

(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2016-506035

(P2016-506035A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	4G072
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 C	5H050
H01M 4/48 (2010.01)	H01M 4/36 E	
C01B 33/02 (2006.01)	H01M 4/48 Z	
	C01B 33/02 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-546735 (P2015-546735)
 (86) (22) 出願日 平成25年8月27日 (2013. 8. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年4月8日 (2015. 4. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2013/007687
 (87) 国際公開番号 W02014/088187
 (87) 国際公開日 平成26年6月12日 (2014. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 10-2012-0140432
 (32) 優先日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

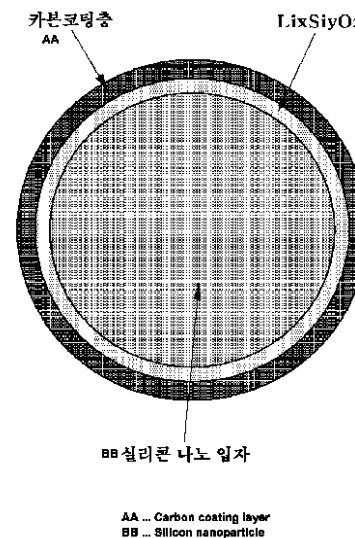
(71) 出願人 503447036
 サムスン エレクトロニクス カンパニー
 リミテッド
 大韓民国・443-742・キョンギード
 ・スウォンシー・ヨントンク・サムスン
 ーロ・129
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100154922
 弁理士 崔 允辰
 (74) 代理人 100140534
 弁理士 木内 敬二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面改質された負極活物質用シリコンナノ粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、シリコンナノ粒子の製造または後処理過程でリチウムソース及びカーボンソースを添加し、表面に $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 相の被膜及びカーボン(C)コーティング層を含むように表面を改質させたシリコンナノ粒子を提供する。本発明によれば、粉碎過程で非常に容易に酸化されるシリコンナノ粒子の表面酸化を防止することができる。酸化が防止されたシリコンナノ粒子を負極材として使用することによって、酸化被膜によって容量が減少し、電解液が枯渇するなどの問題を解消することができ、それによってリチウム二次電池特性が劣化する現象を防ぐことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ [但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0 < z < 2(x + 4y)$] 相の酸化被膜及びカーボン (C) 層を含むシリコンナノ粒子。

【請求項 2】

シリコン粒子にリチウム (Li) 及びカーボン (C) ソースを投入して混合する段階と；前記混合物を $700 \sim 1200$ の温度範囲で熱処理する段階と；を含むことを特徴とするシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記シリコンナノ粒子には、カーボンソースを追加に投入して混合した後、 $900 \sim 1200$ の温度範囲で熱処理する段階が含まれることを特徴とする請求項 2 に記載のシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記シリコン粒子の粒径は、 $5 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載のシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記リチウムソースは、 Li_2CO_3 または LiOH であることを特徴とする請求項 2 に記載のシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記カーボンソースは、黒鉛、ピッチ、尿素またはスクロースよりなる群から選択された一種以上であることを特徴とする請求項 2 に記載のシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記混合は、湿式粉碎または乾式粉碎によって行われることを特徴とする請求項 2 に記載のシリコンナノ粒子の製造方法。

【請求項 8】

請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載の製造方法から製造されたシリコンナノ粒子を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 9】

請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載の製造方法から製造されたシリコンナノ粒子を負極活物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンナノ粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳細には、粒径 $5 \sim 500 \text{ nm}$ のシリコン粒子の表面をリチウムソース及びカーボンソースで表面改質することによって、電池特性の向上をもたらすシリコンナノ粒子の製造方法及びそれから製造されるシリコンナノ粒子を提供する。

【背景技術】

【0002】

電子、情報通信産業は、電子機器の携帯化、小型化、軽量化及び高性能化を通じて急速に発展しており、これら電子機器の電源として高容量、高性能を具現することができるリチウム二次電池に対する需要が急増している。リチウムイオンの挿入、脱離を通じて充放電を繰り返しながら使用されるリチウム二次電池は、情報通信のための携帯用電子機器はもちろん、電気自動車など中大型デバイスの必須電源として位置付けられて使用されている。リチウム二次電池は、携帯電話のような小型デバイスの電源に使用される電池セルは勿論、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールの単位セルとして好ましく使用されることができる。適用可能な中大型デバイスとしては、電動工具 (Power Tool) ；電気自動車 (Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle、HEV) 及びプラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PH

10

20

30

40

50

EV)を含む電気自動車；電気自転車(Ebike)、電気スクーター(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート(Electric Golf Cart)；電気トラック；電気商用車；電力保存用システムなど多様である。これら製品の性能向上のためには、小型化及び軽量化が可能であり、かつ高容量、高エネルギー密度、安定性及び寿命特性を確保することができるリチウム二次電池の開発が必須である。

【0003】

リチウム二次電池の性能向上には、根本的に負極、正極、分離膜及び電解液の構成要素の開発が重要であり、そのうち、負極は、容量増大のための負極材の開発に焦点が合わせてられている。従来、リチウム二次電池の負極活物質としては、リチウム金属を使用した、リチウム金属は、デンドライト(dendrite)の形成によって電池の短絡が発生し、爆発の危険性があるので、現在は、リチウム金属の代わりに炭素系負極活物質が多く使用されている。炭素系負極活物質としては、グラファイト(graphite)、人造黒鉛のような結晶質系炭素と、ソフトカーボン(soft carbon)、ハードカーボン(hard carbon)のような非晶質系炭素があり、特に結晶質系炭素のうちグラファイトが代表的に使用されている。しかし、グラファイトのような炭素系負極活物質を高容量リチウム二次電池に適用するには限界がある。

10

【0004】

このような問題点を改善するために、現在、金属系負極活物質が活発に研究されている。例えば、シリコン(Si)、錫(Sn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)などの金属または半金属を負極活物質として活用したりリチウム二次電池が研究されており、このような材料は、炭素系負極活物質より多いリチウムイオンを吸蔵、放出することができ、高容量及び高エネルギー密度を有する電池の製造に適している。

20

【0005】

シリコン(Si)は、炭素系負極活物質よりサイクル特性が低く、それが実用化の障害となっている。その理由は、シリコンをリチウムイオンの吸蔵、放出材料として使用する場合、充放電過程での体積の変化によって活物質間の電氣的接触性が低下するか、または集電体から活物質が剥離される現象が発生するからである。すなわち負極活物質に含まれたシリコンは、充電によってその体積が300%以上膨張し、この際に加えられる機械的応力(mechanical stress)が電極の内部と表面にクラック(crack)を発生させる。また、放電によってリチウムイオンが放出されれば、収縮し、このような充放電サイクルを繰り返すようになれば、活物質が集電体から脱落し、シリコン粒子と活物質との間に生ずる空間に起因して電氣的絶縁が発生する場合があります、電池寿命が急激に低下する問題点がある。

30

【0006】

前記問題点を解決するために、シリコン粒子のサイズを低減する試みをしている。ところが、シリコンの場合、粉碎過程を通じて比較的容易にナノ粒子で製造が可能であるが、シリコンをナノ粒子化する過程で表面が酸化しやすく、容量減少及び酸化被膜の形成によって電池特性が低下する。このような表面酸化による問題点は、特に粒子のサイズがナノスケールにまで小さくなる場合、金属体積に対する被膜体積の分率が大きくなり、さらに大きな問題となる。また、酸化被膜が電解液と反応して溶け出て、さらに表面に酸化膜が形成される過程の繰り返しで電解液を枯渇させる原因になる。このような表面酸化の抑制のために、溶媒、非活性雰囲気などによって工程費用が増加し、またナノ粒子自体は、単位重さ当たりの体積が大きくなって、取り扱いが難しいという問題がある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、リチウム二次電池負極材用活物質としてのシリコンナノ粒子の酸化を防止し、酸化被膜の生成によって電池特性が劣化することを防止しようとするものである。このために、シリコン表面に酸化抑制のための保護被膜を含むシリコンナノ粒子及びその製造

50

方法を提供する。また、本発明は、前記シリコンナノ粒子をリチウム二次電池の負極材に使用するために、2次粒子に製造する過程でカーボンソースの量を増加させ、SiとCの混合比率を制御することによって、容量調節が容易な負極材物質を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、表面に $Li_xSi_yO_z$ [但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0 < z \leq 2(x + 4y)$]酸化被膜及びカーボン(C)コーティング層を含むシリコンナノ粒子を提供する。

【0009】

本発明は、シリコン粒子にリチウム(Li)及びカーボン(C)ソースを投入して混合する段階と；前記混合物を700～1200の温度範囲で熱処理する段階と；を含むことを特徴とするシリコンナノ粒子の製造方法を提供する。

10

【0010】

好ましくは、前記シリコンナノ粒子には、カーボンソースを追加で投入して混合した後、900～1200の温度範囲で熱処理する段階が含まれてよい。

【0011】

好ましくは、前記シリコン粒子の粒径は、5～500nmの範囲である。

【0012】

好ましくは、前記リチウムソースは、 Li_2CO_3 またはLiOHである。

【0013】

好ましくは、前記カーボンソースは、黒鉛、ピッチ(Pitch)、尿素(Urea)またはスクロース(sucrose)である。

20

【0014】

好ましくは、前記混合は、湿式粉碎または乾式粉碎によって行われることができる。

【0015】

本発明は、前記シリコンナノ粒子を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【0016】

本発明は、前記シリコンナノ粒子を負極活物質として含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

30

【0017】

本発明は、リチウム二次電池の負極材に使用されるシリコンナノ粒子の製造過程でリチウムソース及びカーボンソースでナノ粒子表面を改質することによって、粒子表面の酸化を防止することができる。酸化が防止されたシリコンナノ粒子を負極材に使用することによって、酸化被膜によって容量が減少し、電解液が枯渇することなどによるリチウム二次電池特性の劣化を防止することができる。また、負極材に使用するためにシリコンナノ粒子に追加してカーボンソースを供給して混合する方法でシリコンと炭素の比率を調節することができ、リチウム二次電池の容量調節を容易に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

40

【図1】本発明のシリコンナノ粒子の断面図である。

【図2】本発明の2次粒子の断面図である。

【図3】実施例1で製造されたシリコンナノ粒子のTEM分析結果である。

【図4】実施例1で製造されたシリコンナノ粒子の2次粒子のSEM分析結果である。

【図5】実施例2で製造されたシリコンナノ粒子の2次粒子のSEM分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、リチウム二次電池の負極材に使用されるシリコンナノ粒子の製造過程で粒子表面が容易に酸化する現象を防止するために、粒子の製造過程中、または製造過程後にリチウムソース及びカーボンソースを投入して混合する方法で製造されるシリコンナノ粒子

50

及びシリコン粒子の表面を改質する方法及びそれから製造されるリチウム二次電池を提供する。

【0020】

本発明のシリコンナノ粒子は、図1に示されるように、球形のシリコン金属の表面に $Li_x Si_y O_z$ 相〔但し、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0 < z < 2(x + 4y)$ 〕の被膜及びカーボン(C)コーティング層を含む。前記 $Li_x Si_y O_z$ 相の被膜は、リチウムソースとシリコン金属から形成される酸化物の形態であって、 x 、 y 及び z の比率は、リチウムソース及びシリコンの比率、反応条件によって広い範囲で選択されることができる。すなわち $Li_x Si_y O_z$ 相の被膜は、リチウムとシリコンの或る可能な複合酸化物の形態でも形成及び存在することができる。また、前記 $Li_x Si_y O_z$ 相の被膜は、シリコンナノ粒子の製造過程中または製造後にいつでも、シリコンがリチウムソースと混合され熱処理される場合に形成され得る。リチウムソースが投入される前にシリコン粒子の表面にシリコン酸化物が形成された場合にも、リチウムソースと混合し熱処理をすれば、 $Li_x Si_y O_z$ 相の被膜に変わる。または、リチウムソースが投入されても、シリコン(Si)が空気中の酸素(O)と先に反応して生成されるシリコン酸化被膜が優先的に形成されることができる。

10

【0021】

次に、カーボンソースは、リチウムソースとともにまたは別に投入されることができ、いずれの場合でも、投入されたカーボンソースは、SiまたはLiとの反応性が低く、熱処理する過程に自然に粒子の表面に押されて、結局、図1に示されたように粒子表面の最上層にコーティング層を成すようになる。したがって、本発明のシリコンナノ粒子は、 $Li_x Si_y O_z$ 相の被膜及びその上に形成された炭素コーティング層を含む形態に表面改質される。このように表面が改質されたシリコンナノ粒子は、これ以上の酸化が起きないため、これをリチウム二次電池負極材に使用する場合、酸化による電池特性の劣化の問題が解消される。また、表面にコーティングされた炭素層は、伝導性向上の効果をもたらす。

20

【0022】

本発明のリチウム二次電池用負極活物質に含まれるシリコン粒子は、粒径が5～500nmである。シリコン粒子の粒径が5nm未満なら、シリコン粒子間の凝集が発生し、活物質内に均一に分散しにくい場合があり、シリコン粒子の粒径が500nmを超過すれば、充放電過程で体積変化が激しくなって、電気的接触性が低下するか、または集電体から活物質が剥離し得るためである。シリコン粒子の製造及び取り扱い工程と電池特性を考慮すれば、より好ましい粒径は、40～150nmの範囲と言える。

30

【0023】

シリコンナノ粒子は、ビーズミリング(bead milling)またはボールミリング(ball milling)のような機械的処理方法によって粉砕されることができ、この場合には、シリコン金属を適正水準に粉砕した後、リチウムソース及びカーボンソースをさらに混合し、一緒に粉砕する。前記粉砕には、湿式粉砕または乾式粉砕の方法を使用することができる。前記粉砕の過程で湿式粉砕の場合、乾燥時、乾式粉砕の場合、回収時に空気中に露出させることによって、Si表面に $SiO_{2-\alpha}$ ($\alpha > 0$) 形態の酸化膜が形成されるようにする。特別に人為的に酸化雰囲気との接触を遮断せず、空気中に露出させる工程を進行すると、大気中の酸素と反応し、酸化膜が自然に生成される。その後、700～1200の温度範囲で熱処理し、シリコン表面で $SiO_{2-\alpha}$ ($\alpha > 0$) のシリコン酸化物とリチウムソースが反応し、 $Li_x Si_y O_z$ 相を形成しながら、その表面には、カーボンコーティング層が形成された複合体が得られる。カーボンソースをカーボン化させる温度は、前記温度範囲なら十分であるが、3000程度で行う場合、黒鉛化されるため、さらに良い特性を発揮することができる。しかし、1200以上の高温では、複合相の分解と二次相が生成される問題が発生するので、複合相をどのように制御するかによって、温度を決定することができる。

40

【0024】

50

この際、熱処理環境（雰囲気）は、使用されたカーボンソースによってさらに良い特性を具現するために、好ましく制御されることができる。例として、ピッチ（Pitch）のようなカーボンソースを使用する場合、熱処理後にカーボン化されない不純物の含量を低減するためには、200 までは、酸素を流しながら熱処理をした後、それ以上の温度は、還元雰囲気を維持することが良い。一方、プラズマなど、粉碎過程なしにシリコンナノ粒子を直接製造することができる工程から製造されたシリコンナノ粒子は、粒子の製造後に別途の過程でリチウムソース及びカーボンソースと混合し、混合する過程の間や混合した後に空气中に露出させることによって、シリコンナノ粒子の表面に $\text{SiO}_2 - \alpha$ （ $\alpha > 0$ ）形態のシリコン酸化被膜が形成されるようにする。その後、前記と同一の熱処理過程を通じて表面が改質されたシリコンナノ粒子を製造することができる。

10

【0025】

前記リチウムソースとしては、好ましくは、 Li_2CO_3 または LiOH が使用されることができるが、シリコン粒子の表面に $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 相の被膜を形成するようにリチウムを供給する化合物なら、制限なしに使用可能である。また、前記カーボンソースとしては、好ましくは、黒鉛（天然、人造など）、ピッチ（Pitch）、尿素（Urea）またはスクロース（sucrose）を使用することができるが、この場合にも、シリコンナノ粒子の表面に炭素を供給し、炭素コーティング層を形成することができるものなら、制限なしに使用可能である。但し、前記カーボンソースは、シリコンナノ粒子を製造する段階で必ず添加しなければならないものではなく、後述する2次粒子の製造過程で投入されることができる。

20

【0026】

次に、シリコンナノ粒子は、比表面積があまりにも大きくて、単独で使用しにくいので、通常、2次粒子の凝集体の形態で製造するか、または多様な複合化過程を通じて活物質として容易に使用されるように製造され得る。このような2次粒子の製造過程で本発明は、カーボンソースと混合してカーボンの量をふやすことによって、図2に示されるように、最終的に得られる活物質でCの比率が増加した形態の複合体を製造することができる。したがって、本発明は、前記シリコンナノ粒子にカーボンソースを追加で投入して混合した後、熱処理することによって、シリコンナノ粒子の凝集体の形態である2次粒子を製造することを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

30

【0027】

前記混合過程では、シリコンナノ粒子に対してカーボンソースの含量を自由に追加して混合することによって、SiとCの比率を調節することができる。この際、投入されるカーボンソース全体は、負極活物質のうち炭素の量が99重量%未満の範囲となるように添加することが好ましい。前記範囲は、熱処理後に最終的に得られる活物質に存在する炭素の量を意味するものである。カーボンソースによって最終活物質に残留する炭素の重さが異なるので、カーボンソースの添加量は、これによって調整されることができる。

【0028】

カーボンソースを追加した後、2次粒子を製造する過程では、例として、湿式混合後、噴霧乾燥する方法または湿式混合から得られるスラリーを非整形状態に乾燥した後、適正なサイズに粉碎する方法を使用することができる。また、乾式混合時には、ペレットなどの形態で製造した後、適正なサイズに粉碎する方法を使用することができる。また、前記工程で得られる粒子を900～1200 の温度範囲で熱処理し、最終的にリチウム二次電池の負極活物質として使用することができる2次粒子の製造を完成する。この際、熱処理環境（雰囲気）は、前述したように、追加投入されたカーボンソースによってさらに良い特性を具現するために、酸素雰囲気または還元雰囲気に好ましく制御されることができる。

40

【0029】

本発明の他の態様によれば、前述したようなシリコンナノ粒子またはその2次粒子を負極活物質として含むリチウム二次電池の負極及びこれを含むリチウム二次電池が提供される。前記負極には、シリコンナノ粒子など以外に導電性を増加させるための導電剤及び結

50

合剤が含まれる。本発明の負極の製造方法には、特別な制限がなく、当業界に公知である方法を使用して製造することができる。一実施例で、本発明の負極は、負極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒を混合し、スラリーを製造した後、これを銅のような負極集電体上に塗布及び乾燥することによって製造されることができ、必要に応じて前記混合物に充填剤を添加することができる。

【0030】

以下、実施例により発明を詳細に説明する。しかし、これらの実施例は、発明の理解を助けるためのものに過ぎず、本発明の範囲がこれら実施例に限定されるものではない。

【0031】

実施例 1

10

(シリコンナノ粒子の製造)

純粋な水 500 mL 及び MEMC 社のポリシリコン製造後に生成される副産物であるシリコンダスト 25 g を外部の 1200 mL 分散容器に入れ、分散したスラリーを作った後、内部容積が 150 mL のビーズミル (Beads-mill) で 0.03 mm サイズのビーズを利用して周速 11 m/sec の条件で 2 時間スラリーを循環させながら粉砕した。これに LiOH 1 g 及び尿素 (Urea) (シグマアルドリッチ社、U7129) 2 g を投入し、30 分間さらに粉砕した。これを、東進技研社の 005 R モデルで、チャンバ内部温度は 250、バックフィルタ温度は 120 の条件が維持されるようにノズルを利用して噴霧乾燥した。得られる粉末を 800 の温度で 2 時間維持しながら熱処理し、表面改質されたシリコンナノ粒子を獲得した。

20

【0032】

(2 次粒子の製造)

前記方法で獲得したシリコンナノ粒子 20 g、ピッチ (pitch) (JFE 社、MCP-350C) 2 g 及び黒鉛 (Morgan SKG-1) 20 g を混合した後、混合粉末を、200 までは、酸素を流しながら熱処理をし、その後、さらに窒素雰囲気中で 1000 の温度で 2 時間維持しながら熱処理し、2 次粒子を製造した。

【0033】

実施例 2

実施例 1 でシリコンナノ粒子の製造過程で尿素の代わりにスクロース (sucrose) (シグマアルドリッチ社、S9378) 1 g を使用して、噴霧乾燥の代わりに 120 で 24 時間オープン乾燥することを除いて同一の方法でシリコンナノ粒子を製造し、ここで獲得したシリコンナノ粒子から実施例 1 と同一の方法で 2 次粒子を製造した。

30

【0034】

評価

1) 粒子の特性分析

実施例 1 及び 2 で製造されたシリコンナノ粒子とその 2 次粒子の TEM 及び SEM 分析結果を図 3、図 4 及び図 5 に示した。図 3 を参照すれば、シリコンナノ粒子は、粒径 100 nm 以下であり、2 次粒子の表面には、シリコンとリチウムの複合層及び炭素コーティング層が形成されていることを確認することができる。図 4 及び図 5 を参照すれば、シリコンナノ粒子と黒鉛がよく複合化され、2 次粒子を形成していることを確認することができる。

40

【0035】

2) 電池特性分析

実施例 1 で製造されたシリコンナノ粒子と黒鉛 (Morgan 社、SKG-1)、導電剤 (super p black、SPB)、結合剤 (ポリフッ化ビニリデン、polyvinylidene fluoride、PVDF) を 40:40:10:10 の重量比で準備した。結合剤を混合器 (ミニミル、mini mill) を使用して溶媒である NMP (N-methylpyrrolidone、99%、Aldrich Co.) に 10 分間溶解させた後、2 次粒子と導電剤を入れ、30 分間攪拌し、均質なスラリーを得た。製造されたスラリーを銅ホイルにブレード (blade) を利用して塗布した後、

50

110 のオープンで2時間乾燥して溶媒を蒸発させた後、ロールプレス (roll press) を使用して圧着した。製造された負極を120 真空オープンで12時間乾燥した。正極は、リチウム金属ホイルを使用した。前記乾燥した負極を直径1.4 cm サイズに切った後、前記製造された正極、及び1M LiPF₆ がエチレンカーボネート (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) (v/v = 1/1) 及びビニレンカーボネート (VC、2重量%) にとけている溶液を電解質として使用して3216型コインセル (coin cell) を製造した。

【0036】

また、実施例1及び2で製造された2次粒子は、2次粒子、導電剤 (super p black、SPB)、結合剤 (ポリフッ化ビニリデン、polyvinylidene fluoride、PVDF) を80:10:10の重量比で準備したことを除いて、前記と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

10

【0037】

比較例

粒径が数十μmの商用シリコン粉末 (633097、98%、Aldrich Co.) を負極活物質として使用したことを除き、前記と同一に負極、正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0038】

前記製造されたリチウム二次電池に対して、電池の安定化のために24時間放置した後、Toyo System社のTOSCAT-3100充放電機器を使用して充放電実験を行った。充放電は、0.24 mA (1C/20) の電流で0.2~1.5 Vの電圧範囲で行った。リチウム二次電池の特性変化を表1に示す。表1から明らかなように、実施例の場合には、比較例と比較して一番目の放電容量が多少低く測定されたが、効率が非常に高く、十番目の放電容量では、比較例よりさらに高い容量と効率を維持していて、さらに容量と寿命特性に優れていることが分かる。

20

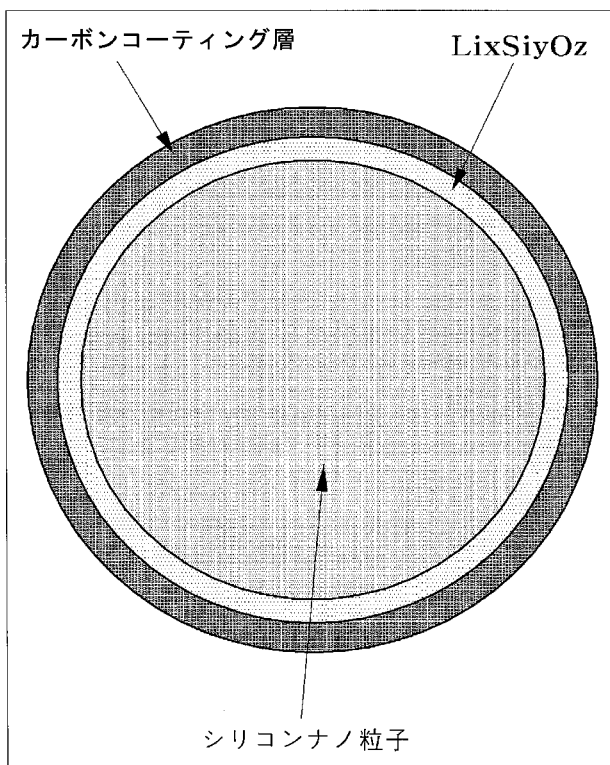
【0039】

【表1】

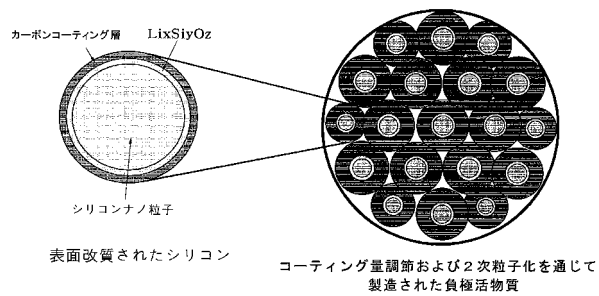
負極活物質	一番目の放電容量 (mAh/g)	一番目の効率 (放電容量 ／充電容量)	十番目の放電容量 (mAh/g)	十番目の効率 (放電容量 ／充電容量)
実施例1のシリコン ナノ粒子	1623.4	89.6	1549.1	97.8
実施例1の2次粒子	1704.0	93.1	1620.0	99.4
実施例2の2次粒子	1697.4	91.2	1609.1	99.3
比較例	2640.8	65.4	852.6	44.6

30

【図 1】



【図 2】



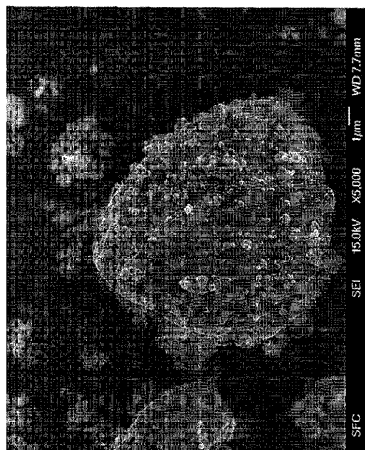
【図 3】

[Fig. 3]



【図 4】

[Fig. 4]



【図 5】

[Fig. 5]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007687**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 33/02(2006.01)i, C01D 15/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/02; H01M 4/583; H01M 4/48; B82B 3/00; NotA vai/lable; H01M 4/134; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 4/58; C01D 15/02; B82B 1/00

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 nano particle, lithium source, lithium oxide, carbon source, carbon source, lithium secondary battery, anode 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 10-2011-0124728 A (ROUTE JJ CO., LTD) 17 November 2011 See abstract; claims 1-3, 6 and 13; paragraphs [0001], [0009], [0017], [0018], [0020], [0021], [0024], [0031], [0032], [0039] and [0045] and figures 1-2.	2-9
A		1
A	KR 10-2012-0087000 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 06 August 2012 See abstract; claims 1, 3, 5 and 6; paragraphs [0001], [0024] and [0028].	1-9
A	KR 10-2011-0134793 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 15 December 2011 See abstract; claims 1, 7, 8 and 14; paragraphs [0001], [0024].	1-9
A	US 2006-0147797 A1 (WU, H.-C. et al.) 06 July 2006 See abstract; claims 1, 3, 6 and 9; paragraphs [0009], [0027]-[0029] and figure 1.	1-9
A	WO 2005-065082 A2 (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 21 July 2005 See abstract; claim 1; page 1, lines 6-9, page 2, line 16 - page 3, line 4; figure 1.	1-9

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 NOVEMBER 2013 (27.11.2013)

Date of mailing of the international search report

28 NOVEMBER 2013 (28.11.2013)

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/KR2013/007687

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0124728 A	17/11/2011	CN 102934265 A	13/02/2013
		EP 2571084 A2	20/03/2013
		JP 2013-528907 A	11/07/2013
		US 2013-0059203 A1	07/03/2013
		WO 2011-142575 A2	17/11/2011
		WO 2011-142575 A3	01/03/2012
		WO 2011-142575 A9	17/11/2011
KR 10-2012-0087000 A	06/08/2012	KR 10-1219171 B1	08/01/2013
KR 10-2011-0134793 A	15/12/2011	KR 10-1171954 B1	08/08/2012
US 2006-0147797 A1	06/07/2006	JP 2006-190642 A	20/07/2006
		TW 1263702 B	11/10/2006
WO 2005-065082 A2	21/07/2005	CA 2548988 A1	21/07/2005
		CA 2548988 C	13/08/2013
		CN 101359734 A	04/02/2009
		CN 101359734 B	01/09/2010
		CN 1894811 A	10/01/2007
		CN 1894811 B	27/10/2010
		CN 1894811 C0	10/01/2007
		EP 1702375 A2	20/09/2006
		EP 1702375 A4	04/11/2009
		EP 1702375 B1	10/04/2013
		ES 2405600 T3	31/05/2013
		JP 05-064803 B2	31/10/2012
		JP 2007-519182 A	12/07/2007
		KR 10-1167277 B1	27/07/2012
		KR 10-2006-0111588 A	27/10/2006
		TW 1361510 B	01/04/2012
		US 2005-0136330 A1	23/06/2005
		US 2009-0130562 A1	21/05/2009
		US 2009-0252864 A1	08/10/2009
		US 7618678 B2	17/11/2009
		US 7785661 B2	31/08/2010
		WO 2005-065082 A3	09/09/2005

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2013/007687

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 33/02(2006.01)i, C01D 15/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 33/02; H01M 4/583; H01M 4/48; B82B 3/00; NotA vai/lable; H01M 4/134; C01B 33/113; H01M 10/052; H01M 4/58; C01D 15/02; B82B 1/00

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: 실리콘 나노 입자, 리튬소스, 리튬 산화물, 탄소소스, 카본소스, 리튬이차 전지, 음극재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0124728 A (주식회사 루트케이제이) 2011.11.17 요약; 청구항 1-3, 6, 13; 단락 [0001], [0009], [0017], [0018], [0020], [0021], [0024], [0031], [0032], [0039], [0045] 및 도면 1-2 참조.	2-9
A		1
A	KR 10-2012-0087000 A (도레이첨단소재 주식회사) 2012.08.06 요약; 청구항 1, 3, 5, 6; 단락 [0001], [0024], [0028] 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0134793 A (고려대학교 산학협력단) 2011.12.15 요약; 청구항 1, 7, 8, 14; 단락 [0001], [0024] 참조.	1-9
A	US 2006-0147797 A1 (WU, H.-C. 외) 2006.07.06 요약; 청구항 1, 3, 6, 9; 단락 [0009], [0027]-[0029] 및 도면 1 참조.	1-9
A	WO 2005-065082 A2 (CONOCOPHILLIPS COMPANY) 2005.07.21 요약; 청구항 1; 페이지 1, 라인 6-9, 페이지 2, 라인 16 - 페이지 3, 라인 4; 도면 1 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“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

2013년 11월 27일 (27.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 11월 28일 (28.11.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/007687

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0124728 A	2011/11/17	CN 102934265 A EP 2571084 A2 JP 2013-528907 A US 2013-0059203 A1 WO 2011-142575 A2 WO 2011-142575 A3 WO 2011-142575 A9	2013/02/13 2013/03/20 2013/07/11 2013/03/07 2011/11/17 2012/03/01 2011/11/17
KR 10-2012-0087000 A	2012/08/06	KR 10-1219171 B1	2013/01/08
KR 10-2011-0134793 A	2011/12/15	KR 10-1171954 B1	2012/08/08
US 2006-0147797 A1	2006/07/06	JP 2006-190642 A TW I263702 B	2006/07/20 2006/10/11
WO 2005-065082 A2	2005/07/21	CA 2548988 A1 CA 2548988 C CN 101359734 A CN 101359734 B CN 1894811 A CN 1894811 B CN 1894811 C0 EP 1702375 A2 EP 1702375 A4 EP 1702375 B1 ES 2405600 T3 JP 05-064803 B2 JP 2007-519182 A KR 10-1167277 B1 KR 10-2006-0111588 A TW I361510 B US 2005-0136330 A1 US 2009-0130562 A1 US 2009-0252864 A1 US 7618678 B2 US 7785661 B2 WO 2005-065082 A3	2005/07/21 2013/08/13 2009/02/04 2010/09/01 2007/01/10 2010/10/27 2007/01/10 2006/09/20 2009/11/04 2013/04/10 2013/05/31 2012/10/31 2007/07/12 2012/07/27 2006/10/27 2012/04/01 2005/06/23 2009/05/21 2009/10/08 2009/11/17 2010/08/31 2005/09/09

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

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, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(72)発明者 ドン・ギユ・チャン

大韓民国・テジョン・301-131・ジュン・グ・ムンファ・1 - ドン・(番地なし)・ハンシン・ボルミ・アパート・201-104

(72)発明者 ジュ・ミェウン・イ

大韓民国・チュンチョンブク・ド・361-300・チョンジュ・シ・フンドク・グ・ボンミョン・ドン・2752・ヒュンダイ・アイ・パーク・105-1203

(72)発明者 キュ・ウン・シム

大韓民国・テジョン・301-837・ジュン・グ・ユチョン・1 - ドン・296-21

(72)発明者 ウー・ヨン・ヤン

大韓民国・テジョン・302-747・ソ・グ・ウォルピョン・2 - ドン・(番地なし)・ムグンファ・アパート・102-103

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 DD05 DD06 DD07 HH01 JJ02 JJ30 JJ34 JJ42
JJ47 MM02 MM36 QQ06 RR12 RR13 RR15 TT01 UU30
5H050 AA07 BA16 CB11 DA09 EA08 EA12 FA18 GA02 GA05 GA10
HA02 HA05 HA14