(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 7 월 29 일 (29.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/149996 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *C01B 33/02* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *C01B 33/113* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/000734

(22) 국제출원일: 2021 년 1 월 19 일 (19.01.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0007776 2020 년 1 월 21 일 (21.01.2020) KR

(71) 출원인: 대주전자재료 주식회사 (**DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).

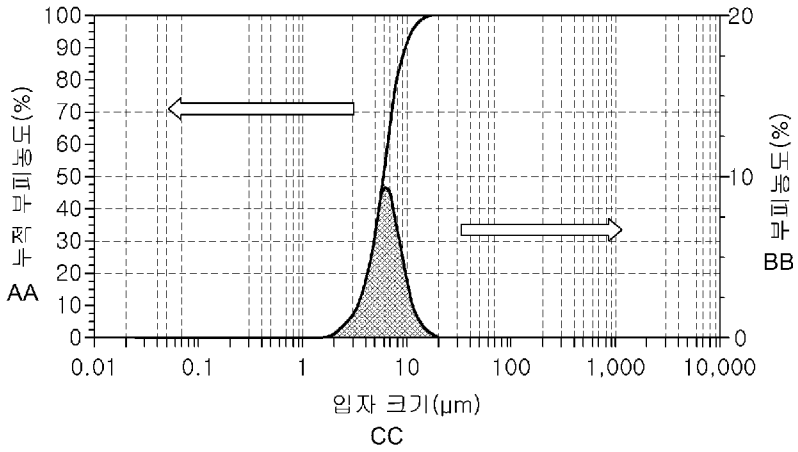
(72) 발명자: 이어랑 (**LEE, Eorang**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 박헌수 (**PARK, Heonsoo**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 임성우 (**LIM, Sung Woo**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 오성민 (**OH, Seung Min**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 임종찬 (**LIM, Jong Chan**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 제일특허법인(유) (**FIRSTLAW P.C.**); 06775 서울시 서초구 마방로 60, 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, IT, 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,

(54) **Title:** SILICON-SILICON COMPOSITE OXIDE-CARBON COMPOSITE, METHOD FOR PREPARING SAME, AND NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극 활물질



AA ... Cumulative volume concentration (%)
BB ... Volume concentration (%)
CC ... Particle size (μm)

(57) **Abstract:** The present invention provides a silicon-silicon composite oxide-carbon composite, a method for preparing same, and a negative electrode active material for a lithium secondary battery, comprising same. More particularly, the silicon-silicon composite oxide-carbon composite of the present invention has a core-shell structure wherein the core comprises silicon, a silicon oxide compound, and magnesium silicate, and the shell comprises a carbon layer. In addition, by having a specific range of span values through the adjustment of particle size distribution of the composite, when used as a negative electrode active material of a secondary battery, the composite can improve not only the capacity of the secondary battery but also the cycle characteristics and initial efficiency thereof.

WO 2021/149996 A1

[다음 쪽 계속]

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 요약서: 본 발명은 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다. 보다 구체적으로 본 발명의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 코어-쉘 구조로, 코어가 규소, 산화 규소 화합물, 및 규산 마그네슘을 포함하고, 쉘이 탄소층을 포함하며, 복합체의 입도 분포를 조절하여 특정 범위의 스팬(Span) 값을 가짐으로써, 이차전지의 음극 활물질로 이용시 이차전지의 용량뿐만 아니라, 사이클 특성 및 초기 효율을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극 활물질

기술분야

[1] 본 발명은 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 활물질에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 이를 이용한 소형 전지뿐만 아니라 자동차 등 대형의 전자기기 및 전력저장 시스템의 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[4] 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있지만, 전지의 용량을 한층 더 향상시키기 위해 규소계 음극 활물질이 연구되고 있다. 규소의 이론 용량(4199 mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372 mAh/g)보다 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다.

[5] 하지만, 음극 활물질로서 규소를 주원료로 사용할 경우, 충방전시 음극 활물질이 팽창 또는 수축하게 되어, 음극 활물질의 표면 또는 내부에 균열이 발생할 수 있다. 이로 인해 음극 활물질의 반응 면적이 증가하게 되고, 전해액의 분해 반응이 일어나게 되며, 이 분해 반응시 전해액의 분해물로 인해 피막이 형성되어, 이차전지에 적용시 사이클 특성이 저하되는 문제점이 있을 수 있다. 따라서, 이를 해결하려는 시도가 계속되어 왔다.

[6] 구체적으로, 일본 공개특허공보 제2002-042806호에는, 이차전지의 높은 전지 용량과 안전성을 구현하기 위해, 규소 산화물 입자의 표면에 탄소층을 포함하는 음극 활물질이 개시되어 있다. 그러나, 상기 음극 활물질은 이차전지의 충방전 용량이 증가하고 에너지 밀도가 상승할 수는 있지만, 사이클 특성이 불충분하거나 시장의 요구 특성에 만족할만한 에너지 밀도의 구현이 어려울 수 있다.

[7] 일본 등록특허공보 제5406799호에는, 이산화 규소의 비가역반응을 줄이기 위해서 탄소가 코팅된 산화 규소 분말을 수소화 마그네슘(MgH_2)또는 수소화 칼슘(CaH_2)과 반응시켜서 마그네슘이나 칼슘이 함유된 규소-규소 산화물 복합체의 제조방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는, 산화 규소 분말과 MgH_2 또는 CaH_2의 반응 시에 산소의 양이 감소되지만 국부적인 발열 반응에 의해서 규소 결정자 크기가 급격히 성장하고 마그네슘이나 칼슘이 불균일하게 분포될

수 있으므로 산화 규소의 비용량 유지율이 저하하는 문제점이 있다.

[8] 일본 공개특허공보 제2014-67713호에는, 중공 탄소 섬유를 포함한 쉘과 그 중공 탄소 섬유의 중공 내에 배치된 코어를 포함하고, 상기 코어가 제1 금속 나노 구조체를 포함하는 코어-쉘 구조를 가진 복합 음극 활물질 및 그 제조 방법이 개시되어 있다.

[9] 또한, 일본 공개특허공보 제2013-41826호에는 제1 규소 산화물(SiOx, 이때, 0<x<2)과 상기 제1 규소 산화물보다 입경(D90)이 작은 제2 규소 산화물(SiOy, 이때 0<y<2)을 포함하는 음극 활물질에 있어서, 입도 분포에서 제2 규소 산화물에 대한 제1 규소 산화물의 입도 분포 피크의 면적비가 3 내지 8인 음극 활물질이 개시되어 있다.

[10] 일본 공개특허공보 제2015-164139호에는, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 입도 분포로 누적 90% 지름(D_{90})이 50 ㎛ 이하이며 입자 지름 2 ㎛ 이상의 미분말 A와 입자 지름 2 ㎛미만의 미분말 B를 포함하는 분말로서, 상기 미분말 A가 산화 규소이며 상기 미분말 B가 산화 규소인 분말로 구성되는 음극 활물질이 개시되어 있다.

[11] 그러나, 이들 선행기술들은 규소와 탄소를 포함하는 음극 활물질, 또는 규소 산화물의 입도 분포를 조절한 음극 활물질에 관한 것이나, 이차전지의 용량뿐만 아니라, 사이클 특성 및 초기 효율을 동시에 향상시키는데 여전히 한계가 있다.

[12]

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 제2002-042806호

[16] (특허문헌 2) 일본 등록특허공보 제5406799호

[17] (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 제2014-67713호

[18] (특허문헌 4) 일본 공개특허공보 제2013-41826호

[19] (특허문헌 5) 일본 공개특허공보 제2015-164139호

[20]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[21] 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 고안된 것으로, 이차전지의 용량뿐만 아니라, 사이클 특성 및 초기 효율을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지의 음극 활물질용 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 제공하는 것이다.

[22] 본 발명의 다른 목적은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[23] 본 발명의 다른 목적은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 활물질 및 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[24]

기술적 해결방법

[25] 본 발명은 코어-쉘 구조를 가진 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체로서, 상기 코어가 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하고, 상기 쉘이 탄소층을 포함하며, 입도 분포에 있어서의 누적 부피농도(%)가 10%, 50% 및 90%가 되는 입도를 각각 D10, D50 및 D90이라 할 때, 상기 복합체의 하기 식 1의 스팬(Span) 값이 0.6 내지 1.5인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 제공한다:

[26] [식 1]

[27] 스팬(Span) = (D90-D10)/D50.

[28] 또한 본 발명은 규소 분말과 산화 규소(SiOx(0.5≤x≤2) 분말을 이용하여 얻은 원료 물질을 준비하는 제 1 단계; 상기 원료 물질과 금속 마그네슘을 각각 다른 온도에서 가열·증발시킨 후, 증착 및 냉각시켜 코어부의 규소-규소 복합산화물 복합체를 얻는 제 2 단계; 상기 규소-규소 복합산화물 복합체를 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛이 되도록 분쇄 및 분급을 수행하여 규소-규소 복합산화물 복합체 분말을 얻는 제 3 단계; 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면에 화학적 열분해 증착법을 이용하여 탄소층을 형성하여 코어-쉘 구조의 복합체를 얻는 제 4 단계; 및 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및 분급 중 적어도 하나 이상의 공정을 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 얻는 제 5 단계를 포함하는, 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[29] 아울러, 본 발명은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함하는, 음극 활물질을 제공한다.

[30] 나아가, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

[31]

발명의 효과

[32] 상기 구현예에 따른 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 코어-쉘 구조로, 코어가 규소, 산화 규소 화합물, 및 규산 마그네슘을 포함하고, 쉘이 탄소층을 포함하며, 상기 복합체의 입도 분포를 조절하여 특정 범위의 상기 식 1의 스팬(Span) 값을 만족함으로써, 이차전지의 음극 활물질로 이용시 이차전지의 용량뿐만 아니라, 사이클 특성 및 초기 효율을 향상시킬 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 실시예 1의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 입도 분포를 측정한 결과 그래프이다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 본 발명은 이하에 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[37] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[38] 또한, 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[39] 본 명세서에서 D10은 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 누적 부피농도(%)가 10 %가 될 때의 입자 지름으로 측정한 값이다.

[40] 본 명세서에서 D50은 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 누적 부피농도(%)가 50 %가 될 때의 입자 지름으로 측정한 값이다.

[41] 본 명세서에서 D90은 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 누적 부피농도(%)가 90 %가 될 때의 입자 지름으로 측정한 값이다.

[42] 이하 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[43]

[44] **[규소-규소 복합산화물-탄소 복합체]**

[45] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(이하, "본 복합체"라 칭함)는 코어-쉘 구조를 가진 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체로서, 상기 코어가 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하고, 상기 쉘이 탄소층을 포함하며, 입도 분포에 있어서의 누적 부피농도(%)가 10%, 50% 및 90%가 되는 입도를 각각 D10, D50 및 D90이라 할 때, 상기 복합체의 하기 식 1의 스팬(Span) 값이 0.6 내지 1.5이다.

[46] [식 1]

[47] 스팬(Span) = (D90-D10)/D50.

[48] 상기 식 1의 스팬 값은 본 복합체의 입경에 대한 분포(입도 분포) 비율을 나타내는 지표이다. 즉, 입경이 다른 입자들이 어느 정도의 비율로 구성되어 있는지에 관한 것이며, 평균 입경보다 작은 입자와 평균 입경보다 큰 입자의 구성비율이 높으면 1보다 높은 값을 가지고 입자의 크기가 같은 입자만으로 구성되어 있는 복합체일 경우 스팬 값은 1이 된다.

[49] 또한, 상기 식 1의 스팬 값이 작을수록 입자 크기 분포의 폭이 좁은 입도를 갖추고 있음을 의미한다.

[50] 본 복합체의 상기 식 1의 스팬 값은 0.6 내지 1.3, 또는 0.8 내지 1.1일 수 있다. 본 발명의 구현예에 따른 본 복합체의 스팬 값이 상기 범위를 충족하는 경우, 본 복합체, 결합제, 및 도전제를 함께 사용하여 제조한 음극 활물질 조성물(음극 슬러리)의 점탄성이 양호하게 되어 이차전지의 성능이 향상될 수 있다.

[51] 구체적으로, 음극 활물질 조성물을 집전체, 예를 들어 구리박막 위에 도포할 때 적합한 점탄성을 얻을 수 있어야 균일한 도포량을 갖는 음극을 제조할 수 있는데, 본 복합체와 같이 상기 식 1의 스팬 값을 만족하는 경우 음극 활물질 조성물의 양호한 점탄성을 구현할 수 있고, 이로 인해 균일한 도포량을 가진 음극을 제조할 수 있어서 과충전에 의한 이차전지의 화재 등을 방지할 수

있으므로, 이차전지의 안정성 향상에 크게 기여할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 음극 활물질 조성물을 도포하여 건조한 막의 밀도를 향상시킬 수 있으므로, 이차전지의 충방전시의 수축 및 팽창에 의해 파괴되기 어려운 구조의 음극을 구현할 수 있다.

[52] 또한, 상기 식 1의 스팬 값이 상기 범위를 만족하는 경우, 본 복합체의 평균 입경보다 큰 입경의 분말과 작은 입경의 분말의 저변이 좁은 입도 분포를 얻을 수 있다. 또한 입도 분포가 좌우 대칭에 가까운 입경 분포를 얻을 수 있다. 만일, 상기 식 1의 스팬 값이 0.6 미만인 경우, 본 복합체의 부피 누적 분포 곡선은 아주 날카로운 형상을 가지며 음극 활물질 조성물을 도포하여 건조한 막의 밀도가 낮아지며, 이차전지의 단위 부피당 용량이 감소하며 사이클 특성이 감소할 수 있다.

[53] 본 발명의 구현예에 따르면, 본 복합체의 D10은 0.7 ㎛ 내지 4.0 ㎛, 1.0 ㎛ 내지 4.0 ㎛, 또는 2.0 ㎛ 내지 3.5 ㎛일 수 있다.

[54] 본 복합체의 D10이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 복합체의 미분 함량이 적절하여 이차전지의 음극에 적용하는 경우, 음극 활물질을 포함한 음극 슬러리의 점도가 코팅에 용이한 점탄성을 가질 수 있다. 이 경우, 이차전지의 충방전 사이클을 반복했을 때 용량 유지율이 향상된다. 또한, 음극 활물질 입자 중에서도 특히 입경이 작은 미립자가 음극 활물질 입자끼리의 접점이 되어, 전기 전도도 및 리튬의 탈착성을 향상시키는 효과가 있다.

[55] 본 발명의 구현예에 따르면, 본 복합체의 D50은 0.5 ㎛ 내지 10.0 ㎛, 1.0 ㎛ 내지 8.0 ㎛, 또는 3.0 ㎛ 내지 7.0 ㎛일 수 있다.

[56] 본 복합체의 D50이 상기 범위 이내이면 충방전 시, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 쉬워 입자 깨짐이 감소할 수 있다. 상기 D50이 0.5 ㎛ 이상인 경우 단위 질량당 표면적을 줄일 수 있으며, 이차전지의 비가역 용량 증가를 억제할 수 있다. 또한, BET 비표면적을 충분히 작게 할 수 있어 BET 비표면적이 지나치게 커지는 것에 의한 악영향을 받지 않게 된다. 또한 D50이 10.0 ㎛ 이하면 음극을 제작할 때의 음극 활물질의 도포가 쉬워져 공정면에서 유리할 수 있다. 뿐만 아니라, D50을 상기 범위 내로 제어하는 경우, 본 복합체를 음극 활물질로 이용하였을 때, 균일한 수축 및 팽창을 수반할 수 있으므로, 이차전지의 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시킬 수 있다.

[57] 만일, D50이 10.0 ㎛을 초과할 경우 리튬 이온 충전에 의한 복합체 입자의 팽창이 심해지게 되고, 충방전이 반복됨에 따라 복합체의 입자 간의 결착성 및 입자와 집전체와의 결착성이 저하되기 때문에 수명 특성이 크게 감소할 수 있다. 또한 비표면적의 지나친 감소에 의한 활성 저하의 우려가 있다. D50이 0.5 ㎛ 미만인 경우 상기 복합체의 입자들끼리의 응집에 의해 이를 이용한 음극 활물질 조성물의 제조시 분산성이 저하될 우려가 있다.

[58] 본 발명의 구현예에 따르면, 본 복합체의 D90은 3.0 ㎛ 내지 12.0 ㎛, 4.0 ㎛ 내지 12.0 ㎛, 또는 4.0 ㎛ 내지 10.0 ㎛일 수 있다.

[59] 본 복합체의 D90이 상기 범위를 만족하는 경우, 이차전지의 충방전 시 수축 및 팽창에 따른 전도 경로의 파괴를 방지할 수 있다. 또한, 본 복합체에 크기가 지나치게 큰 입자(대형 입자)가 포함하지 않기 때문에, 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[60] 만일 D90이 12.0 ㎛를 초과하는 경우, 본 복합체에 크기가 지나치게 큰 대형 입자가 존재하여 분리막을 훼손할 우려가 있으므로 좋지 않다. 반면, D90이 3.0 ㎛ 미만인 경우, 이차전지 음극의 충전밀도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.

[61] 또한, 본 발명의 구현예에 따라, 본 복합체의 D10 및 D90의 범위가 각각 D50의 범위에 근접할 수 있다. 이 경우, 입도 분포가 좁아지게 되어 본 복합체 분말의 입도의 제어가 용이하게 되며, 제조된 복합체에는 응집 상태가 적은 분말을 얻을 수 있다.

[62] 한편, 본 복합체의 D90/D10은 1.0 내지 5.0 일 수 있다. 구체적으로, 본 복합체의 D90/D10은 2.0 내지 4.5, 구체적으로 2.0 내지 4.2, 또는 2.0 내지 4.1일 수 있다. 상기 D90/D10가 상기 범위에 있는 경우, 본 복합체, 결합제, 및 도전제를 함께 사용하여 제조한 음극 활물질 조성물(음극 슬러리)의 점탄성이 양호하게 되어 이차전지의 성능이 향상될 수 있다.

[63] 또한, 본 발명의 구현예에 따라, 본 복합체의 Dmin는 0.1 내지 3.0 ㎛, 0.2 내지 2.2 ㎛, 또는 0.2 내지 2.0 ㎛일 수 있다. 상기 Dmin는 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 누적 부피농도가 최소값, 예컨대 $D_{0.01}$일 때의 입도(입자 지름)로 측정한 값이다.

[64] 또한, 본 복합체의 Dmax는 6.0 내지 25 ㎛, 7 내지 22 ㎛, 또는 7.45 내지 21.9 ㎛일 수 있다. 상기 Dmax는 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 누적 부피농도가 최대값, 예컨대 $D_{99.9}$일 때의 입자 지름으로 측정한 값이다.

[65] 상기 Dmin 및 Dmax가 상기 범위를 만족하는 경우, 이차전지의 음극 활물질의 충전밀도가 극대화되며, 음극 슬러리의 인쇄특성, 즉 집전체 상에 도포시 도막의 두께 균일성, 연속 인쇄 작업성 등이 우수한 이점이 있을 수 있다.

[66] 또한, 상기 Dmax와 Dmin의 차와 D50의 비율((Dmax-Dmin) / D50)은 2.0 내지 5.0, 2.0 내지 4.0, 또는 2.2 내지 3.7일 수 있다. 상기 Dmax와 Dmin의 차와 D50의 비율은 미분과 조대화 입자의 함유 비율을 의미하며, 상기 범위를 벗어나는 경우 음극 슬러리의 코팅 작업성이 불량하여 균일한 코팅막을 얻을 수 없어 이차전지의 수명 특성이 급격히 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[67] 본 복합체의 비중은 1.7 g/㎤ 내지 2.6 g/㎤, 구체적으로 2.0 g/㎤ 내지 2.4 g/㎤일 수 있다.

[68] 상기 비중은 진비중이나 밀도, 진밀도와 같은 의미로 표현된다. 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 밀도계에 의한 비중의 측정 조건은, 예를 들면, 건식 밀도계로서 주식회사 시마즈 제작소 제의 가 큐 피크 II1340을 사용할 수 있다. 사용하는 퍼지 가스는 헬륨 가스를 사용할 수 있으며, 23 ℃의 온도에서 설정한

샘플 홀더 내에서 200번의 펴지를 반복한 후, 측정하였다.

[69] 본 복합체의 비중이 1.7 g/㎤ 이상인 경우 충전시 음극 활물질의 부피 팽창에 의한 음극 활물질 분말끼리의 괴리가 방지되고 사이클 열화가 억제될 수 있으며, 상기 비중이 2.6 g/㎤ 이하로 함으로써 전해액의 함침성이 향상되어 음극 활물질의 이용률이 높아 초기 충방전 용량이 향상될 수 있다.

[70] 이에 반해, 본 복합체의 비중이 1.7 g/㎤ 미만인 경우, 이차전지의 레이트 특성이 저하될 수 있으며, 2.6 g/㎤을 초과하는 경우, 전해액과의 접촉 면적이 증가하여, 전해액의 분해 반응이 촉진되거나, 또는 전지 부반응이 일어날 수 있다.

[71] 또한, 본 복합체의 비표면적은 3 ㎡/g 내지 30 ㎡/g, 3 ㎡/g 내지 25 ㎡/g, 또는 3 ㎡/g 내지 20 ㎡/g 일 수 있다. 본 복합체의 비표면적이 3 ㎡/g 미만인 경우, 표면 활성이 적어 전극 제작시의 결합제의 결합력이 약해 결과적으로 충방전을 반복했을 때의 사이클 특성이 감소할 수 있다. 반면, 본 복합체의 비표면적이 30 ㎡/g을 초과하는 경우, 전극 제작시에 용매 흡수량이 커지기 때문에 결합성을 유지하기 위해서 결합제를 대량으로 첨가하는 경우가 생길 수 있고, 결과적으로 전도성이 떨어져 사이클 특성이 저하될 우려가 있다. 게다가 전해액과의 접촉 면적이 증가해, 전해액의 분해 반응이 촉진되거나 전지 부반응을 일으킬 수 있다.

[72] 상기 비표면적은 질소 흡착에 의한 BET법에 의해 측정할 수 있고, 예를 들어 당업계에서 일반적으로 사용하는 비표면적 측정 기기(MOUNTECH사의 Macsorb HM(model 1210) 또는 MicrotracBEL사의 Belsorp-mini II등)를 이용할 수 있다.

[73] 본 복합체의 전기 전도도는 0.5 S/cm 내지 10 S/cm, 구체적으로 0.8 S/cm 내지 8 S/cm, 더욱 구체적으로 0.8 S/cm 내지 6 S/cm일 수 있다. 음극 활물질에 있어서의 전기 전도도는 전기 화학 반응시에 전자의 이동을 용이하게 하는 중요한 요소이다. 그러나, 규소나 산화 규소 화합물을 이용하여 고용량의 음극 활물질을 제조하는 경우, 전기 전도도가 적정 수치에 이르기 용이하지 않다. 따라서, 본 발명은 일 구현예에 따라 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함한 코어의 표면에 탄소층을 포함하는 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조의 본 복합체를 형성함으로써, 상기 전기 전도도의 범위를 만족하는 음극 활물질을 구현할 수 있다. 나아가 상기 복합체의 입도 분포를 제어함으로써, 음극 활물질의 두께 팽창을 제어할 수 있어서, 이차전지의 수명 특성 및 용량을 더욱 향상시킬 수 있다.

[74] 이하, 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 구성을 상세히 설명한다.

[75]

[76] 코어

[77] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 코어는 규소, 산화 규소 화합물, 및 규산 마그네슘을 포함한다.

[78] 본 복합체의 코어는 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘이 코어 내부에 균일하게 분산되어 있고 견고하게 결합되어 코어를 형성하고 있으므로, 충방전시 부피 변화로 인한 코어의 미분화를 최소화할 수 있다.

[79] 한편, 본 복합체에 포함되는 상기 규소의 표면에는 산화 규소로 이루어진 얇은 피막(산화막층)을 형성할 수 있다. 상기 규소의 표면은 쉽게 산화될 수 있으므로, 규소의 산소량을 가능한 한 줄일 필요가 있다. 또한, 본 복합체 중에 극히 미량이라도 수분이 잔존하면, 표면 산화를 일으키는 원인이 되므로 바람직하지 않다.

[80] 한편, 상기 규소의 표면에 형성되는 산화막층은 음극 활물질과 전해액과의 반응성을 감소시켜, 음극 활물질의 표면에 형성될 수 있는 부반응 생성물층의 형성을 최소화할 수 있다.

[81] 상기 코어 중의 규소(Si) 함량은 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 총 중량에 대해 30 내지 80 중량%, 구체적으로 40 내지 70 중량%, 더욱 구체적으로 40 내지 60 중량%일 수 있다. 상기 규소 함량이 30 중량% 미만인 경우, 리튬 흡장·방출의 활물질량이 적기 때문에, 리튬 이차전지의 충방전 용량이 저하될 수 있고, 규소 함량이 80 중량%를 초과하는 경우, 리튬 이차전지의 충방전 용량은 증가할 수 있지만, 충방전시의 전극의 수축 및 팽창이 지나치게 커지며, 음극 활물질의 분말이 더욱 미분화될 수 있어, 사이클 특성이 저하될 수 있다.

[82] 한편, 본 복합체내의 마그네슘(Mg)의 함량은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 15 중량%, 2 중량% 내지 12 중량%, 또는 4 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[83] 상기 마그네슘 함량이 2 중량% 이상인 경우 이차전지의 초기 효율을 향상시킬 수 있고, 15 중량% 이하인 경우 이차전지의 사이클 특성 또는 취급의 안전성 측면에서 유리하다. 또한, 상기 마그네슘 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, Mg_2SiO_4상의 증가로 특히 초기 효율이 85 % 이상으로 크게 증가할 수 있다.

[84] 그러나, 본 복합체 내에서 마그네슘(Mg) 함량이 2 중량% 미만이면, 이차전지의 사이클 특성이 감소하는 문제가 있을 수 있고, 15 중량%를 초과하는 경우 이차전지의 충전 용량이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[85] 한편, 본 발명의 구현예에 따르면 본 복합체내에 상기 마그네슘 외에 다른 금속을 포함할 수 있다. 상기 다른 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 이들의 구체예로는, Li, Ca, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Pb, Ru, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, 및 Se를 들 수 있다.

[86] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 복합체 총 중량에 대해 상기 마그네슘 함량이 상기 범위를 만족하고, 탄소층을 포함하는 복합체의 결정자 크기가 2 nm 내지 12 nm이며, 규소가 상기 산화 규소 화합물이나 규산 마그네슘 중에 분산된 구조를 가질 수 있다.

[87] 본 복합체에 있어서, 상기 코어는 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하고, 이들이 서로 분산되어 상 계면이 결합하고 있는 상태, 즉 각 상이 원자 레벨로 결합 상태에 있기 때문에 리튬 이온의 흡장 및 방출시 부피 변화가 작고, 충방전의 반복시에도 음극 활물질 내에 크랙이 발생하지 않는다. 따라서, 사이클 수에 따른 급격한 용량의 저하가 없기 때문에 이차전지의 사이클 특성이 우수할 수 있다.

[88] 또한, 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘의 각 상이 원자 레벨로 결합 상태에 있기 때문에 이차전지의 방전시 리튬 이온의 탈리가 순조로워지므로, 리튬 이온의 충전량과 방전량의 밸런스가 좋고, 충방전 효율이 증가할 수 있다. 여기서 충방전 효율(%)이란, 충전 용량(x)에 대한 방전 용량의 비율(y/x X 100)이며, 충전시에 음극 활물질에 받아들여진 리튬 이온 중 방전시에 방출할 수 있는 리튬 이온의 비율을 나타낸다.

[89] 본 복합체의 코어의 평균 입경(D_{50})은 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛, 구체적으로 1.0 ㎛ 내지 10.0 ㎛, 또는 2.0 ㎛ 내지 9.0 ㎛일 수 있다. 상기 코어의 평균 입경(D_{50})이 0.5 ㎛ 미만인 경우, 벌크 밀도가 너무 작아져, 단위 부피 당 충방전 용량이 저하될 수 있고, 반대로 평균 입경(D_{50})이 10 ㎛를 초과하는 경우 전극막 제작이 곤란하게 되어, 집전체로부터 박리 할 우려가 있다.

[90] 상기 코어의 평균 입경(D_{50})은 코어 입자의 분쇄에 의해 이루어질 수 있다. 또한, 상기 평균 입경(D_{50})으로 분쇄한 후에 입도 분포를 정돈하기 위해 분급이 이루어질 수 있으며, 이는 건식분급, 습식분급 또는 체분급(여과) 등이 이용될 수 있다. 상기 건식분급은 주로 기류를 이용해 분산, 분리(세입자와 결점 입자의 분리), 포집(고체와 기체의 분리), 배출의 프로세스가 순서대로 혹은 동시에 행해져 입자 상호간의 간섭, 입자의 형상, 기류의 흐름의 혼란, 속도 분포, 정전기의 영향 등으로 분급 효율을 저하시키지 않도록 분급을 하기 전에 사전 처리(수분, 분산성, 습도등의 조정)를 실시함으로써, 사용되는 기류의 수분이나 산소 농도를 조정할 수 있다. 또한, 분쇄 및 분급을 한 번에 수행하여 소망하는 입도 분포로 얻을 수 있다.

[91] 상기 분쇄 및 분급 처리에 의해, 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛의 코어 분말을 이용하게 되면, 초기 효율이나 사이클 특성이 분급전에 비해 약 10 % 내지 20 % 향상될 수 있다. 상기 분쇄 및 분급 후의 코어 분말은, Dmax가 약 10 ㎛ 이하이며, 이 경우 코어 분말의 비표면적이 감소할 수 있고, 이로 인해 고체 전해질 계면(SEI; Solid Electrolyte Interface)층에 보충되는 리튬이 감소할 수 있다.

[92] 또한, 일 구현예에 따라, 상기 코어 내부에 폐쇄된 기공이나 공극을 도입하고, 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 동시에 함유하면서, 원자 오더로 균일하게 분산시킨 코어 구조를 형성할 수 있다. 또한, 코어 내에 있는 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘 각각의 입자의 크기를 미립화 할 수 있다. 상기 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘 입자 각각의 크기가 너무 크면 코어 내부에 존재하기 어려워져, 코어로서의 기능을 충분히 발휘할 수 없다.

[93] 본 복합체는 코어를 포함함으로써 부피 팽창을 억제할 수 있으며, 전해액과의 부반응을 방지 또는 감소시키는 효과가 있다. 그 결과, 이차전지의 방전 용량, 수명 특성 및 열안정성을 향상시킬 수 있다.

[94] 이하, 상기 코어에 포함되는 각각의 성분을 상세히 설명한다.

[95]

[96] 규소

[97] 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체에 있어서, 상기 코어는 규소를 포함함으로써 이차전지에 적용시 고용량을 구현할 수 있다.

[98] 상기 규소는 산화 규소 화합물이나 규산 마그네슘 중에 분산되어 형성될 수 있다.

[99] 상기 규소는 리튬을 충전하므로, 규소를 포함하지 않는 경우, 이차전지의 용량이 저하될 수 있다. 상기 규소는 결정질 또는 무정형(amorphous, 비정질)일 수 있으며, 구체적으로 무정형 또는 이와 유사한 상일 수 있다. 상기 규소가 결정질일 경우, 결정자의 크기가 작을수록 매트릭스의 밀도가 향상되고 강도가 강화되어 균열을 방지할 수 있으므로, 이차전지의 초기 효율이나 사이클 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 규소가 무정형 또는 이와 유사한 상인 경우, 리튬 이차전지의 충방전 시의 팽창 또는 수축이 작고, 용량 특성 등의 전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[100] 상기 규소는 높은 초기 효율과 전지용량을 겸비하지만, 리튬 원자를 전기화학적으로 흡수 및 저장해 방출하는 반응으로 매우 복잡한 결정변화를 수반한다. 리튬 원자를 전기화학적으로 흡수 및 저장하고 방출하는 반응이 진행되면서 규소의 조성과 결정 구조는 Si(결정 구조:Fd3m), LiSi(결정 구조:141/a), Li_2Si(결정 구조:C2/m), Li_7Si_2(Pbam), $Li_{22}Si_{15}$(F23)등으로 변화할 수 있다. 또한, 복잡한 결정 구조의 변화에 따른, 규소의 부피는 약 4배(400 %)까지 팽창할 수 있다. 따라서 충방전 사이클을 반복하게 되면 규소가 파괴되어 리튬 원자와 규소의 결합이 형성됨에 따라 규소가 초기에 가지고 있던 리튬 원자의 삽입 사이트가 손상되어 사이클 수명이 현저하게 저하되게 된다.

[101] 상기 규소는 본 복합체의 내부에 균일하게 분포될 수 있으며, 이 경우 강도 등의 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다.

[102] 또한, 본 복합체에서, 규소가 산화 규소 화합물이나 규산 마그네슘에 균일하게 분산된 구조를 가진 구조일 수 있다. 또한, 상기 규소가 규산 마그네슘 중에 분산하여 이를 둘러쌈으로써, 규소의 팽창 및 수축을 억제하여 높은 이차전지 성능을 얻을 수 있다

[103] 본 발명의 일 구현예에 따른 본 복합체에 있어서, 구리를 음극 타겟으로 한 X선 회절(Cu－Kα) 분석시, 2θ=47.5°부근을 중심으로 한 Si(220)의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 시라법(sherrer equation)에 의해 구한 상기 규소의 결정자 크기는 2 nm 내지 20 nm, 2 nm 내지 12 nm, 또는 2 nm 내지 10 nm일 수 있다.

[104] 또한, 본 복합체에 포함되는 상기 규소는 무정형, 2 nm 내지 20 nm의 결정자 크기를 갖는 결정형, 또는 이들의 혼합 형태일 수 있다. 규소가 100% 가까이 무정형인 것이 좋지만 공정상 완전한 무정형의 규소를 얻기가 어려우므로, 상기 규소가 무정형과 결정형의 혼합 형태일 수 있다. 이 경우에도 규소의 무정형의 비율이 50% 이상이면 좋다. 상기 규소가 무정형, 상기 범위의 결정자 크기를 갖는 결정형, 또는 이들의 혼합 형태인 경우, 이차전지의 첫 회 충방전 시에 있어서, 균열 발생이 억제될 수 있다. 만일, 첫 회의 충방전 시에 약간의 균열이 생길 경우, 반복적인 충방전 시, 이러한 균열이 기점이 되어 확대되어 큰 균열로 이어질 우려가 있으므로, 규소가 상기 범위를 벗어나는 경우 이차전지의 성능에 문제가 생길 수 있다. 또한, 상기 규소가 무정형이나 상기 범위의 결정자 크기를 갖는 규소인 경우, 반복적인 충방전에 의한 부피 팽창에 대한 손상을 완화할 수 있다.

[105] 만일, 상기 규소의 결정자 크기가 2 nm 미만이면 이차전지의 충방전 용량이 감소할 수 있고, 반응성이 높아지기 때문에 보관 중에 물질의 특성 변화가 생기고 공정상 문제가 있을 수 있다.

[106] 또한, 상기 규소의 결정자 크기가 2 nm 이상이면 충방전 용량이 작아질 우려가 거의 없으며, 상기 규소의 결정자 크기가 20 nm 이하이면, 방전에 기여하지 않는 영역이 생길 가능성이 낮아 충전 용량과 방전 용량 비율을 나타내는 쿨롱의 효율의 저하를 억제할 수 있다.

[107] 또한, 상기 규소가 미립자라면 큰 비표면적으로 리튬 합금을 형성하여 벌크의 파괴를 억제하기 때문에 바람직하다. 상기 규소 미립자는 충전 시 리튬과 반응하여 $Li_{4.2}Si$를 형성하고, 방전 시에 규소로 되돌아간다. 이 때, 규소 미립자는 X선 회절을 자주 실시할 경우, 규소가 브로드한 패턴을 나타내어, 무정형의 규소로 구조 변화가 생길 수 있다.

[108] 상기 규소 미립자를 한층 더 미립화하여 무정형 또는 결정자 크기를 더 미립화할 경우, 본 복합체의 밀도가 커져, 이론 밀도에 근접할 수 있으며, 기공이 크게 감소할 수 있다. 이로 인해, 매트릭스의 밀도가 향상되고 강도가 강화되어, 균열을 방지할 수 있으므로, 이차전지의 초기 효율이나 사이클 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[109]

[110] **산화 규소 화합물**

[111] 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 산화 규소 화합물을 포함함으로써 이차전지에 적용시 용량을 향상시키고 부피 팽창을 감소시킬 수 있다.

[112] 상기 산화 규소 화합물은 일반식 $SiOx(0.5\leq x\leq 1.5)$로 표시되는 규소계 산화물일 수 있다. 상기 산화 규소 화합물은 구체적으로 $SiOx(0.8<x\leq 1.2)$, 더욱 구체적으로 $SiOx(0.9<x\leq 1.1)$일 수 있다. 상기 일반식 SiOx에서, 상기 x 값이 0.5 미만인 경우, SiOx 제조가 곤란할 수 있고, 상기 x 값이 1.5를 초과하는 경우 열처리시에 생성하는 불활성 이산화 규소의 비율이 크고, 리튬 이차전지로 사용하는 경우

충방전 용량이 저하될 우려가 있다.

[113] 상기 산화 규소 화합물은 무정형이거나 투과 전자현미경에 의해 확인 시 규소가 무정형의 산화 규소 화합물에 분산된 구조일 수 있다.

[114] 상기 산화 규소 화합물은 규소 분말과 산화 규소 분말(혹는 이산화 규소 분말)의 혼합물을 가열하고 이에 의해 생성된 산화 규소 가스를 냉각 및 석출하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

[115] 상기 산화 규소 화합물은 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 전체에 대해 5 몰% 내지 45 몰%의 양으로 포함될 수 있다.

[116] 상기 산화 규소 화합물의 함량이 5 몰% 미만인 경우, 이차전지의 부피 팽창 및 수명 특성이 저하될 수 있고, 45 몰%를 초과하는 경우, 이차전지의 초기 비가역반응이 증가할 수 있다.

[117] 한편, 규소와 산화 규소 화합물을 포함하는 음극 활물질의 경우, 전해질과 지속적인 반응으로 이차전지의 충방전 시, 음극 활물질 표면에 비 전도성을 가진 부반응 생성물(SEI)층이 두껍게 형성될 수 있다. 이에 의해, 음극 활물질은 전극내에서 전기적으로 단락하여 수명 특성이 저하되고, 부반응 생성물층에 의해서 전극의 체적 팽창이 한층 더 증가하는 문제가 생길 수 있다.

[118] 따라서, 상기 음극 활물질과 전해액과의 반응성을 감소시키고, 음극 활물질의 표면에 형성될 수 있는 부반응 생성물층의 형성을 최소화할 필요가 있다. 이를 위해 규소나 산화 규소 화합물 입자 표면에 있는 산소 함유량을 가능한 한 적게 제어할 필요가 있다.

[119] 이를 위해, 규소, 산화 규소 화합물, 및 규산 마그네슘을 포함하는 본 복합체에서 규소 원자수에 대한 산소 원자수의 비율(O/Si)이 0.45 내지 1.2일 수 있다. 구체적으로, 규소 원자수에 대한 산소 원자수의 비율(O/Si)은 0.45 내지 1.0, 또는 0.45 내지 0.80일 수 있다. 상기 O/Si가 낮을수록 바람직하며, 이 경우 규소에 기인하는 활성상이 증가하므로, 초기 충방전 용량이 향상될 수 있다.

[120] 한편, 규소 함유량이 증가하는 경우, 규소에 의한 체적 팽창의 비율(팽창율)이 증가하여, 균열 발생이 많이 생기기 때문에 바람직하지 않다. 이 균열 발생을 완화하기 위해서는 복합체중에 기공을 형성시키거나 또는 강고한 결합제를 사용하여 매트릭스의 강도를 높일 필요가 있다. O/Si를 낮추기 위해서도 산화 규소나 이산화 규소의 비율을 최대한 줄이는 것이 충방전용량이나 사이클 특성을 향상시키는데 바람직하다.

[121] 만일, 상기 O/Si가 0.45 미만인 경우, 공정에 어려움이 있을 수 있으며 규소 클러스터가 형성되어 충전 시에 팽창하기 쉽고, 이차전지의 사이클 특성이 저하될 수 있다. 반면, O/Si가 1.2를 초과하는 경우, 불활성인 이산화 규소, 산화 규소, 또는 규산 마그네슘의 비중이 커지고 충방전 용량이 저하할 우려가 있다. 또한, 산화 규소의 표면에 형성되는 SiO_2막이 두꺼워지며 산화 규소의 전도율이 저하될 수 있다. 이 때문에 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 이용한 경우에 충분한 전류를 흘릴 수 없어 음극의 저항에 의한 전지 내부 저항의 상승으로

나타나고 얻어지는 리튬 이차전지의 성능이 현저히 저하될 수 있다.

[122]

[123] [규산 마그네슘]

[124] 본 복합체의 코어는 규산 마그네슘을 포함함으로써 이차전지에 적용시 충방전 용량 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[125] 상기 규산 마그네슘은 이차전지의 충방전시 리튬 이온과 반응하기 어렵기 때문에, 전극에서 리튬 이온이 흡장 될 때의 전극의 팽창 및 수축량을 저감시킬 수 있으며, 이로 인해 이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 규소를 둘러싸는 연속상인 매트릭스가 상기 규산 마그네슘에 의해 강도가 강화될 수 있다.

[126] 상기 규산 마그네슘은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:

[127] [화학식 1]

[128] Mg_xSiO_y

[129] 상기 화학식 1에서,

[130] x는 $0.5 \leq x \leq 2$이고,

[131] y는 $2.5 \leq y \leq 4$이다.

[132] 상기 규산 마그네슘은 $MgSiO_3$ 결정(enstatite) 및 Mg_2SiO_4 결정(foresterite) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[133] 또한, 일 구현예에 따라, 상기 규산 마그네슘은 $MgSiO_3$ 결정을 포함하며, Mg_2SiO_4 결정을 더 포함할 수 있다.

[134] 또한, 일 구현예에 따라, 상기 규산 마그네슘은 $MgSiO_3$ 결정을 포함하며, 상기 규산 마그네슘이 Mg_2SiO_4 결정을 더 포함하고, 이때 X선 회절 분석에서 $2\theta=22.3°$ 내지 23.3°의 범위에 나타나는 Mg_2SiO_4 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IF) 및 $2\theta=30.5°$ 내지 31.5° 범위에 나타나는 $MgSiO_3$ 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IE)의 비율인 IF/IE가 0 초과 내지 1 이하일 수 있다.

[135] 또한, 상기 규산 마그네슘은 충방전 용량과 초기 효율을 향상시키기 위해서 $MgSiO_3$ 결정을 실질적으로 많이 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[136] 본 명세서에서 "실질적으로 많이 포함"은 주성분으로서 포함하거나, 또는 주로 포함하는 것을 의미할 수 있다.

[137] 상기 규산 마그네슘에 있어서, SiO_X에 대한 마그네슘의 함유량은, 초기의 방전 특성이나 충방전 시의 사이클 특성에 영향을 줄 수 있다. SiO_X 중의 규소는 리튬 원자와 합금화하여 초기의 방전 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, Mg_2SiO_3 결정이 상기 규산 마그네슘에 실질적으로 많이 포함되면, 충방전 시 사이클의 개선 효과가 커질 수 있다.

[138] 상기 규산 마그네슘이 Mg_2SiO_3 결정 및 Mg_2SiO_4 결정을 함께 포함하는 경우, 초기 효율이 향상될 수 있다. 만일, Mg_2SiO_3 결정에 비해 Mg_2SiO_4 결정을 더 많이 포함하게 되면, 규소의 리튬 원자와의 합금화 정도가 낮아지므로, 초기 방전 특성이 저하될 수 있다.

[139] 상기 규산 마그네슘이 $MgSiO_3$ 결정 및 Mg_2SiO_4 결정을 함께 포함하는 경우, 상기 코어 중에 $MgSiO_3$ 결정 및 Mg_2SiO_4 결정이 균일하게 분산하고 있는 것이 바람직하다. 이들의 결정자 크기는, 30 nm 이하, 구체적으로 20 nm 이하일 수 있다.

[140] 상기 규산 마그네슘에서 규소는 충전시 리튬과 반응하여 $Li_{4.2}Si$를 형성하고, 방전시에 리튬으로 되돌아간다. 이차전지의 충방전 반복시, 부피 변화에 의해 용량이 감소할 수 있지만, 특히, $MgSiO_3$ 결정의 경우, Mg_2SiO_4 결정에 비해 부피 변화율이 적기 때문에 이차전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 상기 $MgSiO_3$ 결정 및 Mg_2SiO_4 결정은 음극 활물질 중에서 희석제나 불활성 물질로서 작용할 수 있다.

[141] 일 구현예에 따라, 상기 SiO_X에 마그네슘이 도핑될 때, 예를 들어 SiO와 마그네슘과 반응 시, 마그네슘의 도핑량이 증가함에 따라, 하기 반응식 1 내지 3의 순서로 진행될 수 있다:

[142] [반응식 1]

[143] $3Si(s)+3SiO_2(s)+2Mg(s) \rightarrow 6SiO(g)+2Mg(g)$

[144] [반응식 2]

[145] $3SiO(g)+ Mg(g) \rightarrow 2Si(s)+MgSiO_3(s)$

[146] [반응식 3]

[147] $4SiO(g)+2Mg(g) \rightarrow 3Si(s)+Mg_2SiO_4(s)$

[148] 상기의 반응에 있어서, $MgSiO_3(s)$ 및 $Mg_2SiO_4(s)$의 생성 기구를 하기 반응식 4 내지 6과 같이 나타낼 수 있다:

[149] [반응식 4]

[150] $SiO+1/3Mg \rightarrow 2/3Si+1/3MgSiO_3$

[151] [반응식 5]

[152] $SiO+1/2Mg \rightarrow 3/4Si+1/4Mg_2SiO_4$

[153] [반응식 6]

[154] $SiO+Mg \rightarrow Si+MgO$

[155] 구체적으로, SiO에 대한 Mg 함량이 1/3 몰%이면, 상기 반응식 4와 같이 반응이 일어나, 1/3 몰%에 이를 때까지는 Si상과 $MgSiO_3$와 미반응의 SiO가 생기지만, 1/3 몰% 라면 Si 및 $MgSiO_3$가 생성될 수 있다.

[156] 전술한 바와 같이, 마그네슘의 도핑량이 증가함에 따라 Mg_2SiO_4가 많이 생성될 수 있지만, 규소의 결정자 크기도 커질 수 있다. 이는, 규소에 대한 마그네슘의 몰비가 많기 때문에, 마그네슘의 증발량이 많아지고 그 만큼 반응 온도가 상승하여 규소의 결정자 크기가 커지는 것으로 생각된다. 결정자 크기가 커지면, 본래 리튬 원자와 합금화하는 규소의 양이 적어, 이차전지의 초기 효율이 저하될 수 있다. 따라서, Mg_2SiO_4가 과잉량 형성되는 것은 바람직하지 않을 수 있다. 동시에, 규소 원자와 첨가된 마그네슘 원자가 반응하여 리튬 원자와 반응하기 어려운 Mg_2SiO_4가 생성되기 때문에 이차전지의 초기 효율이 저하될 수 있다.

[157] 한편, 상기 규산 마그네슘에 있어서, Mg_2SiO_4에 비해 $MgSiO_3$가 더 많이 형성될 경우, 규소에 대한 마그네슘의 비율이 적기 때문에 Mg의 증발에 의한 온도 상승이 저감될 수 있다. 그 결과, 규소의 성장이 억제되어, 그 결정자 크기가 20 nm 이하로 될 수 있으며, 이로 인해 이차전지의 사이클 특성 및 초기 효율이 향상될 수 있다.

[158] 한편, SiO는 하기 반응식 7의 반응식에 나타낸 바와 같이, Si와 SiO_2의 혼합물($1/2Si+1/2SiO_2$)이므로, 실제의 반응에서는 불균화 반응에 의해 SiO_2를 생성할 수 있다:

[159] [반응식 7]

[160] $Si(s)+SiO_2(s) \rightarrow 2SiO(g)$

[161] $2SiO(g) \rightarrow 2SiO(s) \rightarrow Si(s)+SiO_2(s)$[불균화 반응]

[162] 상기 반응식 7에서, 불균화 반응에 의해서 생성된 SiO_2는 Li와 반응했을 때 규산리튬을 생성하는 비가역반응을 일으켜 초기 효율을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

[163] 예를 들면, SiO 1 몰에 대해 Mg를 0.4 몰 첨가하면, Mg 함량은 18 중량%이며, 원소 농도 분포가 균일하여 Mg 함량 대로의 반응이 일어날 수 있으며, 전술한 바와 같이 Si가 생성됨과 동시에, Mg 함유 화합물로서 $MgSiO_3$ 및 Mg_2SiO_4가 생성될 수 있다.

[164] 전술 한 바와 같이, $MgSiO_3$ 결정(s) 및 Mg_2SiO_4 결정(s)의 생성에는 마그네슘의 도핑량이 중요하지만, 마그네슘의 원소 농도 분포의 균일화 정도도 중요할 수 있다. 마그네슘의 원소 농도 분포가 불균일할 경우, 이산화 규소(SiO_2)가 생성할 수 있으므로 바람직하지 않다. 또한, 본 복합체의 코어에 있어서, 이산화 규소나 금속 마그네슘, MgSi 합금이 생성하게 되는 경우 이차전지의 초기 효율이나 용량 유지율이 저하될 수 있다. 따라서, 마그네슘의 원소 농도 분포를 균일화함으로써 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[165] 구체적으로, 본 복합체에서 규소-규소복합산화물의 Si 원자에 대한 Mg 원자의 비율, 즉 Mg 원자: Si 원자는 1: 1 내지 1 : 100 원자비일 수 있다. 구체적으로, Mg 원자: Si 원자는 1: 1 내지 1: 50 원자비, 1: 2 내지 1: 50 원자비, 또는 1: 2 내지 1: 20 원자비일 수 있다. 상기 Mg와 Si의 원자비가 상기 범위 미만이면 (Mg의 첨가량이 지나치게 많은 경우) Mg_2SiO_4가 과잉량 형성될 수 있으므로, 초기 충방전 효율은 향상될 수 있으나 충방전 사이클 특성은 저하될 수 있다. 또한, Mg 원자와 Si 원자의 원자비가 상기 범위를 초과하는 경우(Si의 첨가량이 지나치게 많은 경우)는 초기 효율의 개선 효과가 적을 수 있다.

[166] 일 구현예에 따른 본 복합체는, X선 회절 분석시, 회절각 $30.5° \leq 2\theta \leq 31.5°$의 범위에서 $MgSiO_3$ 결정에 대한 피크가 나타날 수 있다. 또한, 본 복합체는, X선 회절 분석시, 회절각 $22.3° \leq 2\theta \leq 23.3°$의 범위에서 Mg_2SiO_4 결정에 대한 피크가 나타날 수 있다.

[167] $MgSiO_3$ 결정에 대해서는, 예를 들어, $2\theta=31.8°$에 있어서의 회절 강도와

2θ=33.8°에 있어서의 회절 강도를 직선으로 하고, 그 직선을 베이스 강도로 하였을 때, 2θ=32.8±0.2°에 있어서의 최대 강도 P1과 최대 강도 각도에 있어서의 베이스 강도 B1과의 비가, P1/B1＞1.1인 경우에 $MgSiO_3$ 결정이 존재한다고 판단할 수 있다.

[168] Mg_2SiO_4에 대해서는, 예를 들어, 2θ=31.3°에 있어서의 회절 강도와 2θ=33.3°에 있어서의 회절 강도를 직선으로 하고, 그 직선을 베이스 강도로 하였을 때, 2θ=32.3±0.3°에 있어서의 최대 강도 P2와 최대 강도 각도에 있어서의 베이스 강도 B2와의 비가, P2/B2＞1.1인 경우에 Mg_2SiO_4 결정이 존재한다고 판단할 수 있다.

[169] 일 구현예에 따른 본 복합체의 코어는 규산 마그네슘을 포함함으로써, 충방전시 리튬 이온이 급증되는 경우에도 리튬 이온과 반응하기 어렵기 때문에 전극의 팽창 및 수축량을 저감 시키는 효과가 있다. 그 결과, 이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 복합체의 코어는 규산 마그네슘을 포함함으로써 비가역용량이 작기 때문에 충방전 효율이 향상될 수 있다.

[170]

[171] **쉘**

[172] 본 발명의 일 구현예에 따른 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 쉘은 탄소층(탄소 피막)을 포함함으로써, 이차전지의 고용량을 구현할 수 있다. 특히, 규소를 포함함으로써 발생 가능한 부피 팽창 및 안정성 저하의 문제를 해결할 수 있으며, 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[173] 본 복합체는 전기 전도도를 더욱 향상시키기 위해서 코어의 표면 전체에 걸쳐서, 탄소층이 균일하게 형성되는 것이 바람직하다. 균일한 탄소 피복을 형성할 경우, 규소의 급격한 부피 팽창으로 인한 응력 발생에 의한 크랙 발생을 억제시킬 수 있다. 크랙은 불규칙하게 발생하므로, 전기적으로 차단되는 부분이 생길 수 있기 때문에, 전지의 불량으로 연결될 우려가 있다. 따라서, 상기 탄소층이 균일하게 형성되는 경우, 음극 활물질의 초기 효율 및 수명 특성을 개선할 수 있다.

[174] 구체적으로, 본 복합체의 코어에 포함되는 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘의 각각의 표면 일부 또는 전체, 구체적으로 전체에 걸쳐서 도전성 탄소층을 포함하는 쉘을 포함함으로써 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[175] 예를 들면, 상기 코어는 수 nm 내지 수십 nm 정도의 무정형 규소가 산화 규소 화합물이나 규산 마그네슘 중에 미분산된 구조일 수 있다. 일반적으로 산화 규소 화합물은 규소 또는 탄소에 비해 전지 용량이 5 내지 6배 높고, 부피 팽창도 작은 장점이 있지만, 비가역반응에 의해 비가역용량이 크고, 수명이 짧으며 초기 효율이 70 % 이하로 매우 낮은 문제가 있다. 여기서, 비가역반응이란, 방전시에 리튬 이온과 반응을 일으켜 Li-Si-O 또는 $Si+Li_2O$를 형성하는 것을 의미한다. 상기 낮은 수명 및 초기 효율의 문제는 충방전시, 구조적인 안정성이 낮기 때문에, 리튬 원자의 확산 속도 저하, 즉 전기 전도도 저하로 인한 것일 수 있다.

[176] 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 본 복합체는 상기 도전성 저하의 문제를 해결하기 위해 복합체의 코어의 표면을 탄소로 피복하여 탄소층을 포함하는 쉘을 포함하는 코어-쉘 구조를 갖는다.

[177] 또한, 상기 코어의 표면에 쉘을 형성함으로써 코어에 포함된 규소 및 전해질과의 부반응을 방지할 수 있으며, 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘이 오염되는 것을 방지 또는 완화할 수 있다.

[178] 또한, 도전성을 더욱 향상하기 위해서, 상기 탄소층을 균일하고 얇게 형성할 수 있다. 이 경우, 이차전지의 초기 효율 및 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[179] 본 발명은 일 구현예에 따라, 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘의 각각의 표면에 균일한 탄소층을 형성한 코어를 제작 후, 코어의 표면에 쉘로서 탄소층을 얇고 균일하게 형성하는 이른바 이중구조의 탄소층을 형성할 수 있다. 상기 이중구조의 탄소층을 형성하는 경우 규소, 산화 규소 화합물 또는 규산 마그네슘 각각이 외부에 노출되는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다. 이른바 이중구조의 탄소층 형성은, 예를 들어 탄소 증착을 몇 차례 반복 실시하면서 이루어질 수 있다. 이 후, 상기 탄소층이 형성된 코어의 표면에, 쉘의 기능을 가지는 이중의 탄소층을 형성하므로, 각각의 입자가 외부에 노출되는 것을 방지할 수 있다. 이 경우, 충방전시에, 규소, 산화 규소 화합물 또는 규산 마그네슘의 부피 변화에도 불구하고, 전기적 연결이 유지될 수 있다. 또한, 상기 탄소층의 표면에 균열이 발생해도, 상기 탄소층이 완전하게 분리되기 전에는, 탄소층과 전기적으로 연결된 상태를 유지할 수 있다.

[180] 상기 코어의 표면을 탄소로 피복하는 하는 방법은 규소-규소 복합산화물 복합체의 코어를 유기물 가스 및/또는 증기중에서 화학 증착(CVD)하는 방법, 또는 열처리시에 반응기내에 유기물 가스 및/또는 증기를 도입하는 방법 등을 들 수 있다.

[181] 또한, 도전성에 영향을 미치는 것은, 탄소층의 두께 또는 탄소의 양뿐만이 아니라, 그 피막의 균일성도 중요할 수 있다. 예를 들면 충분한 탄소량을 얻을 수 있어도, 피막이 불균일한 경우 산화 규소의 표면이 부분적으로 노출되거나, 일부가 절연성을 가질 경우 이차전지의 충방전 용량이나 사이클 특성에 악영향을 미칠 수 있다.

[182] 상기 탄소의 전기 도전성은 탄소원 물질의 종류, 혼합가스의 종류 및 함량, 반응시간과 반응온도를 각각 선택함으로써 조정할 수 있다.

[183] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소(C)의 함량은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 총 중량에 대해 2 중량% 내지 30 중량%, 2 중량% 내지 15 중량%, 또는 4 중량% 내지 10 중량% 일 수 있다.

[184] 상기 탄소(C)의 함량이 2 중량% 미만인 경우, 충분한 도전성 향상 효과를 기대할 수 없고, 리튬 이차전지의 전극 수명이 저하될 우려가 있다. 또한, 30 중량%를 초과하는 경우, 이차전지의 방전 용량이 감소하고 벌크 밀도가 작아져, 단위 부피 당의 충방전 용량이 저하될 수 있다.

[185] 상기 탄소층의 평균 두께는 1 nm 내지 300 nm, 구체적으로 5 nm 내지 200 nm 또는 10 nm 내지 150 nm, 더욱 구체적으로 10 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 탄소층의 두께가 1 nm 이상인 경우 도전성 향상 효과를 얻을 수 있고, 300 nm 이하이면, 이차전지의 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[186] 상기 탄소층의 평균 두께는, 예를 들면, 이하의 순서에 의해 산출할 수 있다.

[187] 우선, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 임의의 배율로 음극 활물질을 관찰한다. 상기 배율은 예를 들어 육안으로 확인할 수 있는 정도가 바람직하다. 이어서, 임의의 15 점에 있어서, 탄소층의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정의 장소에 집중하지 않고, 넓게 랜덤으로 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기 15 점의 탄소층의 두께의 평균치를 산출한다.

[188] 상기 탄소층은, 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 탄소나노 튜브 및 탄소 나노 섬유로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 그래핀을 포함할 수 있다. 또한, 상기 탄소층은 흑연을 더 포함할 수 있다.

[189] 상기 탄소층은 쉘부의 외형은 유지하면서도, 입자와 입자와의 사이의 전기적 접촉을 향상시킬 수가 있다. 또한, 충방전시 전극이 팽창된 후에도 뛰어난 전기 전도도를 확보할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 성능을 한층 더 향상시킬 수가 있다.

[190]

[191] **[규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법]**

[192] 본 발명은 일 구현예에 따라 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[193] 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법은 규소 분말과 산화 규소($SiO_x(0.5\leq x\leq 2)$) 분말을 이용하여 얻은 원료 물질을 준비하는 제 1 단계; 상기 원료 물질과 금속 마그네슘을 각각 다른 온도에서 가열·증발시킨 후, 증착 및 냉각시켜 코어부의 규소-규소 복합산화물 복합체를 얻는 제 2 단계; 상기 규소-규소 복합산화물 복합체를 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛이 되도록 분쇄 및 분급을 수행하여 규소-규소 복합산화물 복합체 분말을 얻는 제 3 단계; 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면에 화학적 열분해 증착법을 이용하여 탄소층을 형성하여 코어-쉘 구조의 복합체를 얻는 제 4 단계; 및 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및 분급 중 적어도 하나 이상의 공정을 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 얻는 제 5 단계를 포함한다.

[194] 구체적으로 살펴보면, 본 복합체의 제조방법에 있어서, 제 1 단계는 규소 분말과 산화 규소 분말을 이용하여 얻은 원료 물질을 준비하는 단계를 포함한다.

[195] 상기 원료 물질은 규소 분말과 산화 규소 분말을 혼합하여 얻은 혼합체, 또는 상기 혼합체를 가열하고 이에 의해 생성된 가스를 냉각 및 석출하여 얻은 합성물일 수 있다. 또한 상기 혼합체와 상기 합성물을 혼합한 혼합물을 사용할 수 있다.

[196] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 원료 물질로서, 규소 분말과

산화 규소 분말을 혼합하여 얻은 혼합체를 사용할 수 있다.

[197] 상기 산화 규소 분말은 SiOx로 표시할 수 있으며, 이때 x는 0.5 이상 내지 2 이하일 수 있다. 또한, 상기 혼합은 상기 혼합체의 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.8 내지 1.2이 되도록 규소 분말과 산화 규소 분말을 혼합하여 수행할 수 있으며, 구체적으로 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.9 내지 1.1의 비율이 되도록 규소 분말과 산화 규소 분말을 혼합할 수 있다.

[198] 예를 들면, 상기 혼합은 규소 분말 1몰 당 이산화 규소 분말 0.8 내지 1.2몰의 비율로 혼합하여 수행될 수 있다.

[199] 또한, 상기 규소 분말과 이산화 규소 분말의 혼합 시, 규소 분말의 표면 산소와 반응로 내에서의 미량 산소의 존재를 고려하면 규소 분말 1몰 당 이산화 규소 분말 0.9 내지 1.1 몰, 또는 0.95 내지 1.05 몰일 수 있다. 또한 규소 분말과 이산화 규소 분말을 배합, 혼합, 과립 및 건조과정을 통하여 만들어진 혼합 과립 원료를 이용할 수 있다.

[200] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 원료 물질로서, 상기 규소 분말과 산화 규소 분말을 혼합하고 가열하고, 이에 의해 생성된 산화 규소 가스를 냉각 및 석출하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻은 합성물을 사용할 수 있으며, 상기 합성물은 $SiO_X(0.9\leq x\leq 1.1)$ 합성물일 수 있다.

[201] 상기 산화 규소 가스 발생을 위한 반응은, 감압하에서 석출 원료를 가열하여 수행될 수 있다. 이때의 반응 온도는 1000 ℃ 이상, 예를 들면 1200 ℃ 내지 1500 ℃일 수 있다.

[202] 한편, 상기 산화 규소 가스를 냉각하고 회수하는 증착부는 25 ℃ 내지 80 ℃의 저온으로 유지될 수 있으며, 산화 규소 가스가 냉각되는 동시에 냉각 후의 저온으로 유지되고 균질화된 무정형 산화 규소 화합물이 석출되어 생성될 수 있다. 이 결과, 그 석출체를 회수하고 분쇄함으로써 산화 규소 합성물을 얻을 수 있으므로 바람직하다.

[203] 또한, 상기 규소 분말과 산화 규소 분말의 혼합체를 원료분말로 사용할 때 상기 산화 규소 SiO_X에서 x가 0.5 미만인 경우, 이산화 규소 분말을 적당량 더 첨가함으로써 x의 값을 0.5 내지 2의 범위로 조절할 수 있다.

[204] 또한 상기 혼합체와 상기 합성물을 혼합한 혼합물을 사용할 시, 상기 혼합물의 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.8 내지 1.2이 되도록 상기 혼합체와 상기 합성물를 혼합하여 수행할 수 있으며, 구체적으로 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.9 내지 1.1의 비율이 되도록 상기 혼합체와 상기 합성물을 혼합할 수 있다.

[205] 또한, 상기 원료물질은 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.8 내지 1.2일 수 있다.

[206] 상기 제 1 단계의 원료 물질에 있어서 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.8 보다 작거나 1.2 보다 크면 제 2 단계 반응을 수행한 후 반응 잔류물이 많이 남을 수 있으며, 생산 수율이 감소할 수 있다.

[207] 또한, 상기 혼합체와 상기 합성물을 혼합한 혼합물을 사용할 시, 상기 혼합물 총 중량을 기준으로 상기 합성물을 20 중량% 내지 100 중량% 미만의 양으로 더 첨가할 수 있다.

[208] 한편, 상기 원료로 사용되는 규소 분말과 산화 규소 분말의 평균 입경은 각각 제한되지 않지만, 예를 들어, 상기 규소 분말의 평균 입경은 5 ㎛ 내지 50 ㎛, 10 ㎛ 내지 40 ㎛, 또는 15 ㎛ 내지 30 ㎛이고, 상기 산화 규소 분말의 평균 입경은 5 nm 내지 50 nm, 10 nm 내지 40 nm, 또는 15 nm 내지 30 nm 일 수 있다.

[209] 상기 평균 입경 범위를 갖는 분말을 이용하는 경우, 산화 규소의 증착 및 증발이 균일하게 되어, 미립의 규소를 얻을 수 있다.

[210] 본 복합체의 제조방법에 있어서, 제 2 단계는 상기 원료 물질과 금속 마그네슘을 각각 다른 온도에서 가열·증발시킨 후, 증착 및 냉각시켜 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A)를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[211] 상기 원료 물질과 금속 마그네슘을 각각 진공 반응기의 도가니에 투입하고 이를 각각 다른 온도에서 가열·증발하여 수행할 수 있다.

[212] 상기 제 2 단계 중의 원료 물질의 가열·증발은 0.0001 torr 내지 2 torr의 압력 하에서 900 ℃ 내지 1800 ℃, 1000 ℃ 내지 1600 ℃ 또는 1200 ℃ 내지 1600 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 900 ℃ 미만인 경우, 반응이 진행하기 어렵고 생산성이 저하될 수 있으며, 온도가 1800 ℃ 초과하는 경우, 반응성이 저하될 수 있다.

[213] 또한, 상기 제 2 단계 중의 금속 마그네슘의 가열·증발은 0.0001 torr 내지 2 torr의 압력 하에서 500 ℃ 내지 1100 ℃, 600 ℃ 내지 1000 ℃ 또는 650 ℃ 내지 900 ℃에서 수행될 수 있다.

[214] 상기 원료 물질 및 금속 마그네슘의 가열·증발이 상기 범위를 만족하는 경우, 미립의 규소와 미립의 규산 마그네슘이 생성될 수 있으며, 원하는 SiO_x ($0.5 \le x \le 1.5$) 조성의 산화 규소 화합물을 얻을 수 있다.

[215] 한편, 상기 제 2 단계의 증착은 300 ℃ 내지 800 ℃, 구체적으로 400 ℃ 내지 700 ℃에서 수행될 수 있다.

[216] 상기 냉각은 수냉식으로 실온까지 급속히 냉각시킬 수 있다. 또한, 불활성 가스를 주입하면서 상온에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 가스는 탄산 가스, 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2) 및 수소(H) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[217] 본 발명은 상기 원료 물질 및 금속 마그네슘을 가열·증발하고 반응기의 내부의 기판에 증착시켜, 입자의 균일한 기상 반응으로 규소-규소 복합산화물 복합체를 합성할 수 있으므로, 고상 반응과 같이 마그네슘이 국부적으로 과잉 혼합되면서 발열 반응으로 규소가 급격하게 성장하는 것을 방지할 수 있다.

[218] 본 복합체의 제조방법에 있어서, 제 3 단계는 상기 규소-규소 복합산화물 복합체를 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛이 되도록 분쇄 및 분급을 수행하여 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B)을 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[219] 더욱 구체적으로 상기 분쇄는 상기 코어의 평균 입경(D_{50})이 2 ㎛ 내지 10 ㎛,

구체적으로 3 ㎛ 내지 8 ㎛이 되도록 수행될 수 있다.

[220] 상기 분쇄는 본 분야에 잘 알려진 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 분쇄는 제트밀(jet mill), 볼밀(ball mill), 매체 교반밀(stirred media mill), 롤밀(roll mill), 해머밀(hammer mill), 핀밀(pin mill), 디스크밀(disk mill), 콜로이드밀(colloid mill) 및 아토마이저밀(atomizer mill) 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 수행될 수 있다.

[221] 구체적으로 상기 분쇄는 볼 및 비즈 등의 분쇄 매체를 운동시켜 그 운동 에너지에 의한 충격력이나 마찰력 및 압축력을 이용하여 피쇄물을 분쇄하는 볼밀, 매체 교반밀, 또는 롤러에 의한 압축력을 이용하여 분쇄를 실시하는 롤밀이 사용될 수 있다. 또한, 피쇄물을 고속으로 내장재에 충돌 또는 입자 상호 충돌시켜, 그 충격에 의한 충격력에 의해서 분쇄를 실시하는 제트밀이 사용될 수 있다. 또한, 해머, 블레이드, 또는 핀 등을 고설한 로터의 회전에 의한 충격력을 이용해 피쇄물을 분쇄하는 해머밀, 핀밀 또는 디스크밀이 사용될 수 있다. 또한, 전단력을 이용하는 콜로이드밀 또는 고압 습식 대향 충돌식 분산기인 아토마이저밀 등이 이용될 수 있다.

[222] 또한, 상기 분급은 건식 분급, 습식 분급 및 체분급 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 수행될 수 있다.

[223] 본 발명은 일 구현예에 따라 제트밀과 함께 사이클론(Cyclone)을 갖춘 건식 분급을 사용할 수 있다.

[224] 상기 제트밀은 주로 기류를 이용해 분산, 분리(세립자와 조립자의 분리), 포집(고체와 기체의 분리), 배출의 프로세스가 순차적으로 이루어질 수 있다. 이 경우, 입자 상호간의 간섭, 입자의 형상, 기류의 흐름의 흐트러짐, 속도 분포, 정전기의 영향 등으로 분급 효율을 저하시키지 않도록 하여야 한다.

[225] 즉, 분급을 실시하기 전에 전처리(수분, 분산성, 습도등의 조정)를 실시해, 사용되는 기류의 수분이나 산소 농도를 조정해 이용된다. 또, 사이클론 등의 건식에서 분급기가 일체화된 타입에서는, 분쇄 및 분급이 한번에 행해져 소망하는 입도 분포를 구현하는 것이 가능해진다.

[226] 본 복합체의 제조방법에 있어서, 제 4 단계는 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면에 화학적 열분해 증착법(CVD)을 이용하여 탄소층을 형성하여 코어-쉘 구조의 복합체를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[227] 본 단계는 상기 규소-규소 복합산화물 복합체의 표면에 탄소층을 형성하는 단계로, 상기 탄소층을 통해 입자와 입자 사이의 전기적 접촉을 향상시킬 수 있다. 또한 충방전에 의해 전극이 팽창된 뒤에도 우수한 전기 전도성을 부여할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[228] 상기 탄소층은 음극 활물질의 도전성을 높여 이차전지의 출력 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있고, 음극 활물질의 부피 변화시에 응력 완화 효과를 증대시킬 수 있다.

[229] 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면에 화학적 열분해 화학

증착법에 의해 탄소층을 형성할 때, 상기 탄소원 물질의 종류, 혼합 가스의 종류, 함량, 반응 시간 및 반응 온도는 각각 선택함으로써 조절할 수 있다.

[230] 상기 탄소층은 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 탄소나노 튜브 및 탄소 나노 섬유로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[231] 상기 탄소층을 형성시키는 단계는 상기 제 3 단계에서 얻은 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말을 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상의 탄소원 가스를 투입하여 600 ℃ 내지 1200 ℃에서 가스 상태로 반응시켜 수행할 수 있다:

[232] [화학식 2]

[233] $C_NH_{(2N+2-A)}[OH]_A$

[234] 상기 화학식 2에서,

[235] N은 1 내지 20의 정수이고,

[236] A는 0 또는 1이며,

[237] [화학식 3]

[238] $C_NH_{(2N-B)}$

[239] 상기 화학식 3에서

[240] N은 2 내지 6의 정수이고,

[241] B는 0 내지 2이고,

[242] [화학식 4]

[243] $C_xH_yO_z$

[244] 상기 화학식 4에서,

[245] x는 1 내지 20의 정수이고,

[246] y는 0 내지 25의 정수이며,

[247] z는 0 내지 5의 정수이다.

[248] 또한, 상기 화학식 4에서, 상기 x는 y와 동일하거나 더 작을 수 있다.

[249] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 프로판디올 및 부탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타디엔 및 사이클로펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 아세틸렌, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 에틸벤젠, 나프탈렌, 안트라센 및 디부틸 하이드록시 톨루엔(BHT)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[250] 상기 탄소원 가스에 수소, 질소, 헬륨 및 아르곤 중에서 선택된 1종 이상의 불활성 가스를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 탄소원 가스와 함께 수증기, 일산화탄소 및 이산화탄소 중에서 선택된 1종 이상의 가스를 더 첨가할 수 있다.

[251] 상기 반응에 수증기를 포함하고 있는 경우에는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체가 보다 높은 전도도를 나타낼 수 있다.

[252] 본 발명의 일 구현예에 따라, 상기 반응에 수증기를 포함하는 경우 본 복합체의

표면에 고결정성의 탄소층이 형성되기 때문에, 보다 적은 양의 탄소가 코팅되는 경우에도, 높은 전도도를 나타낼 수 있다. 상기 수증기의 함유량은 제한되지 않으나, 예를 들면 상기 탄소원 가스 전체 100 부피%를 기준으로 0.01 내지 10 부피%를 사용할 수 있다.

[253] 상기 탄소원 가스는, 예를 들면 메탄, 메탄과 불활성 가스를 함유한 혼합 가스, 산소 함유 가스 또는 메탄과 산소 함유 가스를 포함한 혼합가스일 수 있다.

[254] 일 구현예에 따라, 상기 탄소원 가스는 CH_4:CO_2 혼합 기체 또는 CH_4:CO_2:H_2O 혼합 기체일 수 있다.

[255] 상기 CH_4:CO_2 혼합 기체는 약 1:0.20 내지 0.50 몰비의 양으로 제공할 수 있다. 구체적으로 상기 CH_4:CO_2 혼합 기체는 1:0.25 내지 0.45 몰비일 수 있다. 보다 구체적으로는 약 1:0.30 내지 0.40 몰비일 수 있다.

[256] 또한, CH_4:CO_2:H_2O 혼합 기체는 약 1:0.20 내지 0.50:0.01 내지 1.45 몰비, 구체적으로 1:0.25 내지 0.45:0.10 내지 1.35 몰비일 수 있으며, 특히 약 1:0.30 내지 0.40:0.50 내지 1.0 몰비일 수 있다.

[257] 또 다른 구현예에 따라, 상기 탄소원 가스는 CH_4와 N_2의 혼합 기체일 수 있다.

[258] 상기 CH_4:N_2 혼합 기체는 약 1:0.20 내지 0.50 몰비, 구체적으로 약 1:0.25 내지 0.45 몰비, 더욱 구체적으로 1:0.30 내지 0.40 몰비일 수 있다.

[259] 또한, 일 구현예에 따라, 상기 탄소원 가스는, 질소와 같은 불활성 가스를 포함하지 않을 수도 있다.

[260] 상기 반응을 600 ℃ 내지 1200 ℃, 구체적으로 700 ℃ 내지 1100 ℃, 더욱 구체적으로 700 ℃ 내지 1000 ℃에서 실시할 수 있다.

[261] 상기 열처리 시 압력은, 열처리 온도, 가스 혼합물의 조성 및 탄소 코팅량 등을 고려해 선택할 수 있다. 상기 열처리 시 압력은 유입되는 가스 혼합물의 양과 유출되는 가스 혼합물의 양을 조정하여 제어할 수 있다. 예컨대 열처리 시 압력은 0.1 atm 이상, 예를 들면, 0.5 atm 이상, 1 atm 이상, 2 atm 이상, 3 atm 이상, 또는 5 atm 이상일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[262] 상기 반응 시간(열처리 시간)은 열처리 온도, 열처리 시의 압력, 가스 혼합물의 조성 및 원하는 탄소 코팅량에 따라 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어 상기 반응 시간은 10 분 내지 100 시간, 구체적으로 30 분 내지 90 시간, 더 구체적으로는 50 분 내지 40 시간일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 상기 반응 시간이 길어질수록 형성되는 탄소층의 두께가 두꺼워져 그에 따라 복합체의 전기적 물성이 향상될 수 있다.

[263] 본 발명의 구현예에 따른 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법은, 상기 탄소원 가스의 기상반응을 개입시켜, 비교적 낮은 온도에서도 상기 규소-규소 복합산화물 복합체의 표면에, 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 탄소나노튜브 및 탄소 나노 섬유를 주성분으로 한 얇고 균일한 탄소층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 형성된 탄소층에서 탈리반응은 실질적으로 일어나지 않는다.

[264] 본 발명의 제조방법에 따르면, 규소 분말과 산화 규소 분말을 이용하여 얻은

원료 물질과 금속 마그네슘을 반응시켜 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하는 규소-규소 복합산화물 복합체를 얻은 후(코어), 상기 규소-규소 복합산화물 복합체의 표면에 탄소층을 형성하여 코어-쉘 구조의 복합체를 얻을 수 있다. 또한, 상기 탄소층 중에는 마그네슘 또는 그 산화물 성분을 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

[265] 또한 상기 기상반응을 통해 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면 전체에 걸쳐 탄소층이 균일하게 형성되므로 높은 결정성을 가진 탄소피막(탄소층)을 형성할 수 있다. 따라서, 본 복합체를 음극 활물질로서 사용할 경우, 구조 변화 없이 음극 활물질의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[266] 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 탄소 코팅량에 따라 비표면적이 감소할 수 있다.

[267] 상기 그래핀 함유 물질의 구조는 막(layer) 또는 나노 시트(nanosheet) 타입이거나 또는 몇 개의 플레이크가 혼합된 구조일 수 있다.

[268] 상기 규소-규소복합산화물-탄소 복합체 분말의 표면 전체에 걸쳐서 균일한 그래핀 함유 물질을 포함하는 탄소층을 형성하는 경우, 규소, 산화 규소 화합물 및 규산마그네슘 표면에 전도성이 향상되고 부피 팽창에 유연한 그래핀 함유 물질을 직접 성장시킴으로써 부피 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 상기 탄소층 코팅에 의해 규소가 전해질과 직접 만날 기회를 줄여 고체 전해질 계면층의 생성을 줄일 수 있다.

[269] 이와 같이, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 코어가 그래핀 함유물질의 쉘에 의해 고정화되기 때문에, 음극 활물질 조성물 제조시 결합제 없이도 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘의 부피 팽창에 의한 구조 붕괴를 억제할 수 있으며, 저항의 증가를 최소화함으로써 전기 전도도 및 용량 특성이 우수한 전극 및 리튬 이차전지 제조에 유용하게 이용될 수 있다.

[270] 본 복합체의 제조방법에 있어서, 제 5 단계는 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및 분급 중 적어도 하나 이상의 공정을 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C)를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[271] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및/또는 분급함으로써, 본 발명에서 목적하는 입도 분포를 구현할 수 있다.

[272] 상기 제 5 단계에서, 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분급할 수 있다. 또는, 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 할 수 있다. 또는, 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및 분급할 수 있다. 구체적으로 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분급하고, 필요에 따라 분쇄할 수 있다.

[273] 상기 분쇄 및 분급은 제 3 단계에서 사용된 분쇄 및 분급과 동일하게 사용될 수 있다.

[274] 또한, 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛, 구체적으로 3.0 ㎛ 내지 8.0 ㎛, 더욱 구체적으로 3.0 ㎛ 내지 7.0 ㎛이 되도록 분쇄 및/또는 분급할 수 있다.

[275] 본 발명은 상기 분쇄 및/또는 분급 단계를 통해 상기 식 1의 스팬(Span) 값을 0.6 내지 1.5의 범위로 제어할 수 있다. 또한, 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 D50, D10 및 D90을 최적 범위로 제어할 수 있다. 또한, 상기 분쇄 후 분급기 또는 체로 미세입자와 조대입자를 삭감하는 것이 바람직하다.

[276]

[277] **음극 활물질**

[278] 일 구현예에 따른 음극 활물질은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극 활물질은 코어-쉘 구조를 가진 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체로서, 상기 코어가 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하고, 상기 쉘이 탄소층을 포함하며, 입도 분포에 있어서의 누적 부피농도(%)가 10%, 50% 및 90%가 되는 입도를 각각 D10, D50 및 D90이라 할 때, 상기 복합체의 상기 식 1의 스팬(Span) 값이 0.6 내지 1.5인 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함할 수 있다.

[279] 또한, 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 재료, 구체적으로 흑연계 음극 재료를 더 포함할 수 있다.

[280] 상기 음극 활물질은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 상기 탄소계 음극 재료, 예를 들어 흑연계 음극 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 음극 활물질의 전기 저항을 저감할 수 있는 동시에, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화시킬 수 있다. 상기 탄소계 음극 재료는, 예를 들면, 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 메조카본, 탄소파이버, 탄소나노튜브, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리장 탄소섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 및 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[281] 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 상기 음극 활물질 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 90 중량%, 구체적으로 20 중량% 내지 60 중량%, 더욱 구체적으로 30 중량% 내지 50 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[282] 또한, 상기 탄소계 음극 재료는 음극 활물질 총 중량에 대해 30 중량% 내지 90 중량%, 구체적으로 40 중량% 내지 80 중량%, 더욱 구체적으로 50 중량% 내지 80 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[283]

[284] **이차전지**

[285] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 이를 포함하는 이차전지를 제공할 수 있다.

[286] 상기 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 리튬염이 용해되어 있는 비수 전해액을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[287] 상기 음극이 음극합제만으로 구성될 수 있고, 음극 집전체와 그 위에 담지된 음극합제층(음극 활물질층)으로 구성될 수도 있다. 마찬가지로, 양극이 양극합제만으로 구성될 수 있고, 양극 집전체와 그 위에 담지된 양극합제층(양극

활물질층)으로 구성될 수도 있다. 또한, 상기 음극합제 및 상기 양극합제는 도전제 및 결착제 등을 더 포함할 수 있다.

[288] 상기 음극 집전체를 구성하는 재료 및 상기 양극 집전체를 구성하는 재료로 해당 분야에서 공지의 재료를 이용할 수 있고, 상기 음극 및 상기 양극에 첨가되는 결착제 및 도전제 등으로 해당 분야에서 공지의 재료를 이용할 수 있다.

[289] 상기 음극이 집전체와 그 위에 담지된 활물질층으로 구성되는 경우, 상기 음극은 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질 조성물을 집전체의 표면에 도포하고, 건조함으로써 제작될 수 있다.

[290] 또한, 이차전지는 비수 전해액을 포함하며, 상기 비수 전해액은 비수용매와 그 비수용매에 용해된 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 비수용매로는 해당 분야에서 일반적으로 이용되고 있는 용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 비양자성 유기용매(aprotic organic solvent)를 이용할 수 있다. 상기 비양자성 유기용매로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 푸라논(furanone) 등의 환상 카르본산에스테르, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트, 1,2-메톡시에탄, 1,2-에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄 등의 쇄상 에테르, 및 테트라히드로프란, 2-메틸테트라히드로프란 등의 환상 에테르를 사용할 수 있으며, 이를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[291] 상기 이차전지는 비수계 이차전지를 포함할 수 있다.

[292] 본 발명에 구현예에 따른 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 이용한 음극 활물질 및 이차전지는 충방전 용량은 물론, 초기 충방전 효율 및 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.

[293]

발명의 실시를 위한 형태

[294] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들로 한정되지는 않는다.

[295]

[296] <실시예 1>

[297] **규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조**

[298] 제 1 단계 : 평균 입경이 20 ㎛인 규소 분말 11 kg과 평균 입경이 20 nm인 이산화규소 분말 15 kg을 물 60 kg에 넣고 PL 혼합기(PL mixer)로 12 시간 동안 교반하여 균일하게 혼합한 후, 질소 분위기 하에서 250 ℃에서 20 시간 동안 건조하였다. 이후, 상기 결과물을 600 ℃에서 12 시간 동안 다시 건조해서 원료 분말 혼합체(원료 물질)를 형성하였다.

[299]

[300] 제 2 단계 : 상기 원료 분말 혼합체와 금속 마그네슘 3 kg을 각각 진공 반응기의

도가니-A와 도가니-B에 투입하고, 압력을 감소시켜 0.01 torr에 도달한 후 도가니-A는 1400 ℃까지, 도가니-B는 700 ℃까지 승온시킨 후, 이들을 5시간 동안 반응시켜, 반응기 내의 증착 기판에 증착시켰다. 증착된 기판을 수냉식으로 실온까지 급속히 냉각하여 코어부의 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A1)를 얻었다.

[301]

[302] 제 3 단계 : 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A1)를 제트밀(넷츠사)에서 공기의 압력 7.5 Bar 분급기의 회전수 1,300 rpm, 피더 속도(Feeder Speed) 216 rpm의 조건에서 1회 분쇄하고 사이클론으로 회수하였다. 회수한 분쇄물의 D10이 3.2 ㎛, D50이 6.0㎛, D90이 9.5 ㎛인 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B1)을 얻었다.

[303]

[304] 제 4 단계 : 상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B1)을 회전식 진공 펌프로 전기로 내를 0.2 torr까지 감압 후 아르곤 가스를 0.3 L/min의 유량으로 흘러주면서 상압으로 만들었다. 상압 도달 후 전기로 내를 200 ℃의 속도로 1,000 ℃까지 승온시켰다. 1,000 ℃에 도달한 후, 전기로 내에 메탄 가스를 0.3 L/min의 유량으로 주입하면서 10 시간 동안 탄소 피복 처리를 수행하였다. 메탄 가스 공급을 중지한 후, 전기로 내를 상온까지 냉각하여 평균 입경이 6.7 ㎛인 코어-쉘 구조의 복합체를 얻었다.

[305]

[306] 제 5 단계 : 상기 코어-쉘 구조의 복합체를 420 mesh 체가 장착된 진동식 여과기를 통과시켜 D10 3.85 ㎛, D50 5.96 ㎛ 및 D90 9.08 ㎛인, 입경 분포가 조절된 코어-쉘 구조의 최종 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C1)를 얻었다.

[307]

[308] **이차전지의 제작**

[309] 상기 입경 분포가 조절된 코어-쉘 구조의 최종 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C1)를 음극 활물질로서 포함하는 음극과 전지(코인셀)를 제작하였다.

[310] 상기 음극 활물질, 도전재로 SUPER-P, 폴리아크릴산을 중량비가 80:10:10이 되도록 물과 혼합하여 고형분 45 %의 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[311] 상기 음극 활물질 조성물을 두께 18 ㎛의 구리 호일에 도포해서 건조시킴으로써 두께 70 ㎛의 전극을 제조하였고, 상기 전극이 도포된 구리 호일을 직경 14 mm의 원형으로 펀칭해서 코인셀용 음극극판을 제조하였다.

[312] 한편, 양극 극판으로, 두께 0.3 ㎜의 금속 리튬 호일을 사용하였다.

[313] 분리막으로 두께 25 ㎛의 다공질 폴리에틸렌 시트를 사용하였고, 전해액으로 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌 카보네이트(DEC)를 부피비 1:1로 혼합한 용액에 1M 농도의 $LiPF_6$를 용해시켜 전해질로 사용하였으며, 상기의 구성

요소들을 적용하여 두께 3.2 ㎜, 직경 20 ㎜의 코인셀(전지)을 제작하였다.

[314]

[315] <실시예 2>

[316] 상기 실시예 1의 제 5 단계에서 복합체 C1을 공기 분급기(TC model, Nissin 社)를 이용하여 블로워(blower) 유량 4.5 m^3/min, 및 로터(Roter) 속도 3000 rpm의 조건으로 1회 분급을 실시하여 사이클론으로 회수하여, 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C2)를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[317]

[318] <실시예 3>

[319] 상기 실시예 1의 제 5 단계에서 복합체 C1을 공기 분급기(TC model, Nissin 社)를 이용하여 블로워(blower) 유량 4.7 m^3/min, 및 로터(Roter) 속도 6500 rpm의 조건으로 1회 분급을 실시하여 사이클론으로 회수하여, 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C3)를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[320]

[321] <실시예 4>

[322] 상기 실시예 1의 제 5 단계에서 복합체 C1을 공기 분급기(TC model, Nissin 社)를 이용하여 블로워(blower) 유량 4.2 m^3/min, 및 로터(Roter) 속도 4000 rpm의 조건으로 1회 분급을 실시하여 사이클론으로 회수하여, 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C4)를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[323]

[324] <실시예 5>

[325] 상기 실시예 1의 제 5 단계에서 복합체 C1을 공기 분급기(TC model, Nissin 社)를 이용하여 블로워(blower) 유량 6.5 m^3/min, 및 로터(Roter) 속도 6500 rpm의 조건으로 1회 분급을 실시하여 사이클론으로 회수하여, 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C5)를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[326]

[327] <실시예 6>

[328] 상기 실시예 1의 제 3 단계에서 분쇄 회수를 2회 실시하여 평균 입경이 약 4.9 ㎛인 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B2)을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소

복합산화물-탄소 복합체(복합체 C6) 및 이차전지를 제작하였다.

[329]

[330] <실시예 7>

[331] 상기 실시예 1의 제 3 단계에서 분쇄 회수를 3회 실시하여 평균 입경이 약 1.9 ㎛인 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B3)을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C7) 및 이차전지를 제작하였다.

[332]

[333] <실시예 8>

[334] 상기 실시예 1의 제 3 단계에서 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A1)를 제트밀(대가분체, 소형)에서의 공기의 압력 8.0 bar 분급기의 회전수 2,200 rpm, 피더 속도(Feeder Speed) 600 rpm의 조건에서 1회 분쇄하고 사이클론으로 회수하고, 회수한 분쇄물의 평균 입경이 6.3 ㎛인 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B4)을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C8) 및 이차전지를 제작하였다.

[335]

[336] <실시예 9>

[337] 상기 실시예 1의 제 1 단계에서 원료 분말 혼합체 대신 SiOx(x=1.08) 합성물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C9) 및 이차전지를 제작하였다.

[338]

[339] <실시예 10>

[340] 상기 실시예 1의 제 4 단계에서, 전기로 내에 메탄 0.3 L/min로 통과하면서 0.1 rpm으로 10시간 동안 교반식 반응을 통해 탄소 피복 처리를 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체(복합체 C10) 및 이차전지를 제작하였다.

[341]

[342] <비교예 1>

[343] 상기 실시예 1의 제 3 단계에서 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A1)를 제트밀(대가분체, 소형)에서의 공기의 압력 0.58 MPa에서 분쇄하였고, 회수된 분쇄물의 평균 입경이 12.8 ㎛인 규소-규소 복합산화물 복합체 분말(복합체 B5)을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[344]

[345] <비교예 2>

[346] 상기 실시예 1의 제 2 단계에서 금속 마그네슘을 사용하지 않고, 제 3 단계에서

제 2 단계에서 얻은 SiOx(x=1.02)를 볼밀로 분쇄하여 평균 입경이 3.7 ㎛인 복합체 분말을 얻은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 규소-산화 규소-탄소 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[347]

[348] <비교예 3>

[349] 상기 실시예 1의 제 3 단계에서 규소-규소 복합산화물 복합체(복합체 A1)를 제트밀에 의해 분쇄하지 않고 기류식 분급기로 풍량 2.5 Nm³/분, 로터 회전수 10,000 rpm 조건에서 분급을 실시하고, 제 4 단계 및 제 5 단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수행하여 표 1의 입경 분포를 갖는 복합체 및 이차전지를 제작하였다.

[350]

[351] **실험예**

[352] **실험예 1 : 최종 복합체 입자의 입경 측정**

[353] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 최종 복합체 입자 0.2 g을 에탄올 10 ml에 분산시킨 후 3 분 동안 초음파 처리 후, Microtreac사의 S3500 장비를 이용하여 입경을 측정하였다. 분석값의 D10, D50 및 D90은 각각 레이저 광 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서, 누적 부피농도(%)가 10%가 될 때의 입자 직경(D10), 누적 부피농도(%)가 50%가 될 때의 입자 직경(D50), 및 누적 부피농도(%)가 90%가 될 때의 입자 직경(D90)으로서 측정하였다.

[354] 도 1은 실시예 1의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 입도 분포를 측정한 결과 그래프로서, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 입자 크기에 따른 누적 부피농도(%) 및 부피농도(%)를 나타낸다.

[355] 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 D10은 3.85 ㎛, D50은 5.96 ㎛ 및 D90은 9.08 ㎛을 나타내었다

[356]

[357] **실험예 2 : 최종 복합체의 비표면적 측정**

[358] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체의 비표면적은, 제조된 복합체를 350 ℃에서 2 시간 동안 탈기한 후, MOUNTECH사의 Macsorb HM(model 1210)으로 질소와 헬륨의 혼합 가스(N_2: 30 부피%, He: 70 부피%)를 흘리면서, BET 1점법에 의해 측정하였다.

[359]

[360] **실험예 3 : 최종 복합체의 전기 전도도 측정**

[361] 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체 상부 및 하부에 하드마스크를 사용하여 금(Au)을 100W, 아르곤(Ar) 분위기에서 100nm의 두께로 증착함으로써 셀을 완성하였다. 임피던스 분석기(Zahner, IM6)를 이용하여 두 개의 차단 전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 25 ℃ 에서의 이온 전도도를 측정하였다.

[362]

[363] **실험예 4 : 최종 복합체의 성분원소의 함량 및 비중 분석**

[364] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체 중 마그네슘(Mg), 산소(O) 및 탄소(C)의 각 성분원소의 함량을 분석하였다.

[365] 마그네슘(Mg) 함량은 유도결합플라즈마(ICP) 발광분광법에 의해 분석되었으며, 산소(O) 및 탄소(C) 함량은 원소분석기(Elemental Analyzer)에 의해 각각 분석되었다.

[366] 비중(진비중)은 Micromeritics사의 Accupyc II을 사용하고, 제조된 복합체 0.4g을 10ml 용기에 넣고 측정하였다.

[367]

[368] **실험예 5 : 이차전지의 용량, 초기 효율 및 용량 유지율 측정**

[369] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코인셀(이차전지)을 0.1 C의 정전류로 전압이 0.005 V가 될 때까지 충전하고 0.1 C의 정전류로 전압이 2.0 V가 될 때까지 방전하여 충전용량(mAh/g), 방전용량(mAh/g)을 구하고, 하기 식 2에 따른 초기효율(%)을 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[370] [식 2]

[371] 초기효율(%)= 방전용량/충전용량 X 100

[372] 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코인셀을 상기와 같은 방법으로 1회 충전과 방전을 시킨 이후 2회부터의 충전과 방전에서는 0.5 C의 정전류로 전압이 0.005 V가 될 때까지 충전하고 0.5 C의 정전류로 전압이 2.0 V가 될 때까지 방전하여 하기 식 3에 따른 사이클 특성(100회 사이클 후 용량 유지율, %)을 구하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[373] [식 3]

[374] 100회 사이클 후 용량 유지율(%)= 101회 방전용량/2회 방전용량 X 100

[375]

[376] [표1]

Lot		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2	비교예 3
PSA (Vol%)	Dmin(㎛) (0.01)	1.96	1.78	1.5	1.64	1.65	1.95	0.29	0.58	2.12	1.5	1.16	0.63	2.12
	D10(㎛)	3.85	3.35	3.34	2.82	2.94	3.27	0.78	3.14	3.89	3.41	1.32	1.99	4.69
	D50(㎛)	5.96	5.21	5.64	4.15	4.14	4.91	1.94	6.25	6.33	5.94	6.67	3.68	13.08
	D90(㎛)	9.08	8.09	7.17	6.19	5.96	7.38	3.18	10.12	9.82	9.41	15.04	7.83	26.61
	Dmax(㎛)	18.36	15.48	15.47	10.95	10.93	13.03	7.45	21.86	18.41	18.41	25.97	21.85	86.8
SPAN: (D90-D10) / D50		0.88	0.91	0.68	0.81	0.73	0.84	1.24	1.12	0.94	1.01	2.06	1.59	1.68
D90/D10		2.36	2.41	2.15	2.20	2.03	2.26	4.08	3.22	2.52	2.76	11.39	3.93	5.67
(Dmax-Dmin) / D50		2.75	2.63	2.48	2.24	2.24	2.26	3.69	3.40	2.57	2.85	3.72	5.77	6.47
탄소 함량(중량%)		5	4.8	4.2	5.1	3.9	4.1	3.1	3.2	4.8	4.8	5.1	4.8	0
BET (m^2/g)		8	8.1	7	10.3	9.8	10.9	24.1	13.2	8.6	8.5	10.2	12.9	4.3
진비중 (g/cc)		2.23	2.22	2.27	2.05	2.11	2.14	1.76	2.17	2.18	2.23	2.23	2.14	2.16
전기전도도 (S/cm)		1.89	1.78	1.41	1.99	1.36	1.38	1.02	0.9	1.81	1.8	1.9	1.92	1.86
초기효율 (%)		79.6	79.5	79.3	79	78.8	79.1	78.7	78.5	79.6	79.6	78	75.4	77.2
초기용량 (mAh/g)		1424	1446	1410	1403	1395	1410	1380	1367	1424	1424	1358	1402	1323
100회 사이클 후 용량 유지율 (%)		90	92.5	88	89	93.5	93.1	94.3	96.1	90	90	87	85	75.3

[377] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 입도 분포가 조절된 실시예 1 내지 10의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 이용하여 제작한 이차전지는 초기 효율, 초기 용량 및 사이클 특성(수명 특성)이 비교예 1 내지 3에 비해 현저히 향상됨을 확인하였다.

[378] 구체적으로 살펴보면, 실시예 1 내지 10의 복합체는 식 1의 스팬 값이 모두 0.6 내지 1.5를 만족하였고, 이를 이용하여 제작된 이차전지는 초기 용량이 대부분 1400 mAh/g 내지 1424 mAh/g로 전반적으로 우수하였고, 초기 효율이 78.5 % 이상이었으며, 특히 100회 사이클 후 용량 유지율이 대부분 90 % 이상이었다.

[379] 이에 반해, 비교예 1 내지 3의 복합체는 식 1의 스팬 값이 모두 1.5를 초과하여 본 발명에서 목적하는 스팬 값의 범위에 벗어났다. 구체적으로, 스팬 값이 2를 초과한 복합체를 사용한 비교예 1의 이차전지는 초기 용량이 1358 mAh/g로 매우 낮았으며, 마그네슘을 함유하지 않고, 스팬 값이 1.59인 복합체를 이용한 비교예 2의 이차전지는 초기 효율이 75.4 %로 현저히 낮았으며, 탄소층을 포함하지 않고, 스팬 값이 1.68인 비교예 3의 이차전지는 수명 특성, 초기 용량 및 초기 효율이 모두 실시예의 이차전지에 비해 현저히 감소하였음을 알 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 코어-쉘 구조를 가진 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체로서,
상기 코어가 규소, 산화 규소 화합물 및 규산 마그네슘을 포함하고,
상기 쉘이 탄소층을 포함하며,
입도 분포에 있어서의 누적 부피농도(%)가 10%, 50% 및 90%가 되는 입도를 각각 D10, D50 및 D90이라 할 때, 상기 복합체의 하기 식 1의 스팬(Span) 값이 0.6 내지 1.5인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체:
[식 1]
스팬(Span) = (D90-D10)/D50.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 복합체의 D50이 0.5 ㎛ 내지 10.0 ㎛인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 복합체의 D10이 0.7 ㎛ 내지 4.0 ㎛이고, D90이 3.0 ㎛ 내지 12.0 ㎛인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 복합체의 D90/D10이 1.0 내지 5.0인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 규소가 무정형, 2 nm 내지 20 nm의 결정자 크기를 갖는 결정형, 또는 이들의 혼합 형태인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 코어 중의 규소(Si) 함량이 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 80 중량%인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 내에 존재하는 규소 원자수에 대한 산소 원자수의 비율(O/Si)이 0.45 내지 1.2인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 산화 규소 화합물이 SiOx(0.5≤x≤1.5)인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 내의 마그네슘(Mg)의 함량이 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 15 중량%인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서,

상기 규산 마그네슘에 있어서, X선 회절 분석에서 2θ=22.3°내지 23.3°의 범위에 나타나는 Mg_2SiO_4 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IF) 및 2θ=30.5°내지 31.5°범위에 나타나는 $MgSiO_3$ 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IE)의 비율인 IF/IE가 0 초과 내지 1 이하인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소층이 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 탄소나노 튜브 및 탄소 나노 섬유로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 탄소층이 흑연을 더 포함하는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 13] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소층의 탄소(C) 함량이 상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 30 중량%인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 14] 제 1 항에 있어서,
상기 탄소층의 두께가 1 nm 내지 300 nm인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 15] 제 1 항에 있어서,
상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체는 비중이 1.7 g/㎤ 내지 2.6 g/㎤이고, 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller; BET)이 3 m^2/g 내지 30 m^2/g인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체.

[청구항 16] 규소 분말과 산화 규소(SiO_x($0.5 \le x \le 2$) 분말을 이용하여 얻은 원료 물질을 준비하는 제 1 단계;
상기 원료 물질과 금속 마그네슘을 각각 다른 온도에서 가열·증발시킨 후, 증착 및 냉각시켜 코어부의 규소-규소 복합산화물 복합체를 얻는 제 2 단계;
상기 규소-규소 복합산화물 복합체를 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛이 되도록 분쇄 및 분급을 수행하여 규소-규소 복합산화물 복합체 분말을 얻는 제 3 단계;
상기 규소-규소 복합산화물 복합체 분말의 표면에 화학적 열분해 증착법을 이용하여 탄소층을 형성하여 코어-쉘 구조의 복합체를 얻는 제 4 단계; 및
상기 코어-쉘 구조의 복합체를 분쇄 및 분급 중 적어도 하나 이상의 공정을 수행하여 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 얻는 제 5 단계를 포함하는, 제 1 항의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 원료 물질이 규소 분말과 산화 규소 분말을 혼합하여 얻은 혼합체;

상기 혼합체를 가열하고 이에 의해 생성된 가스를 냉각 및 석출하여 얻은 합성물; 또는 상기 혼합체와 상기 합성물의 혼합물인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 18] 제 17 항에 있어서,
상기 혼합체와 상기 합성물의 혼합물에 있어서, 상기 합성물을 상기 혼합물 총 중량을 기준으로 20 중량% 내지 100 중량% 미만의 양으로 더 첨가하는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 19] 제 17 항에 있어서,
상기 규소 분말의 평균 입경이 5 ㎛ 내지 50 ㎛이고,
상기 산화 규소 분말의 평균 입경이 5 nm 내지 50 nm인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 20] 제 16 항에 있어서,
상기 원료 물질이 규소 원소 1몰 당 산소 원소의 몰비가 0.8 내지 1.2인, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 21] 제 16 항에 있어서,
상기 제 2 단계 중 상기 원료 물질의 가열·증발이 0.0001 torr 내지 2 torr의 압력 하에서 900 ℃ 내지 1800 ℃에서 수행되고,
상기 금속 마그네슘의 가열·증발이 0.0001 torr 내지 2 torr의 압력 하에서 500 ℃ 내지 1100 ℃에서 수행되는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 22] 제 16 항에 있어서,
상기 제 4 단계 중 상기 탄소층의 형성이 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 투입하여 600 ℃ 내지 1200 ℃에서 가스 상태로 반응시켜 수행되는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법:

[화학식 2]

$C_NH_{(2N+2-A)}[OH]_A$

상기 화학식 2에서,
N은 1 내지 20의 정수이고,
A는 0 또는 1이며,

[화학식 3]

$C_NH_{(2N-B)}$

상기 화학식 3에서
N은 2 내지 6의 정수이고,
B는 0 내지 2이고,

[화학식 4]

$C_xH_yO_z$

상기 화학식 4에서,

x는 1 내지 20의 정수이고,
y는 0 내지 25의 정수이며,
z는 0 내지 5의 정수이다.

[청구항 23] 제 16 항에 있어서,
상기 제 3 단계에서 상기 분쇄가 제트밀(jet mill), 볼밀(ball mill), 매체 교반밀(stirred media mill), 롤밀(roll mill), 해머밀(hammer mill), 핀밀(pin mill), 디스크밀(disk mill), 콜로이드밀(colloid mill) 및 아토마이저밀(atomizer mill) 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 수행되고,
상기 분급이 건식 분급, 습식 분급 및 체분급 중에서 선택된 하나 이상을 이용하여 수행되는, 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체의 제조방법.

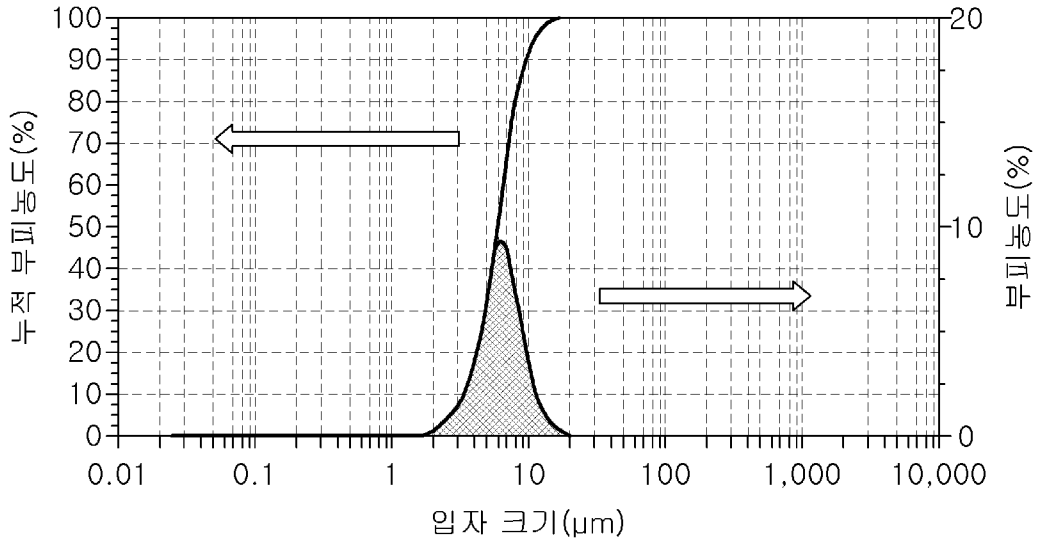
[청구항 24] 제 1 항의 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체를 포함하는, 음극 활물질.

[청구항 25] 제 24 항에 있어서,
상기 음극 활물질이 탄소계 음극 재료를 더 포함하는, 음극 활물질.

[청구항 26] 제 24 항에 있어서,
상기 규소-규소 복합산화물-탄소 복합체가 상기 음극 활물질 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 90 중량%의 양으로 포함되는, 음극 활물질.

[청구항 27] 제 24 항의 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지.

[도1]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
누적 부피농도(%)
20
10
0
부피농도(%)
0.01
0.1
1
10
100
1,000
10,000
입자 크기(μm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/000734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **C01B 33/02**(2006.01)i; **C01B 33/113**(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)

H01M 4/36(2006.01); C01B 32/05(2017.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

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: 코어-쉘(core-shell), 규소(silicon), 산화 규소(silicon oxide), 규산 마그네슘(magnesium silicate), 탄소층(carbon layer), 입도 분포(particle size distribution), 음극 활물질(anode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0031566 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 28 March 2018 (2018-03-28) See paragraphs [0044], [0122] and [0123]; claims 1, 14 and 15; and table 10.	1-27
Y	KR 10-2019-0093176 A (LG CHEM, LTD.) 08 August 2019 (2019-08-08) See paragraphs [0001] and [0057]; example 1; and claim 1.	1-27
Y	KR 10-2015-0079603 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 08 July 2015 (2015-07-08) See paragraphs [0055], [0057], [0060] and [0061].	16-23
A	KR 10-2019-0065182 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 11 June 2019 (2019-06-11) See entire document.	1-27
A	KR 10-2019-0117633 A (WACKER CHEMIE AG) 16 October 2019 (2019-10-16) See entire document.	1-27

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
21 April 2021	**21 April 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/000734

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0031566 A	28 March 2018	JP 2018-048070 A	29 March 2018
		KR 10-2018-0031585 A	28 March 2018
		US 10622624 B2	14 April 2020
		US 2018-0083272 A1	22 March 2018
KR 10-2019-0093176 A	08 August 2019	JP 2020-529709 A	08 October 2020
		WO 2019-151813 A1	08 August 2019
KR 10-2015-0079603 A	08 July 2015	JP 2018-160460 A	11 October 2018
		JP 2020-113547 A	27 July 2020
		JP 6380106 B2	29 August 2018
		JP 6683213 B2	15 April 2020
		KR 10-2020-0129176 A	17 November 2020
		US 10892482 B2	12 January 2021
		US 2015-0270540 A1	24 September 2015
		WO 2014-065418 A1	01 May 2014
KR 10-2019-0065182 A	11 June 2019	JP 2021-504918 A	15 February 2021
		KR 10-2185490 B1	02 December 2020
		WO 2019-108050 A1	06 June 2019
KR 10-2019-0117633 A	16 October 2019	JP 2020-507547 A	12 March 2020
		US 2020-0006759 A1	02 January 2020
		WO 2018-145765 A1	16 August 2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/000734

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/48**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **C01B 33/02**(2006.01)i; **C01B 33/113**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); C01B 32/05(2017.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

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: 코어-쉘(core-shell), 규소(silicon), 산화 규소(silicon oxide), 규산 마그네슘(magnesium silicate), 탄소층(carbon layer), 입도 분포(particle size distribution), 음극 활물질(anode active material), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0031566 A (삼성전자주식회사 등) 2018.03.28 단락 [0044], [0122], [0123]; 청구항 1, 14, 15; 및 표 10 참조.	1-27
Y	KR 10-2019-0093176 A (주식회사 엘지화학) 2019.08.08 단락 [0001], [0057]; 실시예 1; 및 청구항 1 참조.	1-27
Y	KR 10-2015-0079603 A (히타치가세이가부시끼가이샤) 2015.07.08 단락 [0055], [0057], [0060], [0061] 참조.	16-23
A	KR 10-2019-0065182 A (대주전자재료 주식회사) 2019.06.11 전체 문헌 참조.	1-27
A	KR 10-2019-0117633 A (와커 헤미 아게) 2019.10.16 전체 문헌 참조.	1-27

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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
2021년04월21일(21.04.2021)	**2021년04월21일(21.04.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	정다원
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/000734

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0031566 A	2018/03/28	JP 2018-048070 A	2018/03/29
		KR 10-2018-0031585 A	2018/03/28
		US 10622624 B2	2020/04/14
		US 2018-0083272 A1	2018/03/22
KR 10-2019-0093176 A	2019/08/08	JP 2020-529709 A	2020/10/08
		WO 2019-151813 A1	2019/08/08
KR 10-2015-0079603 A	2015/07/08	JP 2018-160460 A	2018/10/11
		JP 2020-113547 A	2020/07/27
		JP 6380106 B2	2018/08/29
		JP 6683213 B2	2020/04/15
		KR 10-2020-0129176 A	2020/11/17
		US 10892482 B2	2021/01/12
		US 2015-0270540 A1	2015/09/24
		WO 2014-065418 A1	2014/05/01
KR 10-2019-0065182 A	2019/06/11	JP 2021-504918 A	2021/02/15
		KR 10-2185490 B1	2020/12/02
		WO 2019-108050 A1	2019/06/06
KR 10-2019-0117633 A	2019/10/16	JP 2020-507547 A	2020/03/12
		US 2020-0006759 A1	2020/01/02
		WO 2018-145765 A1	2018/08/16