011
		WO 2008-025188 A1	06/03/2008

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/012815

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/62

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: 규소, 나노 입자, 음극 활물질, 수용성 고분자, 탄화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0112451 A (주식회사 엘지화학 등) 2014.09.23 단락 [0037], [0042]-[0043], [0054]; 실시예 1-2; 실험예 2; 도면 1, 3-4.	1-13
X	KR 10-2013-0004536 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.01.11 청구항 1-6, 12-16, 18; 제조예 1; 실시예 1; 도면 1 참조.	1-8,11-13
X	KR 10-2013-0071071 A (한국과학기술원 등) 2013.06.28 청구항 1-3; 실시예 3; 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2013-0016727 A (강원대학교산학협력단) 2013.02.18 청구항 1, 13, 18, 25; 실시예 3 참조.	1-13
A	KR 10-2009-0058505 A (센젠시 베이터루이 신에너지 자재 주식유한공사) 2009.06.09 청구항 1; 단락 [0056] 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 04월 06일 (06.04.2016)	2016년 04월 08일 (08.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조기윤
전화번호 +82-42-481-5655

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/012815

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0112451 A	2014/09/23	KR 10-1580039 B1	2015/12/23
KR 10-2013-0004536 A	2013/01/11	KR 10-1342601 B1	2013/12/19
		US 2013-0004846 A1	2013/01/03
KR 10-2013-0071071 A	2013/06/28	없음	
KR 10-2013-0016727 A	2013/02/18	KR 10-1396521 B1	2014/05/22
KR 10-2009-0058505 A	2009/06/09	CN 1913200 A	2007/02/14
		CN 1913200 B	2010/05/26
		JP 05180211 B2	2013/04/10
		JP 2010-501970 A	2010/01/21
		KR 10-1085611 B1	2011/11/22
		WO 2008-025188 A1	2008/03/06