



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월30일  
(11) 등록번호 10-1893272  
(24) 등록일자 2018년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/587 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7003450  
(22) 출원일자(국제) 2014년12월10일  
심사청구일자 2016년02월05일  
(85) 번역문제출일자 2016년02월05일  
(65) 공개번호 10-2016-0037932  
(43) 공개일자 2016년04월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/KR2014/012150  
(87) 국제공개번호 WO 2015/088248  
국제공개일자 2015년06월18일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-255238 2013년12월10일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100698361 B1\*  
KR100814329 B1\*  
KR1020110052273 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
마츠바라 케이코  
일본 140-0002 도쿄 시나가와구 히가시시나가와  
4-13-14 클래스큐브시나가와 2층 엘지화학 일본연  
구소 내  
이가라시 요시유키  
일본 140-0002 도쿄 시나가와구 히가시시나가와  
4-13-14클래스큐브시나가와 2층 엘지화학 일본연  
구소 내  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극재 및 이를 이용한 이차전지

(57) 요약

규소의 팽창률을 저감 및 억제하고, 도전성의 향상과 우수한 충방전 사이클 특성을 실현할 수 있는 음극 활성 물질을 제공한다. 리튬을 흡장·방출 가능한 이차전지용 음극재로서, 규소상과 금속상을 구비한 합금 입자와 탄소 재료로 구성되고, 상기 규소상의 결정자의 크기가 10 nm 이하이며, 상기 금속상이 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속을 포함하고, 상기 탄소재료는 결정자의 크기가 30 nm 이상이며, 상기 합금 입자의 표면 또는 내부에 상기 탄소재료가 존재하는 이차전지용 음극재이다.

(52) CPC특허분류

**H01M 4/134** (2013.01)

**H01M 4/366** (2013.01)

**H01M 4/386** (2013.01)

**H01M 2004/027** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이차전지용 음극재를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 규소, 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속, 탄소재료를 준비하고, 상기 규소와 상기 2종류 이상의 금속을 모함금화하고, 상기 모함금을 제1 기계적 합금화 처리해, 결정자의 크기가 10 nm 이하인 규소상과, 금속상으로 구성되는 미결정화된 합금 입자를 형성하고, 상기 미결정화된 합금 입자와 상기 탄소재료를 제2 기계적 합금화 처리하고, 상기 합금 입자의 표면 또는 내부에 상기 탄소재료를 부여하는 것을 포함해서 이루어지며,

상기 이차 전지용 음극재는 리튬을 흡장·방출 가능한 이차전지용 음극재로서, 규소상과 금속상을 구비한 합금 입자와, 탄소재료로 구성되고, 상기 규소상의 결정자의 크기가 10 nm이며, 상기 금속상이 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속을 포함하고, 상기 탄소재료의 결정자의 크기가 30 nm 이상이며, 상기 합금 입자의 표면 또는 내부에 상기 탄소재료가 존재하는 것을 특징으로 하는 것인 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 모함금화가 액체 급냉법에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 기계적 합금화 처리가 상기 제1 기계적 합금화 처리에 의해 낮은 에너지로 행해지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 2종류 이상의 금속이, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종류 이상의 조합인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속상의 결정자의 크기가 30 nm 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 음극재의 체적 누적 입도분포의 50%직경이 1  $\mu\text{m}$  이상 5  $\mu\text{m}$  이하이고,

상기 음극재의 체적 누적 입도분포의 90%직경이 8  $\mu\text{m}$  이상 30  $\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 합금 입자에 포함되는 상기 규소의 함유량이, 40 중량% 이상 85 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 음극재에 포함되는 상기 탄소재료의 함유량이, 1 중량% 이상 20 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 합금 입자 전체에 포함되는 규소의 중량을 100으로 했을 때, 상기 규소상의 규소의 비율이 20 중량% 이상 70 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극재의 제조 방법.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 12월 10일(平25.12.10)에 출원된 일본특허출원 제2013-255238호(特願2013-255238)에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 이차전지용 음극재 및 이를 이용한 이차전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 모바일 툴, 전기모터의 개발 및 보급에 따라 고용량의 에너지원이 요구되고 있는데, 그 대표적 예로는 리튬 이차전지를 들 수 있다. 현재, 리튬 이차전지의 음극 활성 물질로서 흑연이나 경질 탄소 등 탄소재료가 사용되고 있다.

[0003] 흑연의 경우, 인터칼레이션(intercalation) 반응으로 형성되는 제1 스테이지 구조  $C_6Li$ 에 의해 규정되는 이론용량이 372 mAh/g로서, 지금까지 그 이용률을 높임으로써 전지의 고용량화가 이루어져 왔으나 이미 한계에 달하고 있다. 또한, 경질 탄소의 경우, 흑연의 이론용량 이상의 용량을 얻을 수는 있으나, 흑연에 비해 초기 효율이 낮고 전극 밀도도 낮다는 등의 이유로 인해 고용량의 이차전지를 실현하기 어렵다. 이 때문에, 탄소계 재료를 대신할 신규 재료로, 리튬과 합금화됨으로써 4200 mAh/g이라는 높은 이론용량을 나타내는 규소를 음극 활물질에 이용하는 것이 제안된 바 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1(일본 공개 특허 평06-325765)에 따르면, 리튬을 함유하는 규소산화물 또는 규산염으로 이루어진 리튬이온 흡장·방출가능 물질이 제안되었다. 산화규소는 단일 입자 속에, 비정질(amorphous) 혹은 미결정(微結晶) 규소상과 규소산화물이 혼재되어 있기 때문에 비교적 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다는 점에서, 흑연에 소량을 혼합함으로써 실용화되고 있다. 그러나, 산화규소는 초기 효율이 흑연에 비해 20% 이상 낮기 때문에 혼합량을 늘려 사용하면, 양극과 초기 효율의 균형이 무너질 뿐만 아니라, 실질적으로 에너지

밀도를 높이기 어려워진다.

- [0005] 또한, 규소산화물이 아니라 규소를 음극 활성 물질로 한 경우, 충방전시에 규소가 팽창·수축을 반복함으로써 미분화되고, 그 결과, 전극 내에 공극이 발생해 전도 경로가 끊겨 충방전에 기여하지 않는 규소가 증가함으로써, 전지의 용량이 저감되고 사이클 특성이 열화된다고 알려져 있다.
- [0006] 고용량의 규소계 물질을 음극 활성 물질로 사용함에 따른 상기 과제를 해결하기 위해, 특허문헌 2(일본 특허 공개 2004-103340)에는, 예를 들어 규소, 주석, 아연 등 리튬 흡장이 가능한 금속을 2A족 원소나 전이금속 등과 합금화함으로써 팽창 억제상을 형성하고, 또한 리튬 흡장가능 금속을 미결정화함으로써, 충방전에 의한 사이클 열화를 억제할 수 있다고 개시되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 3(일본 특허 공개 2008-023524)에서는, 압축력 및 전단력을 부여하는 처리가 실시되고, 적어도 표면의 일부에 탄소질 재료로 이루어진 피막을 갖는 실리콘 입자와, 흑연질 재료가 밀착되어 있는 구조를 갖는 복합재료를 포함하는 리튬이온 이차전지용 음극재가 제안되었다. 특허문헌 3에 따르면, 금속 입자 사이 및 금속 입자와 탄소질 재료 사이의 밀착성이 높아, 충방전에 수반되는 팽창·수축에 의해 금속 입자끼리, 그리고 금속 입자와 탄소질 재료끼리 박리되지 않기 때문에, 방전 용량이 흑연의 이론용량(372 mAh/g)보다 높고, 우수한 사이클 특성과 초기 충방전 효율을 갖는 리튬이온 이차전지용 음극재를 제안할 수 있다고 보여진다.
- [0008] 그러나, 특허문헌 2의 제안에서도, 합금 입자의 표면은 산화되기 쉽고 탄소재료에 비해 도전성이 낮기 때문에, 원활한 충방전이 이루어지지 않는 경우가 있다. 특히, 활성 물질의 전기 저항이 높아지는 방전 말기에서는, 충분한 방전이 이루어지지 않아 입자 표면 근처의 내부에 리튬이온이 정체되어, 전지의 열화 요인이 된다. 또한, 리튬이온의 삽입·탈리시 Li와 합금화하는 2족 및 3족 중에는, Al 등 금속 원소가 포함되어 있을 경우, 규소를 포함해 복수의 Li 흡장상이 존재하게 되며, 그 결과, 열화도 촉진되게 된다.
- [0009] 또한, 특허문헌 3의 제안에서도, 팽창률이 매우 높은 결정성 규소와 흑연을 복합화하면, 양자의 팽창률 차이가 4배 이상이라는 점 때문에 팽창한 규소가 흑연 내부의 공극에만 머물지 않고 탈락되어 입자의 붕괴가 일어나며, 그 결과, 사이클 열화를 야기하는 경우가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 전술한 이유로, 용량을 발현하는 규소상과, 규소상의 팽창을 억제하는 역할을 담당하는 금속상을 포함한 복합재를 더욱 개선한, 비수전해질 이차전지용 음극재의 개발이 시급하다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은 규소상과, 규소상과는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 금속상을 포함하는 합금 입자에 있어서, 적어도 규소상을 기계적으로 비정질화 혹은 미결정화하고, 합금 입자의 표면 또는 내부에 탄소 입자를 존재하게 함과 함께, 입자 크기를 미소(微小)화함으로써, 흑연을 혼합해 음극 활물질 재료로 이용한 경우에 합금 입자 및 음극의 팽창이 억제되고, 또한 전도성의 향상과 전극 내에서의 균일한 합금 입자의 분산이 실현되며, 양호한 사이클 특성이 얻어진다는 것을 알아냈다. 본 발명은, 이와 같은 사실에 기초해 이루어진 것이다.
- [0012] 따라서, 본 발명에 따르면, 리튬을 흡장·방출 가능한 이차전지용 음극재(복합재)는, 규소상과 금속상을 구비한 합금 입자와, 탄소재료로 구성되고, 상기 규소상의 결정자의 크기가 10 nm 이하이며, 상기 금속상이 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속을 포함하고, 상기 탄소재료는 결정자의 크기가 30 nm 이상이며, 상기 합금 입자의 표면 또는 내부에 상기 탄소재료가 존재한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 제안되는 이차전지용 음극재를 제조하는 방법은, 규소와, 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속과, 탄소재료를 준비하고, 상기 규소와 상기 2종류 이상의 금속을 모합금화하고, 상기 모합금을 제1 기계적 합금화(Mechanical Alloying) 처리해, 결정자의 크기가 10 nm 이하인 규소상과 금속상에 의해 구성되는 미결정화된 합금 입자를 형성하고, 상기 미결정화된 합금 입자와 상기 탄소재료를 제2 기계적 합금화 처리해, 상기 합금 입자의 표면 또는 내부에 상기 탄소재료를 부여하는 것을 포함한다.
- [0014] 본 발명에 따른 음극재를 이용한 이차전지에 있어서, 미결정화에 의해 규소의 항복응력 범위 내에서 충전에 의한 팽창이 억제되고, 리튬과 합금화하지 않는 금속상이 더욱 팽창을 제한함으로써, 충방전에 수반되는 미분화를 높은 차원에서 억제할 수 있게 되어, 충방전의 반복에 의해 규소의 이용률이 저하되지 않고 양호한 사이클 특성

을 유지할 수 있다. 또한, 도전율이 높은 탄소재료와 복합화하고, 평균 입경을 5  $\mu\text{m}$  이하 정도로 미립화함으로써, 리튬과 신속하게 합금화하고 또한 탈합금화를 가능하게 하고, 보다 높은 차원에서 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 미립화한 합금 입자와 흑연 등, 팽창률이 상이한 활물질을 혼합해 전극을 제작하는 경우, 전극 내에서 합금 입자가 균일하게 분산되기 쉽다는 점에서, 전극의 팽창률도 균일해지고 또한, 최저한도로 유지할 수 있어 전지 전체의 팽창이나 박리 등 열화를 더욱 억제할 수 있다.

[0015] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 제1 기계적 합금화 처리 및 제2 기계적 합금화 처리의 2개의 처리를 채용함으로써, 규소상을 nm 규모 이하로 미결정화할 수 있고, 합금 분말 안팎에 탄소재료를 담지시켜 용이하게 미분말화할 수 있다. 그 결과, 규소의 팽창률을 저감시키고 전극의 팽창을 억제하며, 도전성을 향상시키고 전극 내에서의 균일한 규소 입자의 분산이 실현되어, 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 음극재를 제조할 수 있다.

### 발명의 효과

[0016] 그 결과, 규소의 팽창률을 저감시키고 전극의 팽창을 억제하며, 도전성을 향상시키고 전극 내에서의 균일한 규소 입자의 분산이 실현되어, 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어지는 음극재를 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0018] [정의]

[0019] (결정자)

[0020] 결정자란, 단결정으로 간주되는 입자의 최대 집합체를 말하며, 1개의 입자가 복수의 결정자에 의해 구성되어 있는 것을 말한다.

[0021] (결정자의 크기)

[0022] 결정자의 크기(사이즈)는 X선을 이용한 회절 장치에 의해 측정치를, 예를 들어 반가폭 및 셰러(Scherrer)식  $D(\text{\AA}) = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$ : 식에서 K는 정수,  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $\beta$ 는 결정자의 크기에 따른 회절선의 확장,  $\theta$ 는 회절각  $2\theta/\theta$ 에 도입해 산출한다.

[0023] (체적 누적 입도분포)

[0024] 체적 누적 입도분포는 하나의 분말 집합을 가정하고 그 입도분포를 구한 것으로서, 그 입도분포에서 분말 집단의 전체 체적을 100%로 하고 누적 곡선을 구했을 때, 누적 곡선이 10%, 50%, 90%가 되는 지점의 입경을 각각 10%직경, 50%직경(누적 중앙직경: Median직경), 90%직경( $\mu\text{m}$ )으로 표시하는 것이다.

[0025] (기계적 합금화)

[0026] 기계적 합금화는 합금 분말을 형성하는 방법 중 하나로, 2종 이상의 금속 성분(분말)을 혼합해 분쇄를 반복함으로써 고상반응을 일으켜, 고체 상태인 채로 균일한 합금 입자를 제조하는 방법이다. 기계적 에너지를 이용함으로써 2종류 이상의 금속 성분(분말)을 그 용점보다 낮은 온도에서 합금·분말화할 수 있기 때문에, 분말 내의 조성이 균질하고 편석이 적은 합금 분말을 얻을 수 있다.

[0027] [이차전지용 음극재]

[0028] 이차전지용 음극재는 규소상과, 금속상으로 구성되는 합금 입자의 표면 또는 내부에 탄소재료가 존재해 이루어진 것이다.

[0029] (규소상)

[0030] 규소상은 규소로 이루어진 단상(單相)으로서, 다른 금속 원소 및 성분을 포함하지 않는 것이다.

[0031] 규소상은 그 결정자의 크기가 10 nm 이하, 바람직하게는 5 nm 이하이다.

[0032] 규소의 함유량은 합금 입자에 대해 40 중량% 이상 85 중량% 이하이며, 바람직하게는 하한치가 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 55 중량% 이상이고, 상한치는 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 75 중량% 이하이다.

[0033] 합금 입자 전체에 포함되는 규소(모든 형태)의 중량을 100으로 했을 때, 규소로 이루어진 단상 부분(규소상)의 규소의 비율은 20 중량% 이상 70 중량% 이하로, 바람직하게는 하한치가 30 중량% 이상이고 상한치가 50 중량%

이하이며, 이에 대해 금속상에 포함되는 규소의 비율은 30 중량% 이상 80% 이하이고, 바람직하게는 하한치가 50 중량% 이상, 상한치는 70 중량% 이하이다.

[0034] (금속상)

[0035] 금속상은 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는, 2종류 이상의 금속을 포함해 이루어진 것이다.

[0036] 2종류 이상의 금속은, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종류 이상의 조합이고, 이 중에서도 Ni, Ti, Fe의 조합, Cr, Ti, Fe의 조합, Cr, Mn, Ti의 조합이 바람직하며, 보다 바람직하게는 Ni, Ti, Fe의 조합이다.

[0037] 상기 합금 입자 중 규소 외의 금속상의 결정자 크기는 30 nm 이하이며, 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 5 nm 이하이다.

[0038] (탄소재료)

[0039] 탄소재료는 합금 입자의 표면 또는 내부에 존재한다. '존재'는 합금 입자의 표면 또는 내부에 탄소재료를 피복, 부착, 담지, 함침 등에 의해 달성하면 되며, 탄소재료는 합금 입자의 표면 또는 내부뿐만 아니라 결정 간극부 등에 존재해도 된다.

[0040] 탄소재료로는, 무정형 탄소, 천연 및 인조흑연, 풀러렌, 카본나노튜브, 론스달라이트(Lonsdaleite), 다이아몬드 등 탄소 원자 구조물, 탄소 섬유, 탄소 입자 등을 들 수 있다.

[0041] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 음극재 속에 포함되는 상기 탄소재료의 함유량은 1 중량% 이상 20 중량% 이하이며, 바람직하게는 하한치가 3 중량% 이상, 상한치가 10 중량% 이하이다.

[0042] 탄소재료는 그 결정자의 크기가 30 nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상이다.

[0043] 탄소재료를 합금 입자와 복합입자화하기 전의 원료 분말 단계에서는, 가급적 결정화도가 높은 편이 양호한 수명 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 높은 초기 충방전 효율을 얻을 수 있다. 또한, 탄소재료는 비표면적이 작고 초기 효율이 높은 것(바람직하게는 흑연 분말)을 이용하는 것이 바람직하다. 음극재 입자의 비표면적이 커지지 않아 전극 밀도의 저하를 억제하고, 전지의 용량을 높일 수 있다.

[0044] (합금 입자)

[0045] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 합금 입자에 포함되는 모든 상(相)의 결정자의 크기는 X선 회절 측정에 의해 30 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 5 nm 이하인 된다.

[0046] X선 회절 측정은 예를 들어, Bruker사 제품의 X선 회절 장치에 의해 선원의 파장이 1.5406 Å인 CuK $\alpha$ 선을 이용해,  $2\theta=10\sim89.5^\circ$ 의 범위에서 측정할 수 있다. 또한, 규소 단상 및 금속상의 피크 반가폭으로부터 세리식을 이용해 결정자 크기를 구할 수 있다.

[0047] <체적 누적 입도분포>

[0048] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 음극재의 체적 누적 입도분포의 50%직경이 1  $\mu\text{m}$  이상 5  $\mu\text{m}$  이하이다. 또한, 음극재의 체적 누적 입도분포의 90%직경이 30  $\mu\text{m}$  이하이며, 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  이하이고, 보다 바람직하게는 7  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0049] 체적 누적 입도분포의 50%직경 및 90%직경의 측정은, 예를 들어 Nikkiso사 제품의 레이저 회절 입도분포 측정 장치를 이용해, 내장 초음파에 의해 3분간 분산시킨 후 측정했을 때의 누적빈도에 의해 얻을 수 있다.

[0050] [이차전지용 음극재의 제조 방법]

[0051] 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 상기 규소와 상기 2종류 이상의 금속을 모합금화하면서 동시에, 제1 기계적 합금화 처리와 제2 기계적 합금화 처리 등 2단계의 기계적 합금화 처리를 채용한다는 특징이 있다.

[0052] (원료)

[0053] 규소, 규소와는 합금화하고 리튬과는 합금화하지 않는 2종류 이상의 금속, 탄소재료 등의 원료는, [이차전지용 음극재] 항에서 설명한 바와 같다.

[0054] (모합금의 제작)



- [0055] 본 발명에서는 규소와 2종류 이상의 금속을 모합금화하여, 모합금(분말)을 제조하는 공정을 채용한다.
- [0056] 모합금을 미리 제조한 후에 제1 기계적 합금화 처리를 하는 경우에는, 원료 분말을 혼합한 후에 제1 기계적 합금화 처리를 하는 경우에 비해, 균질한 비정질화 또는 미결정화를 신속하고 용이하게 실현할 수 있다. 또한, 모합금을 작성하는 방법은 기계적 합금화와는 달리, 원료의 규소 및 금속의 크기나 형상에 제약이 적고, 불 성분이 불순물로서 혼입되는 일이 없기 때문에, 제조된 음극재의 성능 및 전지 특성의 질을 높은 수준으로 유지할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 측면에서는, 규소와 2종류 이상의 금속을 원료로 하여, 가스 아토마이징(Gas Atomizing) 또는 롤 급냉법 등 액체 급냉법에 의해 분말상의 모합금을 제조하는 것이 바람직하다. 이후, 이 모합금 분말을 2단계의 기계적 합금화 처리에 제공한다.
- [0058] 이 처리에 의하면, 조성 및 급냉 속도에 따라 다르지만, 미결정(微結晶)에는 이르지 못하더라도, 100 nm 이하의 미세한 마이크로 조직이 형성된다는 이점이 있다.
- [0059] (2단계의 기계적 합금화 처리)
- [0060] 제1 기계적 합금화 처리 후에 제2 기계적 합금화 처리를 채용함으로써, 우선 합금 입자를 충분히 비정질화 또는 미결정화시킨 후, 탄소재료를 첨가해 표면 처리를 실시할 수 있다. 이 2단계의 기계적 합금화 처리에 의해, 합금 입자의 비정질화 또는 미결정화가 원활하게 진행되고, 제공한 탄소재료의 결정 구조를 크게 손상시키는 것을 방지할 수 있으며, 그 결과, 이차전지의 초기 효율을 높이면서 도전성을 부여할 수 있다. 또한, 지속적으로 장시간의 처리를 행할 필요가 없어, 탄소와 규소의 결합을 회피할 수 있어, 규소상을 유지한 채 고용량의 전극을 실현할 수 있다.
- [0061] (제1 기계적 합금화 처리)
- [0062] 본 발명은 제조한 모합금을 제1 기계적 합금화 처리하는 공정을 갖는다.
- [0063] 제1 기계적 합금화 처리는 규소를 충분히 비정질화 또는 미결정화시키기 위해, 제2 기계적 합금화보다는 높은 파워로 처리할 필요가 있다. 제1 기계적 합금화 처리의 조건은 장치의 종류나 규모, 그리고 조성에 따라 적절히 결정할 수 있다.
- [0064] 소규모 수준에서는, 파워가 높은 기계적 합금화 처리로서 자전·공전 운동을 하는 유성 볼 밀(Planetary ball mill)을 들 수 있는데, 건식 아트리이터(atoritor), 진동 밀, 교반형 볼 밀 등에 의해서도 원하는 제1 기계적 합금화 처리가 가능하다. 각각의 장치에서 규소 결정자의 크기가 10 nm 이하가 되도록, 모합금 분말의 양, 볼 밀의 크기나 양, 회전수·진동수 등의 제반 조건을 적절히 결정해 최적화해서 실시한다.
- [0065] (제2 기계적 합금화 처리)
- [0066] 본 발명은 미결정화된 합금 입자와 탄소재료를 제2 기계적 합금화 처리해 음극재(입자)를 얻는 공정을 갖는다.
- [0067] 탄소재료는 합금 입자의 표면 또는 내부에 부여된다. '부여'는 합금 입자의 표면 또는 내부에 탄소재료를 피복, 부착, 담지, 함침 등에 의해 달성하면 되며, 탄소재료는 합금 입자의 표면 또는 내부뿐만 아니라 결정 간극부 등에 부여되어도 된다.
- [0068] 제2 기계적 합금화의 처리 조건을 최적화함으로써, 합금 입자의 표면 또는 내부에 결정자 크기가 30 nm 이상인 탄소재료를 부여시킨 원하는 음극재(입자)를 얻을 수 있고, 도전성 부여와 합금 입자의 분쇄가 동시에 이루어진다.
- [0069] 이에 따라, 전극의 팽창률이 균일해지면서 동시에 최저한도로 유지할 수 있어 전지 전체의 팽창이나 박리 등 열화를 더욱 억제할 수 있다.
- [0070] <처리 설정>
- [0071] 본 발명에서는 제2 기계적 합금화 처리가 제1 기계적 합금화 처리와 다른 조건에서 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 측면에서는, 제2 기계적 합금화 처리가 제1 기계적 합금화 처리보다 낮은 에너지로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0072] 이 처리에 의해, 합금 입자와 탄소재료 각각의 구조를 훼손하지 않고 탄소재료를 합금 입자에 부여할 수 있고, 단시간에 음극재를 형성할 수 있게 되고, 또한, 탄소재료가 분쇄의 조제로도 기능함으로써 합금 입자를 평균 입



경 5  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄할 수 있다. 이때, 탄소재료도 동시에 분쇄된다. 탄소의 종류에 따라서도 다르지만, 통상적으로 합금 입자 쪽이 분쇄되기 어렵기 때문에, 탄소재료는 합금 입자보다 미분화되고, 그 전부 또는 일부가 합금 입자의 표면 또는 내부에 부여된다. 그리고, 탄소재료의 결정성을 유지하고 초기 충방전 효율을 높은 음극재를 얻을 수 있다.

[0073] 제2 기계적 합금화 처리를 제1 기계적 합금화 처리보다 낮은 에너지로 실시하는 방법으로는, 파워가 다른 2종류의 장치를 이용하거나 동일한 장치에서 볼의 직경 및 양, 처리량, 에너지 부하, 처리 시간을 변화시킴으로써 실현할 수 있다. 또한, 제1 기계적 합금화 처리와 제2 기계적 합금화 처리는 동종 또는 이종 장치를 이용해 실시해도 된다.

[0074] 동종(동일한) 장치를 사용하는 경우에도, 합금 입자와 탄소재료의 비율을 정확하게 계량하기 위해, 그리고 볼 크기나 양을 줄여서 기계적 합금화의 파워를 낮추기 위해, 제1 기계적 합금화 처리 후에 합금 분말을 장치에서 꺼낸 다음, 설정을 변경한 뒤 제2 기계적 합금화 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0075] 제2 기계적 합금화 처리는 제1 기계적 합금화 처리에 사용된 볼보다 작은 지름의 볼을 사용하는 것이 바람직하며, 또한 볼 지름과 양을 조절함으로써 원하는 사이즈의 입자를 얻을 수 있다.

[0076] 제1 기계적 합금화 처리에서 사용한 볼보다 작은 볼을 사용함으로써, 제1 기계적 합금화 처리에 의해 입자화된 합금 입자를 분쇄할 수 있어, 균질한 음극재(입자)의 제조가 가능해진다. 이에 따라, 팽창률이 상대적으로 높은 음극재의 사이즈를 작게 하고 균일하게 분산시킬 수 있게 되어, 음극재와 흑연 등 팽창률이 다른 활물질과 혼합해 전극을 제조하는 경우, 전극의 팽창률을 장소에 관계없이 일정하게 할 수 있다.

[0077] [이차전지용 음극]

[0078] 본 발명에서는, 본 발명에 따른 이차전지용 음극재를 구비한 (리튬) 이차전지용 음극을 제안할 수 있다. 또한, 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 도전재로서 카본나노튜브를 구비한 이차전지용 음극을 제안할 수 있다.

[0079] <도전제>

[0080] 본 발명의 보다 바람직한 측면에 따르면, 도전제는 이차전지용 음극의 총중량에 대해 0.1 중량% 이상 5 중량% 이하, 바람직하게는 하한치가 0.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상의 양이 포함된다.

[0081] [이차전지]

[0082] 본 발명에서는, 이차전지, 바람직하게는 리튬 이차전지로서, 양극, 음극, 비수전해질, 세퍼레이터를 구비하고, 상기 음극이 본 발명에 따른 이차전지용 음극인 이차전지를 제안한다.

[0083] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극 활성 물질 및 양극 집전체로 이루어진 양극, 음극 활성 물질 및 음극 집전체로 이루어진 음극, 양극 및 음극 사이에서 전자 전도를 차단해 리튬이온을 전도할 수 있는 세퍼레이터로 이루어지고, 전극 및 세퍼레이터 재료의 틈새에는 리튬이온을 전도하기 위해 리튬염을 함유한 유기전해질이 주입되어 있다.

[0084] (양극)

[0085] 양극 활성 물질로는, 리튬 함유 전이금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a + b + c = 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < y < 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a + b + c = 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ), 및  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1개 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 외에 황화물, 셀렌화물, 할로젠화물 등도 사용할 수 있다.

[0086] 또한,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ )와  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a + b + c = 1$ )의 혼합물을 양극 활성 물질로 사용할 수 있다. 특히,  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a + b + c = 1$ )는 고전압 조건에서 높은 출력 특성을 발휘할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0087] 양극은 예를 들어, 양극 집전체 상에 전술한 양극 활성 물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후, 건조해

제조한다. 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가할 수 있다.

- [0088] 양극 집전체는 3~500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 제조된다. 이러한 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 높은 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있다. 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성해 양극 활성 물질의 접촉력을 높일 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0089] 도전제는 통상적으로, 양극 활성 물질을 포함하는 혼합물의 전체 중량에 기초해 1~50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙(상품명), 카본나노튜브, 카본나노파이버, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등 도전성 섬유; 플로로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등 금속 분말; 산화아연, 티탄산칼륨 등 도전성 위스커; 산화티타늄 등 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등 도전성 소재 등을 사용할 수 있다.
- [0090] 바인더는 활성 물질 및 도전제 등의 결합이나, 활성 물질의 집전체에 대한 결합을 촉진하는 성분이다. 통상적으로, 바인더는 양극 활성 물질을 포함하는 혼합물의 전체 중량에 기초해 1~50 중량%로 첨가된다. 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알콜, 폴리이미드, 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), 설폰화 EPDM, 스티렌부틸렌러버, 플루오리드러버, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0091] 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로, 선택적으로 사용되며, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고 섬유상의 재료면 된다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 올레핀계 중합체; 글라스섬유, 탄소섬유 등 섬유상의 물질을 들 수 있다.
- [0092] (음극)
- [0093] 음극은 본 발명에 따른 [이차전지용 음극재]를 음극 활성 물질로서 이용한다.
- [0094] 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 전술한 음극 활성 물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후, 건조해 제조한다. 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가할 수 있다.
- [0095] 음극 집전체는 3~500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 제조된다. 이러한 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 구리, 강철, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결탄소, 구리나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등을 사용할 수 있다. 음극 집전체는 양극 집전체와 동일하게, 표면에 미세한 요철을 형성해 음극 활성 물질의 접촉력을 높일 수 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0096] 도전제, 바인더, 충전제 등은 (양극)의 항에서 전술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] (세퍼레이터)
- [0098] 세퍼레이터는 양극 및 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 갖는 절연성 박막이 사용된다. 일반적으로 세퍼레이터의 기공 직경은 0.01~10  $\mu\text{m}$ 이며, 두께는 5~300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등 올레핀계 폴리머; 글라스섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등을 사용할 수 있다. 전해질로 폴리머 등 고체 전해질이 사용되는 경우에는, 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수 있다.
- [0099] (비수전해질)
- [0100] 비수전해질은 전해질 화합물로, 환형카보네이트 및/또는 선형카보네이트를 포함할 수 있다. 환형카보네이트의 예로는, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 감마부티로락톤(GBL), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 등을 들 수 있다. 선형카보네이트의 예로는, 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 메틸프로필카보네이트(MPC)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 비수전해질은 카보네이트 화합물과 함께 리튬염을 포함하며, 구체적인 예로는  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  및  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0101] (제조)
- [0102] 본 발명에 따른 이차전지는 통상적인 방법으로 양극 및 음극 사이에 다공성 세퍼레이터를 삽입하고, 비수 전해질을 주입해 제조한다. 본 발명에 따른 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 전지 등, 외형에 관계없이 사용할 수 있다.
- [0103] **발명의 실시를 위한 형태**
- [0104] [실시예]
- [0105] 본 발명의 내용을 이하의 실시예를 이용해 설명하나, 본 발명의 범위가 이 실시예에 한정되어 해석되는 것은 아니다.
- [0106] (음극 활성 물질의 조제)
- [0107] [실시예 1]
- [0108] 음극 활성 물질을 하기 순서에 따라 조제했다.
- [0109] 1) 모합금 분말의 조제
- [0110] 중량%로, Si:Ni:Ti:Fe=60:14:24:2(조성1), Si:Cr:Ti:Fe=73:13:12:2(조성2), Si:Ni:Mn=62:19:19(조성3)의 비율이 되도록 각각 원료 분말을 혼합했다. 각각 1500℃ 이상에서 용해하고, 물 급냉법에 의해 합금 박편을 제작한 후, 45  $\mu\text{m}$  미만이 되도록 볼 밀로 분쇄했다.
- [0111] 2) 미결정화(제1 기계적 합금화 처리)
- [0112] 상기 합금 분말에 조제로서 1 wt%의 스테아린산을 첨가하여, 진동 밀 용기의 80%를 채우는 양만큼의 직경 15 mm의 스틸 볼과 함께 진동 밀 용기에 넣고, 질소 가스로 치환한 후, 진동수 1200 cpm으로 각각 6시간, 24시간 동안 제1 기계적 합금화 처리를 했다.
- [0113] 얻어진 합금 분말의 X선 회절 측정을 실시하고, 합금 입자 중 규소의 결정자 크기를 셰러식에 따라 계산한 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0114] 표 1에 나타난 바와 같이, 6시간의 제1 기계적 합금화 처리에서는 처리 시간이 짧아 규소의 결정자 크기가 충분히 작아지지 않았는데, 24시간의 제1 기계적 합금화 처리에 의해, 실시예 1의 모든 조성에서 5 nm 이하가 되었다.
- [0115] 이하의 실시예는 모두 제1 기계적 합금화를 24시간 처리한 경우에 대한 것이다.

**표 1**

| 원료분말 조성 | 제1 기계적 합금화 6시간<br>처리에 의한 규소의<br>결정자 크기(nm) | 제1 기계적 합금화 24시간<br>처리에 의한 규소의<br>결정자 크기(nm) |
|---------|--|---|
| 조성 1    | 45.4                                       | 3.5   |
| 조성 2    | 7.3  | 측정불가능( $\approx 0$ )                        |
| 조성 3    | 39.6                                       | 2.8   |

- [0116]
- [0117] 3) 복합화에 의한 음극재 조제(제2 기계적 합금화 처리)
- [0118] 제1 기계적 합금화 처리(미세화 공정)에서 얻어진 합금 분말과 평균 입경 5  $\mu\text{m}$ 인 인조흑연 분말을 90:10(wt%)이 되도록 혼합하고, 진동 밀의 40%를 채우는 양만큼의 직경 5 mm의 스틸 볼을 이용해 다시 진동수 1200 cpm으로 1 시간 동안 기계적 합금화 처리를 함으로써, 합금 입자와 인조흑연 분말을 분쇄·복합화 처리했다. 얻어진 복합 재료(음극재)의 평균 입경은, 조성1에서는 2.0  $\mu\text{m}$ , 조성2에서는 4.3  $\mu\text{m}$ , 조성3에서는 4.1  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0119] 4) 전극 및 전지의 제조

- [0120] 얻어진 합금·탄소 복합재료와 평균 입경 15  $\mu\text{m}$ 의 흑연의 중량비가 40:60이 되도록, 혼합하여 음극 활물질로 했다. 음극 활물질 94 wt%, 도전재로서 평균 직경 20 nm, 평균 길이 2  $\mu\text{m}$ 인 다층 카본나노튜브 2 wt%, 결합제로서 폴리비닐리덴플루오라이드 4wt%를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈을 이용해 슬러리화한 다음, 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 동박에 약 100  $\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 도포하고, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조 및 프레스한 후, 직경 13 mm의 원형으로 펀칭해 전극 밀도 1.7 g/cc의 음극을 제조했다. 펀칭한 음극과, 두께 0.3 mm의 금속 리튬을 반대극으로 이용하고, 에틸렌 카보네이트와 디에틸카보네이트를 3:7의 비율로 혼합하고  $\text{LiPF}_6$ 가 1 mol 용해되어 있는 전해액을 이용해, 2016형 코인셀을 제조했다.
- [0121] [실시예 2]
- [0122] 실시예 1의 제2 기계적 합금화의 볼 크기를 15 mm로 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 순서로 코인셀을 제조했다.
- [0123] [실시예 3]
- [0124] 실시예 1의 전극 제조시, 다층 카본나노튜브가 아니라 아세틸렌 블랙을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 순서로 코인셀을 제조했다.
- [0125] [비교예 1]
- [0126] 실시예 1의 제2 기계적 합금화를 행하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일한 순서로 코인셀을 제조했다.
- [0127] [비교예 2]
- [0128] 실시예 1의 제1 기계적 합금화에서, 합금 분말에 대해 10%의 인조 흑연과 함께 15 mm의 스틸 볼을 이용해 처리하고, 제2 기계적 합금화를 행하지 않는 것 외에는 실시예 1과 동일한 순서로 코인셀을 제조했다.
- [0129] <평가시험 1: 충방전 사이클 시험>
- [0130] 실시예와 비교예의 코인셀(이차전지)에 대해, 0.5 C 전류 레이트로 50 사이클 충방전을 반복했다.
- [0131] 51 사이클 째의 충전 상태에서 시험을 종료하고, 코인셀을 해체해 전극의 두께를 측정했다. 50 사이클 째의 단위 중량 당 방전 용량에, 충전 전에 측정해둔 단위 면적 당 도전재를 포함한 활물질 중량을 곱한 값으로 이 두께를 나눔으로써, 51 사이클 충전 상태에서의 용량 당 활물질 합제층의 체적을 계산했다. 또한,  $\text{CuK}\alpha$ 선을 선원으로 하고 Bruker D2 Phaser X선 회절 장치를 이용해, 규소의 (111) X 회절선 피크 반가폭으로부터 세리식을 이용해 규소의 결정자 사이즈를 계산했다. 그 결과는 하기 표 2에 기재한 바와 같다.

표 2

|       | 조성 | 초기 효율 (%) | 50 사이클 후의 용량 유지율 (%) | 평균 입경 ( $\mu\text{m}$ ) | 51 사이클 충전시의 용량당 전극 체적(실시예 1에 대한 상대치)(%) |
|-------|----|-----------|----------------------|-------------------------|---|
| 실시예 1 | 1  | 89.1      | 98.1                 | 2.0                     | 100                                     |
|       | 2  | 88.9      | 97.9                 | 4.3                     | 100                                     |
|       | 3  | 88.8      | 97.5                 | 4.1                     | 100                                     |
| 실시예 2 | 1  | 89.3      | 93.5                 | 12.5                    | 106                                     |
|       | 2  | 89.0      | 91.8                 | 18.1                    | 112                                     |
|       | 3  | 89.0      | 91.0                 | 16.9                    | 115                                     |
| 실시예 3 | 1  | 88.7      | 86.6                 | 2.0                     | 128                                     |
|       | 2  | 88.5      | 83.0                 | 4.3                     | 133                                     |
|       | 3  | 88.1      | 83.4                 | 4.0                     | 130                                     |
| 비교예 1 | 1  | 89.2      | 85.9                 | 15.9                    | 112                                     |
|       | 2  | 89.0      | 82.7                 | 13.8                    | 107                                     |
|       | 3  | 89.9      | 79.2                 | 14.5                    | 123                                     |
| 비교예 2 | 1  | 79.0      | 92.3                 | 20.0                    | 106                                     |
|       | 2  | 78.6      | 90.3                 | 21.2                    | 108                                     |
|       | 3  | 78.4      | 88.1                 | 19.7                    | 110                                     |

[0132]

[0133]

<시험평가 2: 전류 레이트 시험>

[0134]

실시예 1과 비교예 1의 코인셀(이차전지)에 대해 상기 충방전 시험과는 별도로, 전류 레이트를 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C로 하고 충방전했을 때의 방전 용량을 측정했다. 그 결과는 하기 표 3에 기재한 바와 같다.

표 3

| 예     | 0.2C | 0.5C | 1.0C |
|-------|------|------|------|
| 실시예 1 | 99.9 | 99.1 | 98.0 |
| 비교예 1 | 99.4 | 98.4 | 95.2 |

[0135]

[0136]

<종합 평가>

[0137]

본 발명에 따르면, 합금 입자를 미결정화해 탄소재료와 복합재료화함과 함께, 평균 입경을 수  $\mu\text{m}$  이하의 미립자로 함으로써 팽창이 완화되고 도전성이 향상되며, 또한 전극의 균일성이 향상되기 때문에, 전극 전체의 두께를 억제할 수 있었다. 또한, 합금 입자와 탄소재료의 복합재료화에 의해 전류 레이트 특성이 향상되었다.

[0138]

한편, 비교예 2와 같이 탄소재료를 제1 기계적 합금화 처리 단계에서 첨가하면, 탄소재료의 구조가 흐트러지고 비표면적도 늘어나는 등의 이유로 인해 초기 효율이 대폭 저하되어 원하는 이차전지를 얻을 수 없었던 데 비해, 실시예 1과 같이 탄소재료와의 복합화를 제2 기계적 합금화에서 별도의 낮은 파워로 실시하면, 높은 초기 효율을 얻을 수 있다.