

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-523898

(P2018-523898A)

(43) 公表日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	4 G 0 7 2
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5 H 0 5 0
CO 1 B 33/113 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
	CO 1 B 33/113 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2018-505711 (P2018-505711)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月23日 (2016.9.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年2月2日 (2018.2.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2016/010682
 (87) 国際公開番号 W02017/052281
 (87) 国際公開日 平成29年3月30日 (2017.3.30)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0135474
 (32) 優先日 平成27年9月24日 (2015.9.24)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

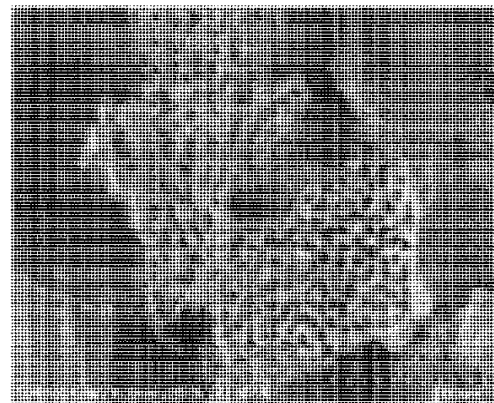
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ヒョン・チュル・キム
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、 SiO_a (a は0 $a < 1$) で表されるケイ素系複合体；及び、前記ケイ素系複合体の表面に分布された炭素コーティング層；を含み、ナノ気孔及びメソ気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質に関し、これを含むリチウム二次電池は、ケイ素系複合体内の酸素の含有量が調節されて初期効率及び容量特性が向上され、比表面積も共に制御されて電解液との副反応も低減され得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表されるケイ素系複合体；及び、
前記ケイ素系複合体の表面に分布された炭素コーティング層；を含み、
前記ケイ素系複合体は、メソ気孔 (meso pore) 及び巨大気孔 (macro pore) を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質。

【請求項 2】

前記ケイ素系複合体は、バイモーダル気孔構造が前記複合体内部の中心部から表面部まで全体的に形成されているものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記メソ気孔は、直径が 2 から 50 nm であるものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記巨大気孔は、直径が 50 から 500 nm であるものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記炭素コーティング層の厚さは、0.003 から 3.0 μ m であるものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記負極活物質は、比表面積が 1 から 20 m^2 / g であるものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記負極活物質は、空隙率が 10 から 50 % であるものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記負極活物質の平均粒径は 0.1 から 20 μ m であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 9】

SiO_x (x は $0 < x < 2$)で表されるケイ素系前駆体に炭素コーティング層を形成する段階；

前記炭素コーティング層が形成されたケイ素系前駆体を熱処理する段階；及び、
不純物を除去し、表面に炭素コーティング層が分布された SiO_a (a は $0 < a < 1$)
で表されるケイ素系複合体を製造する段階；を含み、
前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記炭素コーティング層は、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される 1 種以上を含むものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記炭素コーティング層の含量は、負極活物質の全重量の 1 から 50 重量 % であることを特徴とする請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記熱処理する段階は、不活性雰囲気下で、金属還元剤を利用してケイ素系前駆体を熱還元 (thermal reduction) させる段階を含むものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記熱処理は、600 から 900 の温度で行なわれるものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記熱処理は、ロータリキルンで行なわれるものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記金属還元剤は、Ti、Al、Mg、Ca、Be、Sr、Ba 及びこれらの組み合わせでなる群より選択されるいずれか一つを含むものである請求項 12 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記ケイ素系前駆体対金属還元剤のモル比は 1 : 0.001 から 1 : 1 であるものである請求項 12 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記ケイ素系複合体を製造する段階は、酸水溶液を利用して不純物を除去する段階を含むものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記酸水溶液は、塩酸、硝酸及び硫酸からなる群より選択される 1 種以上を含むものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記不純物は、金属酸化物、金属ケイ素化物及び金属ケイ酸化物からなる群より選択される 1 以上の物質を含み、

前記金属は、Ti、Al、Mg、Ca、Be、Sr、Ba 及びこれらの組み合わせでなる群より選択されるいずれか一つであるものである請求項 9 に記載の負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2015 年 9 月 24 日付韓国特許出願第 10 - 2015 - 0135474 号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、ケイ素系複合体を含むリチウム二次電池用負極活物質と、これを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近の携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム二次電池は、有機電解液を用いて、既存のアルカリ水溶液を用いた電池より 2 倍以上の高い放電電圧を示すことによって、高いエネルギー密度を表す電池である。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのように、リチウムのインターカレーションが可能な構造を有するリチウムと遷移金属でなる酸化物を主に用いており、負極活物質には、リチウムの挿入及び脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛及びハードカーボンを含んだ多様な形態の炭素系材料が適用されてきた。

【0005】

リチウム二次電池の負極材料としては黒鉛が主に利用されているが、黒鉛は、単位質量当たりの容量が 372 mAh/g で小さく、リチウム二次電池の高容量化が困難である。

【0006】

黒鉛よりも高容量を表す負極材としては、例えば、シリコン、スズ及びこれらの酸化物などのリチウムと金属間化合物を形成する材料が有望である。ところが、これらの材料は、リチウムを吸収/貯蔵する時に結晶構造の変化を惹起させて体積が膨張するという問題点がある。シリコンの場合、リチウムを最大量で吸収/貯蔵すれば、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ に転

10

20

30

40

50

換されて充電による体積の膨張が行われ、この場合、充電による体積の増加率は、体積の膨張前のシリコンの体積に比べて約4.12倍まで膨張し得る。

【0007】

したがって、このようなシリコンなどの負極材の高容量化のための多くの研究がなされてきた。ところが、充放電の際にSi、SnまたはAlなどの金属がリチウムと反応し、体積の膨張及び収縮が発生して電池のサイクル特性が低下する問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記のような問題点を解決しようとしたものであって、リチウム二次電池の初期効率及び寿命特性を向上させることができ、比表面積が制御されて電解液との副反応を防止することができるリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法、具体的には、体積膨張と容量向上の両側面が全て考慮されたケイ素系複合体、最終的には気孔構造を有するシリコンを含む負極活物質を提供するためのものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記解決しようとする課題を達成するため、本明細書の一実施形態によれば、 SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表されるケイ素系複合体；及び、前記ケイ素系複合体の表面に分布された炭素コーティング層；を含み、前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質が提供される。

20

【0010】

本明細書の他の実施形態によれば、前記ケイ素系複合体は、バイモーダル気孔構造が前記複合体内部の中心部から表面部まで全体的に形成されているものであってよい。

【0011】

本明細書の他の実施形態によれば、前記メソ気孔は直径が2から50nmであってよく、前記巨大気孔は直径が50から700nmであってよい。

【0012】

本明細書の他の実施形態によれば、前記シリコンの結晶質部分の結晶の大きさは1から50nmであってよい。

【0013】

本明細書の他の実施形態によれば、前記炭素コーティング層の厚さは0.003から3.0 μ mであってよい。

30

【0014】

本明細書の他の実施形態によれば、前記負極活物質は、比表面積が1から20m²/gであってよい。

【0015】

本明細書の他の実施形態によれば、前記負極活物質は、平均空隙率が10から50%であってよい。

【0016】

本明細書の他の実施形態によれば、前記負極活物質の平均粒径は0.1から20 μ mであってよく、前記負極活物質の平均粒径は0.5から10 μ mであってよい。

40

【0017】

前記目的を達成するため、本明細書の他の一実施形態によれば、 SiO_x (x は $0 < x < 2$)で表されるケイ素系前駆体に炭素コーティング層を形成する段階；前記炭素コーティング層が形成されたケイ素系前駆体を熱処理する段階；及び、不純物を除去し、表面に炭素コーティング層が分布された SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表されるケイ素系複合体を製造する段階；を含み、前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質の製造方法が提供される。

【0018】

本明細書の他の実施形態によれば、前記炭素コーティング層は、天然黒鉛、人造黒鉛、

50

メソカーボンマイクロビーズ (M C M B)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される1種以上を含むことができる。

【0019】

本明細書の他の実施形態によれば、前記炭素コーティング層の含量は負極活物質の全重量の1から50重量%であってよい。

【0020】

本明細書の他の実施形態によれば、前記熱処理する段階は、不活性雰囲気下で、金属還元剤を利用してケイ素系前駆体を熱還元 (thermal reduction) させる段階を含むことができる。

【0021】

本明細書の他の実施形態によれば、前記熱処理は、650から900の温度で行なわれてよい。

【0022】

本明細書の他の実施形態によれば、前記熱処理はロータリキルンで行なわれてよい。

【0023】

本明細書の他の実施形態によれば、前記金属還元剤は、Ti、Al、Mg、Ca、Be、Sr、Ba及びこれらの組み合わせでなる群より選択されるいずれか一つを含むことができる。

【0024】

本明細書の他の実施形態によれば、前記ケイ素系前駆体対金属還元剤のモル比は1:0.001から1:1であってよい。

【0025】

本明細書の他の実施形態によれば、前記ケイ素系複合体を製造する段階は、酸水溶液を利用して不純物を除去する段階を含むことができる。

【0026】

本明細書の他の実施形態によれば、前記酸水溶液は、塩酸、硝酸及び硫酸からなる群より選択される1種以上を含むことができる。

【0027】

本明細書の他の実施形態によれば、前記不純物は、金属酸化物、金属ケイ素化物及び金属ケイ酸化物からなる群より選択される1以上の物質を含むことができ、前記金属は、Ti、Al、Mg、Ca、Be、Sr、Ba及びこれらの組み合わせでなる群より選択されるいずれか一つのものであってよい。

【0028】

前記目的を達成するため、本明細書の他の一実施形態によれば、前述した負極活物質を含むリチウム二次電池用負極が提供される。

【0029】

前記目的を達成するため、本明細書の他の一実施形態によれば、前述した負極を含むリチウム二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0030】

本明細書に係る負極活物質は、シリコン (Si) を含んでなり、酸素の含量が少ないケイ素系複合体を含むことにより、これをリチウム二次電池に適用する場合、初期容量及び効率が改善され得る。

【0031】

さらに、本明細書に係る負極活物質は、前記炭素コーティング層を形成した後にケイ素系前駆体を還元することによってシリコンの結晶の成長の制御が容易であり、前記ケイ素系前駆体の内部まで均一に還元されるので、粒子全体的に空隙構造がよく発達されることにより、スウェリング特性の改善で寿命特性が向上されたりチウム二次電池を提供することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

また、本明細書に係る負極活物質は、炭素コーティング層によって負極活物質の比表面積が減少し、電解液との副反応を低減することができるという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本明細書に基づいて製造された実施例1のケイ素系複合体の断面（内部）を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【図2】本明細書に基づいて製造された実施例1のケイ素系複合体の表面を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【図3】比較例1のケイ素系複合体の断面（内部）を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【図4】比較例1のケイ素系複合体の表面を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【図5】比較例2のケイ素系複合体の断面（内部）を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【図6】比較例2のケイ素系複合体の表面を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影したイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

実施例

以下、実施例を介して本発明をより具体的に説明する。しかし、下記実施例は本発明の理解を助けるためのものであるだけで、如何なる意味であれ本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】

実施例1

1. 炭素コーティング層が形成されたSiOの製造

SiO 100gをロータリキルンに投入し、アルゴンガスを0.5L/分で流した後、温度を5/分の速度で1000まで昇温させた。ロータリキルンを30rpm/分の速度で回転させるとともにアルゴンガスを1.8L/分、アセチレンガスを0.5L/分で流しながら5時間の間熱処理し、炭素コーティング層が形成されたSiOを製造した。このときの炭素コーティング層の炭素の含量はSiOに対して10重量%であった。

【0036】

2. ケイ素系複合体の製造

前記1.で製造された炭素コーティング層が形成されたSiO_x（x=1）100g及び金属還元剤としてのMgパウダーを41g混合した後、熱還元チャンバの反応容器内に収納し、引き続いて前記チャンバの温度を750に昇温した。以後、不活性ガスはArを用い、これを約800sccmの流量で供給した。

【0037】

また、前記反応容器はロータリキルンを用いて反応させた。

【0038】

12時間の間熱還元反応を行ない、12時間の経過後、チャンバの温度を常温に減温し、反応容器内の生成物を捕集してケイ素系複合体を製造した。

【0039】

製造されたケイ素系複合体からHCl（1N）を利用して還元されたMgOなどを除去した。

【0040】

3. 負極の製造

負極活物質として前記2.で製造された炭素コーティング層が形成されているケイ素系複合体、導電材としてアセチレンブラック、及びバインダーとしてポリビニリデンフルオリドを用いて、これらを95:1:4の重量比で混合し、これらを溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを銅集電体の片面

10

20

30

40

50

に30 μmの厚さでコーティングし、乾燥及び圧延した後、一定の大きさにパンチングして負極を製造した。

【0041】

4. リチウム二次電池の製造

前記負極とリチウム対極、微細多孔性ポリエチレンセパレーター及び電解質を用いてヘリウム充填されたグローブボックスでコインタイプの半電池(2016 R-type half cell)を製造した。前記電解質は、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを50:50の体積比で混合した溶媒に1M LiPF₆を溶解させたものを用いた。

【0042】

10

比較例1

1. ケイ素系複合体の製造

エッチング工程を利用して多孔性構造のシリコンを含むケイ素系複合体を製造した。

【0043】

2. 二次電池の製造

前記1.で製造されたケイ素系複合体を負極活物質として用いたことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0044】

比較例2

20

1. ケイ素系複合体の製造

炭素コーティング層を形成していないことを除き、実施例1と同様にしてケイ素系複合体を製造した。

【0045】

2. 二次電池の製造

前記1.で製造されたケイ素系複合体を負極活物質として用いたことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0046】

実験例1: モホロジー(morphology)の観察

前記実施例1と比較例1及び2で製造されたケイ素系複合体の表面及び内部のモホロジーを確認するため、表面と粒子の断面を走査電子顕微鏡を利用して観察し、その結果を図1から6に示した。

30

【0047】

前記実施例1と比較例1及び2のケイ素系複合体の表面を示した図2、4及び6に示す通り、外部表面の形状から大きな差異を見せていることを確認することができる。実施例1の表面を示した図2の場合、炭素コーティング層によって表面上では気孔が殆どないが、比較例1及び2の表面を示した図4及び6の場合、最表面から気孔が非常に多いものと確認される。

【0048】

これを介し、肉眼でも、電解液と接触される部分としての最表面の比表面積が、エッチング工程によって形成した多孔性ケイ素である比較例1と、炭素コーティング層を形成していない比較例2との場合が、本明細書に係る方法を介して製造された多孔性ケイ素系複合体である実施例1に比べてよほどさらに大きい値を有するはずであることが分かり、よって、実施例1の場合、電解液との副反応を低減することができるということを確認できた。

40

【0049】

また、内部の構造を観察した図1、3及び5に示す通り、図3の比較例1の場合は、内部には気孔が殆ど分布されていないことを確認することができ、図5の比較例2の場合は、表面部分に比べて内部側は気孔の分布が均一でないことを確認することができる。一方、図1の実施例1の場合は、中心部や表面に近い部分または全体が均一に気孔構造を有していることを確認することができた。

50

【 0 0 5 0 】

これを介し、内部まで均一に気孔構造が形成されてスウェリング現象を大幅に低減させることができ、よって、体積膨張の低減によって電池の寿命特性が向上されるはずであることが分かり、初期容量及び効率もまた上昇した値を得ることができるはずであることが分かった。

【 0 0 5 1 】

実験例 2：二次電池の性能の評価

1．初期放電容量、初期効率及び寿命特性の測定

前記実施例 1 及び 2、比較例 1 及び 2 で製造されたコインタイプの半電池の初期放電容量を調べるため、25 で製造した半電池を 0 V から 1.5 V で、0.1 C で 1 回の充放電を実施し、初期放電容量、初期充電容量、クーロン効率を測定した。

10

【 0 0 5 2 】

前記の方法で測定した初期放電容量、初期効率及び寿命特性の測定の結果を、下記表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

2．寿命特性及び厚さ変化 (Swelling) の測定

前記実施例 1 及び 2、比較例 1 及び 2 で製造されたコインタイプの半電池を初期充放電した後、同一の電圧領域で 0.5 C - r a t e で充放電を 49 回実施し、最初の厚さ及び最後の充放電後の厚さ変化を測定し、増加率を下記表 1 に示した。

20

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	初期放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	寿命特性 (%)	Swelling (%)
実施例 1	3100	90	60	190
比較例 1	3050	88	30	280
比較例 2	3120	84	35	260

初期効率 (%) : (1 回目のサイクル放電容量 / 1 回目のサイクル充電容量) x 100

30

寿命特性 : (49 回目のサイクル放電容量 / 1 回目のサイクル放電容量) x 100

Swelling (%) : {(最終厚さ - 初期厚さ) / 初期厚さ} x 100

【 0 0 5 5 】

前記表 1 に示されているところのように、実施例 1 と比較例 1 及び 2 の初期放電容量及びスウェリングを測定及び計算して比べた結果、エッチング工程によって形成されたケイ素系複合体を含む比較例 1 の二次電池、及び炭素コーティング層が形成されていないケイ素系複合体を含む比較例 2 の二次電池に比べ、炭素コーティング層が形成されたケイ素系複合体を含む実施例 1 の二次電池は、初期効率が約 2 から 6 % さらに増加し、寿命特性は 25 から 30 % さらに向上された。一方、スウェリング現象は約 70 から 90 % 程度さらに減少し、電池の安全性が向上されたことを確認することができる。

40

【 0 0 5 6 】

前記実施例 1 のように、炭素コーティング層によってケイ素系複合体の導電性が与えられることにより、電池の効率が向上されたことが分かる。さらに、実施例 1 は、炭素コーティング層を形成した後で SiO を還元するに伴って還元速度の制御が可能であるため、SiO の内部まで均一に還元可能で、Si 及び結晶性 SiO₂ 結晶粒の割合を容易に制御可能であることが、寿命特性の増加及びスウェリング現象の減少から分かる。

【 0 0 5 7 】

以上、本発明の技術的思想を例示するための好ましい実施例と関連して説明したが、本

50

発明はこのように説明されたそのままの構成及び作用にだけ限るものではなく、技術的思想の範疇を外れることなく本発明に対して多数の適した変形及び修正が可能であることを、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者達はよく理解できるはずである。したがって、かかる全ての適した変形及び修正と均等物等も、本発明の範囲に属するものと見なされなければならないはずである。

【0058】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的や辞書的な意味に限定して解釈されず、発明者は自身の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

10

【0059】

本明細書の一実施形態によれば、 SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表されるケイ素系複合体；及び、前記ケイ素系複合体の表面に分布された炭素コーティング層；を含み、前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものである負極活物質が提供される。

【0060】

一般に、ケイ素系 (Silicon) 物質は、充放電中に発生する大きな体積の変化 (スウェリング) によって粒子の割れ (cracking)、化学粉碎 (pulverization) などが発生しやすいため、寿命特性が急激に減少する問題がある。

20

【0061】

これを解決するため、表面部でエッチング工程により多孔性シリコンを製造して体積の膨張を抑制しようと接近したが、このような方法でも体積の膨張を完全に抑制することは不可能であり、エッチング工程の条件が厳しくて均一なエッチングを行なうのは困難であり、過度なエッチングによって比表面積が過剰に大きくなる場合は、電解液との副反応が発生しやすいという問題点もあった。

【0062】

しかし、本明細書に係る負極活物質は、 SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表されるケイ素系複合体を含み、前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものであって、これを適用したリチウム二次電池は、体積膨張の問題が防止されて寿命特性を向上させることができ、生成物の酸素の含有量を制御して初期効率及び容量特性を向上させることができ、炭素コーティング層により、他の空隙構造に比べて比表面積が制御可能であるため、電解液との副反応を低減することもできる。

30

【0063】

また、全体の比表面積は既存の方法で製造されたものと大きな差がないかもしれないが、バイモーダル構造の気孔が前記複合体内部の中心部から表面部まで全体的に均一に分布されているので、前述したところのように、二次電池の性能の向上に寄与することができる。

【0064】

本明細書に係る負極活物質はケイ素系複合体及び炭素コーティング層を含み、前記ケイ素系複合体は SiO_a (a は $0 < a < 1$)で表され、前記炭素コーティング層はケイ素系複合体の表面を包むように形成された層の形態をなしてよく、前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有する。

40

【0065】

前記ケイ素系複合体に含まれるシリコンは、前記ケイ素系複合体が負極活物質として用いられる場合、正極活物質から脱離されたりリチウムイオンが吸蔵/放出されて実質的に電気化学的反応を引き起こすことができるものであり、結晶特性は非晶質のものが一部含まれてよいが、大部分は結晶質であってよく、これは後述する金属性ガスを利用した熱還元によってシリカが還元される場合、相対的に高温で炭素コーティング層下で還元が行なわれるため、大部分が結晶質シリコンに還元されてよい。

50

【0066】

前記ケイ素系複合体内に存在する結晶質シリコンは、その結晶粒の大きさが1から50 nm、好ましくは1から20 nmであってよい。このとき、結晶の大きさは、X線回折(XRD)分析または電子顕微鏡(SEM、TEM)で分かる。後述する内容ではあるが、前記結晶質シリコンの結晶粒の大きさが前記範囲であり得ることは、炭素コーティング層を形成することにより、還元性が強い金属還元剤によってもケイ素系複合体の全体的に均一な還元が可能となり、酸素の含有量及び多孔性構造が適宜制御され得るという点に起因することができる。

【0067】

前記ケイ素系複合体は SiO_a (a は0 $a < 1$)で表され得る。前記ケイ素系複合体は、結晶質シリコン及び結晶質シリカの結晶粒を $1 - (a/2) : (a/2)$ の割合で含むことができ、この場合、前記ケイ素系複合体は、その全体的な組成が SiO_a (a は0 $a < 1$)で表され得る。

10

【0068】

具体的に、 a が1以上の場合は、そうでない場合に比べてシリコンよりシリカの割合が多いもの(酸素の含量が多いもの)であって、負極活物質のスウェリング(swell ing)現象をある程度低めることはできるが、前記リチウム二次電池の初期放電容量が低下され得る。

【0069】

しかし、本明細書に係るケイ素系複合体の場合は、最終的に a が0の場合を目指し、この場合、スウェリング特性が大幅に改善されて寿命特性を向上させることができるが、ケイ素系複合体に結晶質シリコンだけが含まれることに本発明を限定するものではなく、還元反応中に反応されていないケイ素系前駆体や再酸化されたケイ素系前駆体が存在し得るため、 a が0以上1未満の範囲を有することができる。

20

【0070】

前記ケイ素系複合体は、メソ気孔及び巨大気孔を含むバイモーダル気孔構造を有するものであってよい。このような気孔構造は、後述する内容ではあるが、金属還元剤によってシリカが還元され、金属性物質は酸化されるに伴って発生する結晶の大きさが大きい金属酸化物が占めていた空間であって、金属酸化物が除去されることによって形成されるものであってよく、このような気孔構造は、炭素コーティング層を形成した後に熱還元を行なうことにより、コーティング層によって反応速度を容易に制御することができ、それに伴ってケイ素系複合体の内部まで均一に形成可能であり、バイモーダル気孔構造としてナノ気孔とメソ気孔を含む気孔構造を有することができるようになる。

30

【0071】

前記バイモーダル気孔構造のメソ気孔は、その直径が2から50 nmであってよく、巨大気孔はその直径が50から700 μm であってよい。前記ケイ素系複合体がこのようなバイモーダル気孔構造を有し、ナノ気孔及びメソ気孔が前記のような大きさを有し、還元されるシリコンの量(即ち、酸化される金属の量)を調節することによって空隙率の調節も可能であるので、体積の膨張を抑制することができるようになり、それによって寿命特性を向上させることができる。また、前記バイモーダル気孔構造を有するケイ素系複合体は、空隙率が10から50%であってよく、これは前記金属還元剤によって制御可能な範囲であり得る。

40

【0072】

本明細書に係る負極活物質は、前記ケイ素系複合体の表面に分布された炭素コーティング層を含むことができる。このような炭素コーティング層を形成することにより、結晶質シリカを還元させる時、反応速度の制御が可能であり、還元剤が結晶質シリカの表面でばかり反応することを防止することができる。これにより、前記結晶性シリカの内部まで均一に還元可能であり、酸素の含有量と比表面積を容易に制御することができる。

【0073】

前記ケイ素系複合体の表面に炭素コーティング層を形成する場合、ケイ素系複合体に電

50

気伝導性が与えられることにより、前記ケイ素系複合体が含まれた二次電池の初期効率、寿命特性及び電池容量特性を向上させることができる。

【0074】

前記炭素コーティング層の厚さは0.003 μmから3.0 μmであってよい。前記炭素コーティング層の厚さが0.003 μm未満の場合、炭素コーティング層が薄すぎるため電気伝導性の向上が僅かなことがあり、3.0 μmを超過する場合、炭素コーティング層が厚すぎるようになって負極活物質の大きさが過度に大きくなることがあり、リチウムイオンの吸蔵及び放出を阻害することがあり、却って容量及び初期効率が減少し得る。

【0075】

本明細書の一実施形態に係る炭素コーティング層が形成されたケイ素系複合体を含む負極活物質は、比表面積が1から20 m²/gであってよく、これは電解液と接触可能な部分の面積を意味し、内部のケイ素系複合体のバイモーダル気孔構造による多孔性による空隙率とは関連性が多少少ないことがあり、前記負極活物質がこのような比表面積を有することによって電解液との副反応が大幅に低減され得る。

10

【0076】

また、負極活物質の平均粒径は0.1から20 μmであってよく、好ましくは0.5から10 μmであることが適する。前記負極活物質の粒径が0.1 μm未満であれば、電極密度が減少することがあり、20 μmを超過すれば、律速特性が低下するか、体積の膨張によって寿命特性が低下する恐れがある。

【0077】

一方、一般に負極活物質として用いられるシリコン粒子は、リチウム原子を電気化学的に吸蔵して放出する反応で非常に複雑な結晶の変化を伴う。リチウム原子を電気化学的に吸蔵して放出する反応が進められるに伴い、シリコン粒子の組成と結晶構造はSi（結晶構造：Fd3m）、LiSi（結晶構造：I41/a）、Li₂Si（結晶構造：C2/m）、Li₇Si₂（Pbam）、Li₂₂Si₅（F23）などに変化する。また、複雑な結晶構造の変化に従ってシリコン粒子の体積は約4倍近く膨張するところ、本発明の一実施形態に係るケイ素系複合体とリチウム原子との反応は、ケイ素系複合体の結晶構造を維持しながら進められ得るという利点を有することができる。

20

【0078】

本明細書の他の一実施形態によれば、前述した負極活物質を製造するための製造方法を提供する。

30

【0079】

前記負極活物質の製造方法は、SiO_x（xは0 < x < 2）で表されるケイ素系前駆体に炭素コーティング層を形成する段階；前記炭素コーティング層が形成されたケイ素系前駆体を熱処理する段階；及び、不純物を除去し、表面に炭素コーティング層が分布されたSiO_a（aは0 < a < 1）で表されるケイ素系複合体を製造する段階；を含む。

【0080】

本明細書の一実施形態によれば、前記ケイ素系前駆体に炭素コーティング層を形成する段階は、原料物質であるケイ素系前駆体を還元させる前にケイ素系前駆体の表面を炭素系物質で包んでコーティング層を形成する段階であってよい。

40

【0081】

原料物質である前記SiO_x（xは0 < x < 2）で表されるケイ素系前駆体は、結晶質シリカを含むことができ、結晶質シリコンと結晶質シリカが複合体をなしている物質を含むことができ、非晶質のものが混合されていてよく、前記二つの物質が混合された物質が原料として適用されてよい。

【0082】

また、前記ケイ素系前駆体の表面にコーティング層として形成される炭素コーティング層は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、メソカーボンマイクロビーズ（MCM B）、炭素ナノチューブ、炭素ナノファイバーなどの炭素繊維、ケッチェンブラック、デнкаブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、またはこれらの混合物など

50

を含むことができ、ケイ素系前駆体の表面に炭素コーティングを与えることができる炭素源であれば、特に制限なく適用可能である。

【0083】

前記のような炭素コーティング層の形成は、炭素前駆体を溶媒、例えば、テトラヒドロフラン（THF）またはアルコールなどに分散させ、これを前記ケイ素系前駆体に加えた後、乾燥及び熱処理することによって達成することができ、アセチレンガスを供給して行なわれてよいが、当業界で通常用いられる炭素コーティング方法であれば、特別な制限なく使用可能である。

【0084】

前記炭素コーティング層の含量は、負極活物質の総重量の1から50重量%であってよい。前記炭素コーティング層が1重量%未満でコーティングされる場合は、均一なコーティング層が形成されないため導電性が低下することがあり、50重量%を超過する場合は、炭素コーティング層が厚すぎるとなって負極活物質の大きさが過度に大きくなることがあり、却って容量及び初期効率が減少し得る。適宜前記コーティング量を調節する場合は、前述したところのように、ケイ素系複合体に電気伝導性が適宜与えられるので、前記ケイ素系複合体が含まれた二次電池の初期効率、寿命特性及び電池容量特性を向上させることができる。

10

【0085】

本明細書の一実施形態に係る負極活物質の製造方法は、前記炭素コーティング層を形成した後でケイ素系前駆体を還元するため、反応速度の制御が可能であり、還元剤がケイ素系前駆体の表面でばかり反応することを防止することができ、これによって、前記ケイ素系前駆体の内部まで均一に還元が行なわれ、多孔性のケイ素系複合体、理想的には多孔性ケイ素を製造することができ、生成されるケイ素系複体内での酸素の含有量も容易に制御可能であり、炭素コーティング層はバリアー層として、シリコンの結晶の成長をある程度防止し、反応後にも維持されることによって全体負極活物質の比表面積を減らす役割も担うことができ、基本的にはケイ素系活物質に導電性を与える役割が可能である。

20

【0086】

本明細書の一実施形態によれば、前記熱処理する段階は、炭素コーティング層が表面にコーティングされたケイ素系前駆体を特定の条件下で熱を加えることで還元を引き起こす段階であってよく、具体的に、前記熱処理する段階は、不活性雰囲気下で、金属還元剤を利用してケイ素系前駆体を熱還元（thermal reduction）させる段階を含むことができる。

30

【0087】

前記ケイ素系前駆体を熱還元することは、不活性雰囲気下でケイ素系前駆体を、金属還元剤を含む金属性パウダーまたは金属性ガスを利用して熱還元する工程が行なわれるものであってよい。前記熱還元により、ケイ素系前駆体内で金属によって金属酸化物の形態で酸素が局所的に放出されるようになることで、局所的還元が発生することになる。

【0088】

つまり、ケイ素系前駆体の還元に伴って酸素の含量が減少するか極めて微量だけが残ることとなり、結果的に、最も理想的には結晶質のシリコンだけが、一般的には結晶質シリコンと、還元されずに残存するシリカ（結晶質または非晶質）と、または再酸化されたシリカ（結晶質または非晶質）とが互いに複合体をなして存在するケイ素系複合体が製造されてよいものである。前述したところと同様に、前記製造されたシリコンは結晶質であってよく、非晶質であってよく、またはこれらが混在する混合物であってよい。

40

【0089】

前記金属還元剤は、例えば、Ti、Al、Mg、Ca、Be、Sr、Baまたはこれらの組み合わせ等が適用されてよく、この金属等のパウダーまたはガスを利用して熱還元が行なわれてよく、前記金属還元剤は、前述したケイ素系前駆体から酸素を分離/離脱させるに十分な還元力を備えていれば、その種類に制限なく用いることができるが、好ましくはマグネシウム（Mg）が用いられてよい。

50

【0090】

一方、前記熱処理は、500以上の温度で行なわれるものであってよく、650から900で行なわれるものであってよい。熱処理の温度が500未満であれば、温度が低くて還元反応が起こり難いことがあり、酸素の含有量が多いケイ素系複合体が形成される恐れが大きく、900または1000を超過すれば、シリコンの結晶が大きく成長するか、その特性が変形される可能性がある。

【0091】

このように500以上の温度で熱処理を行なうことによって熱還元を行なう場合は、金属還元剤による強い還元が可能となり、拡散の形態で進められる還元によって製造されるケイ素系複合体内の酸素量を容易に制御することができ、パイモダル気孔構造を有するケイ素系複合体、即ち、 SiO_a (a は0 $a < 1$)を製造することができる。

10

【0092】

一方、前記ケイ素系複合体である SiO_a で a が0であってもよいところ、前述したところのように、これはケイ素系複合体が有することができる最適の形態であって、パイモダル気孔構造を有する多孔性のシリコンだけがケイ素系複合体に残っているものであってよい。

【0093】

この場合は初期効率及び容量特性が非常に優秀であり、酸素の含有量が少ない場合、体積の膨張による問題が発生し得るが、ケイ素系複合体は多孔性であるため、体積の膨張による問題もまた防止されて優れた特性を有する負極活物質を提供することができるようになる。

20

【0094】

ただし、還元反応が起こらないか、再酸化によって酸素が複合体内に依然として存在し、 a が0でなく、0から1の範囲で数値を有する場合であるとしても、既存にエッチング工程を介して多孔性シリコンを形成する場合に比べて寿命特性が大幅に改善可能であり、炭素コーティング層の形成により電解液との接触面積である比表面積が減少して寿命特性の改善に役立ち、導電性の向上に大きな役割を担うことができる。

【0095】

また、前記熱還元は、不活性ガスを流しながら行なわれてよく、ここで使用可能な不活性ガスは、例えば、 Ar 、 N_2 、 Ne 、 He 、 Kr またはこれらの混合ガスなどが適用されてよい。

30

【0096】

前記熱処理する段階は、金属還元剤、例えば、マグネシウムを含む金属性パウダーまたは金属性ガスとケイ素系前駆体を混合した反応物を反応炉で反応させるものであってよく、例えば、ケイ素系前駆体と金属還元剤である Mg との間の接触面積を最大化し、均一な反応を維持するため、ロータリキルン(Rotary kiln)で行なわれてよい。

【0097】

本明細書に係る負極活物質の製造方法は、熱処理する段階で前記ケイ素系前駆体と金属還元剤の割合を調節することにより、最終的に生成されるケイ素系複合体内の酸素量を制御することができる。ケイ素系複合体の酸素量の制御のためには、前記ケイ素系前駆体対金属還元剤のモル比は1:0.001から1:1のものであってよい。

40

【0098】

金属還元剤の量が多いほど多量のケイ素系前駆体を還元させることができるため、熱還元に用いられる金属還元剤の量を制御することにより、製造されるケイ素系複合体に含まれている酸素の含有量を容易に制御することができるものであり、ひいてはケイ素系複合体内でシリコンの割合をさらに大きくすることもできるのである。

【0099】

一例として、前記金属還元剤として Mg を含むことができる。これに伴い、ケイ素系前駆体と還元剤である Mg の化学量論的な反応(stoichiometric reaction)は次の通りである：

50

[反応式 1]



【 0100 】

つまり、前記反応式 1 でのように、金属は還元剤としてシリカを還元させ、それに伴って金属は酸化されて金属酸化物を生成し、シリカは還元されてシリコンを生成することができる。さらに、還元剤として、Mg 以外の他の金属性還元剤が用いられてよく、以上の場合も、前記反応式と似た反応によってケイ素系前駆体の還元が起こるようになる。

【 0101 】

本明細書の一実施形態によれば、前記ケイ素系複合体を製造する段階は、酸水溶液を利用して還元された不純物を除去する段階を含むものであってよい。

10

【 0102 】

前記酸水溶液は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などが用いられてよく、好ましくは塩酸水溶液が用いられてよく、約 0.1 から 10 N で用いられてよい。塩酸が 0.1 N 未満で用いられれば、不純物が完全に除去されないことがあり、10 N 超過で過量用いられれば、製造効率が低下し得る。除去される不純物は MgO、Mg₂Si、Mg₂SiO₄ などであってよく、金属還元剤として用いられる金属の種類によって変わり得る。

【 0103 】

前記ケイ素系複合体から金属酸化物である副産物を除去した後は、一般的な洗浄及び乾燥の段階を経て、非晶質シリコン、結晶質シリコン及び結晶質シリカを含むケイ素系複合体を得ることができる。

20

【 0104 】

前述したところのように、SiO を還元して製造されたケイ素系複合体は、結晶質シリコン、非晶質シリコン及び結晶質シリカを含むことができる。前記ケイ素系複合体を含む負極活物質は、非晶質シリカと電解液に含まれたリチウムとの反応を排除することができ、二次電池の初期効率及び容量特性を向上させることができる。

【 0105 】

本発明のまた他の一実施形態において、前記負極活物質の製造方法によって製造された負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【 0106 】

前記リチウム二次電池は、正極活物質を含む正極；分離膜；前記負極活物質を含む負極；及び電解質を含み、前記負極活物質は負極で製造されてよい。例えば、本発明の一実施形態に係る負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電材と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

30

【 0107 】

前記バインダーは、ポリビニリデンフルオリド - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HEP)、ポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブチレンゴム (SBR)、フッ素ゴム、多様な共重合体などを挙げることができる。

40

【 0108 】

前記溶媒には、N - メチル - 2 - ピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。

【 0109 】

前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラッ

50

ク、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてよい。

【0110】

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【0111】

前述した負極の製造と同様に、正極活物質、導電材、結合剤及び溶媒を混合してスラリーを製造した後、これを金属集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた正極活物質フィルムを金属集電体にラミネーションして正極を製造することができる。

10

【0112】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、 y は $0 \sim 0.33$ である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B または Ga であり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である) で表される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta であり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である) または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn である) で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式の Li の一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 などを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

20

【0113】

前記分離膜は、従来分離膜に用いられる通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して用いることができる。通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を用いることができるが、これに制限されるものではない。

30

【0114】

本発明の実施例で用いられる電解質において、電解質として含まれ得るリチウム塩は、二次電池用電解質に通常用いられるものらであれば制限なく使用可能であり、例えば、前記リチウム塩の陰イオンには、 F^- 、 Cl^- 、 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^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択される1種を用いることができる。

40

【0115】

本発明の一実施形態で用いられる電解質において、電解質に含まれる有機溶媒には、通常用いられるものらであれば制限なく使用可能であり、代表的にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート

50

、スルホラン、ガンマ - ブチロラクトン、プロピレンサルファイト及びテトラヒドロフランからなる群より選択される1種以上を用いることができる。

【0116】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒として誘電率が高く電解質内のリチウム塩をよく解離させるので好ましく使用可能であり、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適した割合で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解質を製造することができるので、さらに好ましく使用可能である。

【0117】

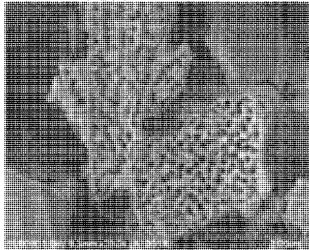
選択的に、本発明の一実施形態に基づいて貯蔵される電解質は、通常の電解質に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0118】

正極と負極の間に分離膜を配置して電池構造体を形成し、前記電池構造体をワインディングするか折り畳んで円筒形電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、電解質を注入すれば二次電池が完成される。もしくは、前記電池構造体をパイセル構造に積層した後、これを電解質に含浸させ、得られた結果物をパウチに入れて密封すれば二次電池が完成される。

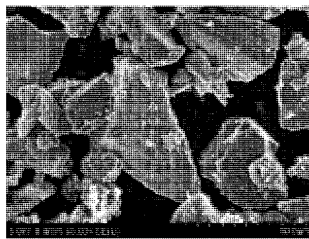
【図1】

[5-1]



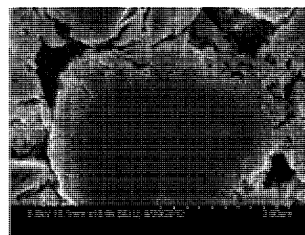
【図2】

[5-2]



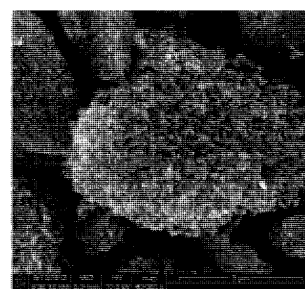
【図3】

[5-3]



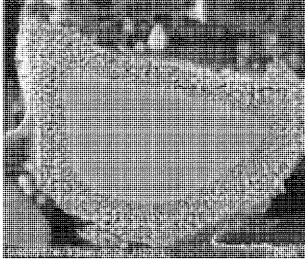
【図4】

[5-4]



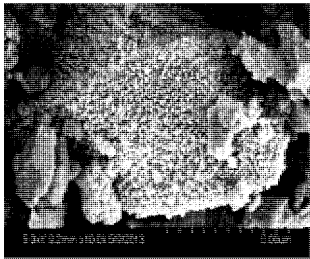
【 図 5 】

[5-5]




【 図 6 】

[5-6]



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2016/010682
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</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 4/13; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/134 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 composite, carbon coating layer, meso pore, huge pore, bimodal pore structure, negative active material, heat reduction, metal reducing agent, acidic aqueous solution, impurity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0050504 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See paragraphs [0021]-[0025], [0031]-[0036], [0039]-[0041], [0061]; claims 1, 3, 5-15.	1-19
Y	KR 10-2013-0118191 A (LG CHEM, LTD. et al.) 29 October 2013 See paragraphs [0050]-[0060], [0067]-[0070], [0081]-[0082]; claims 1-4, 10, 18, 19; table 1.	1-19
A	KR 10-1280546 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 01 July 2013 See paragraphs [0052]-[0055]; claims 1, 3, 4, 8-11, 19, 20.	1-19
A	KR 10-1345708 B1 (DREAMGREENERS INC.) 27 December 2013 See paragraphs [0045], [0046], [0049]-[0051]; claims 1-3, 8-10, 13, 14.	1-19
A	KR 10-2014-0091371 A (YEIL ELECTRONICS CO., LTD.) 21 July 2014 See paragraphs [0022], [0023]; claims 1, 5-8.	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 DECEMBER 2016 (28.12.2016)		Date of mailing of the international search report 28 DECEMBER 2016 (28.12.2016)
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/KR2016/010682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0050504 A	08/05/2015	CN 104813522 A	29/07/2015
		EP 2905832 A1	12/08/2015
		JP 2016-506029 A	25/02/2016
		KR 10-1685765 B1	12/12/2016
		TW 201530872 A	01/08/2015
		US 2016-0028065 A1	28/01/2016
		WO 2015-065095 A1	07/05/2015
KR 10-2013-0118191 A	29/10/2013	JP 2013-225469 A	31/10/2013
		JP 5686441 B2	18/03/2015
		KR 10-1501804 B1	12/03/2015
		US 2013-0280614 A1	24/10/2013
KR 10-1280546 B1	01/07/2013	KR 10-2012-0066349 A	22/06/2012
KR 10-1345708 B1	27/12/2013	NONE	
KR 10-2014-0091371 A	21/07/2014	KR 10-1463171 B1	21/11/2014
		WO 2014-109485 A1	17/07/2014

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/010682

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 4/134(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 4/13; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/134 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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 규소계 복합체, 탄소 코팅층, 메조기공, 거대기공, 마이모달 기공 구조, 음극 활물질, 열환원, 금속 환원제, 산성 수용액, 불순물		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0050504 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 단락 [0021]-[0025], [0031]-[0036], [0039]-[0041], [0061]; 청구항 1, 3, 5-15 참조.	1-19
Y	KR 10-2013-0118191 A (주식회사 엘지화학 등) 2013.10.29 단락 [0050]-[0060], [0067]-[0070], [0081]-[0082]; 청구항 1-4, 10, 18, 19; 표 1 참조.	1-19
A	KR 10-1280546 B1 (한양대학교 산학협력단) 2013.07.01 단락 [0052]-[0055]; 청구항 1, 3, 4, 8-11, 19, 20 참조.	1-19
A	KR 10-1345708 B1 (주식회사 드림그리너스) 2013.12.27 단락 [0045], [0046], [0049]-[0051]; 청구항 1-3, 8-10, 13, 14 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0091371 A (주식회사 예일전자) 2014.07.21 단락 [0022], [0023]; 청구항 1, 5-8 참조.	1-19
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2016년 12월 28일 (28.12.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 12월 28일 (28.12.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/010682

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0050504 A	2015/05/08	CN 104813522 A EP 2905832 A1 JP 2016-506029 A KR 10-1685765 B1 TW 201530872 A US 2016-0028085 A1 WO 2015-065095 A1	2015/07/29 2015/08/12 2016/02/25 2016/12/12 2015/08/01 2016/01/28 2015/05/07
KR 10-2013-0118191 A	2013/10/29	JP 2013-225469 A JP 5686441 B2 KR 10-1501804 B1 US 2013-0280614 A1	2013/10/31 2015/03/18 2015/03/12 2013/10/24
KR 10-1280546 B1	2013/07/01	KR 10-2012-0066349 A	2012/06/22
KR 10-1345708 B1	2013/12/27	없음	
KR 10-2014-0091371 A	2014/07/21	KR 10-1463171 B1 WO 2014-109485 A1	2014/11/21 2014/07/17

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, 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

(72)発明者 ヨン・ジュ・イ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 ウン・キョン・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA24 AA25 AA50 BB05 BB15 DD03 DD04 DD05 GG02
GG03 HH13 JJ09 JJ14 JJ15 JJ16 JJ47 LL03 MM03 MM36
QQ09 RR04 RR30 TT01 TT05 TT08 UU30
5H050 AA07 AA08 AA13 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CB02
CB11 FA13 FA17 FA18 GA02 GA12 GA15 GA22 GA27 GA29
HA01 HA02 HA04 HA05 HA06 HA07 HA09 HA12 HA14