(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 5 월 31 일 (31.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/103499 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 33/20* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *C01B 33/113* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *C01B 32/05* (2017.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014473

(22) 국제출원일: 2018 년 11 월 22 일 (22.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0158624 2017 년 11 월 24 일 (24.11.2017) KR

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

(72) 발명자: **이용주 (LEE, Yong Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **조래환 (JO, Rae Hwan)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이수민 (LEE, Su Min)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김동혁 (KIM, Dong Hyuk)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **박세미 (PARK, Se Mi)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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 제21조(3))

WO 2019/103499 A1

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질, 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: an anode active material for a lithium secondary battery, capable of exhibiting excellent initial efficiency and lifespan characteristics since the anode active material comprises silicon-based particles represented by M-SiO_x (M is Li, Mg, Ca, Al or Ti, and $0 \leq x < 2$), wherein the M-SiO_x comprises 20-70 wt% of an amorphous phase; and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 M-SiO_x(M 은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti 이고, $0 \leq x < 2$ 임) 로 표시되는 실리콘계 입자를 포함하고, 상기 M-SiO_x은 비정질을 20 중량% 내지 70 중량% 포함하여 우수한 초기 효율 및 수명 특성을 발휘할 수 있는, 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 활물질, 및 이의 제조방법

기술분야

[1] [관련출원과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2017년 11월 24일자 한국 특허 출원 제10-2017-0158624호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 금속을 포함하는 실리콘계 입자를 포함하고, 상기 실리콘계 입자의 결정질 및 비정질이 일정 범위를 가져, 우수한 수명성능 및 초기 효율을 나타내는 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[6] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도, 즉 고용량의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[7] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질, 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다. 다만, $SiO_x(0\leq x<2)$ 등의 실리콘계 입자는 초기 효율이 낮으며, 충방전 과정에서 부피가 지나치게 변화한다. 따라서, 전지의 수명이 저하되는 문제가 발생한다.

[8] 종래에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 실리콘계 입자 표면에 SiO_2 층을 형성시키거나, 탄소 코팅층을 형성시켰다. 그러나 상기 방법에 의해더라도 전지의 충방전 사이클이 지속될수록 부피 제어가 원활하지 않아 효율이 낮아지는 문제가 있다. 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0149862호의 경우, 탄소 코팅층 상에 고분자 복합체를 추가로 배치하여 부피 변화를 더욱 제어하는 것을 개시하고 있다.

[9] 그러나 고분자 복합체 사용에 따르더라도 부피 변화의 제어가 용이하지 않으며, 활물질의 도전성이 저하되어 저항이 증가하고 전지의 용량 유지율이 저하되는 문제가 발생한다. 또한, 실리콘계 입자가 지나치게 피복되어 있어서

리튬 이온의 흡수가 용이하지 않아 용량이 저하되는 문제가 발생한다.

[10] 따라서, 이차 전지의 충방전 과정에서 부피 변화가 효과적으로 제어되어 우수한 수명 특성을 발휘하고, Si의 결정 크기와 같은 내부 구조 변화를 최소화하여 우수한 초기 효율을 나타낼 수 있는 음극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 Si의 결정립 크기와 같은 내부 구조 변화를 최소화하여 초기 효율이 향상되고, 우수한 수명 특성을 갖는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, M-SiO_x(M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이고, $0\leq x<2$임)로 표시되는 실리콘계 입자를 포함하고, 상기 M-SiO_x은 결정질 상 및 비정질 상을 포함하며, 상기 비정질 상을 20 중량% 내지 70 중량%로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[15] 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 1) Si/SiO_2를 진공가열하여 SiO_x ($0\leq x<2$) 증기를 형성하는 단계; 2) 금속 M(여기서 M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이다)을 진공가열하여 M 증기를 형성하는 단계; 및 3) 상기 SiO_x($0\leq x<2$) 증기 및 M 증기를 혼합하여 고상 응결하는 단계를 포함하는 M-SiO_x로 표시되는 음극 활물질의 제조방법으로서, 상기 고상 응결하는 단계의 온도를 조절하여 상기 M-SiO_x의 비정질 상의 함량 범위를 20 중량% 내지 70 중량%로 조절하는 과정을 포함하는, 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[16] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명에 따른 음극 활물질은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti를 포함하는 실리콘계 입자를 포함하여, 상기 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti가 실리콘계 입자의 실리콘 산화물과 먼저 반응함으로써, 실리콘의 결정립 크기와 같은 내부 구조 변화가 최소되면서 초기 충전시 리튬과 실리콘계 입자 내의 산소간의 초기 비가역 반응을 감소시킬 수 있으므로, 우수한 초기 효율 및 수명 특성을 발휘할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[19] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로

한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[20] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[21] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[22]

[23] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 활물질은 M-SiO_x(M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이고, $0\leq x<2$임)로 표시되는 실리콘계 입자를 포함하고, 상기 M-SiO_x은 결정질 상 및 비정질 상을 포함하며, 상기 비정질 상을 20 중량% 내지 70 중량%로 포함하는 것이다.

[24] 상기 실리콘계 입자는 $SiO_x(0\leq x<2)$를 포함할 수 있고, 상기 $SiO_x(0\leq x<2)$는 Si 및 SiO_2가 포함된 형태일 수 있다. 즉, 상기 x는 상기 $SiO_x(0\leq x<2)$ 내에 포함된 Si에 대한 O의 개수비에 해당한다. 상기 음극 활물질이 $SiO_x(0\leq x<2)$를 포함하는 경우, 이차 전지의 방전 용량이 개선될 수 있다.

[25] 상기 실리콘계 입자의 평균 입경(D_{50})은 0.1 ㎛ 내지 20 ㎛일 수 있으며, 구체적으로 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛일 수 있다. 상기 실리콘계 입자가 상기한 평균 입경 범위를 만족하는 경우, 전해액과의 부반응이 억제되고, 상기 코어의 산화가 제어되어 초기 효율 저하가 방지될 수 있다.

[26] 본 명세서에서 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[27] 상기 실리콘계 입자는 M-$SiO_x(0\leq x<2)$로 표시되며, 상기 M으로 나타낼 수 있는 금속, 구체적으로 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti가 도핑 또는 포함되어 SiO_x와 결합하고 있는 형태를 나타낸다.

[28] 상기 M-SiO_x은 비정질 상을 20 중량% 내지 70 중량% 포함할 수 있고, 구체적으로 25 중량% 내지 65 중량%, 더욱 구체적으로 30 중량% 내지 60 중량% 포함할 수 있으며, 상기 비정질 상은 Si, SiO_2 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[29] 상기 M-SiO_x가 비정질 상을 상기 범위로 포함할 경우, 우수한 수명성능 및 초기 효율을 나타낼 수 있다. 상기 비정질 상의 함량이 상기 범위 미만일 경우,

결정성이 과도하여 수명 특성이 열화될 수 있고, 상기 비정질 상의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 상기 M으로 표시되는 금속과 산소와의 결합이 충분히 이루어지지 못하여 초기 효율 향상 효과가 부족할 수 있다.

[30] 상기 M-SiO_x은 상기 비정질 상 이외에 결정질 상을 포함할 수 있다. 상기 결정질 상은 Si 상, SiO_2 상, 금속 산화물 상 및 금속 규산화물 상으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[31] 상기 Si 상은 상기 실리콘계 입자 내에서 나노미터 크기의 결정질로 존재할 수 있다. 상기 결정질 Si 상은 1 nm 내지 70 ㎚, 구체적으로 3 nm 내지 50 nm의 크기를 가질 수 있다.

[32] 본 발명의 리튬 이차전지는 Si 및 SiO_2를 혼합한 분말을 진공 가열하여 SiO_x 증기를 형성하고, 상기 SiO_x 증기와 금속 M(Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti)의 증기를 혼합하여 반응시켜 고상으로 응결시키는 과정을 포함하는데, 상기 SiO_x 증기의 산소와 상기 금속 M 증기는 반응 및 결합하여 금속 산화물(metal oxide, $M_{x'}O_{y'}$) 및 금속 규산화물(metal silicate, $M_{x''}Si_{y''}O_z$)을 형성하게 된다(상기 x', x", y', y" 및 z는 M의 산화수에 따라 결정된다). 구체적으로, 상기 SiO_x의 내부에서는 Si가 결정화되며, 상기 금속 산화물 및 금속 규산화물이 형성된다. 이때, 응결 조건에 따라서 상기 Si, 금속 산화물 및 금속 규산화물의 결정화 정도가 달라지고, 이로 인해 상기 M-SiO_x에 잔류하는 비정질 상의 양이 달라지게 된다.

[33] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 금속 규산화물은 Li 또는 Mg와 SiO_2가 결합하여 형성된 것일 수 있다.

[34] 본 발명의 일례에 따른 리튬 이차전지용 음극 활물질에 있어서, 상기 실리콘 입자는 Si 상, SiO_x 상, $M_{x'}O_{y'}$상, $M_{x''}Si_{y''}O_z$ 상 및 SiO_2 상을 포함할 수 있고, 이들은 각각 리튬을 삽입 및 탈리할 수 있다.

[35] 상기 실리콘계 입자는 상기 M을 상기 실리콘계 입자 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 40 중량% 포함할 수 있고, 구체적으로 7 중량% 내지 30 중량%, 더욱 구체적으로 10 중량% 내지 30 중량%, 보다 구체적으로 10 중량% 내지 20 중량% 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 입자에서 상기 M의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 음극 활물질의 초기 효율이 더욱 향상될 수 있고, 이와 함께 우수한 수명 특성을 발휘할 수 있다.

[36] 한편, 상기 실리콘계 입자는 표면에 탄소 코팅층을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 상기 실리콘계 입자 표면의 적어도 일부를 덮으며, 상기 코어의 표면의 전부를 덮을 수 있다. 상기 탄소 코팅층에 의하여, 전지의 충방전 과정에서 상기 실리콘계 입자의 부피가 지나치게 팽창되는 것이 더욱 효과적으로 제어될 수 있으며, 음극 활물질의 전도성을 증가시켜 음극의 저항이 더욱 감소할 수 있다. 또한, 상기 탄소 코팅층이 포함될 경우, 상기 실리콘계 입자의 표면 경도(hardness)가 더욱 증가할 수 있으며, 상기 실리콘계 입자의 전기 전도도를 향상시켜 균일한 충방전이 가능하도록 함으로써 충방전시 부피 변화의 제어가 더욱 효과적으로 이루어질 수 있다.

[37] 상기 실리콘계 입자는 표면에 탄소 코팅층을 리튬 이차전지용 음극 활물질 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%의 양으로 포함할 수 있고, 구체적으로 2 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 4 중량% 내지 6 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 실리콘계 입자의 전기 전도도를 향상시켜 균일한 충방전이 가능하도록 함으로써 충방전시 부피 변화의 제어가 더욱 효과적으로 이루어질 수 있다.

[38] 상기 탄소 코팅층의 두께는 1 nm 내지 200 nm일 수 있으며, 구체적으로 5 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질 내 도전 통로를 유지시키면서, 음극의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[39] 상기 실리콘계 입자와 상기 탄소 코팅층의 중량비는 99:1 내지 70:30일 수 있으며, 구체적으로 98:2 내지 90:10일 수 있다. 상기 중량비를 만족하는 경우, 실리콘계 입자의 부피 변화를 더욱 효과적으로 제어할 수 있으며, 음극 활물질의 도전성이 더욱 개선될 수 있다.

[40] 본 발명은 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[41] 본 발명의 음극 활물질의 제조방법은, 1) Si/SiO_2를 진공가열하여 SiO_x 증기를 형성하는 단계; 2) 금속 M을 진공가열하여 M 증기를 형성하는 단계; 및 3) 상기 SiO_x 증기 및 M 증기를 혼합하여 고상 응결하는 단계를 포함하는 $M\text{-}SiO_x$로 표시되는 음극 활물질의 제조방법으로서, 상기 고상 응결하는 단계의 온도를 조절하여 상기 $M\text{-}SiO_x$의 비정질 함량 범위를 20 중량% 내지 70 중량%로 조절하는 과정을 포함한다(상기에서 M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이고, $0\leq x<2$이다).

[42] 상기 단계 1)에서 Si 및 SiO_2는 0.8:1.2 내지 1.2:0.8, 구체적으로 0.9:1.1 내지 1.1:0.9, 더욱 구체적으로 1:1의 몰비로 혼합될 수 있으며, 진공 가열을 통하여 $SiO_x(0\leq x<2)$ 증기를 형성한다.

[43] 상기 단계 1)의 진공가열은 1,200℃ 내지 1,800℃에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 1,250℃ 내지 1,700℃, 더욱 구체적으로 1,300℃ 내지 1,500℃에서 이루어질 수 있다. 상기 진공가열 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 Si 및 SiO_2의 혼합물이 적절히 $SiO_x(0\leq x<2)$를 형성할 수 있다.

[44] 상기 단계 2)에서는 금속 M을 진공가열하여 M 증기를 형성한다. 상기 금속 M은 Li, Mg, Ca, Al 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 M 증기가 2종 이상일 경우, 각각의 증기는 별도의 단계를 통해 제조될 수 있다. 또한, 상기 M 증기가 2종 이상일 경우, 가열되는 금속 M은 각각 다른 온도 범위에서 가열될 수 있다.

[45] 상기 단계 2)의 진공가열은 700℃ 내지 1,600℃에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 800℃ 내지 1,500℃, 더욱 구체적으로 900℃ 내지 1,400℃에서 이루어질 수 있다. 상기 진공가열 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속 M이 적절히 증기 형태로 변화할 수 있다.

[46] 상기 단계 (3)에서는, 상기 SiO_x 증기 및 M 증기를 혼합하여 고상 응결하게

된다. 상기 SiO_x 증기 및 M 증기를 혼합함으로써 반응을 통하여 M-SiO_x를 형성하게 된다. 상기 혼합 및 고상 응결은 온도가 제어된 냉각 영역(cooling zone)에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 상기 단계 3)의 고상응결은 340℃ 내지 810℃에서 이루어질 수 있고, 구체적으로 350℃ 내지 800℃, 더욱 구체적으로 400℃ 내지 750℃에서 이루어질 수 있다.

[47] 상기 단계 (3)에서의 고상 응결 온도에 따라 상기 실리콘계 입자의 결정질 및 비정질 함량이 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 고상 응결 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 본 발명의 음극 활물질에서 제시하는 결정질 및 비정질 상의 중량비를 만족하는 음극 활물질이 제조될 수 있으며, 또한 우수한 초기 효율 및 수명 특성을 발휘할 수 있다. 만일, 상기 고상 응결 온도가 상기 범위에 비해 낮을 경우 비정질 함량이 지나치게 커지게 되어 초기 효율이 저하되고, 상기 고상 응결 온도가 상기 범위에 비해 높을 경우 비정질 함량이 지나치게 줄어들게 되어 수명특성이 저하되게 된다.

[48] Mg를 980℃에서 진공 가열하여 Mg 증기를 형성하고, 또한, 본 발명의 제조방법은 상기 단계 3) 이후 M-SiO_x로 표시되는 음극 활물질의 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 과정을 추가로 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 상기 탄소 코팅층을 이루는 탄소 전구체를 이용하여 이를 탄화시킴으로써 형성될 수 있다. 예컨대, 탄소 전구체의 가스를 이용하여 이를 화학기상증착(CVD)하는 방법을 통해 탄소 코팅층을 형성할 수 있다.

[49] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다. 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질을 포함할 수 있고, 추가적으로 상기 음극 활물질 외에 흑연계 활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 나아가, 상기 음극 활물질층은 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

[50] 상기 흑연계 활물질을 상기 음극 활물질과 함께 사용할 경우 전지의 충·방전 특성이 개선될 수 있다. 상기 흑연계 활물질은 인조흑연, 천연흑연 등의 흑연, 흑연화 탄소 섬유 및 흑연화 메조카본마이크로비드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[51] 상기 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체로는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 구리, 니켈과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 집전체로 사용할 수 있다. 상기 집전체의 두께는 6㎛ 내지 20㎛일 수 있으나, 상기 집전체의 두께가 이에 제한되는 것은 아니다.

[52] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환한 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.

[53] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 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.

[54] 또한, 본 발명은 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는, 상기 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막, 및 전해질을 포함할 수 있다. 상기 음극에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[55] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함할 수 있다.

[56] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[57] 상기 양극 활물질은, 예컨대 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$); 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$); $Li[Ni_aCo_bMn_cM^1_d]O_2$(상기 식에서, M^1은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0.3\leq a<1.0$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0\leq d\leq 0.1$, $a+b+c+d=1$이다); $Li(Li_eM^2_{f-e-f}M^3_{f'})O_{2-g}A_g$ (상기 식에서, $0\leq e\leq 0.2$, $0.6\leq f\leq 1$, $0\leq f'\leq 0.2$, $0\leq g\leq 0.2$이고, M^2는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M^3은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; $Li_{1+h}Mn_{2-h}O_4$(상기 식에서 $0\leq h\leq 0.33$), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-i}M^4_iO_2$(상기 식에서, M^4는 Co, Mn, Al, Cu,

Fe, Mg, B 또는 Ga이고, 0.01≤i≤0.3)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-j}M^5_jO_2$ (상기 식에서, M^5는 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고, 0.01≤j≤0.1) 또는 $Li_2Mn_3M^6O_8$(상기 식에서, M^6는 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $LiFe_3O_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[58] 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전재 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.

[59] 이때, 상기 양극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[60]

[61] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는
폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),
비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP),
폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[62] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 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 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될

수 있다.

[63] 상기 전해질은 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[64] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.

[65] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[66] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 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 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[67] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 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 1종 이상을 사용할 수 있다.

[68] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 비닐렌카보네이트(VC), 프로판 설톤(PS) 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[69]

[70] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량,

높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[71] 실시예

[72] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[73]

[74] **실시예 1: 음극 활물질의 제조**

[75] Si 및 SiO_2를 1:1 몰비로 혼합한 분말을 1,400℃에서 진공 가열하여 SiO 증기를 형성하였다. 또한, Li을 190℃에서 진공 가열하여 Li 증기를 형성하였다.

[76] 상기 SiO 증기 및 Li 증기를 99:1의 중량비로 혼합하여, 500℃의 냉각 영역(cooling zone)에서 반응시켜 고상으로 응결된 Li-SiO를 제조하고, 이를 볼밀을 이용하여 분쇄하여 5 ㎛ 크기의 분말로 제조하였다.

[77] 에틸렌 가스를 이용한 화학기상증착(750℃)으로 상기 분말의 표면에 음극 활물질 총 중량에 대해 5 중량%의 탄소 코팅층을 형성하여 음극 활물질을 제조하였다.

[78]

[79] **실시예 2 내지 26, 및 비교예 1 내지 4: 음극 활물질의 제조**

[80] 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 각각, 도핑원소(M)의 종류, SiO 증기 및 도핑원소(M) 증기의 중량비, Si 및 SiO_2 혼합 분말의 증발온도, 도핑원소(M)의 진공 가열온도, 고상 응결 온도, 및 탄소 코팅층의 함량 중 어느 하나 이상을 달리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 방법과 마찬가지의 방법을 통하여 Li-SiO 또는 Mg-SiO를 제조하고, 탄소 코팅층을 형성하여 음극 활물질을 제조하였다.

[81] [표1]

	M(Li or Mg)	중량비(SiO:M)	증발온도(Si 및 SiO_2 혼합 분말)	진공 가열온도(M)	고상 응결 온도	탄소 코팅층의 함량
			(℃)	(℃)	(℃)	(중량%)
실시예 1	Li	99:1	1,400	190	500	4
실시예 2	Li	98:2	1,400	195	500	5
실시예 3	Li	97:3	1,400	198	500	4
실시예 4	Li	90:10	1,420	205	500	4
실시예 5	Li	80:20	1,450	210	500	5
실시예 6	Li	70:30	1,480	220	500	5
실시예 7	Mg	99:1	1,400	670	500	5
실시예 8	Mg	98:2	1,400	680	500	4
실시예 9	Mg	97:3	1,400	690	500	4
실시예 10	Mg	90:10	1,420	705	500	5
실시예 11	Mg	80:20	1,450	730	500	5
실시예 12	Mg	70:30	1,480	755	500	5
실시예 13	Li	90:10	1,420	205	350	4
실시예 14	Li	90:10	1,420	205	400	5
실시예 15	Li	90:10	1,420	205	450	4
실시예 16	Li	90:10	1,420	205	550	5
실시예 17	Li	90:10	1,420	205	600	5
실시예 18	Li	90:10	1,420	205	750	4
실시예 19	Li	90:10	1,420	205	800	4
실시예 20	Mg	90:10	1,420	705	350	5
실시예 21	Mg	90:10	1,420	705	400	5
실시예 22	Mg	90:10	1,420	705	450	6
실시예 23	Mg	90:10	1,420	705	550	4
실시예 24	Mg	90:10	1,420	705	600	6
실시예 25	Mg	90:10	1,420	705	750	6
실시예 26	Mg	90:10	1,420	705	800	5

비교예 1	Li	90:10	1,420	205	320	5
비교예 2	Li	90:10	1,420	205	850	6
비교예 3	Mg	90:10	1,420	705	310	4
비교예 4	Mg	90:10	1,420	705	840	4

[82] **실험예** 1: 비정질의 함량 측정 상기 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 음극 활물질이 포함하는 비정질 M-SiO_x의 양은 소량첨가방법(spiking method)에 의해 분석하였다. 소량첨가방법은 결정성이 매우 뛰어난 레퍼런스 소재를 일정 비율 분석하고자 하는 소재와 혼합한 이후에 X-선 회절(XRD) 분석을 진행하여 분석하고자 하는 시료의 비정질 부분에 해당하는 비율을 정량 분석 해내는 방법이다.

[83] 상기 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 음극 활물질 분말에 10 중량%의 레퍼런스 물질을 혼합한 후 막자 사발에서 균일하게 섞고, XRD 측정을 하였다. 본 실험예에서 사용된 장비는 Bruker AXS D4 Endeavor XRD이며, 측정시 전압 및 전류는 40 kV, 40 mA이고, Cu K radiation (파장: 1.54 ÅA), LynxEye position sensitive detector(3.7 slit)를 사용하였다. 이후 리트벨트 분석을 실시하여 재료 내에 존재하는 결정질 상과 레퍼런스 물질의 분율을 정확하게 구한 후 이로부터 비정질상의 분율을 구하였다.

[84] 분석하고자 하는 음극 활물질 분말이 Li-SiO일 경우 상기 레퍼런스 물질로는 MgO가 사용되었고, 분석하고자 하는 음극 활물질 분말이 Mg-SiO일 경우 상기 레퍼런스 물질로는 Y_2O_3가 사용되었다.

[85]

[86] **실험예 2: 초기 효율 평가**

[87] <이차전지의 제작>

[88] 상기 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 음극 활물질, 도전재로서 Super-C65, 및 바인더로서 리튬 치환 폴리아크릴산(Li-PAA)을 용매인 물에 80:10:10의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 슬러리를 두께 65 ㎛ 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조한 다음 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[89] 상대 전극으로서 리튬 금속과 상기에서 각각 제조된 음극 사이에 폴리프로필렌 세퍼레이터를 개재시킨 후, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 10:20:70의 부피비로 혼합한 용매에 비닐렌카보네이트(VC) 1 중량%, 프로판 설톤(PS) 0.5 중량 %를 첨가한 후, 1 M $LiPF_6$를 용해시켜 전해질을 제조하고, 이를 주입하여 반쪽전지를 제조하였다.

[90] <초기 효율 평가>

[91] 상기에서 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 음극을 이용하여

제조된 반쪽전지 각각에 대해 충방전을 시행하여, 초기 효율을 평가하였고, 이를 하기 표 2에 기재하였다.

[92] 상기에서 제조된 각각의 전지들을 25 ℃에서 0.1 C의 정전류(CC)로 5 mV가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1 C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하여 초기 효율을 확인하였다.

[93]

[94] **실험예 3: 수명특성 평가**

[95] <이차전지의 제작>

[96] 상기 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 음극 활물질과 용량 355 mAh/g인 천연 흑연을 용량이 500 mAh/g이 되도록 혼합하였다.

[97] 상기 용량 500 mAh/g으로 혼합된 각각의 혼합물, Super-C65, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 용매인 물에 95.3:1.5:1.2:2의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 슬러리를 두께 65 ㎛ 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 전극 밀도가 1.6 g/cc가 되도록 압연하고 건조하여 음극을 제조하였다.

[98] 상대 전극으로서 리튬 금속과 상기에서 각각 제조된 음극 사이에 폴리프로필렌 세퍼레이터를 개재시킨 후, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 10:20:70의 부피비로 혼합한 용매에 비닐렌카보네이트(VC) 1 중량%, 프로판 설톤(PS) 0.5 중량 %를 첨가한 후, 1 M $LiPF_6$를 용해시켜 전해질을 제조하고, 이를 주입하여 반쪽전지를 제조하였다.

[99] <수명특성 평가>

[100] 상기에서 제조된 실시예 1 내지 26, 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 음극 활물질을 이용하여 제조된 반쪽전지 각각에 대해 충방전을 시행하여, 초기 효율을 평가하였고, 이를 하기 표 2에 기재하였다.

[101] 상기에서 제조된 각각의 전지들을 25℃에서 0.1 C의 정전류(CC)로 5 mV가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1 C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하여 초기 효율을 확인하였다. 이후 0.1 C으로 2회째의 충방전을 진행한 후, 이후 50회 사이클까지 0.5 C로 충방전을 반복하여 용량 유지율을 평가하였다.

[102] [표2]

	도핑원소 및 함량(M, 중량%)	탄소 코팅층의 함량(중량%)	고상응결온도	비정질 함량	초기 방전용량(mAh)	초기효율(%)	수명특성(@50 사이클)
실시예 1	Li, 1	4	500	68	1,510	75.2	91.8
실시예 2	Li, 2	5	500	66	1,485	77.1	92
실시예 3	Li, 3	4	500	63	1,452	78.4	91.6
실시예 4	Li, 10	4	500	54	1,387	85.2	95.7
실시예 5	Li, 20	5	500	36	1,243	90.9	94.1
실시예 6	Li, 30	5	500	21	1,081	97.7	91
실시예 7	Mg, 1	5	500	67	1,507	74.9	93.5
실시예 8	Mg, 2	4	500	63	1,472	76.5	93.2
실시예 9	Mg, 3	4	500	59	1,448	77.8	96.3
실시예 10	Mg, 10	5	500	52	1,371	84.4	95.9
실시예 11	Mg, 20	5	500	37	1,239	89.2	95.8
실시예 12	Mg, 30	5	500	23	1,066	95.3	91.5
실시예 13	Li, 10	4	350	70	1,298	83.1	91.1
실시예 14	Li, 10	5	400	68	1,352	83.8	92.1
실시예 15	Li, 10	4	450	62	1,377	84.9	91.8
실시예 16	Li, 10	5	550	46	1,388	85.3	94.4
실시예 17	Li, 10	5	600	39	1,372	85.1	94.1
실시예 18	Li, 10	4	750	31	1,375	84.9	92.1
실시예	Li, 10	4	800	32	1,363	82.7	89.8

19							
실시예 20	Mg, 10	5	350	69	1,343	82.6	91.5
실시예 21	Mg, 10	5	400	66	1,365	83.8	91.9
실시예 22	Mg, 10	6	450	61	1,369	84.3	93
실시예 23	Mg, 10	4	550	44	1,373	84.2	94.9
실시예 24	Mg, 10	6	600	38	1,365	84.3	93.1
실시예 25	Mg, 10	6	750	29	1,370	83.6	91.5
실시예 26	Mg, 10	5	800	21	1,357	82.7	91.2
비교예 1	Li, 10	5	320	72	1,085	78.1	74.5
비교예 2	Li, 10	6	850	18	1,124	79.6	79.7
비교예 3	Mg, 10	4	310	73	1,077	77.9	76.6
비교예 4	Mg, 10	4	840	19	1,131	78.1	80.3

[103] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 26에서 제조된 음극 활물질을 이용하여 제조된 반쪽전지는 비교예 1 내지 4에서 제조된 음극 활물질을 이용하여 제조된 반쪽전지에 비해 현저히 우수한 수명 특성을 발휘함을 확인할 수 있었다. 한편, 도핑원소의 함량이 증가할수록 초기 효율이 증가하였으며, 실리콘계 입자의 비정질 상 함량이 일정 범위, 구체적으로 30 중량% 내지 60 중량%의 범위를 만족할 경우 더욱 우수한 수명 특성을 발휘하였다.

청구범위

[청구항 1] $M\text{-}SiO_x$(M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이고, $0\leq x<2$임)로 표시되는 실리콘계 입자를 포함하고, 상기 $M\text{-}SiO_x$은 결정질 상 및 비정질 상을 포함하며, 상기 비정질 상을 20 중량% 내지 70 중량%로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 결정질 상은 Si 상, SiO_2 상, 금속 산화물(metal oxide) 상 및 금속 규산화물(metal silicate) 상을 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자는 상기 M을 상기 실리콘계 입자 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 40 중량% 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자는 상기 M을 상기 실리콘계 입자 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 30 중량% 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자는 표면에 탄소 코팅층을 추가적으로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자는 표면에 탄소 코팅층을 리튬 이차전지용 음극 활물질 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 30 중량%의 양으로 추가적으로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질.

[청구항 7] 제 1 항의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 음극은 추가적으로 음극 활물질로서 흑연계 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 9] 제 7 항의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 10] 1) Si/SiO_2를 진공가열하여 $SiO_x(0\leq x<2)$ 증기를 형성하는 단계;
2) 금속 M(여기서, M은 Li, Mg, Ca, Al 또는 Ti이다)을 진공가열하여 M 증기를 형성하는 단계; 및
3) 상기 $SiO_x(0\leq x<2)$ 증기 및 M 증기를 혼합하여 고상 응결하는 단계를 포함하는 $M\text{-}SiO_x$로 표시되는 음극 활물질의 제조방법으로서,
상기 고상 응결하는 단계의 온도를 조절하여 상기 $M\text{-}SiO_x$의 비정질 상의 함량 범위를 20 중량% 내지 70 중량%로 조절하는 과정을 포함하는, 제 1 항의 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 고상 응결하는 단계의 온도는 340℃ 내지 810℃의 범위로 조절되는,

음극 활물질의 제조방법.

[청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 고상 응결하는 단계의 온도는 400℃ 내지 750℃의 범위로 조절되는, 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 13] 제 10 항에 있어서,
상기 단계 3) 이후, 상기 M-SiO_x로 표시되는 음극 활물질의 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 과정을 추가로 포함하는, 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 탄소 코팅층은 상기 탄소 코팅층을 이루는 탄소 전구체를 탄화시켜 형성되는, 음극 활물질의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/014473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, C01B 33/20(2006.01)i, C01B 33/113(2006.01)i, C01B 32/05(2017.01)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 4/131; H01M 4/134; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/485; H01M 10/0525; C01B 33/20; C01B 32/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silicon-based particle, crystalline, amorphous, anode 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	JP 2003-192327 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 09 July 2003 See claims 1, 2; paragraphs [0009], [0010]-[0015], [0020]-[0025], [0027], [0029], [0030], [0035], [0038]; examples 1, 2; figure 1.	1-14
X	KR 10-2014-0070482 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See claims 1-3, 8, 9; example 1.	1-9
X	KR 10-2016-0125871 A (LG CHEM, LTD.) 01 November 2016 See claims 1, 3, 4, 19, 20; the manufacturing examples.	1-9
A	JP 2017-130368 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 27 July 2017 See claims 1, 4, 6-8, 10.	1-14
A	KR 10-2017-0036637 A (LG CHEM, LTD.) 03 April 2017 See claims 1-3, 8, 11, 12.	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 FEBRUARY 2019 (27.02.2019)	**27 FEBRUARY 2019 (27.02.2019)**
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/KR2018/014473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2003-192327 A	09/07/2003	JP 3852579 B2	29/11/2006
KR 10-2014-0070482 A	10/06/2014	CN 104380507 A	25/02/2015
		CN 104380507 B	01/12/2017
		EP 2840634 A1	25/02/2015
		EP 2840634 A4	16/03/2016
		JP 2015-536556 A	21/12/2015
		JP 2017-216233 A	07/12/2017
		JP 6388594 B2	12/09/2018
		KR 10-1591698 B1	04/02/2016
		US 2014-0322606 A1	30/10/2014
		US 9419276 B2	16/08/2016
		WO 2014-084679 A1	05/06/2014
KR 10-2016-0125871 A	01/11/2016	KR 10-1825619 B1	05/02/2018
		US 2018-0013142 A1	11/01/2018
		WO 2016-171368 A1	27/10/2016
JP 2017-130368 A	27/07/2017	CN 108496267 A	04/09/2018
		EP 3407407 A1	28/11/2018
		KR 10-2018-0102585 A	17/09/2018
		TW 201801379 A	01/01/2018
		US 2018-351172 A1	06/12/2018
		WO 2017-125977 A1	27/07/2017
KR 10-2017-0036637 A	03/04/2017	CN 107735888 A	23/02/2018
		EP 3355388 A1	01/08/2018
		EP 3355388 A4	26/09/2018
		US 2018-151868 A1	31/05/2018
		WO 2017-052278 A1	30/03/2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/014473

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, C01B 33/20(2006.01)i, C01B 33/113(2006.01)i, C01B 32/05(2017.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 4/131; H01M 4/134; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/485; H01M 10/0525; C01B 33/20; C01B 32/05

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: 실리콘계 입자, 결정질, 비정질, 음극활물질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2003-192327 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2003.07.09 청구항 1, 2; 단락 [0009], [0010]-[0015], [0020]-[0025], [0027], [0029], [0030], [0035], [0038]; 실시예 1, 2; 도면 1 참조.	1-14
X	KR 10-2014-0070482 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 청구항 1-3, 8, 9; 실시예 1 참조.	1-9
X	KR 10-2016-0125871 A (주식회사 엘지화학) 2016.11.01 청구항 1, 3, 4, 19, 20; 제조예 참조.	1-9
A	JP 2017-130368 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2017.07.27 청구항 1, 4, 6-8, 10 참조.	1-14
A	KR 10-2017-0036637 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.03 청구항 1-3, 8, 11, 12 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 02월 27일 (27.02.2019)	2019년 02월 27일 (27.02.2019)

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/KR2018/014473

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-192327 A	2003/07/09	JP 3852579 B2	2006/11/29
KR 10-2014-0070482 A	2014/06/10	CN 104380507 A	2015/02/25
		CN 104380507 B	2017/12/01
		EP 2840634 A1	2015/02/25
		EP 2840634 A4	2016/03/16
		JP 2015-536556 A	2015/12/21
		JP 2017-216233 A	2017/12/07
		JP 6388594 B2	2018/09/12
		KR 10-1591698 B1	2016/02/04
		US 2014-0322606 A1	2014/10/30
		US 9419276 B2	2016/08/16
		WO 2014-084679 A1	2014/06/05
KR 10-2016-0125871 A	2016/11/01	KR 10-1825619 B1	2018/02/05
		US 2018-0013142 A1	2018/01/11
		WO 2016-171368 A1	2016/10/27
JP 2017-130368 A	2017/07/27	CN 108496267 A	2018/09/04
		EP 3407407 A1	2018/11/28
		KR 10-2018-0102585 A	2018/09/17
		TW 201801379 A	2018/01/01
		US 2018-351172 A1	2018/12/06
		WO 2017-125977 A1	2017/07/27
KR 10-2017-0036637 A	2017/04/03	CN 107735888 A	2018/02/23
		EP 3355388 A1	2018/08/01
		EP 3355388 A4	2018/09/26
		US 2018-151868 A1	2018/05/31
		WO 2017-052278 A1	2017/03/30