(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 30 일 (30.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/153728 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/001045

(22) 국제출원일: 2020 년 1 월 21 일 (21.01.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0007694 2019 년 1 월 21 일 (21.01.2019) KR

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

(72) 발명자: 이수민 (**LEE, Su-Min**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김제영 (**KIM, Je-Young**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박세미 (**PARK, Se-Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이용주 (**LEE, Yong-Ju**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

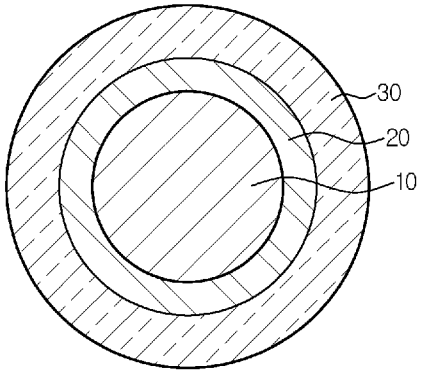
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,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

(54) **Title:** ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND ANODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY WHICH COMPRISE SAME

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지



(57) **Abstract:** Provided are an anode active material for lithium secondary batteries, and an anode and a lithium secondary battery which comprise same, the anode active material comprising: silicon particles; and a coating layer surrounding the silicon particles, wherein, in the particle diameter distribution of the silicon particles having an average particle diameter (D50) of 1-30 ㎛, the full width at half maximum (FWHM) of a peak is in the range of 2-10, and the coating layer comprises at least one of carbon and polymer.

(57) **요약서:** 규소 입자; 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고, 상기 규소 입자가 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 2 내지 10의 범위이고, 상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지가 제시된다.

WO 2020/153728 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수명 성능 및 출력 성능이 개선된 리튬 이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2019년 1월 21일에 출원된 한국출원 제10-2019-0007694호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 갖고 사이클 수명이 길며, 방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[4] 리튬 이차전지는 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있으며, 상기 전극은 활물질, 바인더 및 도전재가 용매에 분산되어 있는 슬러리를 집전체에 도포하고 건조 및 압연(pressing)하여 제조된다.

[5] 또한, 리튬 이차전지의 기본적인 성능 특성들인 용량, 출력 및 수명은 음극 재료에 의해서 크게 영향을 받는다. 전지의 성능 극대화를 위해 음극활물질은 전기화학반응 전위가 리튬 금속에 근접해야 하고, 리튬이온과의 반응 가역성이 높아야 하고, 활물질내에서의 리튬 이온의 확산 속도가 빨라야 하는 등의 조건이 요구되는데, 이러한 요구에 부합되는 물질로서 카본계 물질이 많이 사용되고 있다.

[6] 상기 카본계 활물질은 안정성과 가역성은 뛰어나지만, 용량적 측면에서 한계가 있다. 따라서, 최근에는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등 고용량 전지를 필요로 하는 분야에서 이론용량이 높은 Si계 재료를 음극활물질로 적용되고 있다.

[7] 그러나, Si계 음극활물질은 리튬을 흡수 저장할 때 결정 구조가 변화하여 그 부피가 팽창하는 문제가 발생한다. 이러한 부피 팽창은 균열을 야기시켜 활물질 입자의 분열이 일어나거나 활물질과 집전체와의 접촉불량 등이 발생하기 때문에 전지의 충방전 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 야기시킨다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 한 목적은 수명 성능과 함께 출력 성능이 개선된 규소 소재의 음극활물질을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 다른 목적은 상기 음극활물질을 포함하는 음극 및 이를 구비한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 리튬 이차전지용 음극활물질이 제공된다.

[11] 제1 구현예는,

[12] 규소 입자; 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고,

[13] 상기 규소 입자가 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 2 내지 10의 범위이고,

[14] 상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[15] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,

[16] 상기 규소 입자의 반치폭이 4 내지 8의 범위인 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[17] 제3 구현예는, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,

[18] 상기 규소 입자의 입경 분포는 기류 분급 장치(air classifying mill)를 이용하여 조절되는 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[19] 제4 구현예는, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[20] 상기 코팅층의 함량이 규소 입자 100 중량부 기준으로 3 내지 10 중량부인 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[21] 제5 구현예는, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[22] 상기 폴리머가 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 또는 이들의 혼합물인 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[23] 제6 구현예는, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[24] 상기 코팅층의 카본이 피치, 아세틸렌, 메탄, 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, 메조카본 마이크로비드, 탄소 섬유 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로 부터 유래된 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[25] 제7 구현예는, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[26] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 흑연, 소프트 카본, 하드 카본 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 리튬 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

[27] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 음극이 제공된다.

[28] 제8 구현예는,

[29] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 위치된 음극활물질층을 포함하는

음극으로서,

[30] 상기 음극활물질층이 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극에 관한 것이다.

[31] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 리튬 이차전지가 제공된다.

[32] 제9 구현예는, 제8 구현예에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[33] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질은 특정의 규소 입자, 즉 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭이 2 내지 10의 범위를 만족하는 규소 입자, 및 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진 리튬 이차전지용 음극활물질을 채용하여 이차전지의 수명 성능 및 출력 성능을 모두 현저하게 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[35] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극활물질에 포함되는 규소 입자의 입경 분포 그래프를 나타낸 것이다.

[36] 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극활물질의 개략도이다.

[37] 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극활물질의 개략도이다.

[38] 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극활물질의 개략도이다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[40] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질은,

[41] 규소 입자; 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고,

[42] 상기 규소 입자가 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 2 내지 10의 범위이고,

[43] 상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진다.

[44] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질에 포함된 규소 입자의 평균입경(D50)은 1 내지 30 ㎛이고, 또는 2 내지 28㎛일 수 있다. 상기 규소 입자는 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭(full

width at half maximum, FWHM)이 2 내지 10이고, 또는 4 내지 8일 수 있다.

[45] 본원 명세서에서, '평균입경(D50)'은 레이저 회절 입경 분포 측정에 의해 결정된 입경 분포에서 입자량 기준의 체적 누적이 50%에 상당하는 입경을 의미한다.

[46] 본원 명세서에서, '반치폭(full width at half maximum, FWHM)'은 입경 분포의 균일성 정도를 수치화한 것으로, 예컨대 로렌츠 분포법(Lorentzian distribution)을 이용하여 입경 분포 곡선을 핏팅(fitting) 한 후, 단일 피크(peak)의 분포 곡선에서 피크의 1/2인 점에서 너비를 구함으로써 산출될 수 있다. 이러한 방식으로, 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극활물질용 규소 입자의 입경 분포 그래프를 나타낸 것이다.

[47] 본 발명에 따르면, 상기 규소 입자의 반치폭(FWHM)이 2 보다 작은 경우, 동일한 크기의 입자가 너무 많이 존재하여 입자와 입자 간의 접촉이 상대적으로 줄어들게 됨으로써, 수명 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한 상기 규소 입자의 반치폭(FWHM)이 10 보다 큰 경우, 입경 분포가 불균일해지며, 이로 인해 입자와 입자 간의 접촉이 과도하게 증가하여 기공을 폐색시켜 저항을 증가시킴으로써 출력 성능이 저하되는 문제점이 잇다.

[48] 본 발명에서와 같이, 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 2 내지 10의 반치폭(FWHM)을 만족하는 규소 입자는 기류 분급 장치(air classifying mill)에 의해 매우 작은 입자(미분) 및 큰 입자(거분)를 분리하여 크기가 조절된 규소 입자일 수 있다. 상기 기류 분급 장치는 분급기(air separator)가 내장된 특수 미분쇄기로서, 물질의 분쇄효율이 높으면서 과분쇄를 억제하여 입경을 조절하는데 유리하다. 이러한 기류 분급 장치에 해당 물질을 투입한 후 상기 분급기의 회전속도를 조절하여 작동시킴으로써 물질의 입경 분포를 원하는 수준으로 제어할 수 있다. 예컨대, 상기 분급기는 6,000 내지 9,000 rpm, 상세하게는 7,000 내지 8,000 rpm의 범위로 작동될 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 규소 입자는 하나의 덩어리로 이루어진 규소 입자일 수 있고, 또는 작은 입경을 가지는 규소 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 규소 2차 입자일 수 있으며, 또는 이들 모두를 포함하는 것일 수 있다.

[50] 상기 규소 입자가 2차 입자 형태인 경우, 입자간 응집은 결착력을 부여하는 탄소계 바인더, 예컨대 피치(pitch)와 같은 탄소계 전구체의 소성 결과물에 의해 이루어질 수 있다. 이러한 응집된 2차 입자 형태의 규소 입자는 리튬 이차전지의 수명성능 향상에 유리할 수 있다.

[51] 본 발명의 음극활물질은 상기한 바와 같이 규소 입자를 둘러싸는 코팅층을 포함하고, 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진다. 즉, 상기 코팅층은 카본 및 폴리머로 이루어지거나, 또는 폴리머 단독으로 이루어지거나, 또는 카본 단독으로 이루어진다.

[52] 상기 코팅층은 상기 규소 입자 상에 형성되어 있으며, 구체적으로 상기 규소 입자의 외부 표면에 형성되어 있을 수 있다.

[53] 도 2에 예시된 음극활물질은 규소 입자를 둘러싸는 코팅층을 포함하고, 상기

코팅층이 카본 및 폴리머로 이루어지되, 규소 입자(10)의 외측에 카본 코팅층(20)이 먼저 형성되고, 상기 카본 코팅층(20) 외측에 폴리머 코팅층(30)이 형성되어 있다.

[54] 도 3에 예시된 음극활물질은 규소 입자를 둘러싸는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 카본으로만 이루어지되, 규소 입자(10)의 외측에 카본 코팅층(20)이 형성되어 있다.

[55] 도 4에 예시된 음극활물질은 규소 입자를 둘러싸는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 폴리머로만 이루어지되, 규소 입자(10)의 외측에 폴리머 코팅층(30)이 형성되어 있다.

[56] 상기 코팅층은 상기 규소 입자 상에 형성되어 상기 규소 입자의 리튬의 삽입 및 탈리에 의해 상기 규소 입자의 부피가 변화할 경우, 상기 규소 입자의 미분화(pulverization)를 방지 내지 완화할 수 있으며, 또한 상기 규소 입자와 전해질의 부반응을 효과적으로 방지 내지 완화할 수 있다. 또한, 최종 음극활물질이 우수한 전도도를 가질 수 있도록 하여 상기 리튬과 용이하게 반응이 이루어지도록 할 수 있다.

[57] 상기 코팅층은 코팅층이 카본 및 폴리머로 이루어지는 경우에, 상기 카본 및 폴리머는 단일한 코팅층에 포함되어 있을 수도 있고, 별개의 코팅층을 각각 형성할 수도 있다. 별개의 코팅층을 형성하는 경우에, 규소 입자의 표면에 카본 코팅층이 먼저 형성되고, 상기 카본 코팅층 상에 폴리머 코팅층이 형성될 수 있고, 또는 규소 입자의 표면에 폴리머 코팅층이 먼저 형성되고, 상기 폴리머 코팅층 상에 카본 코팅층이 형성될 수도 있다. 나아가, 규소 입자의 표면에 코팅층이 3개 이상의 층으로 형성될 수도 있고, 각 층은 카본 코팅층, 폴리머 코팅층, 카본과 폴리머의 혼합 코팅층 중에서 선택되어서 다양한 조합으로 형성될 수 있다.

[58] 상기 코팅층 중의 카본은 피치 (예를 들어, 석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch) 등), 아세틸렌, 메탄, 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, 메조카본 마이크로비드(MCMB, MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(carbon fiber), 또는 이들 중 2 이상의 카본 소스로부터 유래될 수 있다.

[59] 상기 코팅층이 카본 및 폴리머로 이루어지는 경우에는, 상기 폴리머는 전술한 바와 같이, 동일한 코팅층에 카본과 함께 포함될 수도 있고, 별개의 코팅층에 단독으로 포함될 수도 있다.

[60] 상기 코팅층에 포함되는 폴리머는 상기 규소 입자와 상기 코팅층 내의 카본이 물리적인 결합을 유지하도록 도와 리튬의 삽입 및 탈리에 의해 상기 규소 입자의 부피가 변화할 경우 상기 규소 입자의 부피 변화에 따라 유발되는 탄소 코팅층의 탈리를 억제하며, 또한 상기 규소 입자의 부피 변화를 수용할 수 있으므로, 규소 입자의 부피 팽창에 따른 문제점을 효과적으로 억제할 수 있다.

[61] 상기 코팅층에 포함되는 폴리머는 높은 전기 전도도를 제공할 수 있는 고분자라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 폴리아크릴레이트,

폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[62] 상기 폴리머가 단독으로 코팅층을 형성하는 폴리머 코팅층은 단층, 또는 2층 이상이 적층되어 있는 다층일 수 있다. 상기 폴리머 코팅층이 다층인 경우, 상기 다층을 구성하는 2층 이상의 코팅층은 모두 같은 종류의 폴리머를 포함할 수 있고, 각각 다른 종류의 폴리머를 포함할 수도 있으며, 이때 2층 이상의 코팅층은 각각 그 두께가 모두 같을 수 있고, 각각 그 두께가 모두 차이가 있을 수도 있다.

[63] 상기 공극의 평균 크기가 이러한 범위를 만족하는 경우에, 상기 공극을 통해 전해액이 적절히 침투될 수 있으면서도, 상기 규소 입자의 부피 팽창을 완화하기 위한 적절한 공간을 확보할 수 있으며, 상기 탄소 코팅층이 상기 규소 입자로부터 탈리되지 않도록 적절히 물리적인 결합을 유지할 수 있게 할 수 있다.

[64] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질은 규소 입자 상에 카본 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 카본 코팅층 상에 폴리머 코팅층을 형성하는 단계를 거쳐서 제조될 수 있고, 또는 규소 입자 상에 폴리머 코팅층을 형성하는 단계를 거쳐서 제조될 수 있고, 또는 규소 입자 상에 카본 코팅층을 형성하는 단계를 거쳐서 제조될 수 있다.

[65] 상기 규소 입자 상에 카본 코팅층을 형성하는 단계는 상기 규소 입자 상에서 카본을 성장시킴으로써 복합체를 형성하여 이루어질 수 있고, 예컨대 상기 규소 입자 상에 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, MCMB(MesoCarbon MicroBead), 탄소 섬유(Carbon fiber), 피치(석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch)), 아세틸렌, 메탄, 그 외 유기 재료(organic material) 등 중에서 1종 또는 2 종 이상을 원료로 하여 화학 기상 증착법(CVD), 코팅법(예를 들어, 피치인 경우에 적용될 수 있음), 용매 증발법, 공침법, 침전법, 졸겔법 또는 스퍼터링법을 이용하여 코팅함으로써 형성될 수 있다.

[66] 상기 폴리머 코팅층을 형성하는 단계는, 상기 규소 입자의 카본 코팅층 상 에, 또는 상기 규소 입자에 직접, 상기 폴리머 코팅층을 이루는 물질을 코팅하여 이루어질 수 있고, 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리아클리로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을, 화학 기상 증착법(CVD), 용매 증발법, 공침법, 침전법, 졸겔법 또는 스퍼터링법을 이용하여 코팅함으로써 형성될 수 있다.

[67] 전술한 바와 같이, 상기 폴리머 코팅층은 단층, 또는 2층 이상이 적층되어 있는 다층일 수 있으며, 이를 위해 음극활물질의 제조방법은 앞서 형성된 폴리머 코팅층 상에 추가 폴리머 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[68] 본 발명의 다른 일 실시형태는 상기한 바와 같이 개선된 수명 성능 및 출력 성능을 부여하는 음극활물질을 포함하는 음극에 관한 것이다.

[69] 구체적으로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 음극은 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 음극활물질층을 포함한다.

[70] 상기 전극층은 본 발명에 따른 음극활물질, 바인더 및 도전재를 용매에 분산시켜 얻은 음극활물질층용 슬러리를 집전체의 적어도 일면에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[71] 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 상기 집전체의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 통상적으로 적용되는 3 ~ 500 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[72] 상기 음극활물질은 음극 슬러리 조성물의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[73] 상기 바인더는 도전재, 및 활물질, 또는 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%로 포함된다. 이러한 바인더의 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 리튬-치환된 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate, Li-PAA) 등을 들 수 있다. 이중에서, 특히 리튬-치환된 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate, Li-PAA)는 활물질 중의 규소 함량이 80% 정도로 높은 음극에 사용될 경우 다른 바인더, 예컨대 SBS/CMC에 비해 우수한 접착력을 부여할 수 있으며, 이러한 특징으로 인해 Si계 음극에 적용되어 충방전시 높은 용량 유지율을 달성할 수 있는 면에서 유리하다.

[74] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 않으며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 음극 슬러리 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[75] 상기 분산매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 슬러리가 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재

등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다.

[76] 또한, 상기 음극 슬러리의 코팅 방법은 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 슬롯 다이를 이용한 코팅법이 사용될 수도 있고, 그 이외에도 메이어 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법 등이 사용될 수 있다.

[77] 본 발명의 또 다른 일 실시형태는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극, 상술한 바와 같은 음극, 및 그 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체에 리튬염 함유 전해질을 주입하여 제조될 수 있다.

[78] 상기 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 집전체에 직접 코팅하거나, 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 양극 활물질 필름을 금속 집전체에 라미네이션하여 양극을 제조할 수 있다.

[79] 양극에 사용되는 활물질로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$ 및 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO_2$(M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0\leq x<0.5$, $0\leq y<0.5$, $0\leq z<0.5$, $0<x+y+z<1$임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[80] 한편, 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극 제조시에 사용된 것과 동일하게 사용될 수 있다.

[81] 상기 세퍼레이터는 종래 세퍼레이터로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 또한, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 세퍼레이터 표면에 세라믹 물질이 얇게 코팅된 안정성 강화 세퍼레이터(SRS, safety reinforced separator)을 포함할 수 있다. 이외에도 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[82] 상기 전해액은 전해질로서 리튬염 및 이를 용해시키기 위한 유기용매를 포함한다.

[83] 상기 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 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.

[84] 상기 전해액에 포함되는 유기 용매로는 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[85] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[86] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[87] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 예를 들어, 파우치, 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해질을 주입하면 이차전지가 완성될 수 있다. 또는 상기 전극 조립체를 적층한 다음, 이를 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하면 리튬 이차전지가 완성될 수 있다.

[88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차전지는 스택형, 권취형, 스택 앤 폴딩형 또는 케이블형일 수 있다.

[89] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으며, 특히 고출력이 요구되는 영역인 하이브리드 전기자동차 및 신재생 에너지 저장용 배터리 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[90] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[91]

[92] 실시예 1:

[93] <음극활물질 및 음극의 제조>

[94] Si 입자를 기류 분급 장치(air classifying mill)(TC-15, Nisshin engineering)에 투입한 후, 상기 장치를 8,000rpm의 회전속도로 작동시켜 미분과 거분을 제거함으로써, 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 4인 Si(규소) 입자를 얻었다.

[95] 상기 얻은 규소 입자를 thermal CVD 챔버에 넣고, 에틸렌 가스와 아르곤의 혼합 가스를 공급하고 800℃로 가열하여, 상기 규소 입자 상에 탄소 코팅층을 형성하였다. 상기 탄소 코팅층이 형성된 규소 입자를, 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 포함된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 침지시켜 교반기를 이용하여 충분히 교반하였다. 상기에서 교반 결과물을 2 L의 둥근 플라스크에 담고 회전 가열기를 사용하여 NMP를 제거하여 규소 입자, 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 카본 및 폴리머를 포함하는 음극활물질을 제조하였다. 구체적으로, 규소 입자의 표면에 카본 코팅층이 형성되어 있고, 상기 카본 코팅층 상에 폴리머 코팅층이 형성되어 있었다.

[96] 상기 제조된 음극활물질, 도전재로서 카본블랙, 및 바인더로서 리튬-치환된 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate, Li-PAA)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, 이들을 분산매인 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 수득하였다. 상기 음극 슬러리를 집전체인 두께 20㎛의 구리 박막상에 도포하고 건조하였다. 건조시에 순환되는 공기의 온도는 60℃였다. 이어서, 압연(roll press)을 수행한 후, 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 후, 1.4875cm^2의 원형으로 타발하여 음극을 제조하였다.

[97] <리튬 이차전지의 제조>

[98] 작동 전극(Working electrode)으로 상기 제조된 음극을, 상대 전극(Counter electrode)으로 1.7671cm^2 의 원형으로 절단된 Li 금속 박막을 사용하고, 상기 작동 전극과 상대 전극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용매에 비수 전해액 첨가제로 비닐렌 카보네이트(VC) 0.5 중량%를 용해시키고, 1M의 $LiPF_6$을 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다. 상기 전극 조립체를 코인 타입 케이스에 내장하고, 제조된 비수 전해액을 주입하여 코인 타입의 하프셀(coin half-cell) 이차전지를 제조하였다.

[99]

[100] 실시예 2:

[101] <음극활물질 및 음극의 제조>

[102] Si 입자를 기류 분급 장치(air classifying mill)(TC-15, Nisshin engineering)에 투입한 후, 상기 장치를 8,000rpm의 회전속도로 작동시켜 미분과 거분을 제거함으로써, 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 4인 Si(규소) 입자를 얻었다.

[103] 상기 얻은 규소 입자를, 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 포함된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 침지시켜 교반기를 이용하여 충분히 교반하였다. 상기에서 교반 결과물을 2 L의 둥근 플라스크에 담고 회전 가열기를 사용하여 NMP를 제거하여 규소 입자, 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 폴리머를 포함하는 음극활물질을 제조하였다.

[104] 상기 제조된 음극활물질, 도전재로서 카본블랙, 및 바인더로서 리튬-치환된 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate, Li-PAA)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, 이들을 분산매인 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 수득하였다. 상기 음극 슬러리를 집전체인 두께 20㎛의 구리 박막상에 도포하고 건조하였다. 건조시에 순환되는 공기의 온도는 60℃였다. 이어서, 압연(roll press)을 수행한 후, 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 후, 1.4875㎠의 원형으로 타발하여 음극을 제조하였다.

[105]

[106] <리튬 이차전지의 제조>

[107] 작동 전극(Working electrode)으로 상기 제조된 음극을, 상대 전극(Counter electrode)으로 1.7671㎠ 의 원형으로 절단된 Li 금속 박막을 사용하고, 상기 작동 전극과 상대 전극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용매에 비수 전해액 첨가제로 비닐렌 카보네이트(VC) 0.5 중량%를 용해시키고, 1M의 $LiPF_6$을 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다. 상기 전극 조립체를 코인 타입 케이스에 내장하고, 제조된 비수 전해액을 주입하여 코인 타입의 하프셀(coin half-cell) 이차전지를 제조하였다.

[108]

[109] 실시예 3:

[110] <음극활물질 및 음극의 제조>

[111] Si 입자를 기류 분급 장치(air classifying mill)(TC-15, Nisshin engineering)에 투입한 후, 상기 장치를 8,000rpm의 회전속도로 작동시켜 미분과 거분을 제거함으로써, 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 4인 Si(규소) 입자를 얻었다.

[112] 상기 얻은 규소 입자를 thermal CVD 챔버에 넣고, 에틸렌 가스와 아르곤의 혼합 가스를 공급하고 800℃로 가열하여, 상기 규소 입자 상에 탄소 코팅층을 형성하였다.

[113] 상기 제조된 음극활물질, 도전재로서 카본블랙, 및 바인더로서 리튬-치환된 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate, Li-PAA)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, 이들을 분산매인 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 수득하였다. 상기 음극 슬러리를 집전체인 두께 20㎛의 구리 박막상에 도포하고 건조하였다. 건조시에 순환되는 공기의 온도는 60℃였다. 이어서, 압연(roll press)을 수행한 후, 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 후, 1.4875㎠의 원형으로

타발하여 음극을 제조하였다.

[114]

[115] <리튬 이차전지의 제조>

[116] 작동 전극(Working electrode)으로 상기 제조된 음극을, 상대 전극(Counter electrode)으로 1.7671㎠ 의 원형으로 절단된 Li 금속 박막을 사용하고, 상기 작동 전극과 상대 전극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 에틸메틸카보네이트(EMC)와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용매에 비수 전해액 첨가제로 비닐렌 카보네이트(VC) 0.5 중량%를 용해시키고, 1M의 $LiPF_6$을 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다. 상기 전극 조립체를 코인 타입 케이스에 내장하고, 제조된 비수 전해액을 주입하여 코인 타입의 하프셀(coin half-cell) 이차전지를 제조하였다.

[117]

[118] 실시예 4:

[119] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 8인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[120]

[121] 실시예 5:

[122] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 8인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[123]

[124] 실시예 6:

[125] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 8인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[126]

[127] 비교예 1:

[128] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 1인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[129]

[130] 비교예 2:

[131] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 11인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[132]

[133] 비교예 3:

[134] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 15인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[135]

[136] 비교예 4:

[137] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 15인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[138]

[139] 비교예 5:

[140] 평균입경(D_{50}) 5㎛ 및 반치폭(FWHM) 15인 Si(규소) 입자를 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 음극활물질, 음극, 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[141]

[142] <평가방법>

[143] 평균 입경 및 반치폭 측정 방법

[144] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 구소(Si) 입자의 '평균입경(D50)'은, 규소 입자를 탈이온수에 1 중량%로 분산시켜 시료 제조한 후, 레이저 회절 입도측정기(Microtrac S3500)를 이용하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절 패턴 차이를 측정하여 입경 분포를 산출하였다. 즉, '평균입경(D50)'은 회절 입경 분포 측정에 의해 결정된 입경 분포에서 입자량 기준의 체적 누적이 50%에 상당하는 입경을 의미한다.

[145] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 Si 입자의 '반치폭(full width at half maximum, FWHM)'은 앞서 얻어진 입경 분포 곡선에서 피크의 1/2인 점에서 너비를 구함으로써 산출하였다.

[146]

[147] 이차전지의 수명 성능 평가

[148] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지에 대해서 수명성능 평가를 진행하였다. 이때, 이차전지의 수명 성능은 사이클 용량 유지율로 평가하였다.

[149] 사이클 용량 유지율은 1번째 사이클 및 2번째 사이클을 0.1C로 충방전하였고, 3번째 사이클부터는 0.5C로 충방전을 수행하였다. (충전 조건: CC/CV, 5mV/0.005C 컷 오프, 방전 조건: CC, 1.5V 컷 오프)

[150] 사이클 용량 유지율은 아래와 같이 계산하였다.

[151] 사이클 용량 유지율(%) = [(N번째 사이클에서의 방전 용량)/(1번째 사이클에서의 방전 용량)] X 100 (상기 식에서, N은 1 이상의 정수이다.)

[152] 50번째 사이클 용량 유지율(%)을 하기 표 1에 나타내었다.

[153]

[154] 이차전지의 출력 성능 평가

[155] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지에 대해서 출력성능 평가를 진행하였다. 이때, 출력 성능은 저항 특성으로 평가하였다.

[156] 구체적으로, 저항 평가는 음극의 SOC가 50%인 상태에서 1.5C로 30초간 방전시켜 전압 변화를 측정하고, "저항 = 전압/전류" 식을 통해 저항 값을 계산하였다.

[157] 실시예 1의 저항 값을 100%으로 할 경우, 다른 실시예 2 내지 6 및 비교예 1 내지 5의 저항의 상대값을 하기 표 1에 나타내었다.

[158]

[159] [표1]

	사이클 용량 유지율(%)	출력 성능(%)
실시예 1	84	100
실시예 2	81	97
실시예 3	80	101
실시예 4	82	99
실시예 5	80	95
실시예 6	80	100
비교예 1	56	97
비교예 2	74	92
비교예 3	69	90
비교예 4	66	89
비교예 5	65	92

[160] 상기 표 1을 참조하면, 규소 입자; 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고, 상기 규소 입자가 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭이 2 내지 10의 범위이고, 상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진 리튬 이차전지용 음극활물질을 적용한 실시예 1 내지 6의 이차전지는 수명 특성을 나타내는 사이클 용량 유지율 및 출력 성능이 모두 우수한 결과를 나타내었다.

[161] 반면에, 상기 입경 분포에서 피크의 반치폭이 2 미만이거나, 10 초과인 음극활물질을 적용한 비교예 1 내지 5의 이차전지는 모두 사이클 용량 유지율이 현저히 낮아서 수명 특성이 크게 떨어지고, 출력 성능도 충분히 발휘되지 않음을 알 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 규소 입자; 및 상기 규소 입자를 둘러싸고 있는 코팅층을 포함하고,
상기 규소 입자가 평균입경(D50)이 1 내지 30 ㎛인 입경 분포에서 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 2 내지 10의 범위이고,
상기 코팅층이 카본 및 폴리머 중 1 종 이상으로 이루어진 리튬 이차전지용 음극활물질.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 규소 입자의 반치폭이 4 내지 8의 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 규소 입자의 입경 분포는 기류 분급 장치(air classifying mill)를 이용하여 조절되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코팅층의 함량이 규소 입자 100 중량부 기준으로 3 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리머가 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

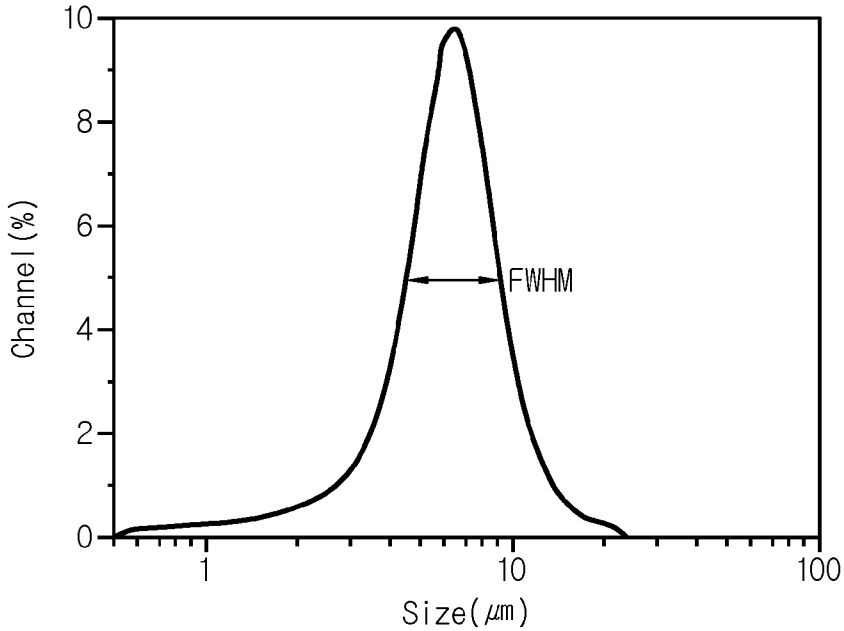
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 코팅층의 카본이 피치, 아세틸렌, 메탄, 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, 메조카본 마이크로비드, 탄소 섬유 또는 이들 중 2 이상의 혼합물로부터 유래된 리튬 이차전지용 음극활물질.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 흑연, 소프트 카본, 하드 카본 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

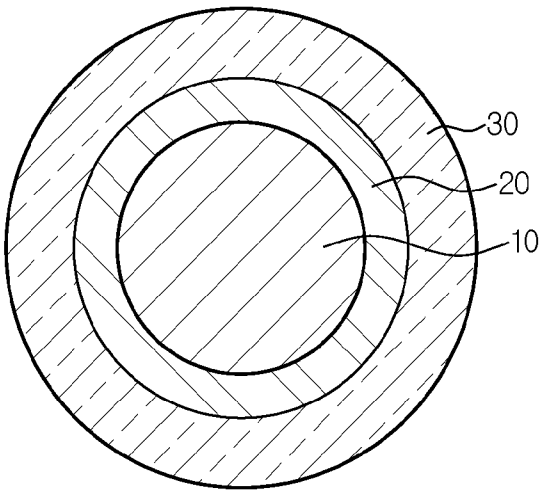
[청구항 8] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 위치된 음극활물질층을 포함하는 음극으로서,
상기 음극활물질층이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극.

[청구항 9] 제8항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

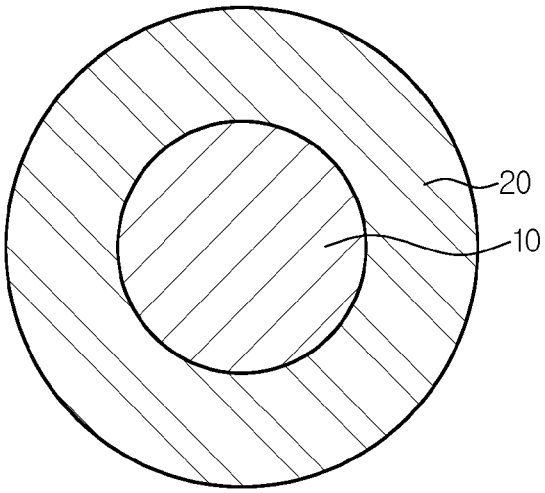
[도1]



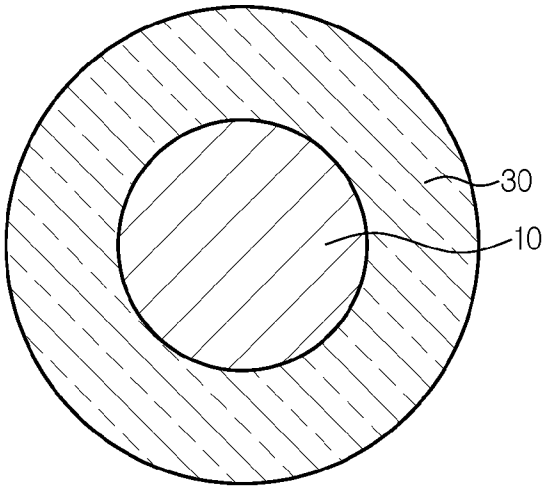
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/001045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/0525(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)

H01M 4/36; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/134; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 4/133

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: lithium secondary battery, negative electrode active material, coating layer, carbon, polymer, average diameter, full width at half maximum (FWHM)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0001481 A (LG CHEM, LTD.) 06 January 2016 See claims 1-22; paragraphs [0053], [0104].	1-9
Y	JP 2013-180935 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 12 September 2013 See claim 1; paragraphs [0024]-[0027].	1-9
A	KR 10-2013-0037090 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 April 2013 See claims 1-6.	1-9
A	KR 10-2015-0008327 A (POSCO CHEMTECH CO., LTD.) 22 January 2015 See claims 1-5.	1-9
A	KR 10-2015-0078059 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 08 July 2015 See claims 1-8.	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
18 MAY 2020 (18.05.2020)	**19 MAY 2020 (19.05.2020)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/001045

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0001481 A	06/01/2016	None	
JP 2013-180935 A	12/09/2013	None	
KR 10-2013-0037090 A	15/04/2013	CN 103107335 A	15/05/2013
		EP 2579365 A1	10/04/2013
		EP 2579365 B1	28/11/2018
		JP 2013-084601 A	09/05/2013
		JP 6207143 B2	04/10/2017
		US 2013-0089784 A1	11/04/2013
KR 10-2015-0008327 A	22/01/2015	EP 2824734 A1	14/01/2015
		JP 2015-018788 A	29/01/2015
		US 2015-0017527 A1	15/01/2015
KR 10-2015-0078059 A	08/07/2015	US 2016-0329555 A1	10/11/2016
		US 9979007 B2	22/05/2018
		WO 2015-102199 A1	09/07/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/001045

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/134; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/62; H01M 4/133

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: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 음극 활물질(negative electrode active material), 코팅층(coating layer, shell), 탄소(carbon), 폴리머(polymer), 평균입경(average diameter), 반치폭(full width at half maximum, FWHM)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0001481 A (주식회사 엘지화학) 2016.01.06 청구항 1-22; 단락 [0053], [0104]	1-9
Y	JP 2013-180935 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2013.09.12 청구항 1; 단락 [0024]-[0027]	1-9
A	KR 10-2013-0037090 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.04.15 청구항 1-6	1-9
A	KR 10-2015-0008327 A ((주)포스코켐텍) 2015.01.22 청구항 1-5	1-9
A	KR 10-2015-0078059 A (삼성정밀화학 주식회사) 2015.07.08 청구항 1-8	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

"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
2020년 05월 18일 (18.05.2020)	2020년 05월 19일 (19.05.2020)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/001045

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0001481 A	2016/01/06	없음	
JP 2013-180935 A	2013/09/12	없음	
KR 10-2013-0037090 A	2013/04/15	CN 103107335 A	2013/05/15
		EP 2579365 A1	2013/04/10
		EP 2579365 B1	2018/11/28
		JP 2013-084601 A	2013/05/09
		JP 6207143 B2	2017/10/04
		US 2013-0089784 A1	2013/04/11
KR 10-2015-0008327 A	2015/01/22	EP 2824734 A1	2015/01/14
		JP 2015-018788 A	2015/01/29
		US 2015-0017527 A1	2015/01/15
KR 10-2015-0078059 A	2015/07/08	US 2016-0329555 A1	2016/11/10
		US 9979007 B2	2018/05/22
		WO 2015-102199 A1	2015/07/09