

(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2017-508240

(P2017-508240A)

(43) 公表日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z 5 H 0 5 0
C 2 2 C 9/10 (2006.01) C 2 2 C 9/10
C 2 2 C 30/02 (2006.01) C 2 2 C 30/02

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-543066 (P2016-543066) (86) (22) 出願日 平成26年12月9日 (2014.12.9) (85) 翻訳文提出日 平成28年6月23日 (2016.6.23) (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/012087 (87) 国際公開番号 W02015/099325 (87) 国際公開日 平成27年7月2日 (2015.7.2) (31) 優先権主張番号 10-2013-0163123 (32) 優先日 平成25年12月24日 (2013.12.24) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(71) 出願人 515013926 イルジン エレクトリックカンパニー リミテッド 大韓民国 445-380 キョンギ-ド ファソン-シ マンニョン-ロ 905 -17 (74) 代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重 (74) 代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦 (74) 代理人 100091214 弁理士 大貫 進介
---	---

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

(57) 【要約】

本発明の一実施例によるリチウム二次電池用負極活物質は、40乃至60at%のシリコン(Si)と、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)を含む合金を含んで、合金に含まれる銅(Cu)に対するアルミニウム(Al)の割合は30対70乃至65対35で、合金内で前記シリコン(Si)は実質的に金属間化合物を形成しないことを特徴とする。

	AA	BB	CC	DD	EE
	종류	조성	활물질 충전량 (mAh/g)	활물질 방전량 (mAh/g)	효율 (%)
FF	실시예 1	Si50(Cu61Al39)50	1443	1212	84
FF	실시예 2	Si50(Cu50Al50)50	1529	1301	85
FF	실시예 3	Si50(Cu33Al67)50	1724	1487	86
FF	실시예 4	Si60(Cu50Al50)37.5Fe2.5	1817	1598	86
FF	실시예 5	Si60(Cu50Al50)35Fe5	1589	1382	87
FF	실시예 6	Si60(Cu50Al50)35Fe2.5Zr2.5	1584	1378	87
FF	실시예 7	Si60(Cu50Al50)32.5Fe5Zr2.5	1516	1312	87
FF	실시예 8	Si60(Cu50Al50)35Fe2.5Ti2.5	1740	1499	86
FF	실시예 9	Si60(Cu50Al50)32.5Fe5Ti2.5	1650	1409	85
GG	비교예 1	Si70Ti15Fe15	1541	1267	82

AA ... Types
 BB ... Compositions
 CC ... Active material charge capacity (mAh/g)
 DD ... Active material discharge capacity (mAh/g)
 EE ... Efficiency (%)
 FF ... Example
 GG ... Comparative example 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

40 乃至 60 a t % のシリコン (S i) と、
銅 (C u) 及びアルミニウム (A l) を含む合金を含んで、
前記合金に含まれる前記銅 (C u) に対する前記アルミニウム (A l) の割合は 30 対 70
乃至 65 対 35 であり、

前記合金内で前記シリコン (S i) は実質的に金属間化合物を形成しないことを特徴とする、
リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記合金に含まれる前記銅 (C u) に対する前記アルミニウム (A l) の割合は 50 対 50
であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記合金に前記銅 (C u) が A a t % で含まれて、前記アルミニウム (A l) が B a t % で
含まれるとする時に、 $A + B$ は 30 乃至 40 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の
リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記合金は 1 乃至 5 a t % の鉄 (F e) をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載
のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記合金は 1 乃至 5 a t % のチタン (T i) をさらに含むことを特徴とする、請求項 4 に
記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 6】

前記合金は 1 乃至 5 a t % のジルコニウム (Z r) をさらに含む、請求項 4 に記載のリチ
ウム二次電池用負極活物質。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム二次電池用負極活物質に関するものであり、さらに詳細には、活物
質放電量が高くて初期効率が優秀なリチウム二次電池用負極活物質に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来リチウム電池の負極活物質としてはリチウム金属を使ったが、リチウム金属を使用
する場合デンドライト (dendrite) 形成による電池短絡が発生して爆発の危険性があるので
、リチウム金属の代わりに炭素系物質が負極活物質としてたくさん使われている。

【0003】

前記炭素系活物質としては、天然黒煙及び人造黒煙のような結晶質系炭素とソフトカー
ボン (soft carbon) 及びハードカーボン (hard carbon) のような非晶質系炭素がある。し
かし、前記非晶質系炭素は容量が大きい、充放電の過程で不可逆性が大きいという問題
点がある。結晶質系炭素としては黒煙が代表的に使われて、理論限界容量が 372 m A h
/ g として容量が高くて負極活物質に利用されている。

【0004】

次世代高容量リチウム電池の開発のためには黒煙の容量を飛び越える高容量の負極活物
質の開発が必須である。このために現在活発に研究されている物質がシリコン系の負極活
物質である。シリコンは高容量でありながら高エネルギー密度を持って、炭素系材料を利
用した負極活物質より多いリチウムイオンを吸蔵及び放出することができて高容量及び高
エネルギー密度を有する二次電池を製造することができる。

【0005】

シリコン活物質は嵩膨張問題を持っているが、これを解決するために金属母材内にシリ
コンを微細に分散させるシリコン合金が一番可能性ある技術として考慮されている。代
表的なシリコン系合金が韓国特許公報第 10 - 1263265 号に開示されている。より具

10

20

30

40

50

体的に、前記特許公報にはシリコン(Si)、チタン(Ti)及び鉄(Fe)を67%:16.5%:16.5%、70%:15%:15%または74%:13%:13%の割合で混合して高容量特性を持ちながらサイクル寿命を向上させることができるシリコン系合金が開示されている。

【0006】

しかし、シリコン(Si)、チタン(Ti)及び鉄(Fe)を含むシリコン系合金は、金属間化合物であるTiFeSi₂相のマトリックスを含むために、実質的にリチウムイオンの充放電に關与するシリコンの量は少なくなる。言わば、シリコン(Si)、チタン(Ti)及び鉄(Fe)を70%:15%:15%の割合で含むシリコン系合金は略30%のシリコンがTiFeSi₂相を形成するのに使われるため、実質的に40%のシリコンだけがリチウムイオンの吸蔵及び放出に關与するものである。このような事実に起因して、シリコン(Si)、チタン(Ti)及び鉄(Fe)を含むシリコン系合金を利用した負極活物質は相対的に少ない容量を有するようになるが、これは高容量の電池を要求する消費者のニーズにも符合しないし、高容量電池を具現するのに好適なシリコンの長所を制限するものである。

【0007】

さらに、一般的にシリコン系合金負極活物質はシリコン及び金属らを誘導溶解法やアーク溶解法などで溶融させた後に、微細ノズルを通じて前記溶融物を回転するキャバロールに分散させる急冷凝固法を利用して製造される。しかし、シリコンが高い含量で溶融物に含まれる場合、前記溶融物の粘度が高くなって微細ノズルを通じて噴射され難いため、工程収率が低下される問題点がある。このような問題点を解決するために、微細ノズルの穴大きさを増大させる方法が利用されてはあるが、微細ノズルの穴大きさを増大させる場合、溶融物の冷却速度が低下されて最終合金の組織が粗大になる問題点がある。

【0008】

これに、高容量の二次電池を具現することができるし、製造工程の収率を向上させることができる、新しい負極活物質に対する要求が続いている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、高い容量を持って初期効率が優秀な二次電池を具現することができるリチウム二次電池用負極活物質を提供することである。

【0010】

本発明の目的は、負極活物質製造工程の収率を向上させることができるリチウム二次電池用負極活物質を提供することである。

【0011】

本発明の課題らは、以上で言及した課題らに制限されないし、言及されなかったまた他の課題らは下の記載から当業者に明確に理解されることができるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前述したような目的を達成するための本発明の一実施例によるリチウム二次電池用負極活物質は、40乃至60at%のシリコン(Si)と、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)を含む合金を含んで、合金に含まれる銅(Cu)に対するアルミニウム(Al)の割合は30対70乃至65対35であり、合金内で前記シリコン(Si)は実質的に金属間化合物を形成しないことを特徴とする。

【0013】

本発明のまた他の特徴によれば、合金に含まれる銅(Cu)に対するアルミニウム(Al)の割合は50対50であることがある。

【0014】

本発明のまた他の特徴によれば、合金に銅(Cu)がAat%で含まれて、アルミニウム(Al)がBat%で含まれるとする時に、A+Bは30乃至40であることがある。

【0015】

本発明のまた他の特徴によれば、合金は 1 乃至 5 a t % の鉄 (F e) をさらに含むことができる。

【 0 0 1 6 】

本発明のまた他の特徴によれば、合金は 1 乃至 5 a t % のチタン (T i) をさらに含むことができる。

【 0 0 1 7 】

本発明のまた他の特徴によれば、合金は 1 乃至 5 a t % のジルコニウム (Z r) をさらに含むことができる。

【 0 0 1 8 】

その他の実施例の具体的な事項は詳細な説明及び図面らに含まれている。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明は、高い容量を持って初期効率が優秀な二次電池を具現することができる効果がある。

【 0 0 2 0 】

本発明は、負極活物質製造工程の収率を増大させることができる効果がある。

【 0 0 2 1 】

本発明の効果らは、以上で言及した効果らに制限されないし、言及されなかったまた他の効果らは下の記載から当業者に明確に理解されることができるであろう。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 2 2 】

【図 1 a】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 b】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 c】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 d】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 e】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 f】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 g】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 h】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 1 i】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

30

【図 1 j】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の S E M 写真である。

【図 2 a】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の X R D データである。

【図 2 b】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の X R D データである。

【図 2 c】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の X R D データである。

【図 2 d】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の X R D データである。

【図 2 e】実施例 1 乃至 9 及び比較例 1 の X R D データである。

【図 3】実施例 1 乃至実施例 9 及び比較例 1 で製造された負極活物質の活物質充電量、活物質放電量及び初期効率を示した表である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

40

前述したような目的を達成するための本発明の一実施例によるリチウム二次電池用負極活物質は、40 乃至 60 a t % のシリコン (S i) と、銅 (C u) 及びアルミニウム (A l) を含む合金を含んで、合金に含まれる銅 (C u) に対するアルミニウム (A l) の割合は 30 対 70 乃至 65 対 35 であり、合金内で前記シリコン (S i) は実質的に金属間化合物を形成しないことを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明の利点及び特徴、そしてそれらを達成する方法は添付される図面と共に詳細に後述されている実施例らを参照すれば明確になるであろう。しかし、本発明は以下で開示される実施例らに限定されるものではなくお互いに異なる多様な形態で具現されるはずであり、単に本実施例らは本発明の開示を完全にさせて、本発明が属する技術分野で通常の知

50

識を持った者に発明の範疇を完全に知らせてくれるために提供されるものであり、本発明は請求項の範疇によって定義されるだけである。

【0025】

本発明の多くの実施例らのそれぞれ特徴らが部分的にまたは全体的にお互いに結合または組合可能であり、当業者が十分に理解することができるように技術的に多様な連動及び駆動が可能であり、各実施例らがお互いに対して独立的に実施できることもできて連関係で共に実施できることもできる。

【0026】

本明細書で使われる程度の用語“実質的に”とは、言及された意味に固有な製造及び物質許容誤差が提示される時にその数値でまたはその数値に近接した意味で使われて、本発明の理解を助けるために正確であるか、または絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使われる。

【0027】

本明細書で使われる単位「%」は、特別に他に規定しない限り「原子%」を意味する。

【0028】

本発明は、シリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)を含む合金として、シリコン合金内で40乃至60at%で存在して、合金に含まれる銅対アルミニウムの割合は30対70乃至65対35であり、合金内でシリコン(Si)は実質的に金属間化合物(intermetallic compound)を形成しない負極活物質を提供する。

【0029】

本発明でシリコン(Si)は負極活物質が電池として利用される時にリチウムイオンの吸蔵及び放出に参与することができる。

【0030】

本発明でシリコン(Si)は、合金内で40乃至60at%で存在する。よって、合金内にシリコン(Si)が60at%を超過して存在した従来のシリコン系負極活物質に比べて、負極活物質の製造に利用される溶融物の粘度を低めることができる。よって、微細ノズルを通じてより多い量の溶融物を噴射させて、負極活物質製造工程の収率を向上させることができる。また、溶融物の冷却速度を向上させて最終合金の組織を微細にさせることができる。

【0031】

本発明でシリコン(Si)は合金内で実質的に金属間化合物を形成しない。

【0032】

金属技術分野で金属間化合物は二つの以上の金属または半金属元素が簡単な定数比で結合された化合物を言う。普通の合金である固溶体(solid solution)とは異なり、結晶構造や物理化学的性質が該当成分元素と明確に異なって、一般に一定な融点を有する。

【0033】

本発明でシリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成しないと言うことは、合金のex situ XRD分析結果シリコンと金属が定数比で結合された化合物のピーク(Peak)が観察されないことを意味することがある。

【0034】

本発明では、合金内でシリコン(Si)が実質的に金属間化合物を形成しないために、合金内に含まれるすべてのシリコンが実質的にリチウムイオンの吸蔵及び放出に参与することができる。よって、シリコン(Si)が金属間化合物を形成する従来の負極活物質とは違い、合金内に含まれるシリコン(Si)をリチウムイオンの吸蔵及び放出に最大限で利用することができる。その結果、本発明の負極活物質を二次電池に適用する場合、高い容量の二次電池を具現することができるようになる。

【0035】

本発明で銅(Cu)及びアルミニウム(Al)は、シリコン(Si)が分散することができる金属マトリックスを形成する。銅(Cu)及びアルミニウム(Al)は固溶体または金属間化合物を形成しながら金属マトリックスを形成することができる。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明で合金に含まれる銅(Cu)対アルミニウム(Al)の割合は30対70乃至65対35である。

【0037】

合金内に含まれる銅(Cu)対アルミニウム(Al)の割合が30対70未満なら、合金を含む負極活物質の寿命特性が低下されることができし、合金内に含まれる銅(Cu)対アルミニウム(Al)の割合が65対35超過なら、高い容量の電池を具現し難い。

【0038】

本発明で合金に含まれる銅(Cu)対アルミニウム(Al)の割合は50対50であることができる。銅(Cu)対アルミニウム(Al)の割合が50対50である場合、最終合金がより微細な組織を有することができる。

10

【0039】

本発明で合金に銅(Cu)がAat%で含まれて、アルミニウム(Al)がBat%で含まれるとする時に、A+Bは30乃至40であることができる。

【0040】

本発明の合金にはシリコン(Si)、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)外に1乃至5at%の鉄(Fe)がさらに含まれることができる。

【0041】

本発明で鉄(Fe)はシリコン(Si)、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)で構成された合金に添加されて負極活物質の充電量及び放電量を向上させる役割をすることができる。

20

【0042】

本発明の合金にはシリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)外に1乃至5at%のチタン(Ti)がさらに含まれることができる。

【0043】

本発明でチタン(Ti)はシリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)で構成された合金に添加されて最終合金の組織を微細にさせる役割をすることができる。

【0044】

本発明の合金にはシリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)外に1乃至5at%のジルコニウム(Zr)がさらに含まれることができる。

【0045】

本発明でジルコニウム(Zr)は、シリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)で構成された合金に添加されて最終合金の組織を微細にさせて、負極活物質の寿命特性を改善させる役割をすることができる。

30

【0046】

本発明で鉄(Fe)、チタン(Ti)及びジルコニウム(Zr)はシリコン(Si)と実質的に金属間化合物を形成しない。言い替えれば、Si-Cu-Al-Fe合金、Si-Cu-Al-Fe-Ti合金、Si-Cu-Al-Fe-Zr合金をex situ XRDで分析した結果、鉄(Fe)、チタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)とシリコン(Si)が定数比で結合された化合物のピークが観察されない。

【実施例1】

40

【0047】

本発明の負極活物質を製造する方法は特別に制限されないし、例えば、この分野で公知されている多様な微細な粉末製造技法(ガスアトマイザー法、遠心がガスアトマイザー法、プラズマアトマイザー法、回転電極法、メカニカルアロイング法など)を利用することができる。

【0048】

実施例1ではシリコン(Si)、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)を混合して、混合物をアーク溶解法などで溶融させた後、前記溶融物を回転する銅らに噴射させる段ロール急冷凝固法に適用して、Si₅₀(Cu₆₁Al₃₉)₅₀の組成を有する負極活物質を製造した。

50

【実施例 2】

【0049】

実施例 2 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{50}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 3】

【0050】

実施例 3 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67})_{50}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 4】

【0051】

実施例 4 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{37.5}\text{Fe}_{2.5}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 5】

【0052】

実施例 5 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{35}\text{Fe}_5$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 6】

【0053】

実施例 6 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{35}\text{Fe}_{2.5}\text{Zr}_{2.5}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 7】

【0054】

実施例 7 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Zr}_{2.5}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 8】

【0055】

実施例 8 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Ti}_{2.5}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【実施例 9】

【0056】

実施例 9 では負極活物質の組成が $\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Ti}_{2.5}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【0057】

(比較例 1)

比較例 1 ではシリコン(Si)、チタン(Ti)及び鉄(Fe)を混合して、負極活物質の組成が $\text{Si}_{70}\text{Ti}_{15}\text{Fe}_{15}$ の組成を有することを除き実施例 1 と等しく負極活物質を製造した。

【0058】

1. SEM 分析

製造された負極活物質に対して SEM(Scanning Electron Microscopy)分析を遂行した。図 1 a 乃至図 1 i は実施例 1 乃至実施例 9 の負極活物質を拡大した SEM 写真であり、図 1 j は比較例 1 の負極活物質を拡大した SEM 写真である。

【0059】

図 1 a 乃至図 1 c を参照すれば、 $\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{61}\text{Al}_{39})_{50}$ の組成を有する負極活物質及び $\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67})_{50}$ の組成を有する負極活物質より、銅(Cu)に対するアルミニウム(Al)の割合が 50 対 50 である、すなわち、 $\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{50}$ の組成を有する負極活物質が相対的に微細な組織を有することを分かる。

【0060】

また、図 1 f 及び図 1 g を参照すれば、チタン(Ti)を添加して負極活物質の組織がさらに微細になることを分かる。

10

20

30

40

50

【0061】

また、図1h及び図1iを参照すれば、ジルコニウム(Zr)を添加して負極活物質の組織がさらに微細になることを分かる。

【0062】

2. XRD分析

実施例1乃至9で製造された負極活物質に対してCu k α 線XRD測定を遂行して、その結果を図2a乃至図2dに示した。そして、比較例1で製造された負極活物質に対してCu k α 線XRD測定を遂行して、その結果を図2eに示した。

【0063】

図2aは、実施例1乃至3の負極活物質に関するXRDデータを現わす。図2aを参照すれば、実施例1乃至3の負極活物質に関するXRD分析結果、シリコン(Si)ピーク、及び銅(Cu)とアルミニウム(Al)の金属間化合物(すなわち、CuAl₂とAl₄Cu₉)ピークのみが存在するだけで、シリコン(Si)と金属が定数比で結合された化合物のピークが観察されないことを分かる。すなわち、シリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成しないことを分かる。

10

【0064】

図2bは、実施例4及び5の負極活物質に関するXRDデータを現わす。図2bを参照すれば、実施例4及び5の負極活物質に関するXRD分析結果、シリコン(Si)ピーク、及び銅(Cu)とアルミニウム(Al)の金属間化合物(AlCu及びCuAl₂)ピークのみが存在するだけで、シリコン(Si)と金属が定数比で結合された化合物のピークが観察されないことを分かる。このような事実から、シリコン(Si)、銅(Cu)及びアルミニウム(Al)で構成された合金に鉄(Fe)を1乃至5at%添加しても、シリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成しないことを分かる。

20

【0065】

図2cは、実施例6及び7の負極活物質に関するXRDデータを現わす。図2cを参照すれば、実施例6及び7の負極活物質に関するXRD分析結果、シリコン(Si)ピーク、及び銅(Cu)とアルミニウム(Al)の金属間化合物(すなわち、AlCuとCuAl₂)ピークのみが存在するだけで、シリコン(Si)と金属が定数比で結合された化合物のピークが観察されないことを分かる。このような事実から、シリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)で構成された合金にジルコニウム(Zr)を1乃至5at%添加しても、シリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成しないことを分かる。

30

【0066】

図2dは、実施例8及び9の負極活物質に関するXRDデータを現わす。図2dを参照すれば、実施例8及び9の負極活物質に関するXRD分析結果、シリコン(Si)ピーク、及び銅(Cu)とアルミニウム(Al)の金属間化合物(すなわち、AlCu)ピークのみが存在するだけで、シリコン(Si)と金属が定数比で結合された化合物のピークが観察されないことを分かる。このような事実から、シリコン(Si)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)及び鉄(Fe)で構成された合金にチタン(Ti)を1乃至5at%添加しても、シリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成しないことを分かる。

40

【0067】

図2eは、比較例1の負極活物質に関するXRDデータを現わす。図2eを参照すれば、比較例1の負極活物質に関するXRDデータ分析結果、シリコン(Si)とチタン(Ti)及び鉄(Fe)が定数比で結合された化合物(TiFeSi₂)のピークが存在することを確認することができる。すなわち、比較例1の負極活物質ではシリコン(Si)が合金内で実質的に金属間化合物を形成することを確認することができる。

【0068】

3. 活物質放電量及び初期効率

実施例1乃至実施例9及び比較例1で製造された負極活物質を利用してコイン形状の二次電池を製造して、充放電評価を実施した。コイン形状の極板の製造時に活物質、導電剤(KB系列導電剤)及びバインダー(PAI系列バインダー)の混合の割合は、重量比86.

50

6 : 3 . 4 : 1 0 (活物質:導電剤:バインダー)になるようにして製造した。製造された極板に対して充放電を 1 回実施した後活物質充電量(m A h / g)、活物質放電量(m A h / g)及び初期効率(%)を測定したし、その結果を図 3 に示した。

【 0 0 6 9 】

図 3 を参照すれば、実施例 1 乃至 9 の負極活物質はシリコン(S i)を 5 0 乃至 6 0 a t %で少なく含むにも、シリコン(S i)を 7 0 a t %で含む比較例 1 の負極活物質に比べてよほど高い活物質放電量を現わすことを確認することができる。

【 0 0 7 0 】

理論によって制限されるものではないが、実施例 1 乃至 9 の場合シリコンが合金内で実質的に金属間化合物を形成しなくて相対的に多いシリコンがリチウムイオンの吸蔵及び放出に
10
関与したが、比較例 1 ではシリコンが合金内で金属間化合物を形成して相対的にさらに少ないシリコンがリチウムイオンの吸蔵及び放出に関与したため、上のような結果が導出されたものとして判断される(たとえ、実施例 1 の負極活物質が比較例 1 の負極活物質より低い活物質放電量を現わすものの、実施例 1 の負極活物質にはシリコン(S i)が 5 0 a t %でよほど少なく添加されるという点を考慮して見る時に、比較例 1 の負極活物質でより実施例 1 の負極活物質で相対的にさらに高い割合のシリコン(S i)がリチウムイオンの吸蔵及び放出に関与するという点が分かる)。

【 0 0 7 1 】

そして、図 3 をさらに参照すれば、実施例 1 乃至 9 の負極活物質は比較例 1 の負極活物質に比べてさらに優秀な初期効率を現わすことを確認することができる。
20

【 0 0 7 2 】

以上で実施例らを挙げて本発明をさらに詳細に説明したが、本発明は必ずこのような実施例に限るものではなくて、本発明の技術思想を脱しない範囲内で多様に変形実施されることができる。したがって、本発明に開示された実施例らは本発明の技術思想を限定するためではなく説明するためのものであり、このような実施例によって本発明の技術思想の範囲が限定されるものではない。本発明の保護範囲は下の請求範囲によって解釈されなければならないし、それと同等な範囲内にいるすべての技術思想は本発明の権利範囲に含まれることに解釈されなければならないであろう。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 3 】

以上説明したように、本発明は、高い容量を持って初期効率が優秀な二次電池を具現することができる効果がある。

【 0 0 7 4 】

本発明は、負極活物質製造工程の収率を増大させることができる効果がある。

【 0 0 7 5 】

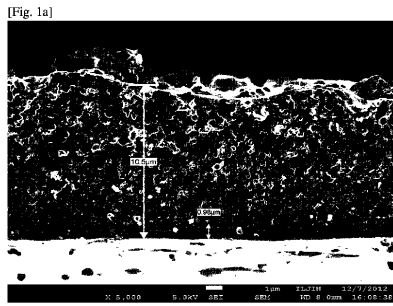
本発明の効果らは、以上で言及した効果らに制限されないし、言及されなかったまた他の効果らは下の記載から当業者に明確に理解されることができるであろう。

10

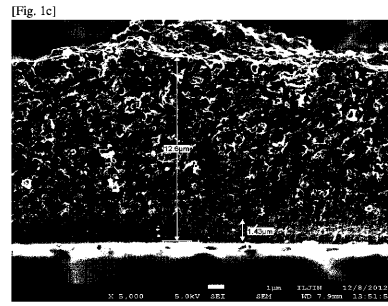
20

30

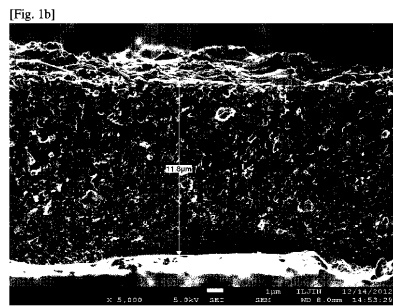
【図 1 a】



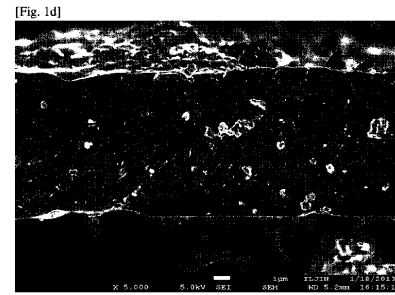
【図 1 c】



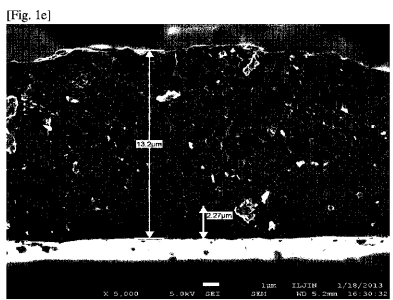
【図 1 b】



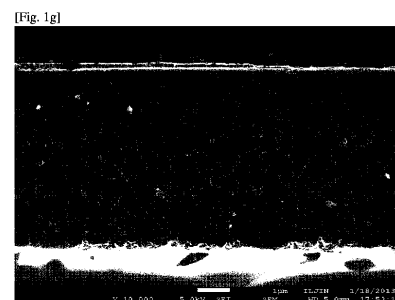
【図 1 d】



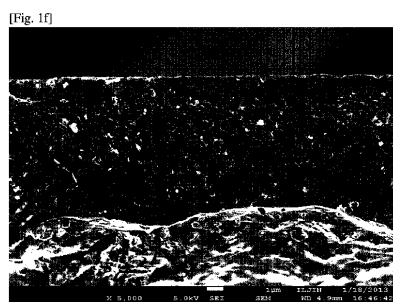
【図 1 e】



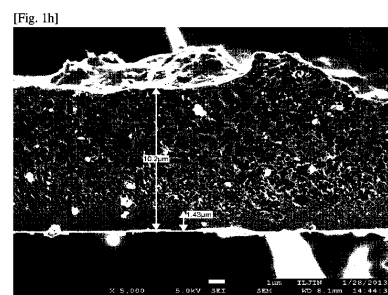
【図 1 g】



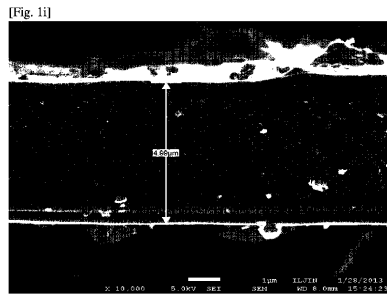
【図 1 f】



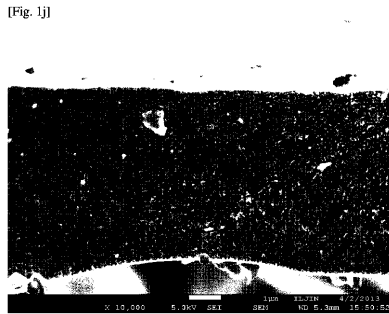
【図 1 h】



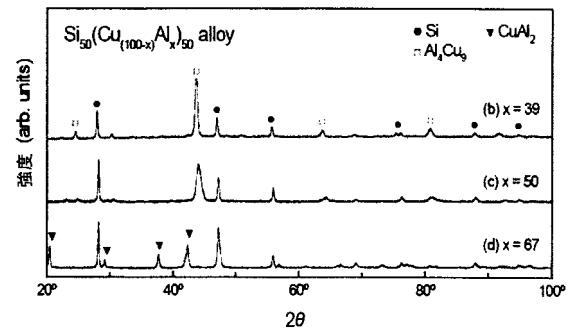
【図 1 i】



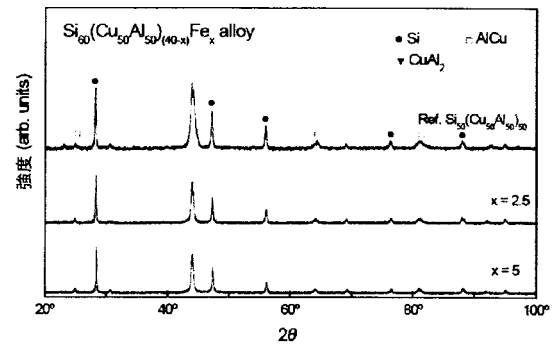
【図 1 j】



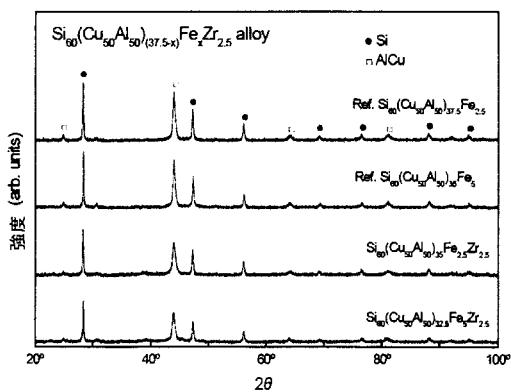
【図 2 a】



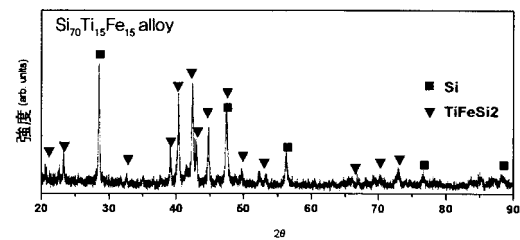
【図 2 b】



【図 2 c】



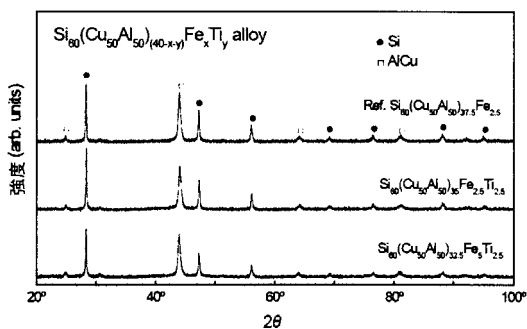
【図 2 e】



【図 3】

種類	組成	活物質充量 (mAh/g)	活物質放電量 (mAh/g)	効率 (%)
実施例 1	$\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{61}\text{Al}_{39})_{50}$	1443	1212	84
実施例 2	$\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{50}$	1529	1301	85
実施例 3	$\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67})_{50}$	1724	1487	86
実施例 4	$\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{37.5}\text{Fe}_{2.5}$	1817	1598	88
実施例 5	$\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{35}\text{Fe}_5$	1589	1382	87
実施例 6	$\text{Si}_{50}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{35}\text{Fe}_{2.5}\text{Zr}_{2.5}$	1584	1378	87
実施例 7	$\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Zr}_{2.5}$	1516	1312	87
実施例 8	$\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Ti}_{2.5}$	1740	1499	86
実施例 9	$\text{Si}_{60}(\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50})_{32.5}\text{Fe}_5\text{Ti}_{2.5}$	1650	1409	85
比較例 1	$\text{Si}_{70}\text{Ti}_{15}\text{Fe}_{15}$	1541	1267	82

【図 2 d】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/134(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 4/38; H01M 10/05; H01M 4/134; H01M 4/1395; C22C 30/04; H01M 4/46 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, copper, aluminum, intermetallic compound, iron, titanium, zirconium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0088483 A (MK ELECTRON CO., LTD.) 08 August 2013 See claims 1, 2, 4, 10.	1-4
A		5-6
X	KR 10-2007-0056323 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 June 2007 See claims 1, 4 to 6.	1-3,5
A		4,6
X	KR 10-2013-0067669 A (MK ELECTRON CO., LTD.) 25 June 2013 See claims 1, 2, 5, 8.	1-4
A		5-6
A	JP 2009-032644 A (DAIDO STEEL CO LTD) 12 February 2009 See claim 1.	1-6
☐ 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 05 FEBRUARY 2015 (05.02.2015)		Date of mailing of the international search report 10 FEBRUARY 2015 (10.02.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-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/KR2014/012087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0088483 A	08/08/2013	US 2014-0332716 A1 WO 2013-115473 A1	13/11/2014 08/08/2013
KR 10-2007-0056323 A	04/06/2007	CN 101005133 A CN 101005133 B EP 1791200 A3 JP 05-085106 B2 JP 2007-149685 A US 2007-0122702 A1	25/07/2007 25/08/2010 11/03/2009 28/11/2012 14/06/2007 31/05/2007
KR 10-2013-0067669 A	25/06/2013	CN 103999269 A US 2014-0291574 A1 WO 2013-089365 A1	20/08/2014 02/10/2014 20/06/2013
JP 2009-032644 A	12/02/2009	JP 05-343342 B2	13/11/2013

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/012087
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/38; H01M 10/05; H01M 4/134; H01M 4/1395; C22C 30/04; H01M 4/46 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, 구리, 알루미늄, 금속간 화합물, 철, 티타늄, 지르코늄		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2013-0088483 A (엠케이전자 주식회사) 2013.08.08 청구항 제1항, 제2항, 제4항, 제10항 참조.	1-4 5-6
X A	KR 10-2007-0056323 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.06.04 청구항 제1항, 제4항 내지 6항 참조.	1-3,5 4,6
X A	KR 10-2013-0067669 A (엠케이전자 주식회사) 2013.06.25 청구항 제1항, 제2항, 제5항, 제8항 참조.	1-4 5-6
A	JP 2009-032644 A (DAIDO STEEL CO LTD) 2009.02.12 청구항 제1항 참조.	1-6
☐ 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 "B" 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 신구성 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 2015년 02월 05일 (05.02.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 02월 10일 (10.02.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 김은진 전화번호 ++82-42-481-8645

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/012087

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0088483 A	2013/08/08	US 2014-0332716 A1 WO 2013-115473 A1	2014/11/13 2013/08/08
KR 10-2007-0056323 A	2007/06/04	CN 101005133 A CN 101005133 B EP 1791200 A3 JP 05-085106 B2 JP 2007-149685 A US 2007-0122702 A1	2007/07/25 2010/08/25 2009/03/11 2012/11/28 2007/06/14 2007/05/31
KR 10-2013-0067669 A	2013/06/25	CN 103999269 A US 2014-0291574 A1 WO 2013-089365 A1	2014/08/20 2014/10/02 2013/06/20
JP 2009-032644 A	2009/02/12	JP 05-343342 B2	2013/11/13

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

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,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

(72)発明者 パク, チョル - ホ

大韓民国 4 2 3 - 8 5 1 キョンギ - ド クァンミョン - シ クルムサン - ロ 4 8 ボン - ギル 1 0

(72)発明者 キム, ソン - ギョン

大韓民国 1 5 6 - 8 2 7 ソウル ドンジャック - グ ドンジャック - デロ 1 - ギル 3 5 1 0 0 3号

(72)発明者 チェー, ヨン - ピル

大韓民国 3 8 0 - 7 5 9 チュンチョンブク - ド チョンジュ - シ ググオンチョ 2 - ギル 2 0 ユウォン2チャアパート 6 - 1 0 0 6号

(72)発明者 キム, ヒャン - ヨン

大韓民国 1 3 2 - 7 9 1 ソウル ドボン - グ ノヘ - ロ 6 9 - ギル 1 0 3 ドンアチョンソルアパート 1 1 4 - 1 1 0 4号

(72)発明者 ソン, ミン - ソク

大韓民国 4 4 5 - 9 9 0 キョンギ - ド ファソン - シ 1 0 ヨンサ - ロ 2 8 6 ウナムファーストヴィラ 2チャアパート 2 0 5 - 1 0 0 3号

(72)発明者 リ, スン - チョル

大韓民国 1 5 8 - 7 7 1 ソウル ヤンチョン - グ モクトンドン - ロ 1 0 モクトンアパート 1 1 0 7 - 9 0 7号

(72)発明者 キム, ジェ - ウン

大韓民国 3 0 5 - 7 2 9 デジヨン - シ ユソン - グ エクスポ - ロ 5 0 1 チョングナレアパート 1 0 2 - 6 0 2号

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA16 CB11 HA01 HA02