(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 6 월 12 일 (12.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/088187 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 33/02 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007687

(22) 국제출원일: 2013 년 8 월 27 일 (27.08.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0140432 2012 년 12 월 5 일 (05.12.2012) KR

(71) 출원인: **삼성정밀화학 주식회사 (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD)** [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217 번길 19, Ulsan (KR).

(72) 발명자: **장동규 (CHANG, Dong Gyu)**; 301-131 대전시 중구 문화 1 동 한신보르미아파트 201 동 104 호, Daejeon (KR). **이주명 (LEE, Ju Myeung)**; 361-300 충청북도 청주시 흥덕구 봉명동 2752 번지 현대아이파크 105 동 1203 호, Chungcheongbuk-do (KR). **심규은 (SHIM, Kyu Eun)**; 301-837 대전시 중구 유천 1 동 296-21 번지, Daejeon (KR). **양우영 (YANG, Woo Young)**; 302-747 대전시 서구 월평 2 동 무궁화아파트 102 동 103 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **정태훈 (JEONG, Tae Hoon)** 등; 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7 층 티앤아이국제특허법률사무소, Seoul (KR).

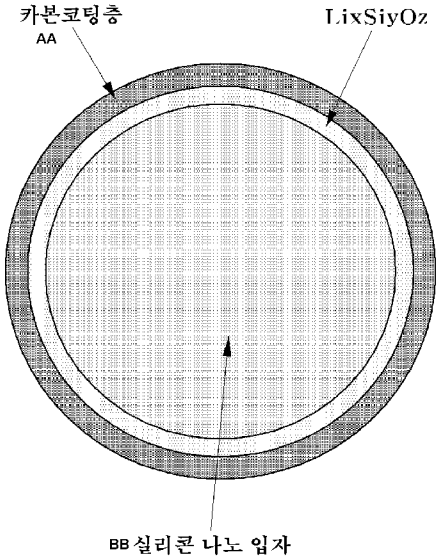
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: SURFACE-MODIFIED SILICON NANOPARTICLES FOR NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : 표면 개질된 음극 활물질용 실리콘 나노입자 및 그 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Carbon coating layer
BB ... Silicon nanoparticle

(57) **Abstract**: The present invention provides surface-modified silicon nanoparticles comprising a $Li_xSi_yO_z$ top film and a carbon (C) coating layer on the surface of the nanoparticles by means of the addition of a lithium source and a carbon source during the manufacture of silicon nanoparticles or a post-treatment thereof. According to the present invention, the surface oxidation of the silicon nanoparticles, which would easily occur during a pulverization process, can be prevented. By using the silicon nanoparticles of which oxidation is prevented as a negative electrode material, problems related to decrease in capacity and electrolyte depletion resulting from an oxidized film can be mitigated. Thus, a deterioration in the properties of a lithium secondary battery can be prevented.

(57) **요약서**: 본 발명은 실리콘 나노입자의 제조 또는 후처리 과정에서 리튬 소스 및 카본 소스를 첨가하여 표면에 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막 및 카본(C) 코팅층을 포함하도록 표면을 개질시킨 실리콘 나노입자를 제공한다. 본 발명에 의하면 분쇄 과정에서 매우 쉽게 산화되는 실리콘 나노입자의 표면 산화를 방지할 수 있다. 산화가 방지된 실리콘 나노입자를 음극재로 사용함으로써 산화 피막에 의하여 용량이 감소하고 전해액이 고갈되는 등의 문제를 해소할 수 있으며 그에 따라 리튬이차전지 특성이 열화되는 현상을 막을 수 있다.

WO 2014/088187 A1

(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, 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))

명세서

발명의 명칭: 표면 개질된 음극 활물질용 실리콘 나노입자 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 실리콘 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 입경 5 내지 500nm의 실리콘 입자의 표면을 리튬 소스 및 카본 소스로 표면 개질시킴으로써 전지 특성의 향상을 가져오는 실리콘 나노입자의 제조방법 및 그로부터 제조되는 실리콘 나노입자를 제공한다.

배경기술

[2] 전자, 정보통신 산업은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화 및 고성능화를 통하여 급속한 발전을 보이고 있고, 이들 전자기기의 전원으로서 고용량, 고성능을 구현할 수 있는 리튬이차전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 리튬이온의 삽입, 탈리를 통해 충방전을 거듭하며 사용되는 리튬이차전지는 정보통신을 위한 휴대용 전자기기는 물론 전기자동차 등 중대형 디바이스의 필수적 전원으로 자리잡고 있다. 리튬이차전지는 휴대폰과 같은 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀은 물론, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈의 단위셀로도 바람직하게 사용될 수 있다. 적용 가능한 중대형 디바이스로는 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 자전거(Ebike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric Golf Cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 전력 저장용 시스템 등 다양하다. 이들 제품의 성능 향상을 위해서는 소형화 및 경량화가 가능하면서도 고용량, 고에너지 밀도, 안정성 및 수명 특성을 확보할 수 있는 리튬이차전지에 대한 개발이 필수적이다.

[3] 리튬이차전지의 성능 향상은 근본적으로 음극, 양극, 분리막 및 전해액의 구성 요소의 개발을 관건으로 하며, 그 중 음극은 용량 증대를 위한 음극재의 개발에 초점이 맞추어져 있다. 종래 리튬이차전지의 음극활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속은 덴드라이트(dendrite) 형성으로 인해 전지의 단락 발생하여 폭발 위험성이 있으므로, 현재는 리튬 금속 대신 탄소계 음극활물질이 많이 사용되고 있다. 탄소계 음극활물질로는 그래파이트(graphite), 인조 흑연과 같은 결정질계 탄소와 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon)과 같은 비정질계 탄소가 있으며, 특히 결정질계 탄소 중 그래파이트가 대표적으로 사용되고 있다. 그러나 그래파이트와 같은 탄소계 음극활물질은 고용량 리튬이차전지에의 적용에는 한계가 있다.

[4] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 현재 금속계 음극활물질이 활발히 연구되고

있다. 예를 들어, 실리콘(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 납(Pb), 아연(Zn) 등의 금속 또는 반금속을 음극활물질로서 활용한 리튬이차전지가 연구되고 있는데, 이러한 재료는 탄소계 음극활물질보다 많은 리튬이온을 흡장, 방출할 수 있어 고용량 및 고에너지 밀도를 갖는 전지의 제조에 적합하다.

[5] 실리콘(Si)은 탄소계 음극활물질보다 사이클 특성이 열악하여 실용화에 걸림돌이 되고 있다. 그 이유는 실리콘을 리튬 이온의 흡장, 방출 재료로서 사용하는 경우, 충방전 과정에서 체적 변화로 인해 활물질 사이의 전기적 접촉성이 저하되거나, 집전체로부터 활물질이 박리되는 현상이 발생하기 때문이다. 즉 음극활물질에 포함된 실리콘은 충전에 의하여 그 체적이 300% 이상 팽창하는데 이때 가해지는 기계적 응력(mechanical stress)이 전극 내부와 표면에 크랙(crack)을 발생시킨다. 또한 방전에 의하여 리튬 이온이 방출되면 수축하게 되는데, 이러한 충방전 사이클을 반복하게 되면 활물질이 집전체로부터 탈락하고 실리콘 입자와 활물질 사이에 생기는 공간으로 인해 전기적 절연이 생길 수 있어 전지 수명이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[6] 상기 문제점을 해결하기 위하여 실리콘 입자의 크기를 줄여가는 시도를 하고 있다. 그런데 실리콘의 경우 분쇄 과정을 통해 비교적 쉽게 나노 입자로 제조가 가능한 반면, 실리콘을 나노 입자화하는 과정에서 표면이 쉽게 산화되어 용량 감소 및 산화 피막 형성으로 인해 전지 특성이 저하된다. 이러한 표면 산화로 인한 문제점은 특히 입자의 사이즈가 나노 스케일로 작아질 경우 금속 부피에 대한 피막 부피의 분율이 커지면서 더욱 더 큰 문제가 된다. 또한 산화 피막은 전해액과 반응하여 녹아나가고 다시 표면에 산화막이 형성되는 과정의 반복으로 전해액을 고갈시키는 원인이 되기도 한다. 이러한 표면 산화의 억제를 위해서는 용매, 비활성 분위기 조성 등으로 인해 공정 비용이 증가하고 나노입자 자체는 단위 무게당 부피가 커져서 취급이 어렵다는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 리튬이차전지 음극재용 활물질로서의 실리콘 나노입자의 산화를 방지하고 산화 피막의 생성으로 인해 전지 특성이 열화되는 것을 방지하고자 한다. 이를 위하여 실리콘 표면에 산화 억제를 위한 보호 피막을 포함하는 실리콘 나노입자 및 그 제조방법을 제공한다. 또한 본 발명은 상기 실리콘 나노입자를 리튬이차전지의 음극재로 사용하기 위하여 2차입자로 제조하는 과정에서 카본 소스의 양을 늘려 Si와 C의 혼합 비율을 제어함으로써 용량 조절이 용이한 음극재 물질을 제공할 수 있다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명은 표면에 $Li_xSi_yO_z$[단, x>0, y>0, 0≤z≤2(x+4y)]상의 산화 피막 및 카본(C) 코팅층을 포함하는 실리콘 나노입자를 제공한다.

[9] 본 발명은 실리콘 입자에 리튬(Li) 및 카본(C) 소스를 투입하여 혼합하는 단계;

및 상기 혼합물을 700 내지 1200 ℃의 온도 범위에서 열처리하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[10] 바람직하게, 상기 실리콘 나노입자에는 카본 소스를 추가적으로 투입하여 혼합한 다음 900 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리하는 단계가 포함될 수 있다.

[11] 바람직하게, 상기 실리콘 입자의 입경은 5 내지 500nm의 범위이다.

[12] 바람직하게, 상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 또는 LiOH이다.

[13] 바람직하게, 상기 카본 소스는 흑연, 피치(Pitch), 우레아(Urea) 또는 수크로스(sucrose)이다.

[14] 바람직하게, 상기 혼합은 습식 분쇄 또는 건식 분쇄에 의하여 이루어질 수 있다.

[15] 본 발명은 상기 실리콘 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제공한다.

[16] 본 발명은 상기 실리콘 나노입자를 음극활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명은 리튬이차전지의 음극재로 사용되는 실리콘 나노입자의 제조과정에서 리튬 소스 및 카본 소스로 나노입자 표면을 개질시킴으로써 입자 표면의 산화를 방지할 수 있다. 산화가 방지된 실리콘 나노입자를 음극재로 사용함으로써 산화 피막에 의하여 용량이 감소하고 전해액이 고갈되는 등으로 인한 리튬이차전지 특성의 열화를 막을 수 있다. 또한 음극재로 사용하기 위하여 실리콘 나노입자에 추가적으로 카본 소스를 공급하여 혼합하는 방법으로 실리콘과 탄소의 비율을 조절할 수 있어 리튬이차전지의 용량 조절을 용이하게 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 발명의 실리콘 나노입자의 단면도이다.

[19] 도 2는 본 발명의 2차입자의 단면도이다.

[20] 도 3은 실시예 1 에서 제조된 실리콘 나노입자의 TEM 분석 결과이다.

[21] 도 4는 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노입자의 2차입자의 SEM 분석 결과이다.

[22] 도 5는 실시예 2에서 제조된 실리콘 나노입자의 2차입자의 SEM 분석 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 본 발명은 리튬이차전지의 음극재로 사용되는 실리콘 나노입자의 제조과정에서 입자 표면이 쉽게 산화되는 현상을 방지하기 위하여 입자의 제조 과정 중 또는 제조 과정 후 리튬 소스 및 카본 소스를 투입하여 혼합하는 방법으로 제조되는 실리콘 나노입자 및 실리콘 입자의 표면을 개질하는 방법 및 그로부터 제조되는 리튬이차전지를 제공한다.

[24] 본 발명의 실리콘 나노입자는 도 1에 도시된 바와 같이 구형의 실리콘 금속

표면에 $Li_xSi_yO_z$ 상[단, x>0, y>0, 0≤z≤2(x+4y)]의 피막 및 카본(C) 코팅층을 포함한다. 상기 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막은 리튬 소스와 실리콘 금속으로부터 형성되는 산화물의 형태로서 x, y 및 z의 비율은 리튬 소스 및 실리콘의 비율, 반응 조건에 따라 넓은 범위에서 선택될 수 있다. 즉 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막은 리튬과 실리콘의 어떤 가능한 복합 산화물의 형태로도 형성 및 존재할 수 있다. 또한 상기 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막은 실리콘 나노입자의 제조 과정 중 또는 제조 후 언제라도 리튬 소스와 혼합하고 열처리하는 경우 형성된다. 리튬 소스가 투입되기 전에 실리콘 입자 표면에 실리콘 산화물이 형성된 경우에도 리튬 소스와 혼합하고 열처리를 하면 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막으로 바뀐다. 또는 리튬 소스가 투입되더라도 실리콘(Si)이 공기 중의 산소(O)와 먼저 만나서 생성되는 실리콘 산화피막이 우선적으로 형성될 수 있다.

[25] 다음으로 카본 소스는 리튬 소스와 함께 또는 별도로 투입될 수 있는데 어느 경우에든 투입된 카본 소스는 Si 또는 Li과의 반응성이 낮아서 열처리하는 과정중 자연스럽게 입자의 표면으로 밀려 결국 도 1에 도시된 바와 같이 입자 표면의 최상층에 코팅층을 이루게 된다. 그러므로 본 발명의 실리콘 나노입자는 $Li_xSi_yO_z$ 상의 피막 및 그 위에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 형태로 표면 개질된다. 이렇게 표면이 개질된 실리콘 나노입자는 더 이상의 산화가 일어나지 않아 이를 리튬이차전지 음극재로 사용할 경우 산화로 인한 전지 특성 열화의 문제가 해소된다. 또한 표면에 코팅된 탄소층은 전도성 향상의 효과를 가져온다.

[26] 본 발명의 리튬이차전지용 음극 활물질에 포함되는 실리콘 입자는 입경이 5 내지 500nm인 것이다. 실리콘 입자의 입경이 5nm 미만이면 실리콘 입자간의 응집이 발생하여 활물질 내에 고르게 분산되기 어려울 수 있고, 실리콘 입자의 입경이 500nm를 초과하면 충방전 과정에서 체적 변화가 심해져 전기적 접촉성이 저하되거나 집전체로부터 활물질이 박리될 수 있기 때문이다. 실리콘 입자의 제조 및 취급 공정과 전지특성을 고려해 볼 때, 보다 바람직한 입경은 40~150nm 범위라고 할 수 있다.

[27] 실리콘 나노입자는 비드 밀(bead milling) 또는 볼 밀링(ball milling)과 같은 기계적 처리 방법에 의해 분쇄될 수 있는데 이 경우에는 실리콘 금속을 적정 수준으로 분쇄한 다음, 리튬 소스 및 카본 소스를 추가로 혼합하여 함께 분쇄한다. 상기 분쇄는 습식 분쇄 또는 건식 분쇄의 방법을 사용할 수 있다. 상기 분쇄의 과정에서 습식 분쇄의 경우 건조, 건식 분쇄의 경우 회수시에 공기 중에 노출시킴으로써 Si 표면에 $SiO_{2-\alpha}$($\alpha\geq0$) 형태의 산화막이 형성되도록 한다. 공기 중에 노출시킨다고 함은, 특별히 인위적으로 산화와의 접촉을 차단하지 않고 공정을 진행하면 대기중의 산소와 반응하여 산화막이 자연스럽게 생성된다. 그런 다음 700 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리하여 실리콘 표면에서 $SiO_{2-\alpha}$ ($\alpha\geq0$)의 실리콘 산화물과 리튬 소스가 반응하여 $Li_xSi_yO_z$상을 형성하면서 그 표면에는 카본 코팅층이 형성된 복합체가 얻어진다. 카본소스를 카본화시키는 온도는 상기 온도 범위이면 충분하지만, 3000℃ 정도에서 행하게 되면

흑연화되기 때문에 더 좋은 특성이 발휘될 수 있다. 그러나 1200℃ 이상의 고온에서는 복합상의 분해와 이차상이 생성되는 문제가 발생하기 때문에 복합상을 어떻게 제어하느냐에 따라 온도를 결정할 수 있다.

[28] 이 때 열처리 환경(분위기)은 사용된 카본 소스에 따라서 더 좋은 특성을 구현하기 위하여 바람직하게 제어될 수 있다. 예로서 피치(Pitch) 와 같은 카본 소스를 사용할 경우, 열처리후 카본화되지 않은 불순물의 함량을 낮추기 위해서는 200℃까지는 산소를 흘려주면서 열처리를 한 후, 그 이상의 온도는 환원분위기를 유지해 주는 것이 좋다. 한편 플라즈마 등 분쇄 과정없이 실리콘 나노입자를 직접 제조할 수 있는 공정으로부터 제조된 실리콘 나노입자는 입자 제조후 별도의 과정에서 리튬 소스 및 카본 소스와 혼합하고, 혼합하는 과정이나 혼합한 후 공기 중에 노출시킴으로써 실리콘 나노입자 표면에 $SiO_{2-\alpha}(\alpha \geq 0)$ 형태의 실리콘 산화피막이 형성되게 한다. 이후에 상기와 동일한 열처리 과정을 통해 표면이 개질된 실리콘 나노입자를 제조할 수 있다.

[29] 상기 리튬 소스로는 바람직하게 Li_2CO_3 또는 LiOH이 사용될 수 있으나 실리콘 입자 표면에 $Li_xSi_yO_z$상의 피막을 형성하도록 리튬을 공급하는 화합물이라면 제한없이 사용 가능하다. 또한 상기 카본 소스로는 바람직하게 흑연(천연, 인조 등), 피치(Pitch), 우레아(Urea) 또는 수크로스(sucrose)를 사용할 수 있으나, 이 경우에도 실리콘 나노입자 표면에 탄소를 공급하여 탄소 코팅층을 형성할 수 있는 것이라면 제한없이 사용 가능하다. 단 상기 카본 소스는 실리콘 나노입자를 제조하는 단계에서 반드시 첨가해야 하는 것은 아니며 후술되는 2차입자의 제조과정에서 투입될 수 있다.

[30] 다음으로 실리콘 나노입자는 비표면적이 너무 커서 단독으로 사용하기 어려우므로 통상 2차입자의 응집체 형태로 제조하거나 다양한 복합화 과정을 통하여 활물질로 사용하기 용이하게 제조된다. 이러한 2차입자의 제조 과정에서 본 발명은 카본 소스와 혼합하여 카본의 양을 늘림으로써 도 2에 도시된 바와 같이 최종적으로 얻어지는 활물질에서 C의 비율이 증가된 형태의 복합체를 제조할 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 실리콘 나노입자에 카본 소스를 추가적으로 투입하여 혼합한 후 열처리함으로써 실리콘 나노입자의 응집체 형태인 2차입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극활물질의 제조 방법을 제공한다.

[31] 상기 혼합 과정에서는 실리콘 나노입자에 대하여 카본 소스의 함량을 자유롭게 추가하여 혼합함으로써 Si와 C의 비율을 조절할 수 있다. 이때 투입되는 전체 카본 소스는 음극 활물질 중 탄소의 양이 99중량% 미만의 범위가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 범위는 열처리 후 최종적으로 얻어지는 활물질에 존재하는 탄소의 양을 의미하는 것이다. 카본 소스에 따라 최종 활물질에 잔류하게 되는 탄소의 무게가 다르므로 카본 소스의 첨가량은 이에 따라 조정될 수 있다.

[32] 카본 소스를 추가한 다음 2차입자를 제조하는 과정에서는 예로서 습식 혼합 후

분무 건조하는 방법 또는 습식 혼합으로부터 얻어지는 슬러리를 비정형 상태로 건조한 다음 적정한 크기로 분쇄하는 방법을 사용할 수 있다. 또한 건식 혼합시에는 펠렛 등의 형태로 제조한 후 적정한 크기로 분쇄하는 방법을 사용할 수 있다. 또한 상기 공정으로 얻어지는 입자를 900 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리하여 최종적으로 리튬이차전지의 음극활물질로 사용할 수 있는 2차입자의 제조를 완성한다. 이 때 열처리 환경(분위기) 역시 상술한 바와 같이 추가 투입된 카본 소스에 따라서 더 좋은 특성을 구현하기 위하여 산소 분위기 또는 환원분위기로 바람직하게 제어될 수 있다.

[33] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 바와 같은 실리콘 나노입자 또는 그것의 2차입자를 음극 활물질로 포함하는 리튬이차전지의 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지가 제공된다. 상기 음극에는 실리콘 나노입자 등 외에 도전성을 증가시키기 위한 도전제 및 결합제가 포함된다. 본 발명의 음극 제조방법에는 특별한 제한이 없으며, 당업계에 공지되어 있는 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 음극은 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 뒤, 이를 구리와 같은 음극집전체 상에 도포 및 건조함으로써 제조될 수 있고, 필요에 따라 상기 혼합물에 충진제를 첨가할 수 있다.

[34] 이하, 실시예를 통해 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[35] 실시예 1

[36] (실리콘 나노입자의 제조)

[37] 순수한 물 500ml 및 MEMC社의 폴리실리콘 제조후 생성되는 부산물인 실리콘 더스트 25g을 외부의 1200ml 분산용기 넣고 분산된 슬러리를 만든 후, 내부용적이 150ml인 비즈밀(Beads-mill)에서 0.03mm 크기의 비즈를 이용하여 주속 11m/sec의 조건으로 2시간 동안 슬러리를 순환시키면서 분쇄하였다. 여기에 LiOH 1g 및 우레아(Urea) (시그마알드리치社, U7129) 2g을 투입하고 30분간 더 분쇄하였다. 이것을 동진기연社의 005R 모델에서 챔버 내부온도는 250℃, 백필터 온도는 120℃의 조건이 유지되도록 노즐을 이용하여 분무 건조하였다. 얻어지는 분말을 800℃의 온도에서 2시간 동안 유지하면서 열처리하여 표면 개질된 실리콘 나노입자를 획득하였다.

[38] (2차입자의 제조)

[39] 상기 방법으로 획득한 실리콘 나노입자 20g, 피치(pitch) (JFE社, MCP-350C) 2g 및 흑연(Morgan SKG-1) 20g을 혼합한 다음 혼합 분말을 200℃까지는 산소를 흘려주면서 열처리를 하였고 그 후 다시 질소분위기에서 1000℃의 온도에서 2시간 동안 유지하면서 열처리 하여 2차입자를 제조하였다.

[40] 실시예 2

[41] 실시예 1에서 실리콘 나노입자의 제조 과정에서 우레아를 대신하여

수크로스(sucrose) (시그마알드리치社, S9378) 1g 을 사용하며, 분무 건조 대신 120℃에서 24 시간 동안 오븐 건조하는 것을 제외하고 동일한 방법으로 실리콘 나노입자를 제조하였으며, 여기서 획득한 실리콘 나노입자로부터 실시예 1과 동일한 방법으로 2차입자를 제조하였다.

[42] 평가

[43] 1) 입자의 특성 분석

[44] 실시예 1 및 2에서 제조된 실리콘 나노입자와 그것의 2차입자의 TEM 및 SEM 분석 결과를 도 3, 도 4 및 도 5에 나타내었다. 도 3을 참조하면, 실리콘 나노입자는 입경 100nm 이하이며 2차입자의 표면에는 실리콘과 리튬의 복합층 및 탄소 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 도 4 및 도 5를 참조하면, 실리콘 나노입자와 흑연이 잘 복합화되어 2차입자를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[45] 2) 전지 특성 분석

[46] 실시예 1에서 제조된 실리콘 나노입자와 흑연(Morgan社, SKG-1), 도전제(super p black, SPB), 결합제(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 40 : 40 :10 : 10의 중량비로 준비하였다. 결합제를 혼합기(미니 밀, mini mill)를 사용하여 용매인 NMP(N-methylpyrrolidone, 99%, Aldrich Co.)에 10 분간 용해시킨 후, 2차입자와 도전제를 넣고 30분간 교반하여 균질한 슬러리를 얻었다. 제조된 슬러리를 구리 호일에 블레이드(blade)를 이용하여 바른 후, 110℃ 오븐에서 2시간 건조하여 용매를 증발시킨 다음, 롤 프레스(roll press)을 사용해 압착하였다. 제조된 음극을 120℃ 진공오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 양극은 리튬 금속 호일을 사용하였다. 상기 건조된 음극을 지름 1.4cm 크기로 자른 후, 상기 제조된 양극, 및 1M $LiPF_6$가 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)(v/v = 1/1) 및 비닐렌 카보네이트(VC, 2 중량%)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 3216형 코인 셀(coin cell)을 제조하였다.

[47] 또한 실시예 1 및 2에서 제조된 2차입자는 2차입자, 도전제(super p black, SPB), 결합제(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 80 :10 : 10의 중량비로 준비한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[48] 비교예

[49] 입경이 수십 ㎛인 상용 실리콘 분말(633097, 98%, Aldrich Co.)을 음극활물질로 사용한 것을 제외하고는, 상기와 동일하게 음극, 양극 및 리튬이차전지를 제조하였다.

[50] 상기 제조된 리튬이차전지에 대해, 전지의 안정화를 위해 24시간 동안 방치한 후, Toyo System사의 TOSCAT-3100 충방전 기기를 사용하여 충방전 실험을 하였다. 충방전은 0.24mA(1C/20)의 전류로 0.2 내지 1.5V의 전압 범위에서 수행하였다. 리튬이차전지의 특성 변화를 표1에 나타내었다. 표1에서 보듯이, 실시예의 경우에는 비교예보다 첫번째 방전용량이 다소 낮게 측정되었으나 효율이 매우 높고, 열번째 방전용량에서는 비교예보다 더욱 높은 용량과 효율을

유지하고 있어 용량과 수명 특성이 더욱 우수함을 알 수 있다.

[51] 표 1

[Table 1]

음극활물질	첫번째 방전용량(mAh/g)	첫번째 효율(방전용량/충전용량)	열번째 방전용량(mAh/g)	열번째 효율(방전용량/충전용량)
실시예 1 실리콘 나노입자	1623.4	89.6	1549.1	97.8
실시예 12차입자	1704.0	93.1	1620.0	99.4
실시예 22차입자	1697.4	91.2	1609.1	99.3
비교예	2640.8	65.4	852.6	44.6

청구범위

[청구항 1] 표면에 $Li_xSi_yO_z$[단, x>0, y>0, 0≤z≤2(x+4y)]상의 산화 피막 및 카본(C)층을 포함하는 실리콘 나노입자.

[청구항 2] 실리콘 입자에 리튬(Li) 및 카본(C) 소스를 투입하여 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 700 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

[청구항 3] 제2항에서,
상기 실리콘 나노입자에는 카본 소스를 추가적으로 투입하여 혼합한 다음 900 내지 1200℃의 온도 범위에서 열처리하는 단계가 포함되는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

[청구항 4] 제2항에서,
상기 실리콘 입자의 입경은 5 내지 500nm의 범위인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

[청구항 5] 제2항에서,
상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 또는 LiOH인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

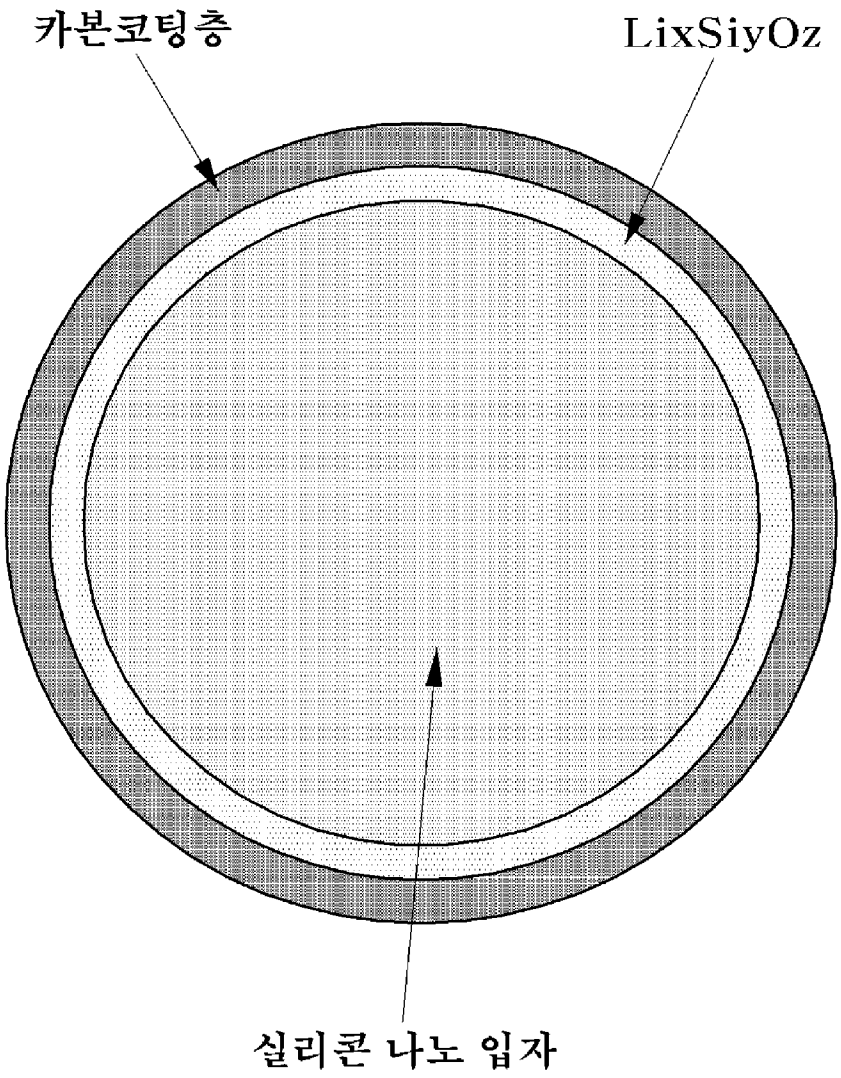
[청구항 6] 제2항에서,
상기 카본 소스는 흑연, 피치(Pitch), 우레아(Urea) 및 수크로스(sucrose)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

[청구항 7] 제2항에서,
상기 혼합은 습식 분쇄 또는 건식 분쇄에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 나노입자의 제조방법.

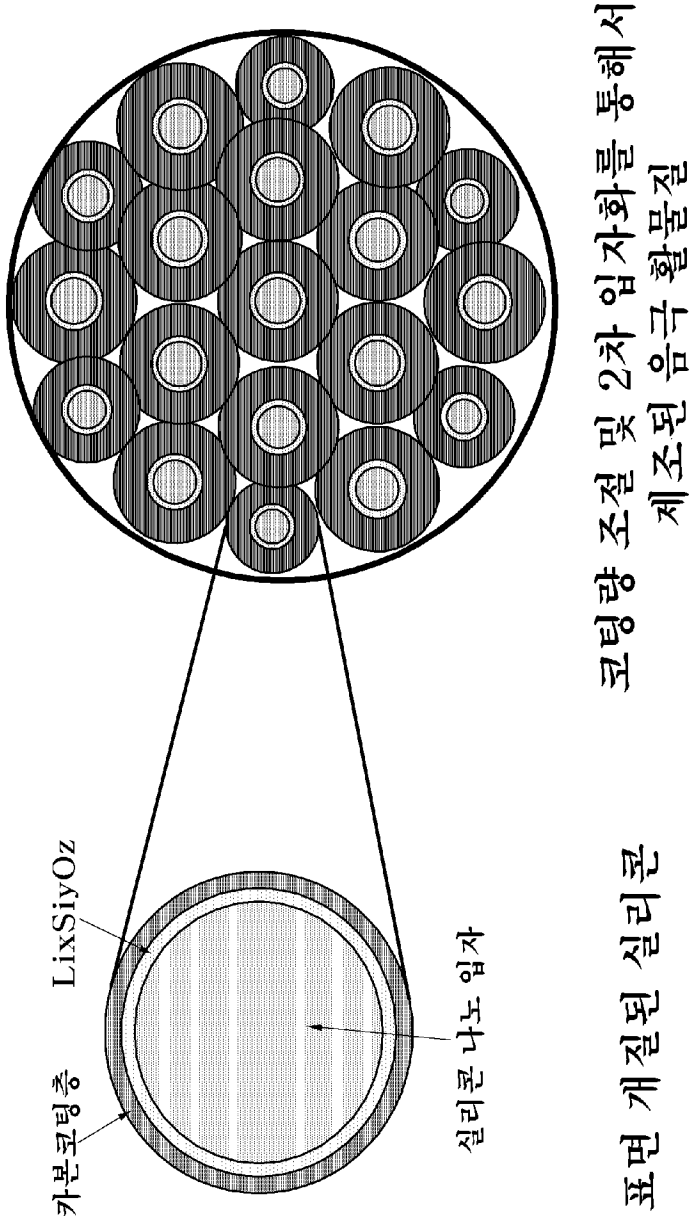
[청구항 8] 제2항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 제조된 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극.

[청구항 9] 제2항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 제조된 실리콘 나노입자를 음극활물질로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

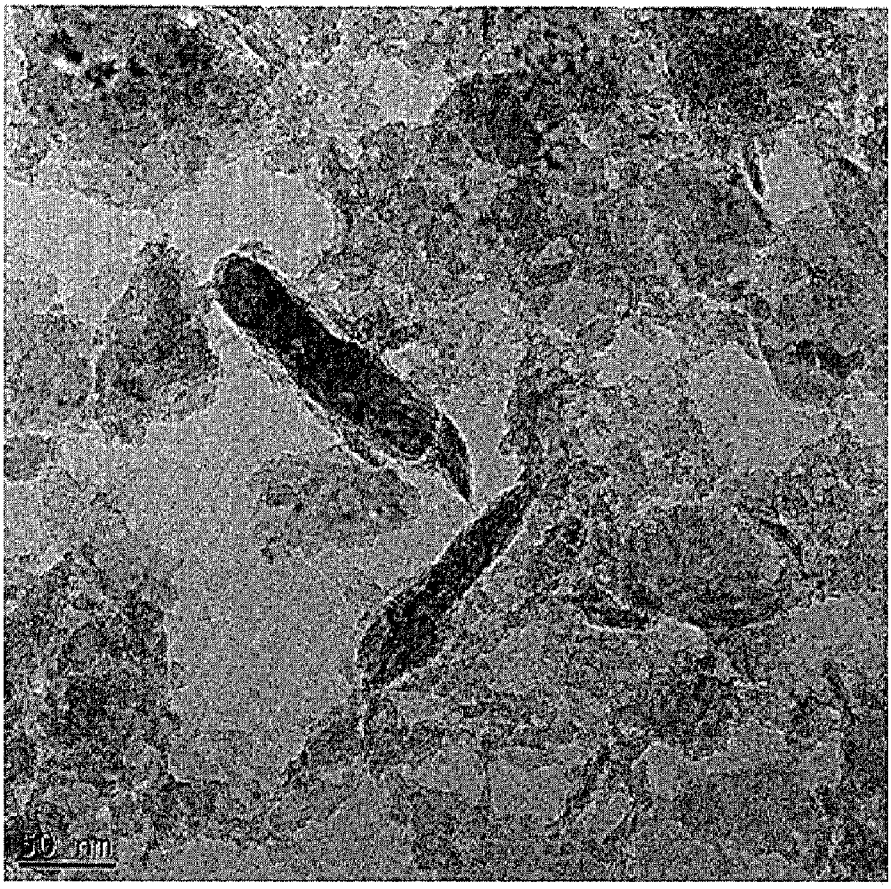
[Fig. 1]



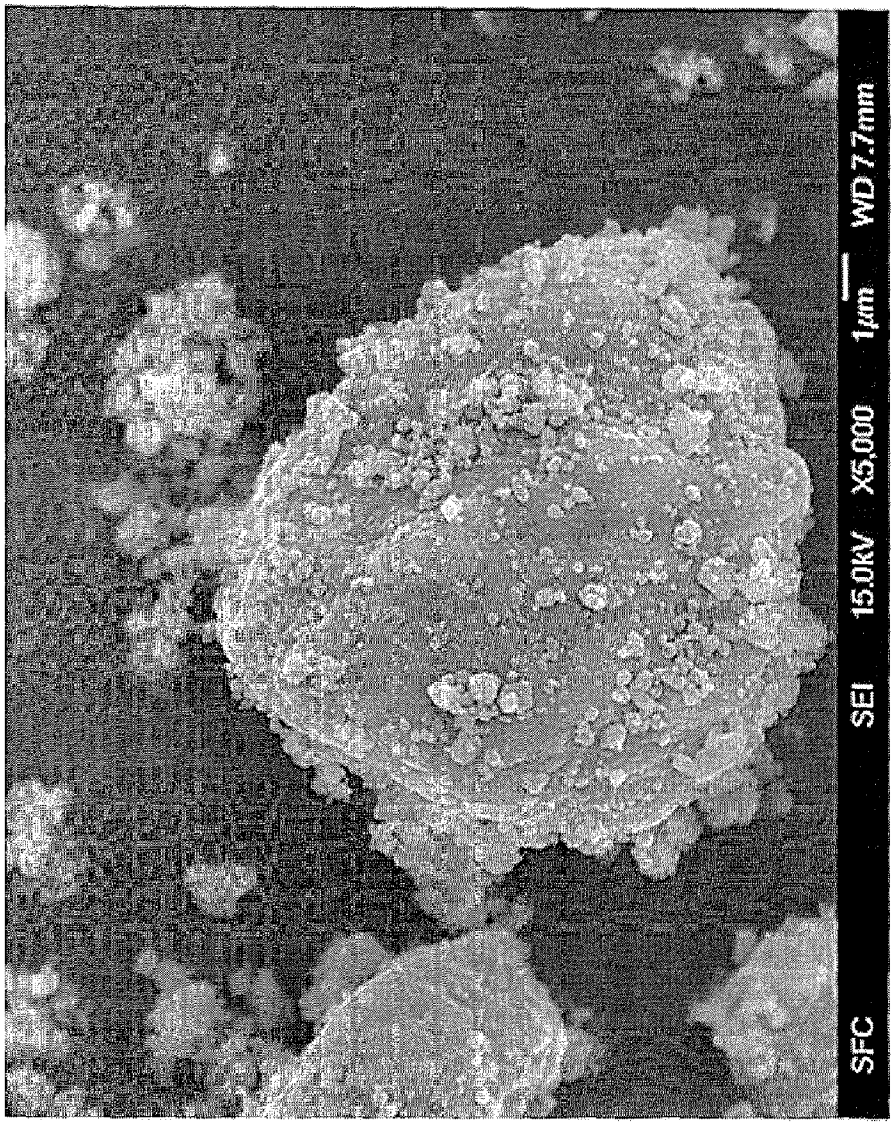
[Fig. 2]


LixSiyOz
카본코팅층
실리콘 나노 입자
코팅량 조절 및 2차 입자화를 통해서
제조된 음극 활물질
표면 개질된 실리콘

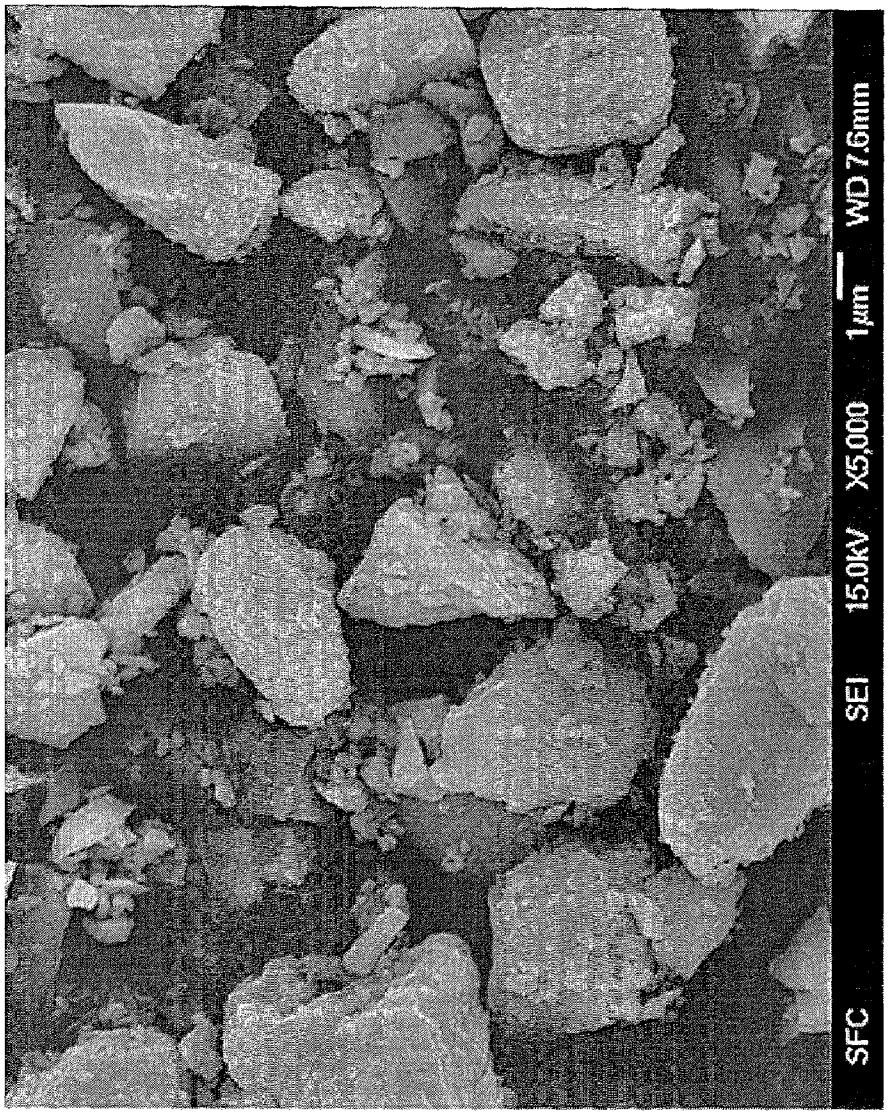
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/02(2006.01)i, C01D 15/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(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)

C01B 33/02; H01M 4/583; H01M 4/48; B82B 3/00; NotA vai/lable; H01M 4/134; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 4/58; C01D 15/02; B82B 1/00

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, lithium source, lithium oxide, carbon source, carbon source, lithium secondary battery, anode material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0124728 A (ROUTE JJ CO., LTD) 17 November 2011 See abstract; claims 1-3, 6 and 13; paragraphs [0001], [0009], [0017], [0018], [0020], [0021], [0024], [0031], [0032], [0039] and [0045] and figures 1-2.	2-9
A		1
A	KR 10-2012-0087000 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 06 August 2012 See abstract; claims 1, 3, 5 and 6; paragraphs [0001], [0024] and [0028].	1-9
A	KR 10-2011-0134793 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 15 December 2011 See abstract; claims 1, 7, 8 and 14; paragraphs [0001], [0024].	1-9
A	US 2006-0147797 A1 (WU, H.-C. et al.) 06 July 2006 See abstract; claims 1, 3, 6 and 9; paragraphs [0009], [0027]-[0029] and figure 1.	1-9
A	WO 2005-065082 A2 (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 21 July 2005 See abstract; claim 1; page 1, lines 6-9, page 2, line 16 - page 3, line 4; figure 1.	1-9

☐ 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
27 NOVEMBER 2013 (27.11.2013)	**28 NOVEMBER 2013 (28.11.2013)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/007687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0124728 A	17/11/2011	CN 102934265 A	13/02/2013
		EP 2571084 A2	20/03/2013
		JP 2013-528907 A	11/07/2013
		US 2013-0059203 A1	07/03/2013
		WO 2011-142575 A2	17/11/2011
		WO 2011-142575 A3	01/03/2012
		WO 2011-142575 A9	17/11/2011
KR 10-2012-0087000 A	06/08/2012	KR 10-1219171 B1	08/01/2013
KR 10-2011-0134793 A	15/12/2011	KR 10-1171954 B1	08/08/2012
US 2006-0147797 A1	06/07/2006	JP 2006-190642 A	20/07/2006
		TW I263702 B	11/10/2006
WO 2005-065082 A2	21/07/2005	CA 2548988 A1	21/07/2005
		CA 2548988 C	13/08/2013
		CN 101359734 A	04/02/2009
		CN 101359734 B	01/09/2010
		CN 1894811 A	10/01/2007
		CN 1894811 B	27/10/2010
		CN 1894811 C0	10/01/2007
		EP 1702375 A2	20/09/2006
		EP 1702375 A4	04/11/2009
		EP 1702375 B1	10/04/2013
		ES 2405600 T3	31/05/2013
		JP 05-064803 B2	31/10/2012
		JP 2007-519182 A	12/07/2007
		KR 10-1167277 B1	27/07/2012
		KR 10-2006-0111588 A	27/10/2006
		TW I361510 B	01/04/2012
		US 2005-0136330 A1	23/06/2005
		US 2009-0130562 A1	21/05/2009
		US 2009-0252864 A1	08/10/2009
		US 7618678 B2	17/11/2009
		US 7785661 B2	31/08/2010
		WO 2005-065082 A3	09/09/2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/007687

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/02(2006.01)i, C01D 15/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/02; H01M 4/583; H01M 4/48; B82B 3/00; NotA vai/lable; H01M 4/134; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 4/58; C01D 15/02; B82B 1/00

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: 실리콘 나노 입자, 리튬소스, 리튬 산화물, 탄소소스, 카본소스, 리튬이차전지, 음극재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0124728 A (주식회사 루트제이제이) 2011.11.17 요약; 청구항 1-3, 6, 13; 단락 [0001], [0009], [0017], [0018], [0020], [0021], [0024], [0031], [0032], [0039], [0045] 및 도면 1-2 참조.	2-9
A		1
A	KR 10-2012-0087000 A (도레이첨단소재 주식회사) 2012.08.06 요약; 청구항 1, 3, 5, 6; 단락 [0001], [0024], [0028] 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0134793 A (고려대학교 산학협력단) 2011.12.15 요약; 청구항 1, 7, 8, 14; 단락 [0001], [0024] 참조.	1-9
A	US 2006-0147797 A1 (WU, H.-C. 외) 2006.07.06 요약; 청구항 1, 3, 6, 9; 단락 [0009], [0027]-[0029] 및 도면 1 참조.	1-9
A	WO 2005-065082 A2 (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2005.07.21 요약; 청구항 1; 페이지 1, 라인 6-9, 페이지 2, 라인 16 - 페이지 3, 라인 4; 도면 1 참조.	1-9

☐ 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
2013년 11월 27일 (27.11.2013)	2013년 11월 28일 (28.11.2013)

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

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-8647

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/007687

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0124728 A	2011/11/17	CN 102934265 A	2013/02/13
		EP 2571084 A2	2013/03/20
		JP 2013-528907 A	2013/07/11
		US 2013-0059203 A1	2013/03/07
		WO 2011-142575 A2	2011/11/17
		WO 2011-142575 A3	2012/03/01
		WO 2011-142575 A9	2011/11/17
KR 10-2012-0087000 A	2012/08/06	KR 10-1219171 B1	2013/01/08
KR 10-2011-0134793 A	2011/12/15	KR 10-1171954 B1	2012/08/08
US 2006-0147797 A1	2006/07/06	JP 2006-190642 A	2006/07/20
		TW I263702 B	2006/10/11
WO 2005-065082 A2	2005/07/21	CA 2548988 A1	2005/07/21
		CA 2548988 C	2013/08/13
		CN 101359734 A	2009/02/04
		CN 101359734 B	2010/09/01
		CN 1894811 A	2007/01/10
		CN 1894811 B	2010/10/27
		CN 1894811 C0	2007/01/10
		EP 1702375 A2	2006/09/20
		EP 1702375 A4	2009/11/04
		EP 1702375 B1	2013/04/10
		ES 2405600 T3	2013/05/31
		JP 05-064803 B2	2012/10/31
		JP 2007-519182 A	2007/07/12
		KR 10-1167277 B1	2012/07/27
		KR 10-2006-0111588 A	2006/10/27
		TW I361510 B	2012/04/01
		US 2005-0136330 A1	2005/06/23
		US 2009-0130562 A1	2009/05/21
		US 2009-0252864 A1	2009/10/08
		US 7618678 B2	2009/11/17
		US 7785661 B2	2010/08/31
		WO 2005-065082 A3	2005/09/09