(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 2 월 2 일 (02.02.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/008866 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/010927

(22) 국제출원일: 2022 년 7 월 26 일 (26.07.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0098987 2021 년 7 월 28 일 (28.07.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 그랩실 (**GRAPSIL CO., LTD.**) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, 실험2동, 301호, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 김희진 (**KIM, Huijin**); 31463 충청남도 아산시 배방읍 용연로 53, STX칸 아파트 401동 1703호, Chungcheongnam-do (KR). 박현기 (**PARK, Hyunki**); 04338 서울특별시 용산구 신흥로7길 13-8, Seoul (KR).

(74) 대리인: 이준성 (**LEE, Joon Sung**); 06196 서울특별시 강남구 삼성로 85길 19, 402호, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

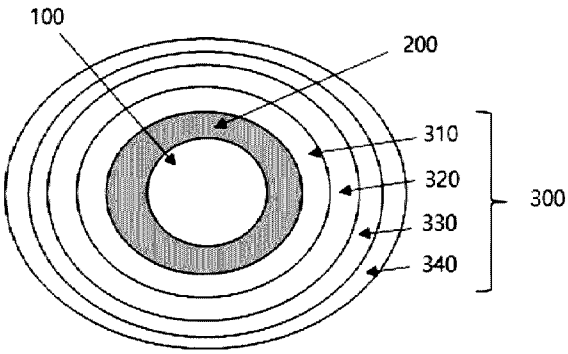
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2023/008866 A1

(54) Title: MULTI-LAYERED ANODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 다층 구조의 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a multi-layered anode active material, a method for manufacturing same, and a lithium secondary battery comprising same, the multi-layered anode active material comprising: a core portion including a carbonaceous material; a first shell portion which surrounds the core portion and includes silicon particles; and a second shell portion which surrounds the first shell portion and in which a first crystalline carbon layer, a first amorphous carbon layer, a second crystalline carbon layer, and a second amorphous carbon layer are disposed.

(57) 요약서: 본 발명은, 탄소재를 포함하는 코어부; 상기 코어부를 둘러싸며 실리콘 입자를 포함하는 제1 쉘부; 및 상기 제1 쉘부를 둘러싸며, 제1 결정성 카본층, 제1 비정질 카본층, 제2 결정성 카본층 및 제2 비정질 카본층이 배치되어 형성되는 제2 쉘부; 를 포함하는 다층 구조의 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 다층 구조의 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 다층 구조로 형성되어 전도성이 우수한 고용량의 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하여 수명 특성, 출력 특성 및 안전성이 우수한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 리튬 이차전지는 휴대폰을 비롯한 이동식 전자기기의 전원으로 널리 사용되고 있으며, 전기 자동차 등 대형기기에 대한 수요가 증가함에 따라 그 적용 분야가 확대되고 있다.

[3] 한편, 현재 상용화된 리튬 이차전지의 대부분은 음극 활물질로 탄소계 물질을 사용한다. 특히 흑연(graphite)은 흑연판 층(graphene layer)의 일축 배향성으로 매우 가역적인 충방전 거동을 보여 우수한 수명 특성을 나타내며, 리튬 금속과 거의 유사한 전위를 나타내므로 리튬 산화물계 양극과 전지를 구성할 시 높은 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 흑연의 낮은 이론 용량(372mAh/g)은 고용량의 전지가 요구되는 현 시점에서 한계로 작용하고 있다.

[4] 이에, 탄소계 음극 활물질을 대체할 수 있는 재료로 상대적으로 높은 용량을 나타내는 Si, Sn, Al 등의 금속 재료를 사용하는 시도가 있다. 그러나 이러한 금속재료는 리튬의 삽입 및 탈리 과정에서 큰 부피 팽창 및 수축을 일으키게 되어 미분화, 전도 경로의 상실 등이 발생할 수 있어 수명 특성이 떨어지는 등 전반적인 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.

[5] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 카본 물질을 Si와 단순 혼합하거나, 실란 커플링제 등을 이용하여 카본 표면에 미분말의 Si 등을 화학적으로 고정하거나, 또는 CVD 등을 통해 Si 표면에 비정질 카본을 고정하려는 노력이 있다.

[6] 그러나 카본 물질을 Si와 단순 혼합하는 재료는, 충방전이 진행됨에 따라 Si가 큰 부피 팽창 및 수축을 겪는 과정에서 카본이 Si로부터 유리되며, 이로 인해 전기 전도성 저하로 수명 특성이 크게 저하되는 문제가 있다.

[7] 또한, 실란 커플링제, CVD 등을 이용하여 카본 표면에 미분말의 Si 등을 화학적으로 고정한 재료는 실란 커플링제, CVD에 의한 결합 지속 시간이 길이 않아 충방전 사이클이 진행됨에 따라 수명 특성이 저하될 수 있고, 더욱이, 상기 물리 화학적인 접착을 균일하게 수행하여 안정된 품질의 음극 재료를 얻기 어려운 문제가 있다.

[8] 이처럼 다양한 시도들에도 방전 과정에서 Si의 팽창에 따른 전극의 손상

문제가 여전히 제기되었다.

[9] 따라서, 전도성이 우수한 고용량의 음극 활물질 및 이를 포함하여 수명 특성 및 출력 특성이 우수하면서도 안전성이 높은 리튬 이차전지에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[11] 구체적으로, 본 발명의 목적은 전도성이 우수하면서도 전지의 충방전 과정에서 부피 팽창을 억제할 수 있는 고용량의 다층 구조의 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극 활물질을 포함하여 수명 특성 및 출력 특성이 우수하고 안전성이 뛰어난 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 탄소재를 포함하는 코어부; 상기 코어부를 둘러싸며 실리콘 입자를 포함하는 제1 쉘부; 및 상기 제1 쉘부를 둘러싸며, 제1 결정성 카본층, 제1 비정질 카본층, 제2 결정성 카본층 및 제2 비정질 카본층이 배치되어 형성되는 제2 쉘부;를 포함하는 다층 구조의 음극 활물질을 제공한다.

[15] 상기 코어부의 입경은 1 내지 30 ㎛일 수 있다.

[16] 상기 제1 결정성 카본층은 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛인 천연 흑연을 포함할 수 있다.

[17] 상기 제2 결정성 카본층은 탄소 섬유를 포함할 수 있다.

[18] 상기 제2 쉘부의 두께는 1 내지 200 ㎛일 수 있다.

[19] 상기 음극 활물질의 평균입경(D50)은 1 내지 500 um일 수 있다.

[20] 한편, 본 발명은

[21] (가) 탄소재를 이용하여 코어부를 준비하는 단계

[22] (나) 상기 탄소재를 실리콘 입자 및 분산매를 포함하는 실리콘 슬러리에 투입 후 분무 건조를 하여 상기 코어부 상에 제1 쉘부를 형성하는 단계; 및

[23] (다) 상기 제1 쉘부를 둘러싸는 제2 쉘부를 형성하는 단계로,

[24] (다-a) 상기 제1 쉘부에 제1 결정성 카본을 도포한 다음, 제1 비정질 카본의 전구체를 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조하는 단계;

[25] (다-b) 상기 혼합체에 제2 결정성 카본을 도포한 다음, 제2 비정질 카본의 전구체를 혼합 후 소성하는 단계;를 포함하는 다층 구조의 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[26] 상기 단계(나)에서, 상기 탄소재와 상기 실리콘 입자의 중량비는 10 : 90 내지 60 : 40일 수 있다.

[27] 상기 분무 건조는 80 내지 300℃에서 수행될 수 있다.

[28] 상기 단계(다-a)는, 상기 단계(나)에서 분무 건조를 통해 제조된 분말과 제1 결정성 카본을 80 : 20 내지 99 : 1의 중량비로 혼합한 다음, 상기 혼합물을 제1 비정질 카본의 전구체와 40 : 60 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조하는 단계;일 수 있다.

[29] 상기 제1 결정성 카본은 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛인 천연 흑연을 포함할 수 있다.

[30] 상기 단계(다-b)는, 상기 혼합체와 제2 결정성 카본을 98 : 2 내지 99.9 : 0.1의 중량비로 혼합한 다음, 상기 혼합물을 제2 비정질 카본의 전구체와 90 : 10 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성할 수 있다.

[31] 상기 제2 결정성 카본은 탄소 섬유를 포함할 수 있다.

[32] 상기 단계(다-a) 및 단계(다-b)의 소성은 각각 850 내지 1100℃에서 수행할 수 있다.

[33] 한편, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[34] 본 발명에 따른 음극 활물질은 코어부, 제1 쉘부, 제2 쉘부의 다층 구조로 형성되어 있으며, 상기 제2 쉘부는 고 도전성의 결정성 탄소와 비정질 카본층이 교번적으로 이중 배치되어 형성되므로 적절한 강도를 확보할 수 있으면서도 이를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타낼 수 있다.

[35] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질은 전지의 충방전 과정에서 제1 쉘부에 위치한 실리콘 입자의 수축 및 팽창이 반복되더라도 이러한 다층 구조가 완충 작용을 하여 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며, 동시에 실리콘 입자와 전해액의 접촉을 차단할 수 있어 리튬 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 구조의 음극 활물질의 단면을 나타내는 모식도이다;

[37] 도 2는 실시예 1에서 분무 건조 공정 후 제조된 분말(a) 및 2차 소성 공정 후 제조된 분말(b)의 SEM 사진이다; 및

[38] 도 3은 실험예 2에서 사이클 진행에 따른 잔존 용량 비율이다.

발명의 실시를 위한 형태

[39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 구조의 음극 활물질의 단면을 나타낸 모식도이나, 상기 형태에 제한되지 않는다.

[40] 본 발명은, 탄소재를 포함하는 코어부(100); 상기 코어부(100)를 둘러싸며 실리콘 입자를 포함하는 제1 쉘부(200); 및 상기 제1 쉘부(200)를 둘러싸며, 제1 결정성 카본층(310), 제1 비정질 카본층(320), 제2 결정성 카본층(330) 및 제2 비정질 카본층(340)이 배치되어 형성되는 제2 쉘부(300);를 포함하는 다층

구조의 음극 활물질을 제공한다.

[41] 본 발명에 따른 음극 활물질은 코어부(100), 제1 쉘부(200), 제2 쉘부(300)의 다층 구조로 형성되어 있으며, 상기 제2 쉘부(300)는 고 도전성의 결정성 탄소와 비정질 카본층이 교번적으로 이중 배치되어 형성되므로 적절한 강도를 확보할 수 있으면서도 이를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타낼 수 있다.

[42] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질은 전지의 충방전 과정에서 제1 쉘부(200)에 위치한 실리콘 입자의 수축 및 팽창이 반복되더라도 이러한 다층 구조가 완충 작용을 하여 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며, 동시에 실리콘 입자와 전해액의 접촉을 차단할 수 있어 리튬 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다.

[43] 상기 코어부(100)는 탄소재를 포함할 수 있다.

[44] 상기 탄소재는 결정성 카본 또는 비정질 카본일 수 있으나 상세하게는 전도성이 높은 결정성 카본으로, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 플러렌 수트(fullerene soot)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합일 수 있으며, 상세하게는 입경이 4 내지 8 um 범위인 천연 흑연일 수 있다.

[45] 상기 코어부(100)의 입경은 1 내지 30 ㎛일 수 있다. 이를 벗어날 경우 적절한 전도성을 확보할 수 없거나 제조 공정이 저하되므로 바람직하지 않다.

[46] 상기 제1 쉘부(200)는 상기 실리콘 입자가 상기 코어부(100)의 전체 또는 일부 표면에 위치하여 형성될 수 있다.

[47] 상기 제1 쉘부(200)를 구성하는 실리콘 입자는 평균 입경(D50)은 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경이 상기 범위를 벗어나 지나치게 작으면 공정 효율성이 떨어지고 지나치게 크면 충방전 과정에서 미분화, 전해액 접촉 등이 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 상세하게는 50 nm 내지 300 nm일 수 있다.

[48] 상기 실리콘 입자는 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 30 내지 60 중량%일 수 있다. 이를 벗어나 실리콘 입자의 함량이 지나치게 적을 경우 수명 특성 향상 등 본 발명이 의도하는 효과를 얻을 수 없고 실리콘 입자의 함량이 지나치게 많을 경우 충방전 과정에서 미분화 현상이 심화될 수 있어서 바람직하지 않다.

[49] 코어부-제1 쉘부의 구조로, 탄소재 표면의 전체 또는 일부 표면에 실리콘 입자가 위치하여 형성되는 분말의 입경은 분무 건조 조건에 따라 결정되며, 예를 들어 1 내지 800 um일 수 있고, 상세하게는 1 내지 600 um일 수 있다.

[50] 상기 제2 쉘부(300)는 상기 제1 쉘부(200)을 코팅하는 형태로, 제1 결정성 카본층(310), 제1 비정질 카본층(320), 제2 결정성 카본층(330) 및 제2 비정질 카본층(340)이 배치되어 형성되며, 상세하게는, 상기 제1 결정성 카본층(310), 제1 비정질 카본층(320), 제2 결정성 카본층(330) 및 제2 비정질 카본층(340)이 순서대로 적층되는 구성을 포함하여 적절한 강도를 확보할 수 있는 한편 고전도성을 나타낼 수 있다.

[51] 상기 제1 결정성 카본층(310)은 제1 쉘부 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제1 결정성 카본층(310)은 고 전도성의 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 플러렌 수트(fullerene soot)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 포함할 수 있으며, 상세하게는 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛, 좀더 상세하게는 폭이 3 내지 6 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 1 ㎛인 판상 형태의 천연 흑연을 포함할 수 있다

[52] 상기 제1 비정질 카본층(320)은 상기 제1 결정성 카본층(310) 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제1 비정질 카본층(320)은 소프트 카본, 하드 카본, 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[53] 상기 제2 결정성 카본층(330)은 상기 제1 비정질 카본층(320) 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제2 결정성 카본층(330)은 탄소 섬유를 포함할 수 있다. 상기 탄소 섬유는 예를 들면 카본파이버, 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노와이어 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며 이를 개질한 것일 수도 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[54] 제2 비정질 카본층(340)은 상기 제2 결정성 카본층(330) 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제2 비정질 카본층(340)은 소프트 카본, 하드 카본, 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[55] 상기 제2 쉘부(300)의 두께는 1 내지 200 ㎛일 수 있다. 상기 범위 내에서 부피 팽창을 최소화할 수 있고, 리튬 이온의 이동이 원활하여 가역 용량이 증가할 수 있다.

[56] 본 발명에 따른 음극 활물질의 평균입경(D50)은 1 내지 500 um일 수 있고, 상세하게는 10 내지 300 um일 수 있다. 이러한 음극 활물질의 평균입경은 이하 설명하는 음극 활물질을 구성하는 상기 탄소재, 실리콘 입자, 결정성 카본, 비정질 카본의 함량, 분무 건조 조건, 분쇄 및 분급 조건 등에 따라 결정되는 것으로, 상기 범위 내에서 본 발명에 따른 최적의 효과를 발휘할 수 있다.

[57] 한편, 본 발명은, 상기 다층 구조의 음극 활물질 제조방법을 제공한다.

[58] 상세하게는,

[59] (가) 탄소재를 이용하여 코어부를 준비하는 단계

[60] (나) 상기 탄소재를 실리콘 입자 및 분산매를 포함하는 실리콘 슬러리에 투입 후 분무 건조를 하여 상기 코어부 상에 제1 쉘부를 형성하는 단계; 및

[61] (다) 상기 제1 쉘부를 둘러싸는 제2 쉘부를 형성하는 단계로,

[62] (다-a) 상기 제1 쉘부에 제1 결정성 카본을 도포한 다음, 제1 비정질 카본의 전구체를 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조하는 단계;

[63] (다-b) 상기 혼합체에 제2 결정성 카본을 도포한 다음, 제2 비정질 카본의

전구체를 혼합 후 소성하는 단계;를 포함하는 다층 구조의 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[64] 본 발명에 따르면 코어부, 제1 쉘부, 제2 쉘부의 다층 구조의 음극 활물질을 제조할 수 있으며, 특히 제2 쉘부는 고 도전성의 결정성 탄소와 비정질 카본층이 교번적으로 이중 배치되어 형성되므로 적절한 강도를 확보할 수 있으면서도 이를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 나타낼 수 있다.

[65] 또한, 본 발명에 따라 제조된 음극 활물질은 전지의 충방전 과정에서 제1 쉘부에 위치한 실리콘 입자의 수축 및 팽창이 반복되더라도 이러한 다층 구조가 완충 작용을 하여 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며, 동시에 실리콘 입자와 전해액의 접촉을 차단할 수 있어 리튬 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다.

[66] 상기 단계(가)에서는 탄소재를 이용하여 코어부를 준비한다.

[67] 상기 탄소재는 결정성 카본 또는 비정질 카본일 수 있으나 상세하게는 전도성이 높은 결정성 카본으로, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 플러렌 수트(fullerene soot)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합일 수 있으며, 상세하게는 입경이 4 내지 8 um 범위인 천연 흑연일 수 있다.

[68] 상기 단계(나)에서는 상기 탄소재를 실리콘 입자 및 분산매를 포함하는 실리콘 슬러리에 투입 후 분무 건조를 하여 상기 코어부상에 제1 쉘부를 형성할 수 있다.

[69] 상기 실리콘 슬러리는 탄소재를 투입하기 전에 실리콘 입자를 분산매에 잘 분산시켜 별도로 준비할 수 있으며, 이 때 실리콘 입자는 대기 중에 노출되지 않고 슬러리 상태로 사용되므로 산화를 억제하여 이를 이용한 리튬 이차전지의 용량을 더욱 향상시킬 수 있다.

[70] 상기 실리콘 입자는 평균 입경(D50)은 10 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경이 상기 범위를 벗어나 지나치게 작으면 공정 효율성이 떨어지고 지나치게 크면 충방전 과정에서 미분화, 전해액 접촉 등이 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 상세하게는 50 nm 내지 300 nm일 수 있다.

[71] 상기 분산매는 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 물, 에탄올, 메탄올, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 에틸렌글라이콜, 옥틴, 디에틸카보네이트, 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[72] 상기 실리콘 입자와 분산매는 중량비는 1 : 99 내지 30 : 70일 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우 실리콘 입자 등이 뭉쳐서 덩어리를 형성하거나 분산매에 균일하게 분산되기 어려워 바람직하지 않다. 상세하게는, 상기 실리콘 입자와 분산매는 중량비는 5 : 95 내지 20 : 80일 수 있다.

[73] 상기 탄소재와 상기 실리콘 입자의 중량비는 10 : 90 내지 60 : 40일 수 있다.

상기 범위를 벗어나 탄소재의 함량이 지나치게 많거나 실리콘 입자의 함량이 적을 경우 수명 특성 향상 등 본 발명이 의도하는 효과를 얻을 수 없고 탄소재의 함량이 지나치게 적거나 실리콘 입자의 함량이 지나치게 많을 경우 충방전 과정에서 미분화 현상이 심화되거나 전기 전도성을 충분히 확보할 수 없어 바람직하지 않다.

[74] 상기 분무 건조는 회전 분무, 노즐 분무, 초음파 분무, 또는 이들의 조합을 포함하는 일반적인 건조법으로 수행될 수 있으며, 분무 시 용액의 유량, 분무 압력, 분무 속도 및 수행 온도 등은 원하는 분말이나 최종 제조되는 음극 활물질의 평균 입경에 따라 적절히 조절하여 수행할 수 있다. 하나의 예로, 상기 분무 건조는 입구 온도(inlet temperature) 또는 출구 온도(outlet temperature)가 80 내지 300℃인 온도 범위에서 수행할 수 있다.

[75] 상기 단계(다)에서 상기 제1 쉘부를 둘러싸는 제2 쉘부를 형성할 수 있다.

[76] 상기 제2 쉘부는 상기 제1 쉘부를 코팅하는 형태로, 제1 결정성 카본층, 제1 비정질 카본층, 제2 결정성 카본층 및 제2 비정질 카본층이 배치되어 형성되어 상세하게는, 상기 제1 결정성 카본층(310), 제1 비정질 카본층(320), 제2 결정성 카본층(330) 및 제2 비정질 카본층(340)이 순서대로 적층되는 구성을 포함하여 적절한 강도를 확보할 수 있는 한편 고전도성을 나타낼 수 있다.

[77] 상기 단계(다-a)에서, 단계(나)에서 분무 건조를 통해 제조된 분말에 제1 결정성 카본을 80 : 20 내지 99 : 1의 중량비로 혼합하는 방식으로 도포하여 상기 분말에 제1 결정성 카본을 도포할 수 있다. 상기 범위를 넘을 경우 전도성 향상을 통해 본 발명이 의도하는 수명 특성 및 출력 특성 향상 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.

[78] 이후 상기 제1 결정성 카본 도포물을 제1 비정질 카본의 전구체와 40 : 60 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조할 수 있다. 상기 제1 비정질 카본 전구체의 함량이 상기 범위를 벗어나 지나치게 적으면 강도를 적절히 부여하기 어려워 분말의 형태를 유지하기 어렵고, 지나치게 많으면 제조 과정에서 접착제의 작용으로 뭉침 현상이 발생하여 분쇄 공정이 길어지며 구형의 분말 형상이 붕괴되어 무정형이 될 수 있어 이를 이용한 전지의 제반 특성을 저하시킬 수 있는 바 바람직하지 않다.

[79] 상기 제1 결정성 카본은 고 전도성의 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 플러렌 수트(fullerene soot)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 포함할 수 있으며, 상세하게는 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛, 좀더 상세하게는 폭이 3 내지 6 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 1 ㎛인 판상 형태의 천연 흑연을 포함할 수 있다

[80] 상기 제1 비정질 카본은 상기 제1 결정성 카본 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제1 비정질 카본은 소프트 카본, 하드 카본, 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[81] 상기 단계(다-a)의의 소성은 850 내지 1150℃에서 수행할 수 있다. 상기 소성 온도가 이보다 낮거나 높을 경우 비정질 카본의 연화가 충분히 이루어지지 않고, 공극이 충분히 형성되지 않아 본 발명이 의도한 효과를 발휘하기 어려워 바람직하지 않다.

[82] 상기 단계(다-b)에서, 상기 혼합체에 제2 결정성 카본을 98 : 2 내지 99.9 : 0.1의 중량비로 혼합하는 방식으로 도포하여 상기 혼합체에 제2 결정성 카본을 도포할 수 있다. 상기 범위를 넘을 경우 전도성 향상을 통해 본 발명이 의도하는 수명 특성 및 출력 특성 향상 효과를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.

[83] 이 후, 상기 제2 결정성 카본 도포물을 제2 비정질 카본의 전구체와 90 : 10 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성할 수 있다. 상기 제2 비정질 카본 전구체의 함량이 상기 범위를 벗어나 지나치게 적으면 강도를 적절히 부여하기 어려워 분말의 형태를 유지하기 어렵고, 지나치게 많으면 제조 과정에서 접착제의 작용으로 뭉침 현상이 발생하여 분쇄 공정이 길어지며 구형의 분말 형상이 붕괴되어 무정형이 될 수 있어 이를 이용한 전지의 제반 특성을 저하시킬 수 있는 바 바람직하지 않다.

[84] 상기 제2 결정성 카본은 탄소 섬유를 포함할 수 있다. 상기 탄소 섬유는 예를 들면 카본파이버, 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노와이어 중에서 선택되는 어느 하나 이상 수 있으며 이를 개질한 것일 수도 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[85] 상기 제2 비정질 카본은 상기 제2 결정성 카본 표면의 전부 또는 일부에 형성될 수 있다. 상기 제2 비정질 카본은 소프트 카본, 하드 카본, 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[86] 상기 단계(다-b)의 소성은 850 내지 1150℃에서 수행할 수 있다. 상기 소성 온도가 이보다 낮거나 높을 경우 비정질 카본의 연화가 충분히 이루어지지 않고, 공극이 충분히 형성되지 않아 본 발명이 의도한 효과를 발휘하기 어려워 바람직하지 않다.

[87] 경우에 따라 상기 단계(다) 이후에, 분쇄 및 분급하는 단계를 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 분쇄는 제트밀(Jet mill), 핀밀(Pin mill), 또는 이들의 조합을 이용할 수 있고, 이후 체가름을 실시하여 음극 활물질을 제조할 수 있다.

[88] 이러한 음극 활물질의 평균입경(D50)은 분쇄 및 분급 조건이나 앞서 설명한 분무 건조 조건 등에 따라 결정할 수 있으며 예를 들어, 1 내지 500 um일 수 있고, 상세하게는 10 내지 300 um일 수 있다.

[89] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[90] 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전해액을 포함한다.

[91] 상기 양극은 양극 활물질을 포함하는 양극 합제가 집전체에 도포되어 이루어지며, 상기 양극 합제는 필요에 따라, 바인더, 도전재를 더 포함할 수 있다.

[92] 상기 양극 활물질은 예를 들어, $LiNi_{0.8-x}Co_{0.2}AlxO_2$, $LiCo_xMn_yO_2$, $LiNi_xCo_yO_2$, $LiNi_xMn_yO_2$, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiFePO_4$, $LiCoPO_4$, $LiMnPO_4$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 등의 리튬 금속 산화물($0<x<1$, $0<y<1$); $Cu_2Mo_6S_8$, FeS, CoS 및 MiS 등의 칼코겐화물, 스칸듐, 루테늄, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, TiS_2, ZrS_2, RuO_2, Co_3O_4, Mo_6S_8, V_2O_5 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[93] 상기 양극 활물질의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 입자형, 예컨대 구형, 타원형, 직육면체형 등일 수 있다. 양극활물질의 평균 입경은 1 내지 50 ㎛ 범위 내일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 양극 활물질의 평균 입경은 예를 들어, 주사형 전자현미경에 의하여 관찰되는 활물질의 입경을 측정하고, 이의 평균값을 계산함으로써 얻을 수 있다.

[94] 상기 바인더는 특별히 한정되지 않으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소 함유 바인더가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[95] 상기 바인더의 함량은 양극 활물질을 고정할 수 있는 정도면 특별히 한정되지 않으며, 양극 전체에 대하여 0 내지 10 중량% 범위 내일 수 있다.

[96] 상기 도전재는 양극의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 니켈 분말, 산화 코발트, 산화 티탄, 카본 등을 예시할 수 있다. 상기 카본은, 상세하게는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 플러렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 1종 이상 일 수 있다.

[97] 상기 도전재의 함량은 도전재의 종류 등 기타 전지의 조건을 고려하여 선택될 수 있으며, 예컨대 양극 전체에 대하여 1 내지 10 중량% 범위 내일 수 있다.

[98] 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 합제를 집전체에 도포한 양극 합제 층의 두께는, 예를 들어 0.1 마이크로 미터 내지 1000 마이크로미터일 수 있다.

[99] 상기 양극 합제는, 경우에 따라서는 본 발명에 따른 고체 전해질을 양극 합제 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 60 중량%, 상세하게는 10 중량% 내지 50 중량%로 포함할 수 있다.

[100] 상기 양극 합제 층의 두께는, 예를 들어, 0.1 마이크로 미터 내지 1000 마이크로미터일 수 있다.

[101] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[102] 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 합제가 도포된 것을 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질은 본 발명에 따른 음극 활물질일 수 있으나 경우에 따라, 금속 산화물, 금속, 리튬 복합 산화물, 결정성 탄소, 비정질 탄소 등을 함께 사용할 수 있다. 상기 음극 합제는 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 구성의 바인더, 도전재를 더 포함할 수 있다.

[103] 이때 음극 집전체는 리튬 이차전지 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[104] 전해액은 유기 용매 및 전해질로 구성된다.

[105] 상기 유기 용매는 통상적으로 사용되는 것이라면 제한이 없으며, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[106] 상기 전해질로 포함될 수 있는 리튬염을 통상적으로 사용되는 것이라면 제한이 없으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, I^-, NO^{3-}, $N(CN)^{2-}$, BF^{4-}, ClO^{4-}, PF^{6-}, $(CF_3)_2PF^{4-}$, $(CF_3)_3PF^{3-}$, $(CF_3)_4PF^{2-}$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, CF_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 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다

[107] 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전지 구조체를 형성하고, 상기 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해질을 주입하면 이차전지가 완성된다. 또는 상기 전지구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 전해질에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 리튬 이차전지가 완성된다.

[108] 이하 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[109] <실시예 1>

[110] 직경이 4 내지 8 um범위의 천연 흑연을 준비한다. 점도 20 내지 300 cps의 Si 슬러리로, 고형분 농도는 11% 내지 16%인 것을 준비한다. 상기 Si 슬러리 내에 직경이 4 내지 8 um범위의 천연 흑연을 투입하여 점도 25 내지 400 cps 범위의 슬러리를 제조 후 80℃ 이상의 outlet온도로 셋팅된 분무건조기를 이용하여 분무

건조 공정을 진행하여 분말을 제작한다. 이 때 상기 천연 흑연과 상기 실리콘 입자의 중량비는 45 : 55이다.

[111] 상기 제조된 분말과 폭이 3 내지 6 ㎛이고 두께가 1㎛ 이하인 판상 천연 흑연을 95 : 5의 중량비로 혼합하여 판상 천연흑연이 도포된 분말을 제조 후, 이를 피치와 95 : 5의 중량비로 혼합하고 850 내지 1100℃에 1차 소성하여 혼합체를 제조한다.

[112] 이후, 상기 혼합체와 5 내지 50 um 길이의 CNT을 99.9 : 0.1의 중량비로 혼합하여 CNT가 도포된 혼합체를 제조 후, 이를 피치와 95 : 5 중량비로 혼합하고, 850 내지 1100℃에 2차 소성하였다. 이후 압축 및 분쇄 과정을 거치고 분급 과정을 진행하여 음극 활물질을 제조하였다.

[113] <비교예 1>

[114] 실시예 1에서 2차 소성을 하지 않는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[115] <비교예 2>

[116] 실시예 1에서 CNT 도포를 수행하지 않는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[117] <비교예 3>

[118] 흑연을 음극 물질로 준비하였다.

[119] <실험예 1>

[120] 실시예 1에서 분무 건조 공정 후 제조된 분말의 SEM 사진(a) 및 2차 소성 공정 후 압축 및 분쇄 과정을 거치고 분급 과정을 진행하여 제조된 분말의 SEM 사진(b)을 도 2에 나타내었다.

[121] <실험예 2>

[122] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 음극 활물질, 흑연, SBR, CMC를 이용하여 13 : 84 : 1.5 : 1.5의 중량비로 혼합한 음극합제를 이용하여 음극극판을 1.4875 cm^2의 원형으로 절단하여 이를 음극으로 하고, 1.4875 cm^2의 원형으로 절단한 리튬(Li) 금속 박막을 양극으로 하였다. 여기서 상기 음극극판 설계에 있어서, 압연 밀도는 1.58 g/cc, 전류밀도는 2.8 mA/cm^2, 극판용량은 480 mAh/g로 하였다. 상기 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 메틸에틸카보네이트(EMC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7 : 3인 혼합 용액에 0.5 중량%로 용해된 비닐렌 카보네이트를 용해시키고, 1M 농도의 $LiPF_6$가 용해된 전해액을 주입하여, 리튬 코인 하프 셀(coin half-cell)을 제조하였다. 충전조건은 CC(정전류)/CV(정전압)(0.1V/0.1C, current cut-off 0.01C)이고, 방전조건은 CC(정전류) 조건 1.5Vcut off에서 0.2C 방전량을 기준으로 전류 밀도를 조절하면서 방전 비율을 표 1에 나타내었다.

[123] [표1]

C-rate	실시예1	비교예 1	비교예 2
0.2C (기준값)	100%	100%	100%
0.5C	99.5%	98.7%	99.1%
1.0C	97.5%	96.2%	96.3%
2.0C	95.5%	94.1%	93.1%
5.0C	93.8%	91.5%	90.3%
10C	87.5%	85.5%	83.1%

[124] 표 1을 참고하면, 실시예 1의 경우 전류 밀도 변화에 따른 방전 비율 감소량이 가장 적은 것을 확인할 수 있다.

[125] <실험예 3>

[126] 실시예 1에 음극 활물질과 비교예 3에 따른 음극 활물질 (극판 용량 345 mAh/g)을 이용하여 각각 실험예 2의 방법으로 하프 셀을 제조하여 3C 충전/1C 방전의 Cycle 조건으로 싸이클 진행에 따라 측정한 잔존 용량 비율을 도 3에 나타내었다.

[127] 도 3을 참고하면, 사이클 진행에 따라 실시예 1의 용량 감소율이 비교예 3보다 더 적은 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 탄소재를 포함하는 코어부;
상기 코어부를 둘러싸며 실리콘 입자를 포함하는 제1 쉘부; 및
상기 제1 쉘부를 둘러싸며, 제1 결정성 카본층, 제1 비정질 카본층, 제2 결정성 카본층 및 제2 비정질 카본층이 배치되어 형성되는 제2 쉘부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 코어부의 입경은 1 내지 30 ㎛인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 결정성 카본층은 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛인 천연 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 결정성 카본층은 탄소 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 쉘부의 두께는 1 내지 200 ㎛인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 음극 활물질의 평균입경(D50)은 1 내지 500 um인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질.

[청구항 7] (가) 탄소재를 이용하여 코어부를 준비하는 단계
(나) 상기 탄소재를 실리콘 입자 및 분산매를 포함하는 실리콘 슬러리에 투입 후 분무 건조를 하여 상기 코어부 상에 제1 쉘부를 형성하는 단계; 및
(다) 상기 제1 쉘부를 둘러싸는 제2 쉘부를 형성하는 단계로,
(다-a) 상기 제1 쉘부에 제1 결정성 카본을 도포한 다음, 제1 비정질 카본의 전구체를 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조하는 단계;
(다-b) 상기 혼합체에 제2 결정성 카본을 도포한 다음, 제2 비정질 카본의 전구체를 혼합 후 소성하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 단계(나)에서,
상기 탄소재와 상기 실리콘 입자의 중량비는 10 : 90 내지 60 : 40인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

[청구항 9] 제 7 항에 있어서,
상기 분무 건조는 80 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

[청구항 10] 제 7 항에 있어서, 상기 단계(다-a)는,

상기 단계(나)에서 분무 건조를 통해 제조된 분말과 제1 결정성 카본을 80 : 20 내지 99 : 1의 중량비로 혼합한 다음, 상기 혼합물을 제1 비정질 카본의 전구체와 40 : 60 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성하여 혼합체를 제조하는 단계;인 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

[청구항 11] 제 7 항에 있어서,
상기 제1 결정성 카본은 폭이 1 내지 10 ㎛이고 두께가 10 nm 내지 2 ㎛인 천연 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

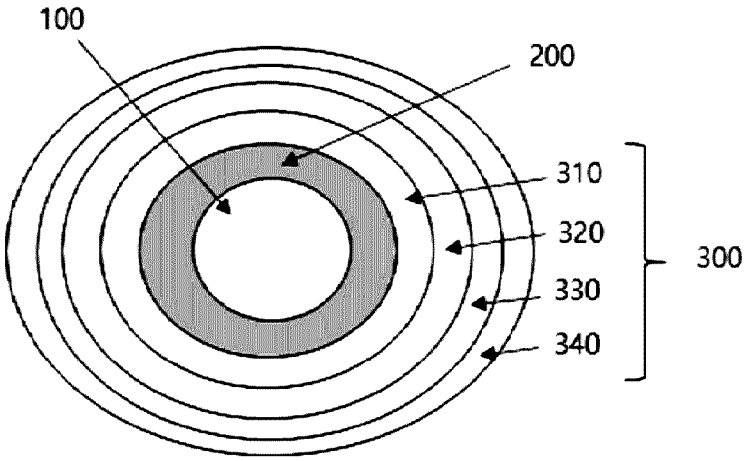
[청구항 12] 제 7 항에 있어서, 상기 단계(다-b)는,
상기 혼합체와 제2 결정성 카본을 98 : 2 내지 99.9 : 0.1의 중량비로 혼합한 다음, 상기 혼합물을 제2 비정질 카본의 전구체와 90 : 10 내지 99 : 1의 중량비로 혼합 후 소성하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

[청구항 13] 제 7 항에 있어서,
상기 제2 결정성 카본은 탄소 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

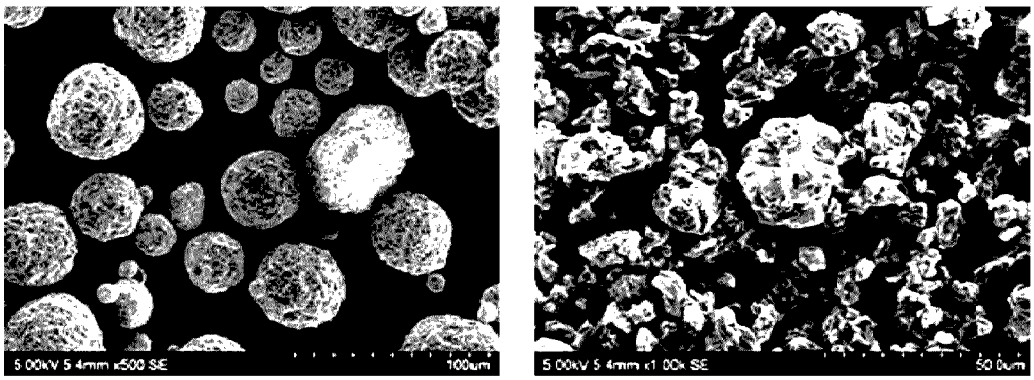
[청구항 14] 제 7 항에 있어서,
상기 단계(다-a) 및 단계(다-b)의 소성은 각각 850 내지 1100℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 다층 구조의 음극 활물질 제조방법.

[청구항 15] 제 1 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[도1]

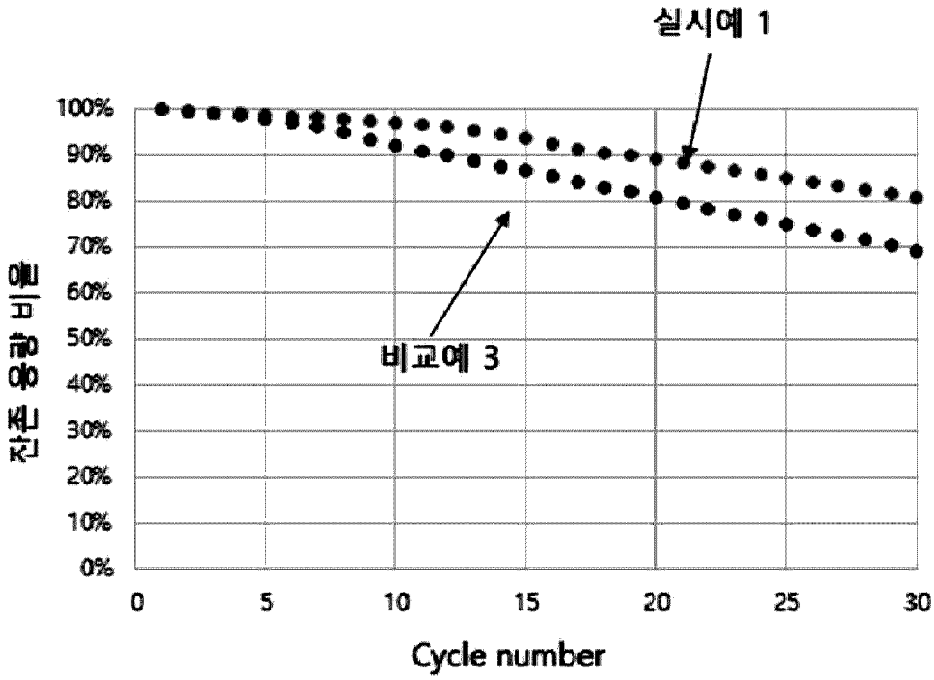

100
200
310
320
330
340
300

[도2]


5.00kV 5.4mm x500 SE
100um
5.00kV 5.4mm x1.00k SE
50.0um

(a) (b)

[도3]


실시예 1
비교예 3
잔존 용량 비율
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
5
10
15
20
25
30
Cycle number

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/010927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(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 4/36(2006.01); C01B 32/182(2017.01); C01B 33/02(2006.01); H01B 5/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/587(2010.01)

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: 음극 활물질(anode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 실리콘(silicon), 카본(carbon), 코어(core), 쉘(shell), 소성(calcination)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2006-0069738 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 June 2006 (2006-06-22) See claims 1, 2, 6, 11, 15 and 16; page 5; and example 1.	1-15
Y	KR 10-2018-0094747 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 24 August 2018 (2018-08-24) See claims 1, 2, 6, 11-13, 15 and 19; paragraphs [0059], [0073], [0074] and [0088]-[0095]; and figures 2, 3 and 6.	1-15
A	JP 2004-296161 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 21 October 2004 (2004-10-21) See entire document.	1-15
A	JP 2004-259475 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 16 September 2004 (2004-09-16) See entire document.	1-15

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
31 October 2022	**01 November 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/010927

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2001-0096073 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 November 2001 (2001-11-07) See entire document.	1-15
PX	KR 10-2376217 B1 (GRAPSIL CO., LTD.) 18 March 2022 (2022-03-18) See entire document. ※ This document is the published patent of a priority application of the present internati onal application.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/010927

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2006-0069738 A	22 June 2006	CN 1790779 A	21 June 2006
		CN 1790779 C	24 September 2008
		JP 2006-173121 A	29 June 2006
		JP 4790402 B2	12 October 2011
		KR 10-0738054 B1	12 July 2007
		US 2006-0134516 A1	22 June 2006
		US 8029931 B2	04 October 2011
KR 10-2018-0094747 A	24 August 2018	KR 10-1919470 B1	16 November 2018
JP 2004-296161 A	21 October 2004	None	
JP 2004-259475 A	16 September 2004	None	
KR 10-2001-0096073 A	07 November 2001	KR 10-0359053 B1	07 November 2002
KR 10-2376217 B1	18 March 2022	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/010927

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); C01B 32/182(2017.01); C01B 33/02(2006.01); H01B 5/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/587(2010.01)

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: 음극 활물질(anode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 실리콘(silicon), 카본(carbon), 코어(core), 쉘(shell), 소성(calcination)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2006-0069738 A (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.22 청구항 1, 2, 6, 11, 15, 16; 페이지 5; 실시예 1	1-15
Y	KR 10-2018-0094747 A (강원대학교산학협력단) 2018.08.24 청구항 1, 2, 6, 11-13, 15, 19; 단락 [0059], [0073], [0074], [0088]-[0095]; 도면 2, 3, 6	1-15
A	JP 2004-296161 A (SHIN ETSU CHEM CO., LTD.) 2004.10.21 전체 문헌	1-15
A	JP 2004-259475 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 2004.09.16 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2001-0096073 A (한국과학기술연구원) 2001.11.07 전체 문헌	1-15

☑ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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
2022년10월31일(31.10.2022)	**2022년11월01일(01.11.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2022년 7월)

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/010927

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	KR 10-2376217 B1 (주식회사 그랩실) 2022.03.18 전체 문헌 ※위 문헌은 본 국제출원의 우선권 출원의 등록공보임.	1-15

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/010927

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0069738 A	2006/06/22	CN 1790779 A	2006/06/21
		CN 1790779 C	2008/09/24
		JP 2006-173121 A	2006/06/29
		JP 4790402 B2	2011/10/12
		KR 10-0738054 B1	2007/07/12
		US 2006-0134516 A1	2006/06/22
		US 8029931 B2	2011/10/04
KR 10-2018-0094747 A	2018/08/24	KR 10-1919470 B1	2018/11/16
JP 2004-296161 A	2004/10/21	없음	
JP 2004-259475 A	2004/09/16	없음	
KR 10-2001-0096073 A	2001/11/07	KR 10-0359053 B1	2002/11/07
KR 10-2376217 B1	2022/03/18	없음	