

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 27일 (27.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/171368 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013753
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 15일 (15.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0056817 2015년 4월 22일 (22.04.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강윤아 (KANG, Yoon-Ah); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이용주 (LEE, Yong-Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun-Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 제 21 조(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PREPARING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭 : 음극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지 및 상기 음극 활물질의 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a negative electrode active material and a method for the same, wherein the negative electrode active material has a core-shell structure having formula (MOx-Liy)-C (here, M is a metal (or metalloid), x is greater than 0 and smaller than 1.5, and y is greater than 0 and smaller than 4) and including a core part containing a metal (or metalloid) oxide-Li alloyed (MOx-Liy) and a shell part containing a carbon material coated on a surface of the core part, wherein less than 5 atm% of lithium is contained in a portion or the entire portion of the shell part. Therefore, a negative electrode active material can be provided that has high capacity, excellent cycle characteristics, excellent volume expansion control capability, and high initial efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 (준)금속산화물-Li 합금화된 (MOx-Liy)를 포함하는 코어(core)부 및 상기 코어부의 표면에 코팅된 탄소물질을 포함하는 셸(shell)부를 구비하는, 식(MOx-Liy)-C(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만임)를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조의 음극 활물질로서, 상기 셸부의 일부 혹은 전체에 리튬이 5 원자% 미만으로 포함된 것을 특징으로 하는, 음극 활물질 및 그의 제조방법을 제공한다. 이를 통하여 고용량을 가지며, 사이클 특성 및 부피 팽창의 제어 능력이 우수할 뿐만 아니라, 높은 초기 효율을 갖는 음극 활물질이 제공될 수 있다.

WO 2016/171368 A1

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지 및 상기 음극 활물질의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 음극 활물질, 구체적으로는 코어-셸 구조의 복합체를 포함하는 음극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지 및 상기 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2015년 4월 22일에 출원된 한국출원 제10-2015-0056817호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나, 이들 중 리튬 이온 이차전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 폴리머 이차전지는 이러한 리튬 이온 이차전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나, 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 이차전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- [5] 이를 위해서 고용량의 음극재의 필요성이 증대하고 있으며, 이론 용량이 큰 Si계, Sn계 등의 (준)금속 물질이 음극 활물질로서 적용되고 있지만, 이들 음극 활물질은 충전과 방전이 반복적으로 진행됨에 따라서 사이클 특성이 저하되고, 부피 팽창이 심하여 전지의 성능 및 안전성에 부정적인 영향을 주었다. 따라서, 규산화물(SiO_x) 등의 (준)금속산화물을 사용하여 사이클 특성과 부피 팽창을 완화시키려는 연구가 진행되었지만, (준)금속산화물은 리튬이 삽입되면 산소와 리튬의 초기 반응으로 인하여 비가역상을 형성하기 때문에 초기 효율이 크게 낮다는 단점을 갖고 있다.
- [6] 이를 보완하기 위하여, (준)금속산화물이 리튬을 함유하도록 (준)금속산화물과

리튬을 미리 합금화시켜 사용하게 되면, 전지의 초기의 충방전시 리튬산화물, 리튬금속산화물 등과 같은 비가역상을 적게 생성하게 되므로 음극 활물질의 초기 효율을 높일 수 있다.

- [7] 그러나, (준)금속산화물과 리튬 소스의 반응 과정 중에서 생기게 되는 리튬 부산물이 복합체 표면에 남아 있을 수 있고, 이로 인하여 이를 포함하는 수계 바인더 시스템에서 pH가 높아져 음극 활물질 슬러리 믹싱에 어려움이 있으며, 이로 인해 슬러리 내에 바인더 물성을 변화시킴으로서 전극과의 접착력이 약화되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 리튬소스와 (준)금속산화물 사이에 반응에 의한 부산물과의 반응성을 억제하면서, 사이클 특성 및 부피 팽창의 제어 능력이 우수한 음극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (준)금속산화물-Li 합금화된 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)를 포함하는 코어(core)부 및 상기 코어부의 표면에 코팅된 탄소물질을 포함하는 셸(shell)부를 구비하는, 식($\text{MO}_x\text{-Li}_y\text{-C}$)(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만임)를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조의 음극 활물질로서, 상기 셸부의 표면 및 내부 중 하나 이상에 리튬이 5 원자% 미만으로 포함된 음극 활물질을 제공한다.
- [10] 바람직하게는, 상기 셸부는 20 내지 60 nm의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [11] 바람직하게는, 상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.
- [12] 바람직하게는, 상기 (준)금속산화물은 SiO_2 , SnO 및 SnO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 화합물 또는 2종의 혼합물일 수 있다.
- [13] 바람직하게는, 상기 코어부의 직경은 0.05 내지 30 μm 일 수 있다.
- [14] 바람직하게는, 상기 탄소물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [15] 바람직하게는, 상기 셸부의 탄소물질은 음극활물질 중량대비 0.05 내지 30 중량%인 것일 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명은 (S1) (준)금속의 산화물을 포함하는 코어(core)부의 표면에 탄소코팅을 하는 단계; (S2) 상기 (S1)단계에서 얻은 물질에 리튬금속분말을 혼합하고, 이를 열처리함으로써 (준)금속산화물에 리튬을 합금화 하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2)단계에서 얻은 물질에 산처리를 하는 단계를 포함하여, 코어-셸 구조의 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y\text{-C}$)(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만임) 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [17] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 코어-셸 구조의 음극 활물질은

수계 시스템 내에서 pH가 7 내지 10 일 수 있다.

- [18] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 산처리 단계에서 사용되는 산은 염산(HCl), 과염소산, 질산, 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 산의 농도는 0.5 내지 3M일 수 있다.
- [19] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 산처리 단계는 0.5 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [20] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [21] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (준)금속산화물은 SiO, SnO, 및 SnO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 화합물 또는 2종의 혼합물일 수 있다.
- [22] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 코어부의 직경은 0.05 내지 30 μm 일 수 있다.
- [23] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 탄소물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [24] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 셀부의 탄소물질은 음극 활물질 중량대비 0.05 내지 30 중량%일 수 있다.
- [25] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 합금화 단계에서, 상기 (S1)단계에서 얻은 물질과 리튬금속분말의 중량비는 70:30 내지 98:2일 수 있다.
- [26] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며, 상기 음극 활물질의 제조방법에 의해 제조된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 구비한 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.
- [27] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 양극, 상기 본 발명에 따른 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [28] 본 발명은 고용량을 가지며, 사이클 특성 및 부피 팽창의 제어 능력이 우수할 뿐만 아니라, 높은 초기 효율을 갖는 음극 활물질이 제공된다.
- [29] 특히, (준)금속산화물-Li 합금화된 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)을 음극 활물질로 사용함에 있어서, 리튬 합금화 시에 생성될 수 있는 부산물에 의한 부반응을 억제할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[31]

[32] 본 발명에 따른, 음극 활물질은 (준)금속산화물-Li 합금화된 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)를 포함하는 코어(core)부 및 상기 코어부의 표면에 코팅된 탄소물질을 포함하는 셸(shell)부를 구비하는, 식($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)-C(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만)를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조의 음극 활물질로서, 상기 셸부의 표면 및 내부 중 하나 이상에 리튬이 5 원자% 미만으로 포함될 수 있다.

[33] 상기 리튬은 리튬 부산물의 리튬을 의미하며, 상기 리튬 부산물은 반응하지 못한 리튬 금속분말, 리튬 실리케이트 화합물, 리튬 카보네이트 및 이들의 혼합물을 의미한다.

[34] (준)금속산화물이 리튬과 합금화된 $\text{MO}_x\text{-Li}_y$ 가 리튬과 (준)금속산화물을 합금화시켜 사용하게 되면, 전지의 초기 충방전시 리튬산화물, 리튬금속산화물 등과 같은 비가역상을 적게 생성하므로 음극 활물질의 초기 효율을 높일 수 있지만, 리튬과 (준)금속산화물을 합성하는 과정 중에 생기는 리튬 부산물이 음극 활물질 표면에 남아있음으로 인해서, 이를 수계 바인더 시스템에서 사용시 바인더를 포함한 음극 활물질 슬러리의 믹싱에 어려움이 있으며, 또한, 슬러리 내의 바인더의 물성을 변화시킴으로 슬러리의 접착력이 약화되는 문제점을 가지고 있다.

[35] 따라서, 이를 해결하기 위하여 본 발명자들은 (준)금속 산화물에 리튬 합금화 전에 리튬과 (준)금속 산화물 사이의 급속한 반응을 억제할 수 있는 리튬-반응 배리어층으로 작용 하는 탄소코팅과 함께, (준)금속 산화물과 리튬 합금화 후에 셸부의 표면 및 내부 중 하나 이상에 포함되는 리튬 부산물을 억제한 음극 활물질을 제안하였다.

[36] 상기 음극 활물질은 pH가 7 내지 10 일 수 있다. 리튬 부산물이 억제되어 상기 pH 범위를 가짐에 따라, 부반응이 억제되어 사이클 특성 및 부피 팽창의 제어능력이 우수하다.

[37] 상기 셸부는 20 내지 60 nm의 두께를 가질 수 있다.

[38] 본원발명에 따른 코어부는 (준)금속의 산화물을 포함한다. 상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 상기 (준)금속(들)은 산화물의 형태로 코어부 내에 존재한다. 바람직하게는, (준)금속의 산화물은 비제한적으로 SiO , SnO 및 SnO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 화합물 또는 2종의 혼합물인 것을 사용할 수 있다. 또한, 최종 생성물의

(준)금속산화물의 산소의 함량을 조절하기 위하여 필요에 따라서 (준)금속, 예컨대 전술된 (준)금속을 더 포함할 수 있다.

[39] 탄소 코팅을 하지 않을 경우, 리튬금속분말, 예컨대 리튬금속분말의 리튬과 (준)금속산화물 사이의 반응이 제어되지 않아서 상기 (준)금속산화물 내 금속 결정상이 급속하게 성장하게 된다. 탄소 코팅을 하지 않게 되면, Si와 Li의 반응 시 큰 발열반응으로 반응이 급속도로 진행되어 SiO 내의 Si의 결정립이 크게 증가하게 된다. 이 경우, SiO의 부피변화가 증가하며 이로 인해 충방전 시 균열이 일어나게 되는 문제가 발생할 수 있다.

[40] 탄소 코팅의 탄소물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 셀부의 탄소물질은 음극 활물질 중량대비 약 0.05 내지 약 30 중량%, 또는 약 1 내지 약 20 중량%인 것을 사용할 수 있다.

[41]

[42] 또한, 본 발명에 따른, 음극 활물질의 제조방법은 (S1) (준)금속의 산화물을 포함하는 코어(core)부의 표면에 탄소코팅을 하는 단계; (S2) 상기 (S1)단계에서 얻은 물질에 리튬금속분말을 혼합하고, 이를 열처리함으로써 (준)금속산화물에 리튬을 합금화 하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2)단계에서 얻은 물질에 산처리를 하는 단계를 포함한다.

[43] 본 발명자들은 (준)금속 산화물에 리튬 합금화 전에 리튬과 (준)금속 산화물 사이의 급속한 반응을 억제할 수 있는 리튬-반응 배리어층으로 작용 하는 탄소코팅과 함께, (준)금속 산화물과 리튬 합금화 후에 Li 부산물이 활물질 표면에 남아있음으로 해서 문제되는 반응 등을 억제할 수 있도록 산처리를 통하여 Li부산물을 없애는 방법을 제안하였다. 특히, 본원발명은 이러한 산처리를 통하여, 음극 제조시 수계 바인더 시스템의 pH를 낮출 수 있으며, 다른 종류의 어떠한 종류의 세척 단계 보다 음극 활물질의 표면이 개선됨에 따라, 이를 통해 슬러리 내의 바인더 물성이 변화함을 억제함으로써 전극과의 접촉력 개선 등 효과를 기대할 수 있다는 놀라운 발견에 기인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[44]

[45] 상기 (S1) (준)금속의 산화물을 포함하는 코어(core)부의 표면에 탄소코팅을 하는 단계는 리튬과 (준)금속 산화물의 합금화 이전에 이루어진다.

[46] 상기 코어부의 직경은 약 0.05 내지 약 30 μm , 또는 약 0.5 내지 약 15 μm 인 것을 사용할 수 있다.

[47] 탄소 코팅층의 탄소물질에서, 결정질 탄소의 경우 상기 코어부와 결정질 탄소를 고상 또는 액상으로 혼합한 후 코팅을 실시함으로써 결정질 탄소를 코어부에 코팅할 수 있다.

[48] 고상으로 혼합하는 경우에는 주로 기계적인 혼합 방법으로 코팅을 실시할 수 있는 데, 기계적 혼합 방법의 일례로는 니딩(kneading)하는 방법 및 혼합시 전단 응력(shear stress)이 걸릴 수 있도록 혼합기(mixer)의 날개 구조를 바꾼 기계적

혼합(mechanical mixing) 또는 기계적으로 물질 간의 전단력을 가하여 물질 표면 간의 용합을 유도하는 기계-화학적(mechanochemical) 방법 등을 들 수 있다.

- [49] 액상으로 혼합하는 경우에는 고상으로 혼합하는 경우와 유사하게 기계적으로 혼합하거나, 또는 분무 건조(spray drying), 분무 열분해(spray pyrolysis), 또는 냉동 건조(freeze drying)하여 실시할 수 있다. 액상 혼합의 경우 첨가되는 용매로는 물, 유기용매 또는 그의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 유기용매로는 에탄올, 이소프로필 알콜, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다.
- [50] 비정질 탄소로 코팅하는 경우에는 비정질 탄소전구체로 코팅하여 열처리하여 탄소전구체를 탄화시키는 방법이 이용될 수 있다. 상기 코팅방법은 건식 또는 습식 혼합 모두 이용될 수 있다. 또한, 메탄, 에탄, 프로판, 에틸렌, 아세틸렌 등과 같이 탄소를 포함하는 기체를 이용한 화학증착(CVD)법과 같은 증착법도 이용될 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알콜 수지, 우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 퓨란 수지, 셀룰로즈 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지 등의 수지류, 석탄계 핏치, 석유계 핏치, 타르(tar) 또는 저분자량의 중질유 등을 사용할 수 있다.
- [51]
- [52] (S2) 단계에서, 상기 (S1) 단계에서 얻은 물질에 리튬금속분말을 혼합하고 열처리를 함으로써 (준)금속산화물에 리튬을 합금화 한다. 상기 (S1) 단계에서 형성된 복합체는 건식 혼합 방법 등에 의해 리튬금속분말과 혼합된다.
- [53] 건식 혼합 방법의 경우, 리튬금속분말과 상기 복합체를 간편하게 건식으로 혼합할 수 있으며, 이 경우 혼합 장비는 당업계에 통상적으로 공지되어 있는 것이라면 비제한적으로 이용될 수 있다. 예컨대, 셰이커(shaker), 진탕기(stirrer) 등이 사용될 수 있다. 이러한 혼합 단계 후, 통상적인 열처리 단계가 뒤따르게 된다.
- [54] 상기 (S1) 단계에서 형성된 복합체와 리튬금속분말은 중량비가 약 70:30 내지 약 98:2가 되도록 혼합한다. 이러한 혼합 비율은 리튬이 매우 가벼운 금속이므로 상기 복합체 대비하여 전술된 중량비를 초과하여 혼합하기는 곤란하기 때문에 설정된 값이다.
- [55] 리튬금속분말의 중량비가 2 미만인 경우에는 최종 생성물에서의 리튬의 함량이 너무 적어서 초기 효율이 그리 높지 않다. 반면, 리튬금속분말의 중량비가 30을 초과하는 경우에는 최종 생성물에서 비활성상(inactive phases)인 리튬산화물 또는 리튬 실리케이트가 과량으로 생성되어 단위무게당 방전용량이 감소하는 문제가 있으며, 또한 (준)금속 부분이 리튬과 합금화하는 반응을 일으킬 수 있다. 이러한 리튬산화물 또는 리튬 실리케이트는 상대적으로 안정한 상이지만, 리튬-(준)금속 화합물, 예컨대 Li-Si 화합물은 외부에 방치될 경우 불안정한 상태가 된다. 예를 들면, 상기 복합체에 리튬금속분말 약 10 중량%를 혼합하는 경우, 초기 효율이 거의 90% 정도에 다다를 수 있다.
- [56] 상기와 같이 형성된 혼합물을 열처리함으로써 상기 코어부에서

(준)금속산화물-Li 합금화를 달성한다. 리튬금속분말을 코어부 내의 (준)금속산화물과 Li 합금화를 형성하기 위해서는 상기 (S1) 단계에서 형성된 복합체의 탄소코팅층이 탄소물질로 존재해야 한다. 그 이유는 앞서 본원에서 음극 활물질에 관하여 기재된 바와 같다.

- [57] 상기 (S1) 단계에서 형성된 복합체와 리튬금속분말의 혼합물은 (준)금속산화물-Li 합금을 형성하기 위하여 열처리를 필요로 한다.
- [58] 상기 혼합물을 반응기 내에서 불활성 분위기로 열처리하면, (준)금속산화물과 리튬이 서로 반응하여 새로운 결합을 형성하고, 이때 리튬은 리튬산화물 또는 리튬-(준)금속 산화물의 형태로 존재할 수 있다.
- [59] 이 때, 열처리 온도 범위는 리튬금속분말의 용융점 내지 상기 리튬금속분말의 끓는점 사이의 온도이기만 하면 특별한 제한이 없다. 만약, 리튬금속분말의 용융점 미만일 경우에는 리튬금속분말과 (준)금속산화물의 반응이 일어나지 않을 수 있으며, 리튬금속분말의 끓는점을 초과할 경우에는 리튬이 (준)금속산화물과 충분히 반응하기 전에 상기 리튬금속분말이 기체의 형태로 증발될 수 있다. 따라서, 상기 열처리 온도 범위는 약 500 내지 약 2,000°C, 또는 약 700 내지 약 1,200°C인 것이 바람직하다.
- [60] 예를 들면, (준)금속산화물인 SiO와 혼합하고, 이 혼합물을 열처리할 경우에는, 약 1,100°C 이하의 온도가 바람직하다. 왜냐하면, 상기 SiO가 1,100°C 초과 온도에서 SiO₂와 SiO로 분리되어 성장하는 경향이 강해 SiO의 부피 제어의 장점이 줄어들 수 있다. 따라서, 열처리를 리튬금속분말의 용융점 내지 상기 리튬금속분말의 끓는점 사이의 온도에서 수행하되, 이때 (준)금속산화물의 종류를 고려하는 것이 바람직하다.
- [61] 또한, 상기 열처리는 산소와의 접촉을 차단하기 위하여 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스 등이 존재하는 비활성 기체 분위기에서 진행하는 것이 바람직하다. 만약, 혼합물의 열처리시, 상기 혼합물이 산소와 접촉하게 되면 리튬소스와 산소가 함께 금속산화물과 반응하여 리튬산화물 또는 리튬금속산화물을 형성하기 때문에, 전지의 초기 효율 증대 효과가 감퇴될 수 있다.
- [62] 이러한 (준)금속산화물-Li 합금에서, (준)금속산화물의 산소함량은 MO_x(0 < x < 1.5)로서, x가 1.5를 초과하는 경우에는 전기화학적 반응 사이트인 (준)금속(M)의 상대적인 양이 적어서 전체 에너지 밀도의 감소를 유발할 수 있으며, 또한 초기 효율이 낮아지는 문제를 야기시킬 수 있다.
- [63] 본 발명의 (준)금속산화물 코어부의 표면에는 탄소물질의 코팅층인 셸부를 구비하고 있고, 이러한 탄소물질의 탄소층 셸부는, 리튬을 통과시키지만 산소의 통과는 방해하여서, 산소가 코어부의 (준)금속산화물과 반응하는 것을 방지할 수 있으므로, (준)금속산화물의 산소 함량을 조절하기가 용이하다.
- [64]
- [65] 또한, (S3) 단계는 상기 (S2)단계에서 얻은 물질에 산처리를 하는 단계이다. (S2)

단계에서의 물질은 수계 시스템에 적용할 경우 바인더의 물성 변화로 인해 슬러리의 점도가 변화하게 되며, 시간의 흐름에 따라 슬러리 내부에서 가스가 발생하는 문제가 있었다. 하지만 (S3) 단계를 거치게 되면 슬러리의 점도 변화가 나타나지 않으며 시간에 따른 가스 발생이 되지 않는 것을 확인하여 본 발명을 고안하였다.

[66] 상기 산처리 단계에서 사용되는 산은 염산(HCl), 과염소산, 질산, 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 가장 바람직하게 염산일 수 있으며, 이는 다른 산에 활물질 표면의 리튬 부산물만 제거하며 활물질의 다른 특성을 해치지 않는 범위에서의 적용이 가능하다는 점에서 바람직하다. 리튬 부산물 제거 시 탄소 코팅층의 리튬 부산물을 일부 혹은 전부 제거할 수 있다.

[67] 상기 산의 농도는 0.5 내지 3 M인 것이 바람직하다. 산의 농도가 0.5 M보다 낮으면 산의 낮은 농도로 인해 산처리 효과가 미비할 수 있고, 산의 농도가 3 M보다 높으면, 산의 높은 농도로 인해 활물질의 다른 특성 저하가 이루어질 수 있다

[68] 상기 산처리 단계는 0.5 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[69] 상기 산처리 방식은 교반을 동반하는 배치형태로 이루어질 수 있다.

[70]

[71] 또한, 본 발명에 따른 음극 활물질은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법에 따라 음극으로 제조될 수 있으며, 이 때 상기 음극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 음극 활물질은 음극 제조시에 용매로써 수계 용매를 사용하는 경우 pH가 7 내지 10으로서, 리튬과 (준)금속 산화물과 합금화 하면서 생기게 되는 Li 부산물 활물질에 의하여 수계 시스템 내에서 pH가 높아지는 문제점을 개선하였다.

[72] 본 발명에서 수계 시스템이란, 바인더 분산매를 물을 사용하는 시스템을 의미하며, 수계 시스템내에서 pH는 활물질 1g을 증류수에 10g 분산시킨 후 필터로 걸러낸 용액에 0.1M HCl을 pH 4 근처까지 적정하여 측정된 결과이다.

[73] 또한, 본 발명에 따른 양극도 상기 음극과 마찬가지로 당 분야의 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.

[74] 바인더로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene, PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌

옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리아미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [75] 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀레늄화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [76] 전극이 제조되면, 이를 사용하여 당 분야에 통상적으로 사용되는, 양극과 음극 사이에 개재된 전해액 및 전해액을 구비하는 리튬 이차전지가 제조될 수 있다.
- [77] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [78] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC),

디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설펜, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설펜, 테트라하이드로푸란, 플루오로-에틸렌 카보네이트(fluoro-ethylene carbonate, FEC) 및 프로피오네이트 에스테르(propionate ester), 예컨대 메틸-프로피오네이트(methyl-propionate), 에틸-프로피오네이트(ethyl-propionate), 프로필-프로피오네이트(propyl-propionate), 부틸-프로피오네이트(butyl-propionate) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

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

[80] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 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 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[81] 선택적으로, 상기 세퍼레이터에는 그의 표면에 다공성 코팅층을 추가로 포함할 수 있다. 이 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더를 포함한다. 이 바인더는 상기 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 기능을 한다.

[82] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자 또는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자(리튬 이차전지의 경우)를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자는, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는, 비제한적으로 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄

포스페이트 ($(\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3)$), ($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열
글래스(glass)($0 < x < 4, 0 < y < 13$), 리튬란탄 티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$),
리튬게르마니움티오 포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$), 리튬
나이트라이드($\text{Li}_x\text{N}_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2$), $\text{SiS}_2(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4)$ 계열 글래스
및 $\text{P}_2\text{S}_5(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7)$ 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된
어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 무기물 입자의 평균입경은
특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을
위하여, 약 $0.001\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 상기 무기물 입자의 평균입경이
상기 범위를 만족하는 경우, 무기물 입자의 분산성 저하를 막을 수 있고, 다공성
코팅층을 적절한 두께로 조절할 수 있다.

- [83] 상기 바인더는, 상기 바인더와 무기물 입자의 총량 100중량부를 기준으로, 약
0.1 내지 약 20중량부, 바람직하게는 약 1 내지 약 5중량부의 함량으로 포함될 수
있다. 그 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로
프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene, PVDF-co-HFP),
폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene
fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로
에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸
메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate),
에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌
옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate),
셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스
아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸
풀루란(cyanoethylpullulan),
시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸
셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose),
풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC),
아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene
copolymer), 폴리아미드(polyimide),
폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride),
폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene
rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의
혼합물일 수 있다.

- [84] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이
채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을
사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[85]

- [86] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로

한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[87] **제조예**

[88] (준)금속산화물로서 평균입경 5 μm 의 SiO 10 g을 회전 관상로에 투입하고, 이에 아르곤 가스를 0.5 L/분으로 흘려준 후, 온도를 5 °C/분의 속도로 1,000 °C까지 승온시켰다. 상기 회전 관상로를 10 rpm/분의 속도로 회전시키면서, 아르곤 가스를 1.8 L/분, 아세틸렌 가스를 0.3 L/분으로 흘려주며, 2시간 동안 열처리함으로써 코어부로서의 SiO 표면에 탄소코팅층을 갖춘 복합체를 제조하였다.

[89] 여기서, 탄소코팅층의 탄소 함량은 상기 코어부 100 중량부를 기준으로 5.3 중량부였다. 또한, 탄소코팅층의 두께는 TEM 분석으로부터 40 nm인 것으로 관찰되었다.

[90] 상기 제조된 복합체를 리튬금속분말과 92:8의 중량비로 혼합하여 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 Ar 분위기 하에서 700 °C에서 5시간 동안 열처리함으로써 코어부에 리튬이 합금화시켰다.

[91]

[92] **실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 6**

[93] 상기 제조예에 따른 합금화된 복합체를 염산(HCl)을 사용하여 교반을 동반한 배치형태의 에칭을 수행하여 통하여 리튬부산물을 제거하고자 하였다.

[94] 리튬 부산물제거 시 탄소코팅층의 리튬부산물을 일부 혹은 전부 제거할 수 있다.

[95] 사용된 염산의 농도와 에칭 시간을 변경하여 수행하였으며, 하기 표 1에 나타내었다.

[96] **비교예 7**

[97] 상기 제조예에 따른 합금화된 복합체를 증류수를 사용하여 세척하였다.

[98]

[99]

[100] [Table 1]

	염산의 농도(M)	에칭 시간(Hr)
실시예 1	0.5	5
실시예 2	2	3
실시예 3	3	0.5
실시예 4	0.5	2
비교예 1	0.1	0.5
비교예 2	0.1	24
비교예 3	6	0.5
비교예 4	6	10
비교예 5	6	24
비교예 6	-	-

[101]

[102] 상기 표 1의 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 5의 활물질의 초기효율과 수계 슬러리에서의 가스발생을 측정하였으며, 하기 표 2에 나타내었다.

[103]

[104] [Table 2]

	초기 효율(%)	가스발생유무
실시예 1	87.4	X
실시예 2	87.4	X
실시예 3	87.0	X
실시예 4	87.9	X
비교예 1	88	O
비교예 2	80	X
비교예 3	77	X
비교예 4	76	X
비교예 5	76	X

[105]

[106] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 음극 활물질이 수계 슬러리에서 가스 발생을 억제하며, 초기 효율이 더 높은 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[107] 실시예 2, 4, 비교예 4 및 6의 음극 활물질의 에칭 깊이에 따른 리튬 원자%를

측정하였으며, 하기 표 3에 나타내었다.

[108] [Table 3]

	에칭 깊이(nm)	리튬 원자%
실시예 2	0	1.2
	25	2.1
	50	3.2
	100	11
실시예 4	0	1.2
	25	2.1
	50	9.8
	100	11.4
비교예 4	0	1
	25	1
	50	1.1
	100	1.2
비교예 6	0	9.9
	25	7.8
	50	9.8
	100	12.3

[109]

[110] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2 및 4는 셀부의 리튬 부산물이 상당히 제거된 것을 확인할 수 있으며, 비교예 4의 경우 높은 농도의 산에서 장시간의 처리되어 코어부의 리튬이 제거되었으며, 비교예 6의 경우 리튬 부산물이 제거되지 않은 것을 알 수 있다.

[111]

[112] 실시예 1 내지 4와, 비교예 4 및 6의 음극 활물질의 pH를 측정하였으며, 하기 표 4에 나타내었다.

[113] [Table 4]

	pH
실시예 1	9.8
실시예 2	9.7
실시예 3	8.75
실시예 4	10
비교예 1	10.8
비교예 2	6.9
비교예 3	6.9
비교예 4	6.8
비교예 6	13.6
비교예 7	11.2

[114]

[115] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4는 리튬 부산물의 제거에 따라, 상기 pH범위를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 비교예 1 내지 4의 경우 상대적으로 낮은 pH를 갖거나, 비교예 6 및 7의 경우 높은 pH를 갖는 것으로, 리튬 부산물이 제대로 제거되지 않은 것을 알 수 있다

[116]

[117] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

- [청구항 1] (준)금속산화물-Li 합금화된 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)를 포함하는 코어(core)부 및 상기 코어부의 표면에 코팅된 탄소물질을 포함하는 셸(shell)부를 구비하는, 식($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)-C(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만임)를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조의 음극 활물질로서, 상기 셸부의 표면 및 내부 중 하나 이상에 리튬이 5 원자% 미만으로 포함된 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 셸부는 20 내지 60 nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 (준)금속산화물은 SiO , SnO 및 SnO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 화합물 또는 2종의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 코어부의 직경은 0.05 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 탄소물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 셸부의 탄소물질은 음극활물질 중량대비 0.05 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는, 음극 활물질.
- [청구항 8] (S1) (준)금속의 산화물을 포함하는 코어(core)부의 표면에 탄소코팅을 하는 단계;
(S2) 상기 (S1)단계에서 얻은 물질에 리튬금속분말을 혼합하고, 이를 열처리함으로써 (준)금속산화물에 리튬을 합금화 하는 단계; 및
(S3) 상기 (S2)단계에서 얻은 물질에 산처리를 하는 단계를 포함하여,
코어-셸 구조의 ($\text{MO}_x\text{-Li}_y$)-C(여기서, M은 (준)금속이고, x는 0 초과 1.5 미만이고, y는 0 초과 4 미만임) 음극 활물질의 제조방법.

- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 코어-셸 구조의 음극 활물질은 수계 시스템 내에서 pH가 7 내지 10 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 산처리 단계에서 사용되는 산은 염산(HCl), 과염소산, 질산, 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 산처리 단계에서 사용되는 산의 농도는 0.5 내지 3M인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 산처리 단계는 0.5 내지 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 (준)금속은 Si, Sn, Al, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Ga, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 (준)금속산화물은 SiO, SnO, 및 SnO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 화합물 또는 2종의 혼합물인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제8항에 있어서,
상기 코어부의 직경은 0.05 내지 30 μm 인 음극 활물질의 제조방법
- [청구항 16] 제8항에 있어서,
상기 탄소물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제8항에 있어서,
상기 셸부의 탄소물질은 음극 활물질 중량대비 0.05 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 18] 제8항에 있어서,
상기 리튬 합금화 단계에서, 상기 (S1)단계에서 얻은 물질과 리튬금속분말의 중량비는 70:30 내지 98:2인 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 19] 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되며, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 구비한 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 20] 양극, 제19항에 따른 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013753**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(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; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/485; H01M 4/587; H01M 4/131; 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: metal oxide, lithium, alloy, carbon material, core-shell structure, negative active 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 10-2013-0045212 A (LG CHEM. LTD.) 03 May 2013 See claim 1; paragraphs [0005], [0019]-[0020], [0027]-[0029], [0031]-[0032], [0039], [0042]; example 1.	1-20
X	KR 10-2015-0040105 A (LG CHEM. LTD.) 14 April 2015 See claims 1-2, 8-12, 15; paragraphs [0029]-[0030]; example 1.	1-7, 19-20
A	KR 10-2011-0112216 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 12 October 2011 See claims 1, 4; example 1.	1-20
A	JP 2007-294423 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 08 November 2007 See claims 1, 3-4; example 1.	1-20
A	JP 2014-044899 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 13 March 2014 See claim 1.	1-20



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

29 APRIL 2016 (29.04.2016)

Date of mailing of the international search report

04 MAY 2016 (04.05.2016)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0045212 A	03/05/2013	CN 103891014 A EP 2772969 A1 EP 2772969 A4 JP 2014-532267 A KR 10-1437074 B1 US 2014-0170485 A1	25/06/2014 03/09/2014 08/04/2015 04/12/2014 02/09/2014 19/06/2014
KR 10-2015-0040105 A	14/04/2015	NONE	
KR 10-2011-0112216 A	12/10/2011	CN 102214823 A EP 2372817 A1 JP 05411781 B2 JP 2011-222153 A US 2011-0244334 A1 US 2014-0377456 A1 US 8889294 B2	12/10/2011 05/10/2011 12/02/2014 04/11/2011 06/10/2011 25/12/2014 18/11/2014
JP 2007-294423 A	08/11/2007	CN 101047234 A CN 101047234 B JP 04985949 B2 KR 10-1461665 B1 KR 10-2007-0096933 A TW 1392133 B US 2007-0224508 A1 US 7776473 B2	03/10/2007 12/10/2011 25/07/2012 13/11/2014 02/10/2007 01/04/2013 27/09/2007 17/08/2010
JP 2014-044899 A	13/03/2014	JP 05447618 B2 US 2015-0188127 A1 WO 2014-034069 A1	19/03/2014 02/07/2015 06/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 4/38; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/485; H01M 4/587; H01M 4/131; 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: 금속산화물, 리튬, 합금, 탄소물질, 코어-셸 구조, 음극 활물질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0045212 A (주식회사 엘지화학) 2013.05.03 청구항 1; 단락 [0005], [0019]-[0020], [0027]-[0029], [0031]-[0032], [0039], [0042]; 실시예 1 참조.	1-20
X	KR 10-2015-0040105 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.14 청구항 1-2, 8-12, 15; 단락 [0029]-[0030]; 실시예 1 참조.	1-7, 19-20
A	KR 10-2011-0112216 A (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2011.10.12 청구항 1, 4; 실시예 1 참조.	1-20
A	JP 2007-294423 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2007.11.08 청구항 1, 3-4; 실시예 1 참조.	1-20
A	JP 2014-044899 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 2014.03.13 청구항 1 참조.	1-20

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 29일 (29.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 04일 (04.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0045212 A	2013/05/03	CN 103891014 A EP 2772969 A1 EP 2772969 A4 JP 2014-532267 A KR 10-1437074 B1 US 2014-0170485 A1	2014/06/25 2014/09/03 2015/04/08 2014/12/04 2014/09/02 2014/06/19
KR 10-2015-0040105 A	2015/04/14	없음	
KR 10-2011-0112216 A	2011/10/12	CN 102214823 A EP 2372817 A1 JP 05411781 B2 JP 2011-222153 A US 2011-0244334 A1 US 2014-0377456 A1 US 8889294 B2	2011/10/12 2011/10/05 2014/02/12 2011/11/04 2011/10/06 2014/12/25 2014/11/18
JP 2007-294423 A	2007/11/08	CN 101047234 A CN 101047234 B JP 04985949 B2 KR 10-1461665 B1 KR 10-2007-0096933 A TW I392133 B US 2007-0224508 A1 US 7776473 B2	2007/10/03 2011/10/12 2012/07/25 2014/11/13 2007/10/02 2013/04/01 2007/09/27 2010/08/17
JP 2014-044899 A	2014/03/13	JP 05447618 B2 US 2015-0188127 A1 WO 2014-034069 A1	2014/03/19 2015/07/02 2014/03/06