(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 7 월 18 일 (18.07.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/105690 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 33/146 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001022

(22) 국제출원일: 2012 년 2 월 10 일 (10.02.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0002265 2012 년 1 월 9 일 (09.01.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 예일전자 (YEIL ELECTRONICS CO., LTD.)** [KR/KR]; 403-030 인천광역시 부평구 청천동 425 부평우림라이온스밸리 2 층 비-203 호, Incheon (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **강윤규 (KANG, Yun-Kyu)** [KR/KR]; 403-030 인천광역시 부평구 청천동 425 부평우림라이온스밸리 2 층 비-203 호, Incheon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13, 대림아크로텔 7 층, Seoul (KR).

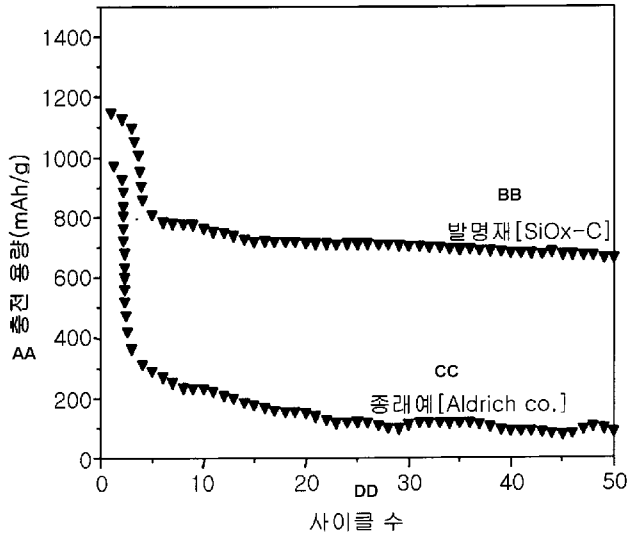
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SILICON OXIDE FOR ANODE MATERIAL OF SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND ANODE MATERIAL OF SECONDARY BATTERY USING SILICON OXIDE

(54) 발명의 명칭 : 이차전지 음극재용 실리콘 산화물과 그 제조방법 및 이를 이용한 이차전지 음극재



AA ... Charging capacity (mAh/g)
BB ... Inventive material [SiOx-C]
CC ... Prior example [Aldrich co.]
DD ... Number of cycles

(57) **Abstract**: The present invention relates to a silicon oxide for an anode material of a secondary battery having excellent mechanical lifetime and electrical characteristic, a manufacturing method thereof, and an anode material of a secondary battery using the silicon oxide, and more specifically, to a method for manufacturing a silicon oxide for an anode material of a secondary battery, including the steps of: manufacturing a mixture by mixing SiCl4 with ethylene glycol; manufacturing a gel by stirring the mixture; and thermally treating the gel, the silicon oxide manufactured therethrough, and the anode material of the secondary battery using the silicon oxide.

(57) **요약서**: 본 발명은 기계적 수명 및 전기적 특성이 우수한 이차전지 음극재용 실리콘 산화물과 이를 제조하는 방법과 상기 실리콘 산화물을 이용한 이차전지 음극재에 관한 것으로, SiCl4 와 에틸렌글리콜을 혼합하여 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 교반하여 겔을 제조한 다음, 상기 겔을 열처리하여 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조하는 방법과 이를 통해 제조된 실리콘 산화물 및 이를 이용한 이차전지 음극재에 관한 것이다.

WO 2013/105690 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

이차전지 음극재용 실리콘 산화물과 그 제조방법 및 이를 이용한 이차전지 음극재

【기술분야】

본 발명은 이차전지, 특히 리튬이차전지의 음극재용 실리콘 산화물(SiO_x)과 이를 이용한 이차전지 음극재에 관한 것이다.

【배경기술】

최근 화석연료의 고갈 및 지구 온난화 문제로 인한 새로운 에너지원의 확보가 전 세계적인 화두로 등장하고 있으며, 이를 위해서 신재생 에너지원의 개발과 함께 효율적인 에너지 사용을 위한 에너지 저장에 대한 중요성이 대두되고 있다.

특하. 자동차 분야에서는 화석연료 고갈에 따라 전기자동자의 개발이 시급하게 요구되고 있으나, 기존 리튬이차전지를 적용할 경우, 일회 충전으로 200㎞ 이상의 장거리 운행이 곤란하며, 기존 리튬이차전지는 신재생에너지원에 의해 발전된 전력을 저장하기 위한 장주기 에너지 저장시스템에도 적합하지 않은 실정이다.

이를 위해서, 새로운 고용량, 고출력의 신소재 및 설계 기술 개발이 요구되고 있다. 특히, 양극재의 개발의 한계로 인해 최근에는 음극재 개발에 관심이 집중되고 있다. 상기 이차전지 음극재로는 흑연계 재료가 있으나, 흑연계 재료는 낮은 용량(이론 용량: 약 372 mAh/g, 약 830 mAh/㎖, 가역용량: 약 330

mAh/g)으로 인해, 이를 대체할 수 있는 500 mAh/g 이상의 음극재료 개발이 고용량 리튬이차전지 구현을 위한 새로운 방안으로 급부상하고 있다.

상기 흑연계 재료를 대체할 수 있는 음극재로 큰 주목을 받고 있는 것이 Si계 재료이다. 상기 Si계 재료의 가장 큰 장점은 흑연에 비해 단위부피당 4배, 단위질량당 10배 정도의 용량을 갖는다. 또한, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 등과 전지를 구성할 때 약 3.4V 정도로 현재 사용하는 전지인 3.7V보다 단지 0.3V가 낮기 때문에 충방전시 안정한 음극 재료를 만든다면 바로 상용화가 가능하다는 장점이 있다.

그러나, 리튬과 반응 후의 무게와 부피를 고려할 경우, 흑연계 재료는 변화가 작은 반면, Si를 비롯한 금속계 재료는 리튬과 반응시 매우 큰 부피 변화가 일어난다. 흑연은 리튬이 흑연에 삽입될 때 흑연의 내부공간에 리튬이 존재하여 흑연의 구조가 유지되는 반응(intercalation)이 일어나지만, Si 등의 금속원소들은 리튬과 합금화(alloying) 반응이 일어나기 때문에 새로운 구조와 조성을 갖는 합금상(Li_xM)을 형성한다. 금속원소가 리튬과 반응하여 형성된 합금상은 이온상으로 이루어지기 때문에, 취성이 강하여 부피팽창시 기계적 응력이 발생하여 쉽게 기계적인 파괴를 일으킨다. 따라서, Si를 비롯한 금속계 재료를 리튬이차전지의 음극재로 사용된다면 전극에 균열이 발생하고, 활물질 및 전극의 전기적 접촉이 저하되어 사이클이 진행됨에 따라 용량이 크게 감소하고, 수명이 감소하는 문제가 발생한다.

한편, 음극재를 제조하는 방법으로는 고상반응법이 있다. 고상반응법으로 대표적인 방법으로 기상분무법이 있다. 기상분무법은 금속실리콘에 미량의 산소를 반응시킴으로서, 실리콘 금속의 양을 증가시킨 실리콘 산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 기상분무법은 생성반응 조건의 조절에서 입경의 컨트롤이 용이하고, 입도 분포가 양호하며, 깨끗한 표면을 갖는다는 장점이 있으나, 초미립자의 입도선별이 곤란하고, 반복적인 소결과 분쇄 과정이 필요하여 제조단가의 상승 및 제조시간이 크게 늘어나는 단점이 있고, 입자크기의 균일성이나 화학조성의 균질성에 문제가 있다.

이와 같은 문제점을 극복하기 위해서, 액상제조법이 개발되었고, 대표적으로 졸-겔(sol-gel)법이 있다. 상기 졸-겔법은 이용하여 전이금속 산화물 분말을 제조할 경우, 리튬이온과 전이금속이온이 나노 사이즈로 혼합되므로, 고상반응법에 의해 제조된 분말에 비해, 입자가 매우 작으며, 표면적이 크고 입자크기의 분포가 균일하고, 조성이 균질한 활물질을 얻을 수 있다.

졸-겔 반응은 기본적으로 가수분해반응과 축합반응으로 이루어진다. 콜로이드는 그 안에 분포하는 상의 크기가 너무 작기 때문에, 입자에 작용하는 중력을 무시할 수 있고, 입자 사이의 상호작용도 반데르발스 인력이나, surface charge 등의 영향력에 지배되는 서스펜션을 말한다. 이러한 모든 종류의 서스펜션은 입자를 만들 수 있는 고분자를 형성할 수 있으며, 서스펜션을 형성하는 전구체로 methoxide, ethxide, propoxide, butoxide 등의 metal-alkoxide와 metal-acethlacetonate, metal-acetate 등을 사용한다.

전구체가 물과 반응하게 되면 매우 빠른 속도로 가수분해 반응이 일어나게 되는데, 이 반응은 물의 양이나 촉매의 영향에 따라 완전하게 일어날 수도 있고 부분적으로 일어날 수도 있게 된다. 그러나 부분적이라도 가수분해 반응이 일어나면 이러한 분자들은 물이나 알코올을 발생시키면서 축합반응이 계속 진행되다가 결국은 전체 분자들이 모두 연결되어 있는 고분자를 형성하게 된다.

이와 같이 원래 존재하던 졸에서의 모든 분자들이 liquid medium을 통하여 결합을 이루고 있어 유동성이 없어진 자립된 고체를 겔이라 한다. 이와 같이 겔을 형성하기 위해서는 반드시 OH-가 결합되는 가수분해 반응이 있어야 하며 이것은 용액의 pH에 매우 민감하게 좌우된다.

기본적인 축합 반응은 olation과 oxalation 반응이 병행으로 일어나며 진행된다. 상기 olation은 축합 반응시 부분적으로 축합 반응을 거친 다른 단위들과 계속 축합 반응을 일으키기 위해 hydroxy bridge가 형성되는 것을 의미하며, oxalation 반응은 금속 중심사이에 oxo bridge가 형성되는 반응을 의미한다.

또한, 금속이온 M의 특성에 따라 가수분해 반응과 축합반응의 속도가 다를 수 있다. 반응속도가 다를 경우, 임의의 금속 M의 가수분해 반응이 계속 일어나고 있을 때, 다른 금속 M"의 축합 반응이 일어날 수 있고, 이러한 상황 하에서는 전체 겔의 화학조성이 불균일해질 수 있다. 그러므로, 이 반응속도를 조절하기 위해 금속이온과 bidentate를 형성하는 킬레이트제를 첨가함으로서, 가수분해와 축합반응 속도를 조절하고 궁극적으로는 화학적 조성 분포가 균질한 겔을 얻을 수 있다. 킬레이트제로는 PAA, PVB, citric acid, glycolic acid, glycine,

ethylene glycol 등 여러가지가 있으며 특성이 우수한 겔을 만들 수 있다고 보고되었다.

상기 방법들에 의하면, 고가의 출발물질, 산화, 환원, 제조반응 시의 반응생성물, 입자크기의 제한에 의해, 상용화분말 제조를 위해서는 한계를 가지고 있는 실정이다.

이러한 단점을 극복하고자, 특허문헌 1 내지 3에서는 이산화규소 분말을 포함하는 혼합 원료분말을 불활성 분위기하에서 강압하하고, 1100~1600℃에서 가열하고, SiO 가스를 발생시킨 뒤, 이 SiO 가스중에 연속적 또는 간헐적이게 산소 가스를 공급하고 혼합가스를 냉각한 기체 표면에 석출시켜 실리콘 산화물을 제조하는 방법을 제공하였다. 그러나, 상기 방법을 SiO 가스를 제조하기 위한 공정이 필요하고, 감압 공정 및 혼합기체의 냉각이 필요하기 때문에 공정상의 제어반응이 용이치 않으며, 제조공정에 의한 생산량이 극히 미비하여 상용화 분말 사용이 용이치 않다는 단점을 가지고 있다.

또한, 특허문헌 4에서는 이산화규소 분말과 함유 수소 농도가 30ppm 이상인 규소분말을 혼합하고, 1250~1350℃로 가열하고, SiO를 기화시킨 후, 석출 기체에 상기 SiO를 석출시킨 후, 분쇄하는 방법을 제공한다. 그러나, 상기 방법은 반응기체를 제어하여야 하는 공정상의 한계를 가지고 있으며, 전력비 상승에 의한 고가의 고정이 필요하다는 단점이 있다.

특허문헌 1: 일본공개특허 2002-260651

특허문헌 2: 일본공개특허 2011-142021

특허문헌 3: 일본공개특허 2001-243535

특허문헌 4: 한국공개특허 2007-0020130

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 일측면은 기계적 수명 및 전기적 특성이 우수한 이차전지 음극재용 실리콘 산화물과 이를 제조하는 방법과 상기 실리콘 산화물을 이용한 이차전지 음극재를 제공한다.

【기술적 해결방법】

본 발명은 $SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜을 10:90~70:30의 부피비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 50~300℃의 온도에서 2~72시간동안 교반하여 겔을 제조하는 단계; 및

상기 겔을 500~1000℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 입도크기가 50~150㎚인 이차전지 음극재용 실리콘 산화물을 제공한다.

또한, 본 발명은 입도크기가 50~150㎚인 실리콘 산화물의 표면에

카본(carbon)입자가 SiO_X-C 복합상을 포함하는 이차전지 음극재를 제공한다.

【유리한 효과】

본 발명에 의하면, 나노크기의 실리콘 산화물 분말을 제조함으로서, 기계적 수명과 에너지 저장용 소재의 특성을 향상시킨 이차전지 음극재용 실리콘 산화물을 제조할 수 있다. 또한, 제조공정상의 특성으로 인해 저가, 고생산량의 실리콘 산화물 및 음극재 제조 기술을 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 (a), (b) 및 (c)는 각각 본 발명의 실시예에서 $SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜의 중량비를 달리하여 제조한 실리콘 산화물을 관찰한 사진이다.

도 2는 실사예의 SiO_X-C 복합상을 관찰한 사진이다.

도 3은 실시예에서 발명예와 종래예의 충방전 시험결과를 나타낸 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명 이차전지 음극재용 실리콘 산화물을 제조하는 방법에 대해 상세히 설명한다.

$SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜을 준비하여 혼합하여 혼합물을 제조한다. 상기 $SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜은 부피비, 10:90~70:30의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 함량이 10:90 미만의 비율로 혼합될 경우, Si의 양이 부족하여 SiO_X가 형성될 수 없으며, 70:30을 초과한 비율로 혼합할 경우, 다량의 Si 함유로 인해 $SiCl_4$가 용해되지 않기 때문에 상기 혼합비는 10:90~70:30의 비율이 바람직하다.

상기 $SiCl_4$ 의 순도는 최소 92% 이상인 것이 바람직하다. 그 순도가 92% 미만의 경우에는, 출발물질내에 존재하는 불순물이 동시에 석출되기 때문에 최종 전지의 음극재로 사용할 경우에 전기화학 특성이 저하되는 문제가 있다.

상기 혼합물을 50~300℃의 온도에서 2~72시간동안 교반하여 겔을 형성한다. 상기 반응온도가 50℃ 미만인 경우에는 상기 $SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜내의 OH 라디컬과의 반응이 용이치 않아, 충분한 양의 금속실리콘이 생성될 수 없으며, 300℃를 초과하는 경우에는 실리콘 산화물 자체의 결정입도 성장에 의해 균일한 크기의 실리콘 산화물을 제조할 수 없다는 문제가 있다.
한편, 상기 교반시간이 2시간 미만에서는 충분한 교반이 이루어지지 않아 미세한 실리콘 산화물을 제조할 수 없으며, 72시간을 초과하는 경우에는 반응물질인 $SiCl_4$ 의 자체 산화로 인해, 실리콘 산화물이 생성될 수 없다는 문제가 있다.

상기 겔을 500~1000℃에서 열처리하여, 실리콘 산화물을 제조한다. 상기 열처리 온도가 500℃ 미만에서는 결정화가 이루어지지 않아, 이차전지의 음극재로 사용시에 리튬과의 반응이 용이치 않으며, 1000℃를 초과하는 경우에는 겔내 탄화반응으로 인해 실리콘 산화물(SiO_X) 결정 성장이 일어나지 않는 문제가 있다. 상기 열처리는 불활성분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 상기 불활성 분위기는 특별히 한정하는 것은 아니며, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스 등의 불활성 가스를 이용한 분위기를 의미한다.

한편, 상기 열처리는 1~5시간 동안 행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 시간이 1시간 미만이면 제대로 열처리가 이루어지지 않아, 겔의 환원반응이 일어날 수 없으며, 5시간을 초과하는 경우에는 장시간 열에너지 공급에 의해, 환원과다 반응으로 재산화가 일어날 수 있다는 단점이 있다.

이하, 본 발명의 실리콘 산화물에 대해 상세히 설명한다.

상기 방법에 의해 제조된 실리콘 산화물은 10~150㎚의 입자크기를 갖는다. 상기 실리콘 산화물은 10~150㎚의 입자크기를 가짐으로서, 실리콘계 음극재의 부피팽창 및 균열발생에 의한 수명저하를 극복할 수 있는 장점이 있다. 즉, 상기와 같이, 10~150㎚의 입자크기를 가짐으로서, 부피 팽창시 발생하는 기계적 응력의 크기가 작아져 부피 변화에 따른 균열 및 기계적 파괴 현상을 억제할 수 있는 장점이 있다.

이하, 본 발명의 이차전지 음극재에 대해 상세히 설명한다.

본 발명의 음극재는 상기 실리콘 산화물에 탄소(C)가 결합된 SiO_x-C 복합상인 것이 바람직하다. 상기 SiO_x-C 복합상은 구형의 SiO_x를 탄소가 둘러싼 코어쉘(core shell) 형태 또는 구형의 SiO_x를 탄소입자가 둘러싼 형태의 복합상인 것이 바람직하며, 상기 SiO_x와 C의 혼합비는 중량비로 1:9~8:2인 것이 바람직하다. 상기 혼합비가 1:9 미만일 경우에는 SiO_x의 양이 절대적으로 부족하여, 음극 용량 증가를 기대할 수 없으며, 8:2를 초과하는 경우에는 탄소량의 부족으로 인해, SiO_x기 SiO_2로 산화되는 부피팽창을 억제할 수 없다는

단점을 가지고 있다.

한편, 상기 SiO_x-C 복합상의 제조는 상기 실리콘 산화물을 탄소와의 건식 또는 습식방법을 통해 형성할 수 있다. 본 발명에서는 그 방법을 특별히 한정하는 것은 아니다.

상기 SiO_x-C 복합상을 제조하는 일예로는, 실리콘 산화물에 피치, 흑연분말, 그래핀, 흑연, 피치, 그래핀, CNT(carbon nano tube) 등의 탄소원료를 100~1000rpm의 속도로 볼밀하여 혼합하고, 아르곤 가스의 불활성 분위기내에서 500~900℃의 온도로 10분~5시간 동안 열처리하여 제조하는 것이 바람직하다.

상기 볼밀 속도가 100rpm이하일 경우, SiO_x와 탄소와의 원할한 혼합이 이루어지지 않아 최종 열처리시 확산이 용이치 않으며, 1000rpm 이상일 경우, 볼밀링 속도 과량으로 인해 SiO_x분말 입도가 작아져 코어쉘(Core shell) 또는 상기 SiO_x 을 둘러싼 형태를 이룰 수 없다. 한편, 열처리 온도가 500℃ 미만일 경우, 탄소의 확산이 일어나지 않아 SiO_x-C 복합상이 형성되지 않으며, 900℃ 초과일 경우, 불활성분위기 내에서 SiO_x 입도의 과량 성장으로 인해, 입도가 성장하여 용량이 저하하기 때문에 온도를 한정하여야 한다. 한편 열처리 시간의 경우, 10분 미만으로 열처리할 경우, 온도 구배 미비로 인한 탄소 확산이 일어나지 않으며, 5시간 초과 열처리할 경우, 과량의 탄소확산으로 인해 코어쉘(Core shell) 또는 상기 SiO_x 을 둘러싼 형태의 복합상이 형성될 수 없다는 단점을 가지고 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

(실시예 1)

순도 97%의 $SiCl_4$ 용액과 에틸렌글리콜을 혼합하고, 교반하였다. 교반시 온도는 50~100℃에서 교반하고 12시간동안 교반하여 겔을 형성한 후, 형성된 겔을 수소분위기하에서 800℃의 온도로 2시간동안 열처리하여 실리콘 산화물을 제조하였다.

상기 혼합시, $SiCl_4$ 용액과 에틸렌글리콜을 부피비 30:70, 50:50, 70:30의 비율로 혼합하여 제조한 후, 제조된 실리콘 산화물을 관찰하여 그 사진을 각각 도 1의 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 상기 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 제조한 실리콘 산화물은 10~150㎚의 크기를 갖는 미세한 결정을 갖는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 종래 Si계 음극재료의 문제점인 부피팽창에 의한 박리 및 전지의 수명감축을 해결할 수 있는 효과가 있다.

(실시예 2)

한편, 97%의 $SiCl_4$ 용액 500㎖ 과 에틸렌글리콜 500㎖ (부피비 50:50)을 준비하여, 상기 실시예 1의 방법으로 실리콘 산화물을 제조하였다.

상기 제조된 실리콘 산화물을 이용하여, SiO_x-C 복합상을 제조하였다. 상기 SiO_x-C 복합상은 SiOx:carbon pitch를 중량비(weight ratio) 100:20으로

혼합하고, 지르코니아 볼(5㎜) 10개와 함께 50㎖ 광구병에 넣고 100rpm의 속도로 12hr 동안 low energy ball milling 진행하였다. 이후 도가니에 옮겨 담고 전기로에서 Ar 가스분위기에서, 900도까지 분당 5도씩 증가시키고 900도에서 1시간동안 유지시키고 다시 분당 5도씩 상온으로 하강시켜 최종 복합상을 제조하였다.

상기 방법으로 제조된 SiO_X-C 복합상을 관찰한 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 SiO_X-C 복합상은 코어쉘(core shell) 구조로 이루어진 것을 확인할 수 있다.

한편, 본 발명에 의해 제조된 상기 SiO_X-C 복합상을 이용한 음극재(발명예)와 통상 사용되고 있는 Aldrich사의 SiO_x 를 이용한 음극재(종래예)를 이용하여 충방전 실험을 실시하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

상기 충반전 시험을 위해, 상기 SiOx-C를 음극 활물질로 하고, 도전제로 케첸 블랙(ketjen black), 바인더로 폴리 비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF)를 90:2:8의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)와 함께 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 도포하고, 약 130 ℃에서 2 시간 동안 건조한 후, 1.4875 cm^2 크기의 음극을 제조하였다.

에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 1:2의 부피비로 혼합하고,

상기 비수전해액 용매에 $LiPF_6$를 첨가하여 1M $LiPF_6$ 비수전해액을 제조하였다. 양극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

도 3의 결과에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 발명옌는 기존의 종래예에 비해, 용량 및 수명이 80% 이상 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 SiO_X 의 부피팽창 억제에 리튬에 저장될 수 있는 충분한 공간이 존재하며, SiO_X 의 결정구조가 안정하기 때문에, 리튬이 삽입될 수 있는 공간이 충분하고, 반복적인 리튬의 삽입, 탈리에도 불구하고, 안정한 결정상이 리튬의 삽입과 탈리를 가능하게 하기 때문이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

$SiCl_4$ 와 에틸렌글리콜을 10:90~70:30의 부피비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 50~300℃의 온도에서 2~72시간동안 교반하여 겔을 제조하는 단계; 및

상기 겔을 500~1000℃의 온도에서 열처리하는 단계

를 포함하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서,

상기 $SiCl_4$ 의 순도는 92% 이상인 것을 포함하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법.

【청구항 3】

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 환원분위기에서 행하는 것을 포함하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서,

상기 환원분위기는 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상의 가스를 이용하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법.

【청구항 5】

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 1~5시간 동안 행하는 것을 포함하는 이차전지 음극재용 실리콘 산화물 제조방법.

【청구항 6】

입도크기가 50~150㎚인 이차전지 음극재용 실리콘 산화물.

【청구항 7】

청구항 6에 있어서,

상기 실리콘 산화물은 청구항 1 내지 5 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 이차전지 음극재용 실리콘 산화물.

【청구항 8】

입도크기가 50~150㎚인 실리콘 산화물의 표면에 카본(carbon)입자가 SiO_x-C 복합상을 포함하는 이차전지 음극재.

【청구항 9】

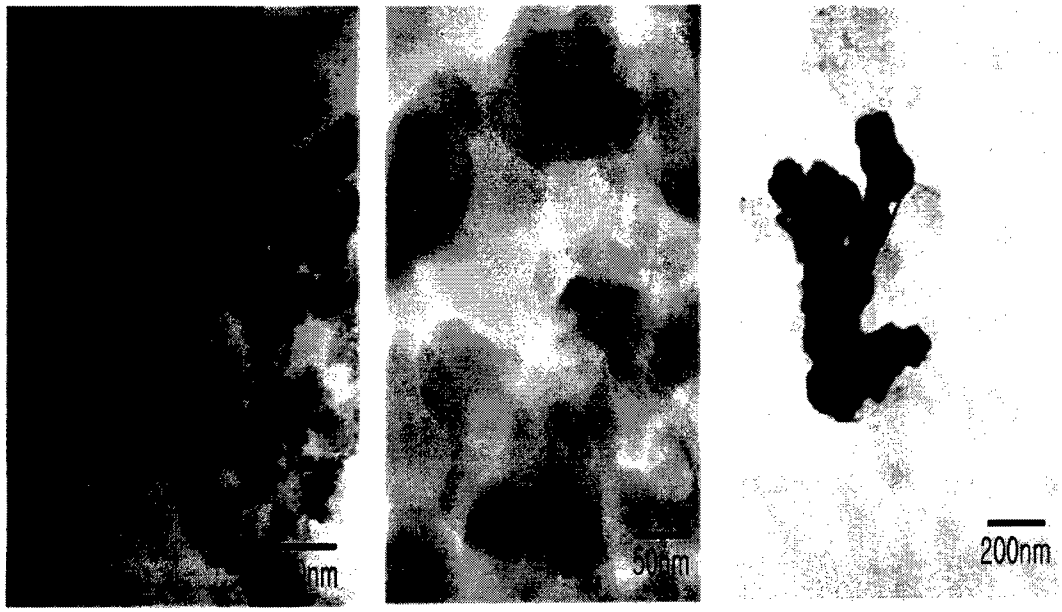
청구항 8에 있어서,

상기 SiO_x-C 복합상은 청구항 1 내지 5 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 실리콘 산화물을 흑연, 피치, 그래핀 및 CNT(carbon nano tube) 중 어느 하나의 탄소원료와 100~1000rpm으로 볼밀링하여 혼합한 다음, 500~900℃의 온도에서 10분~5시간 동안 열처리하여 제조되는 이차전지 음극재.

【청구항 10】

청구항 9에 있어서,

상기 SiO_X-C 복합상은 코어쉘(core shell) 형태 또는 구형의 SiO_x를 탄소입자가 둘러싼 형태인 이차전지 음극재.



(a) (b) (c)

FIG. 1

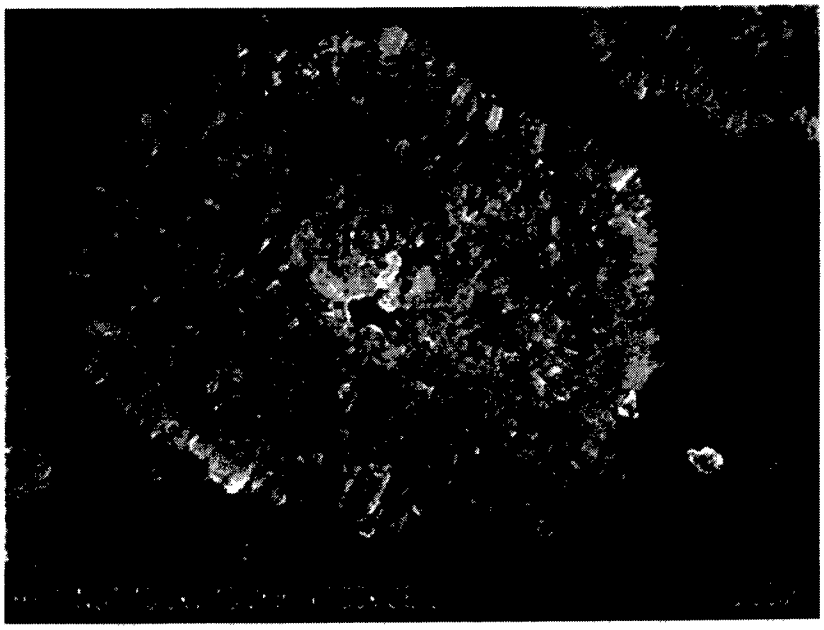


FIG. 2

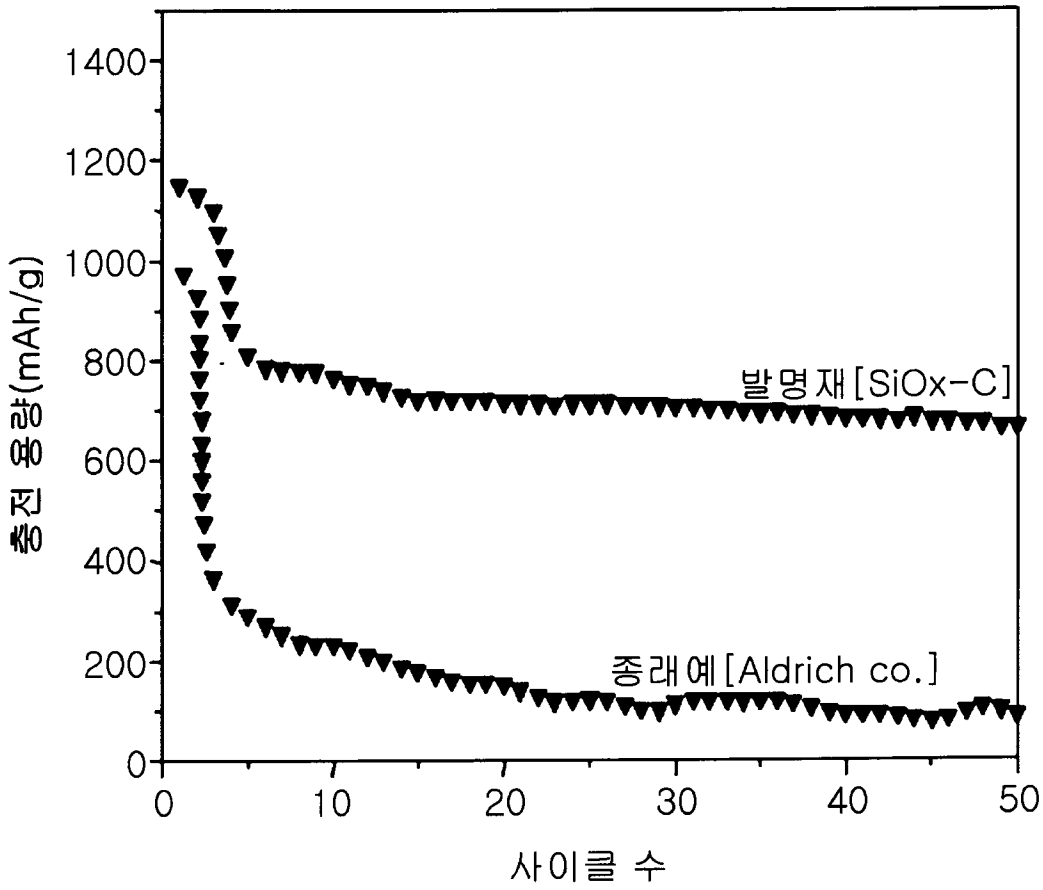

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
충전 용량(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
사이클 수
발명재[SiOx-C]
종래예[Aldrich co.]

FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/001022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/146(2006.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/48(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)

C01B 33/146; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/04

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 tetrachloride, ethylene glycol, silica, secondary battery, anode material, carbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2003-0055091 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 July 2003 See abstract; claims 1, 3-4, 7	6,8 1-5,7,9-10
A	JP 2006-190642 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 20 July 2006 See abstract; claims 1, 6, 8, 12	1-10
A	KR 10-2011-0116585 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 26 October 2011 See abstract; claims 1-2, 10, 13, 15-16	1-10
A	KR 10-1036288 B1 (YEIL ELECTRONICS CO., LTD.) 23 May 2011 See abstract; claims 3, 5-6	1-10

☐ 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
18 DECEMBER 2012 (18.12.2012)	**20 DECEMBER 2012 (20.12.2012)**

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/KR2012/001022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0055091 A	02.07.2003	CN 100490223 C	20.05.2009
		CN 1428880 A0	09.07.2003
		EP 1323783 A2	02.07.2003
		EP 1323783 A3	21.06.2006
		EP 1323783 B1	19.05.2010
		JP 2004-063433 A	26.02.2004
		KR 10-0812302 B1	13.03.2008
		TW 593141 A	21.06.2004
		TW 593141 B	21.06.2004
		US 2003-0118905 A1	26.06.2003
JP 2006-190642 A	20.07.2006	TW 263702 B	11.10.2006
		TW I263702 B	11.10.2006
		US 2006-0147797 A1	06.07.2006
KR 10-2011-0116585 A	26.10.2011	JP 2011-228246 A	10.11.2011
		US 2011-0256452 A1	20.10.2011
KR 10-1036288 B1	23.05.2011	WO 2012-036354 A1	22.03.2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/001022

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류**(IPC)**)

C01B 33/146(2006.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/48(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 33/146; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 10/0525; H01M 4/02; H01M 4/04

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: 사염화규소, 에틸렌글리콜, 산화규소, 이차전지, 음극재, 카본

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2003-0055091 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2003.07.02 요약; 청구항 1, 3-4, 7 참조	6,8 1-5,7,9-10
A	JP 2006-190642 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2006.07.20 요약; 청구항 1, 6, 8, 12 참조	1-10
A	KR 10-2011-0116585 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 외 1명) 2011.10.26 요약; 청구항 1-2, 10, 13, 15-16 참조	1-10
A	KR 10-1036288 B1 (주식회사 예일전자) 2011.05.23 요약; 청구항 3, 5-6 참조	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2012년 12월 18일 (18.12.2012)	**2012년 12월 20일 (20.12.2012)**

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

심사관
이영완
전화번호 82-42-481-5560

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/001022

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0055091 A	2003.07.02	CN 100490223 C	2009.05.20
		CN 1428880 A0	2003.07.09
		EP 1323783 A2	2003.07.02
		EP 1323783 A3	2006.06.21
		EP 1323783 B1	2010.05.19
		JP 2004-063433 A	2004.02.26
		KR 10-0812302 B1	2008.03.13
		TW 593141 A	2004.06.21
		TW 593141 B	2004.06.21
		US 2003-0118905 A1	2003.06.26
JP 2006-190642 A	2006.07.20	TW 263702 B	2006.10.11
		TW I263702 B	2006.10.11
		US 2006-0147797 A1	2006.07.06
KR 10-2011-0116585 A	2011.10.26	JP 2011-228246 A	2011.11.10
		US 2011-0256452 A1	2011.10.20
KR 10-1036288 B1	2011.05.23	WO 2012-036354 A1	2012.03.22