



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000443
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 15일 (15.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0084515 2015년 6월 15일 (15.06.2015) KR
- (71) 출원인: 대주전자재료 주식회사 (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 오성민 (OH, Seung Min); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 김기영 (KIM, Ki Young); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 하나 (HANA IP LAW FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 20길 10 6층, 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, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

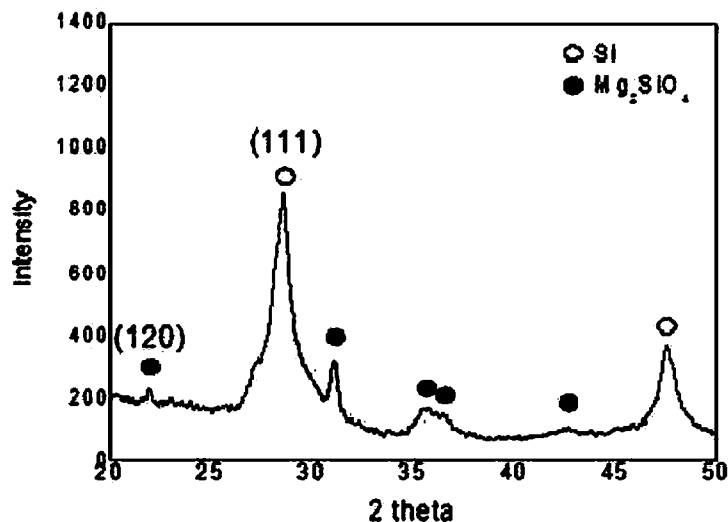
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ANODE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to an anode material for a non-aqueous electrolyte secondary battery, a preparation method therefor, and a non-aqueous electrolyte secondary battery including the same. More specifically, the present invention relates to an anode material for a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a silicon oxide composite, a preparation method therefor, and a non-aqueous electrolyte secondary battery including the same, the silicon oxide composite comprising silicon, a silicon oxide represented by a general formula SiO_x ($0 < x < 2$), and an oxide comprising M (where M is any one element selected from the group consisting of Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, Al, etc.). The anode material for a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising the silicon oxide composite has improved initial charge-discharge efficiency by reducing the irreversibility property of a non-aqueous electrolyte secondary battery, and has an improved lifespan property by maintaining structural stability.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 규소, 일반식 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 산화규소, 및 M(상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, Al 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소)을 포함하는 산화물을 포함하는 규소산화물 복합체에 있어서, 비수전해질 이차전지의 비가역 특성을 감소시켜 초기 충방전 효율을 향상시키고 구조 안정성을 유지시켜 수명 특성을 향상시킨 상기 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 i) 규소, ii) 일반식 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 산화규소, 및 iii) 규소 및 M(상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소)을 포함하는 산화물을 포함하는 규소산화물 복합체에 있어서, 비수전해질 이차전지의 비가역특성을 저하시키고 구조 안정성을 향상시킨 상기 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 비수전해질 전지의 음극재로서 리튬은 고전압, 고에너지 밀도, 자기 방전이 작은 장점으로 인하여 많은 연구자로부터 관심의 대상이 되었고 일차전지에서 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 비수전해질 이차전지용 음극재로서 리튬 금속을 적용하는 경우 충방전시 음극에 덴드라이트 현상이 발생하거나 비가역 물질이 생성되어 충방전 효율이 저하되고, 사이클 수명이 짧아진다는 등의 문제가 있었다.
- [4] 이와 같은 문제를 해결하기 위해 흑연(graphite)이나 유기물을 소성해서 얻어지는 탄소 등의 재료를 적용하여 충상의 결정 구조 안에서 리튬 이온을 흡장 및 방출하면서 산화-환원 반응을 일으키는 방법이 적용되고 있다. 즉, 흑연 및 탄소계 음극재는 금속계 음극에 비하여 충방전 효율이 뛰어나며 사이클 수명이 우수하여 금속계 음극에 비하여 광범위하게 실용화되고 있다.
- [5] 그러나, 휴대용 전자통신기기나 전동공구 등이 점점 소형화, 경량화, 고성능화되고 있고, 전기차의 실용화를 위한 고용량에 대한 요구가 강해지고 있지만, 탄소계 소재는 구조적인 특성으로 인하여 전지 용량이 낮기 때문에 비수전해질 이차전지의 고용량화를 달성하는 데에는 한계가 있다.
- [6] 따라서, 최근에는 금속 음극이 갖고 있는 여러 문제에도 불구하고 Si, Sn 등의 금속에 대한 연구가 다시 활발하게 진행되고 있다. 특히, 규소계 음극은 규소의 이론 용량이 4,200mAh/g으로 탄소계 음극의 이론용량인 370mAh/g에 비해 10배 이상 높기 때문에 가장 활발히 연구되고 있는 실정이다.
- [7] 음극재로서 규소는 충전시 리튬과의 반응으로 부피가 300% 이상 팽창되었다가 방전시 수축되는, 급격한 팽창 및 수축 현상으로 인하여 음극재 입자의 크랙이 발생되고 전극이 탈락되는 등의 문제가 발생하며 결국 사이클

수명이 급격히 떨어지는 치명적인 문제가 있다.

- [8] 이러한 문제를 개선하기 위하여 규소를 탄소와 기계적 밀링공정을 수행하거나 화학증착법으로 복합화하는 방법 또는 금속 규소에 비해 부피팽창율이 상대적으로 낮은 규소산화물을 음극재로 적용하는 기술들이 제안되고 있다.
- [9] 이와 관련하여, 규소 입자 표면을 화학증착법(CVD)을 이용하여 탄소층으로 피복하는 방법(특허문헌: JP4393610호)이 제안되었다. 그러나, 표면 탄소층에 의한 도전성이 개선되는 장점에도 불구하고 규소계 음극의 주요 문제인 충방전에 수반되는 부피변화를 억제하여 사이클 수명이 저하되는 것을 여전히 효과적으로 억제할 수 없었다. 반면, 규소산화물 음극은 규소에 비하여 용량이 작지만, 탄소계 음극의 용량에 비해 매우 우수하고, 금속에 비해 부피팽창율이 낮아 사이클 수명 특성도 우수한 소재로 각광을 받고 있다.
- [10] 일반식 SiO_x 로 표현되는 산화규소는 일반적으로 규소와 산소의 원자수가 1:1에 근접한 조성으로, 규소의 극미세 결정이 규소 산화물에 분산된 구조로 되어 있으며, 규소의 결정 크기가 수 nm 이상이 되는 경우 투과전자현미경과 X선 회절분석으로부터 명확히 관찰될 수 있다.
- [11] 이러한 산화규소(SiO_x)는 1,000°C 이상의 고온에서 불균화반응(disproportionation)에 의해 Si와 SiO_2 로 분해되면서 수 nm의 규소 결정이 산화규소에 균일하게 분산되는 구조를 형성한다. 이러한 산화규소를 이차전지의 음극재로 적용하면, 용량이 규소 음극재의 용량의 절반 수준에 불과하지만 탄소계 음극재의 용량 대비 5배 정도로 크고, 구조적으로 충방전시의 부피변화가 작아 사이클 수명 특성이 우수한 것으로 기대되고 있다.
- [12] 그러나, 산화규소는 초기 충전시에 리튬과 산화규소가 반응하여 리튬실리사이드와 리튬산화물(산화리튬 및 규산리튬)이 생성되는데, 이중 리튬산화물은 이후의 전기화학 반응에 관여하지 않게 되므로 초기 충전시에 음극으로 이동된 리튬의 일부가 방전시에 양극으로 돌아오지 않는 비가역 반응이 발생하게 된다. 산화규소의 경우 다른 규소계 음극에 비하여 이와 같은 비가역 용량이 커서 초기효율(ICE, 초기의 충전 용량 대비 방전 용량의 비율)이 70 내지 75%로 매우 낮다. 이러한 낮은 초기 효율은 이차전지를 구성하는데 있어서 양극의 용량을 과잉으로 필요로 하게 되어 음극이 갖는 단위 질량당의 용량을 상쇄하게 되는 문제가 있었다.
- [13] 산화규소 음극의 가장 큰 문제인 초기 충방전 효율을 해결하기 위하여 리튬을 미리 음극에 첨가하거나 SiO_x 에서 산소의 함량을 감소시켜 비가역 용량을 보충하는 방법과, 비가역을 발생시키는 리튬산화물 생성 반응을 감소시키는 방법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [14] 비가역 용량을 보충하기 위한 방법으로 음극재 표면에 리튬박을 붙이는 방법(특허문헌: 일본 특개 平11-086847호) 및 음극재 표면에 리튬을증착시키는 방법(특허문헌: JP4876531호) 등이 보고되고 있지만, 리튬 원료가 고가이며, 제조공정이 매우 복잡하고 취급상의 안전성 문제로 인하여 실용화에 큰 장애가

되고 있다.

- [15] 또한, 산화규소(SiO_x)에 규소 분말을 첨가해 SiO_x 의 산소함량을 감소시키는 방법(특허문헌: JP3892230호)과, SiO_x 의 제조 단계에서 규소 증기를 동시에 발생, 석출시키는 것에 의해 규소와 SiO_x 의 혼합 고체를 얻는 방법(특허문헌: 일본 특개 2007-290919호)이 보고되고 있다. 그러나, 규소는 SiO_x 에 비해 높은 초기 충방전 효율과 용량을 갖지만, 충전시에 300% 이상의 체적 팽창율을 나타내므로 SiO_x 와 탄소 재료에 첨가하여 사용하는 경우라도 SiO_x 의 부피가 팽창하는 정도를 제어하기 어렵다. 또한, 규소와 SiO_x 증기를 동시에 발생시켜 혼합물을 얻기 위해서는 규소의 증기압이 낮아서 2,000°C 이상의 고온이 필요하다는 점에서 실용화에 문제가 있다.
- [16] 이차전지의 충방전시에 초기 비가역의 원인이 되는 리튬산화물의 생성을 억제하는 방법으로서, SiO_x 를 수산화리튬과 반응시켜 SiLi_xO_y ($0 < x < 1.0$, $0 < y < 1.5$)로 용합하고 일부를 결정화시키는 방법(특허문헌: JP4702510)과 SiO_x 를 금속 리튬 분말과 반응시켜 규소-규소산화물-리튬계 복합체를 제조하는 방법(특허문헌: JP4985949)이 있다. 이러한 방법에 의해 비수전해질 이차전지의 초기 효율이 향상된 반면, 전지 용량이 감소하고 폴리이미드(PI)를 바인더로 한 전극을 제작할 때 페이스트의 안정성이 떨어지며, 리튬 원료를 사용함으로써 반응열과 반응속도를 제어하기 어렵고 원료 비용이 상승하여 공업적인 생산이 어렵다는 문제가 있다.
- [17] 이처럼 비가역을 발생시키는 리튬산화물 생성 반응을 감소시킴에 따라 발생하는 문제를 해결하기 위하여 리튬 원료를 사용하지 않고, 규소-규소산화물 복합체의 표면을 탄소로 피복한 후에 수소화마그네슘(MgH_2) 또는 수소화칼슘(CaH_2)과 반응시키는 것에 의해 반응속도를 지연시키면서 마그네슘 또는 칼슘이 도핑된 규소-규소산화물 복합체를 제조하는 방법(특허문헌: 일본 특개 2012-33317)이 보고되었다. 이 방법에 의할 때, 전극 페이스트가 안정되고 수명특성이 향상되며, 초기 충방전 효율도 78% 정도로 SiO_x 에 비하여 증가하였으나, 초기효율이 80% 이상을 나타내도록 하기 위해 마그네슘 함량을 증가시키면 규소의 결정크기가 수십 nm 이상으로 급격히 성장하고 방전용량과 수명 유지율이 급격히 떨어지는 결과가 보고되었다.

[18]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 비수전해질 이차전지의 초기 충방전 효율을 향상시키기 위하여 비가역의 원인이 되는 리튬산화물의 생성을 억제하기 위하여 상기 비수전해질 이차전지의 음극재에 금속을 첨가하는 경우 초기효율이 향상되는 반면 방전 용량이 감소하고 규소 결정의 크기 증가로 사이클 수명이 떨어지는 문제를 해결하기 위한 새로운

구조의 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20]

과제 해결 수단

- [21] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, i) 규소, ii) 일반식 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 산화규소, 및 iii) 규소 및 M을 포함하는 산화물을 포함하는 규소산화물 복합체에 있어서,
- [22] 상기 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 회절피크가 27° 내지 32° 및 21° 내지 23.5° 범위에서 각각 하나 이상 나타나며,
- [23] 상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인 상기 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [24] 일 실시예에 있어서, 상기 M은 Mg인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [25] 일 실시예에 있어서, 상기 규소 및 M을 포함하는 산화물은 Mg_2SiO_4 인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [26] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 Si(111)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비의 범위가 $0 < I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)} / I_{\text{Si}(111)} < 1.0$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [27] 일 실시예에 있어서, X선 회절 분석시 Si(111)의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 시라법(sherrer equation)에 의해 구한 상기 규소산화물 복합체에 포함되는 상기 규소 결정의 크기가 1nm 내지 50nm인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [28] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체 분말의 평균 입경(D_{50})이 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [29] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체의 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [30] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [31] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체 100 중량부 당 상기 탄소계 물질이 1 내지 20 중량부인 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [32] 본 발명은 또한 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재를 포함하는 리튬 이온 전지를 제공한다.
- [33] 본 발명은 또한 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의

일 측면은, 규소 대 이산화규소(SiO_2) 분말의 물비가 1 : 0.5 내지 1 : 1.5 가 되도록 혼합한 산화규소 분말과, 규소 대 M의 물비가 1 : 0.01 내지 1 : 1인 M을 동시에 반응기에 주입하는 (i) 단계; 상기 산화규소 분말과 M을 1,000°C 내지 1,800°C로 가열시킨 후, 500°C 내지 900°C에서 냉각하여 규소산화물 복합체를 석출하는 (ii) 단계; 및 상기 석출된 규소산화물 복합체를 평균입경 0.1 μm 내지 20 μm 로 분쇄하는 (iii) 단계를 포함하며, 상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[34] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체를 석출하는 (ii) 단계에서 상기 가열시키는 공정은 0.01 내지 1torr의 감압 분위기에서 수행되는 것인 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[35] 일 실시예에 있어서, 상기 규소산화물 복합체를 분쇄하는 (iii) 단계 이후, 상기 규소산화물 복합체에 탄소계 물질 원료 가스를 주입하고 600°C 내지 1,200°C로 30분 내지 8시간 동안 열처리하여 상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 형성하는 (iv) 단계를 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[36] 일 실시예에 있어서, 상기 M은 Mg인 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[37]

발명의 효과

[38] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재에 의하면 전지 용량이 높고 사이클 특성 및 충방전 효율이 향상된 비수전해질 이차전지를 제조할 수 있다.

[39] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[40]

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 일 실시예 1에 따른 규소산화물 복합체의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[42] 도 2는 본 발명의 일 실시예 2에 따른 규소산화물 복합체의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[43] 도 3은 본 발명의 비교예 2에 따른 규소산화물 복합체의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[44]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45] 이하에서는 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본

발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[46]

[47] 상기 기술한 바와 같이, 종래 제조된 규소산화물 복합체 표면이 탄소로 코팅된 비수전해질 이차전지용 음극재의 경우 리튬과 산화규소(SiO_x)가 전기화학적으로 반응하여 산화리튬(Li_2O) 및 규산리튬(Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4)과 같은 비가역 물질이 생성되었고, 이를 방지하기 위해 산화규소를 환원시킬 수 있는 금속(Li , Na , Mg , Al , Ca 등)을 반응시켜 환원된 산화규소를 음극재로 사용하여 비수전해질 이차전지의 비가역 용량을 감소시켜 효율을 향상시킬 수 있었다. 그러나, 종래와 같이 산화규소(SiO_x) 분말과 고상의 Mg , Al , Ca 등의 금속 분말을 반응시키는 경우 산화규소(SiO_x)가 상기 금속 분말에 의해 환원되면서 산화리튬(Li_2O) 및 규산리튬(Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4)과 같은 비가역 물질의 생성이 억제되어 초기 충방전 효율이 향상된 반면, 상기 산화규소(SiO_x)와 상기 금속 분말들이 빠른 속도로 반응하여 SiO_x 가 Si 와 SiO_2 로 분해되는 불균일화반응(disproportionation)이 급격히 진행되고 규소 결정 크기가 수십 nm로 성장하게 됨으로써 충방전시 부피변화가 지나치게 커짐으로써 사이클 수명 특성이 저하되는 문제가 발생하였다.

[48]

[49] 따라서, 본 발명의 발명자들은 산화규소(SiO_x) 분말과 금속 분말을 반응시켜 용량 특성이 향상된 동시에 사이클 특성도 향상된 음극재를 제조하기 위해 관련된 실험을 반복하였다. 그 결과, 산화규소(SiO_x) 증기와 산화규소(SiO_x) 증기를 환원시킬 수 있는 금속의 증기를 동시에 발생시켜 기상에서 반응시킴으로써 규소의 결정이 수 nm 수준으로 제어되고, 첨가된 금속이 최소의 함량으로 효율적으로 반응하도록 하여 전지 용량도 유지되는 규소산화물 복합체를 제조할 수 있었다.

[50]

[51] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 규소 i) 규소, ii) 일반식 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 산화규소, 및 iii) 규소 및 M 을 포함하는 산화물을 포함하는 규소산화물 복합체에 있어서, 상기 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 회절피크가 27° 내지 32° 및 21° 내지 23.5° 범위에서 각각 하나 이상 나타나며, 상기 M 은 Mg , Li , Na , K , Ca , Sr , Ba , Ti , Zr , B , 및 Al 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인 상기 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

[52]

본 명세서에서 사용된 용어 "산화규소"는 SiO_x 로 표시되는 일반적인 화합물을 지칭하며, 상기 산화 규소는 비정질이거나 규소 결정이 규소 산화물에 분산된 구조일 수 있고, 바람직하게는 규소 결정이 규소 산화물에 분산된 구조일 수 있다.

[53]

본 발명에 의한 규소산화물 복합체에 있어서, 상기 M 은 상기 산화규소를

환원시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, 주기율표 상의 Ia, IIa, VIa, 및 IIIb 족에 속한 원소들을 사용할 수 있고, 바람직하게는 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소일 수 있고, 더 바람직하게는 Mg, Ca, 또는 Al일 수 있고, 더 바람직하게는 Mg를 사용할 수 있으며, 상기 규소 및 M을 포함하는 산화물은 Mg_2SiO_4 일 수 있다.

- [54] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 Si(111)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비의 범위가 $0 < I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)} / I_{\text{Si}(111)} < 1.0$ 일 수 있다. Si(111)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비가 0인 경우, Mg의 첨가량이 지나치게 작아 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크가 관찰되지 않은 경우이며 Mg의 첨가 효과도 나타나지 않는다. 또한, Si(111)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비가 1 이상인 경우 Si 결정의 크기가 1nm 미만인 경우으로써 상기 규소산화물 복합체가 비정질이거나 Si의 함량이 지나치게 작아 효율이 감소할 수 있고 용량 또한 감소할 수 있다.
- [55] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체에 있어서, X선 회절 분석시 Si(111)의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 시라법(sherrer equation)에 의해 구한 상기 규소산화물 복합체에 포함되는 상기 규소 결정의 크기가 1nm 내지 50nm일 수 있고, 바람직하게는 3nm 내지 30nm일 수 있다.
- [56] 상기 규소 결정의 크기는 Mg의 농도와 반응물의 석출온도에 따라 상이하게 나타날 수 있으며, 상기 규소 결정의 크기(C.S., Crystal Size)는 X선 회절 분석시 Si(111)의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 하기 일반식 (1)로 표현되는 시라법(sherrer equation)에 의해 구할 수 있다.
- [57] $\text{C.S.}[\text{nm}] = K \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$ - 일반식 (1)
- [58] (상기 일반식 (1)에서, $K = 0.9$, $\lambda = 0.154\text{nm}$, $B =$ 반가치폭(FWHM, rad), $\theta =$ 피크위치(각도))
- [59] 상기 규소 결정의 크기가 1nm 미만인 경우 전지의 충방전 효율이 급격히 감소할 수 있고, 50nm 초과인 경우 전지의 용량 특성 및 사이클 특성이 급격히 감소할 수 있다.
- [60] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체에 있어서, 상기 규소산화물 복합체 분말의 평균 입경(D_{50})이 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있고, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [61] 상기 규소산화물 복합체 분말의 평균 입경(입자 직경)은, 레이저 광회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 중량 평균치 D_{50} (누적 중량이 전 중량의 50%가 될 때의 입자 직경 또는 메디안 직경)으로 측정한 값일 수 있다. 상기 규소산화물 복합체의 평균 입경(D_{50})이 $0.1\mu\text{m}$ 미만인 경우 비표면적이 증가하여 이차전지 전극용 슬러리 제조시 균일한 혼합이 어렵게 되어 음극재의 분포가 불균일하게 형성될 수 있고, 전극 제조시 필요한 바인더의 양의 소모가 많아져 음극 제조

공정의 효율이 감소할 수 있으며, 단위체적당 충, 방전 용량이 저하될 수 있다. 한편, 상기 규소산화물 복합체의 평균 입경(D_{50})이 $20\mu\text{m}$ 초과인 경우 전극막의 제작이 어려울 수 있고, 충방전시 상기 규소의 부피 팽창 현상으로 분말이 집전체로부터 용이하게 박리 될 수 있다.

[62] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체는 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 규소산화물 복합체의 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 미만인 경우 슬러리 제작 후 코팅 공정에서 불균일한 전극막이 형성될 수 있고, $50\text{m}^2/\text{g}$ 초과인 경우 전지의 충,방전시 전지 내 부반응이 많이 발생하여 전지 특성이 저하될 수 있다.

[63] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 더 포함할 수 있다. 비수전해질 이차전지용 전극재로서 규소계 소재를 적용할 경우 전기저항이 커질 수 있는 문제점이 있기 때문에, 상기 규소계 소재 표면을 탄소로 피복하여 전도성을 향상시킬 수 있다.

[64] 상기 탄소계 물질의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 혼합물 형태의 탄소계 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 그래파이트류, 아세틸렌블랙, 케첸블랙등의탄소 블랙류 및 탄소 섬유류를 사용할 수 있거나, 상기 규소산화물 복합체 표면에 코팅층 또는 증착층 형태의 탄소계 물질은 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄, 아세틸렌, 일산화탄소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 탄화수소계 물질을 사용할 수 있고, 바람직하게는 음극재의 도전성을 높일 수 있다는 점에서 탄소계 물질이 상기 규소산화물 복합체 표면에 형성된 코팅층 또는 증착층 형태일 수 있다.

[65] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체 100중량부 당 상기 탄소계 물질이 1 내지 20중량부일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10중량부일 수 있다.

[66] 상기 탄소계 물질의 함량이 상기 규소산화물 복합체 100질량부당 1질량부 미만인 경우 전극의 도전성, 전지의 충방전 특성, 및 사이클 특성 향상의 효과를 얻을 수 없을 수 있고, 20질량부 초과인 경우 전극의 도전성, 전지의 충방전 특성, 및 사이클 특성의 관점에서는 문제가 없을 수 있지만, 전극의 비표면적이 증가하여 전극 슬러리제작에 어려움이 있거나 전지 용량이 작아질 수 있다.

[67] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 규소 분말 대 이산화규소(SiO_2) 분말의 비가 1 : 0.5 내지 1 : 1.5의 몰비가 되도록 혼합한 산화규소 분말과, 규소 대 M의 몰비가 1 : 0.01 내지 1 : 1인 M을 동시에 반응기에 투입하는 (i) 단계;

[68] 상기 산화규소 분말과 M을 $1,000^\circ\text{C}$ 내지 $1,800^\circ\text{C}$ 로 가열시킨 후, 500°C 내지 900°C 에서 냉각하여 석출하는 (ii) 단계; 및 상기 석출된 규소산화물 복합체를 평균입경 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 로 분쇄하는 (iii) 단계를 포함하며, 상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공할 수 있다.

[69] 상기 규소산화물 혼합 분말을 제조하는 (i) 단계에서, 상기 M은 상기 산화규소를 환원시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않지만, Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소일 수

- 있고, 바람직하게는 Mg, Ca, 또는 Al일 수 있고, 더 바람직하게는 Mg을 사용할 수 있다.
- [70] 상기 규소산화물 복합체를 석출하는 (ii) 단계에서, 가스상의 산화규소(SiO_x)와 가스상의 M, 바람직하게는 Mg을 반응시키고 냉각 및 석출하는 방법으로 획득될 수 있다.
- [71] 상기 규소산화물 혼합 분말을 가열시키는 온도가 $1,000^\circ\text{C}$ 미만인 경우 열처리에 의한 초기 효율 향상이 어려울 수 있고, $1,800^\circ\text{C}$ 초과인 경우 규소 결정이 지나치게 성장하여 리튬 이온의 흡장에 따른 규소 결정의 부피 팽창 및 수축에 의해 상기 규소산화물 복합체 구조에 균열이 발생하여 사이클 특성이 저하될 수 있다.
- [72] 본 발명에 의한 상기 가스상의 산화규소(SiO_x)와 가스 상의 M은 각각 0.01 내지 1 torr의 감압 분위기에서의 가열공정에 의해 형성될 수 있다.
- [73] 상기 규소산화물 혼합 분말을 가열시킨 후, 냉각하여 규소산화물 복합체를 석출하는 온도는 500°C 내지 900°C 일 수 있다. 상기 냉각하여 규소산화물 복합체를 석출하는 온도가 500°C 미만인 경우 상기 산화규소와 상기 M이 기상에서 반응 후 급속히 냉각되어 나노분말이 생성됨으로써 상기 규소산화물 복합체의 비표면적이 급격히 증가하여 전지 특성이 저하될 있고, 900°C 초과인 경우 규소 결정의 크기가 수십 nm 이상으로 커짐으로써 전지의 수명특성이 급격히 저하될 수 있다.
- [74] 본 발명에 의한 상기 규소산화물 복합체를 분쇄하는 (iii) 단계 이후, 상기 규소산화물 복합체에 탄소계 원료 가스를 주입하고 600°C 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 로 30분 내지 8시간 동안 열처리하여 상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 형성하는 (iii) 단계를 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [75] 상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 형성하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기 규소산화물 복합체 표면에 유기고분자 피막을 형성시킨 후 불활성 분위기에서 열분해시킬 수 있고, 또는 탄화수소 또는 유기물 가스를 열처리하여 화학증착(chemical vapor deposition) 방법으로 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 형성할 수 있으며, 바람직하게는 화학증착 방법을 사용할 수 있다.
- [76] 상기 화학증착 방법에 의하는 경우 온도가 600°C 미만이면 상기 탄소계 물질이 형성되지 않거나 지나치게 느리게 생산될 수 있기 때문에 생산성이 저하될 수 있고, $1,200^\circ\text{C}$ 초과이면 원료 가스의 분해가 촉진되어 탄소계 물질이 잘 형성되지 않을 수 있다.
- [77] 상기 탄소계 원료 가스는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄, 아세틸렌, 및 일산화탄소 등 탄화 수소계 물질을 이용할 수 있고, 보다 저렴한 액화석유가스(LPG) 또는 액화천연가스(LNG)등의 가스를 사용할 수 있다.

- [78] 상기 규소산화물 복합체 표면에 형성된 탄소계 물질은 결정질탄소, 비정질탄소, 탄소섬유, 탄소휘스커, 탄소나노파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [79] 또한, 본 발명은 상기 기술한 비수 전해질 이차전지용 음극재를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 비수전해질 이차전지를 제공할 수 있다.
- [80] 상기 음극이 음극합제만으로 구성될 수 있고, 음극집전체와 그 위에 담지된 음극합제층으로 구성될 수도 있다. 마찬가지로, 양극이 양극합제만으로 구성될 수 있고, 양극집전체와 그 위에 담지된 양극합제층으로 구성될 수도 있다. 또한, 상기 음극합제 및 상기 양극합제는 도전제, 결합제등을 더 포함할 수 있다.
- [81] 상기 음극집전체를 구성하는 재료 및 상기 양극집전체를 구성하는 재료로 해당 분야에서 공지된 재료를 이용할 수 있고, 상기 음극 및 상기 양극에 첨가되는 결합제, 도전제등으로 해당 분야에서 공지된 재료를 이용할 수 있다.
- [82] 상기 음극이 집전체와 그 위에 담지된 활물질층으로 구성되는 경우, 상기 음극은 상기 제2단계에 의해 제조된 규소 복합체 및 탄소 재료 등을 포함한 합제페이스트(material mixture paste)를 집전체의 표면에 도포하고, 건조함으로써 제작될 수 있다.
- [83] 비수 전해액은 비수용매와 그 비수용매에 용해된 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 비수용매로는 해당 분야에서 일반적으로 이용되고 있는 용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 비프로톤성 유기용매(aprotic organic solvent)를 이용할 수 있다. 상기 비프로톤성 유기용매로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 푸라논(furanone) 등의 환상 카르보산에스테르, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 켈상카보네이트, 1,2-메톡시에탄, 1,2-에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄 등의 켈상 에테르, 및 테트라히드로프란, 2-메틸테트라히드로프란 등의 환상 에테르를 사용할 수 있으며, 이를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [84]
- [85] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [86]
- [87] <실시예 1> 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체 제조
- [88] 규소 분말과 이산화규소(SiO_2) 분말을 1:1의 몰비로 균일하게 혼합한 분말 15kg과 마그네슘 1.5kg을 0.01 내지 1 torr의 감압 분위기에서 1,400°C로 열처리하여 상기 규소산화물 혼합 분말에 포함된 산화규소 증기와 마그네슘 증기를 동시에 발생시킴으로써 기상에서 반응시킨 후, 800°C에서 냉각시켜 석출한 다음, 제트밀로 분쇄하여 평균입경(D_{50})이 4 μm 인 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체 분말을 회수했다.
- [89] 회수된 규소산화물 복합체 분말을 튜브 형태의 전기로를 이용하여 1,000°C,

2시간의 조건으로 아르곤(Ar)과 메탄(CH₄)의 혼합가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 5wt%인 탄소 코팅층이 형성된 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체(시료 1)를 제조하였다.

- [90] 상기 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체(시료 1)에 대해 ICP-AES(유도결합플라즈마 원자방출분광기) 분석 결과 마그네슘 농도가 9wt%임을 확인하였고, X선 회절 분석(CuK α)한 결과 규소 결정의 크기가 9nm임을 확인하였다.

[91]

[92] <실시예 2> 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체 제조

- [93] 상기 실시예 1에서 마그네슘의 주입량을 2.5kg으로 증가시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체(시료 2)를 제조하였다.

- [94] 상기 마그네슘이 포함된 규소산화물 복합체(시료 2)에 대해 ICP-AES(유도결합플라즈마 원자방출분광기) 분석 결과 마그네슘 농도가 14.6wt%임을 확인하였고, X선 회절 분석(CuK α)한 결과 규소 결정의 크기가 15nm임을 확인하였다.

[95]

[96] <비교예 1> 규소산화물 제조

- [97] 규소 분말과 이산화규소(SiO₂) 분말을 1:1의 몰비로 균일하게 혼합한 후, 0.01 내지 1 torr의 감압 분위기에서 1,400°C로 열처리하여 산화규소 증기를 발생시킴으로써 기상에서 반응시킨 후, 800°C에서 냉각시켜 석출한 다음, 제트밀로 분쇄하여 평균입경(D₅₀)이 4 μ m인 규소산화물 분말(시료 3)을 회수했다.

- [98] 회수된 규소산화물 분말을 튜브 형태의 전기로를 이용하여 1,000°C, 2시간의 조건으로 아르곤(Ar)과 메탄(CH₄)의 혼합가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 5wt%인 탄소 코팅층이 형성된 규소산화물(시료 3-1)을 제조하였다.

- [99] 상기 규소산화물(시료 3-1)에 대해 X선 회절 분석(CuK α)한 결과 규소 결정의 크기가 5nm임을 확인하였다.

[100]

[101] <비교예 2> 규소산화물 제조

- [102] 상기 비교예 1에서 회수된 규소산화물 분말(시료 3)을 튜브 형태의 전기로를 이용하여 1,100°C, 2시간의 조건으로 아르곤(Ar)과 메탄(CH₄)의 혼합가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 5wt%인 탄소 코팅층이 형성된 규소산화물(시료 4)을 제조하였다.

- [103] 상기 규소산화물(시료 4)에 대해 X선 회절 분석(CuK α)한 결과 규소 결정의 크기가 7nm임을 확인하였다.

[104]

[105] <비교예 3> 알루미늄이 포함된 규소산화물 복합체 제조

- [106] 상기 비교예 1에서 제조한 규소산화물(시료 5)과 평균 입경이 2 μ m인 알루미늄

분말을 혼합 후, 700°C에서 열처리하여 알루미늄이 포함된 규소산화물 복합체(시료 5)를 제조하였다.

- [107] 상기 알루미늄이 포함된 규소산화물 복합체(시료 5)에 대해 ICP-AES(유도결합플라즈마 원자방출분광기) 분석 결과 알루미늄 농도가 10wt%임을 확인하였고, X선 회절 분석($\text{CuK}\alpha$)한 결과 규소 결정의 크기가 45nm임을 확인하였다.

[108]

[109] <실험예 1> X선 회절 분석에 의한 회절피크 강도 비 분석

- [110] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 시료에 대해 X선 회절 분석결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

- [111] 또한, 28.5°에서 $\text{Si}(111)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 22.9°에서 나타나는 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)$ 에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비를 계산하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

- [112] [Table 1]

	실시예 1 (시료 1)	실시예 2 (시료 2)
XRD강도비 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)} / I_{\text{Si}(111)}$	0.1	0.4

[113]

[114] <제조예> 코인셀 제작

- [115] 상기 실시예 1과 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 시료 1 내지 5를 음극재로, 도전재로 Super-P black, 바인더로 PAA(Poly Acrylic acid)를 질량비가 80:10:10이 되도록 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 슬러리 상태 조성물을 제조하였다.

- [116] 상기 조성물을 두께 18 μm 의 동박에 도포해서 건조시킴으로써, 상기 동박의 편면에 두께 30 μm 의 활물질층을 형성하였고, 직경 14 ϕ 의 원형으로 펀칭해서 시험용 전극을 제조하였고, 반대극으로 두께 0.3mm의 금속 리튬박을 사용하였다.

- [117] 분리막으로 두께 0.1mm의 다공질 폴리에틸렌 시트를 사용하였고, 전해액으로 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에, 리튬염으로써 LiPF_6 를 약 1몰/L의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다. 이들 구성 요소를 스테인리스제 용기에 내장하고, 두께 2mm, 직경 32mm(소위 2032형)의 일반적 형상의 평가용 코인 셀을 제조하였다.

[118]

[119] <실험예 2> 전지 특성 평가

- [120] 상기 제조예에서 샘플마다 제작한 코인 셀을 0.05C의 정전류로 전압이 0.01V가 될 때까지 충전하고 0.05C의 정전류로 전압이 1.5V가 될 때까지 방전하여 방전 용량 및 초기 효율을 구하였다.

- [121] 또한, 상기 제조예에서 샘플마다 제작한 코인 셀을 0.2C의 정전류로 전압이

0.01V가 될 때까지 충전하고 0.2C의 정전류로 전압이 1.5V가 될 때까지 방전하여 1회 충전/방전 이후의 사이클 특성을 구하였다.

[122] 상기 방전 용량, 초기 효율, 및 사이클 특성을 하기와 같이 계산하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[123] 초기 방전용량: 1th 사이클에서의 방전 용량

[124] 초기 효율: $100 \times (\text{1th 사이클에서의 방전 용량}) / (\text{1th 사이클에서의 충전 용량})$

[125] 용량 유지율: $100 \times (\text{30th 사이클에서의 방전 용량}) / (\text{1th 사이클에서의 방전 용량})$

[126] [Table 2]

	Mg 함 량(wt%)	Al 함량(wt%)	Si 결정 크기(nm)	XRD 강도 비 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)} / I_{\text{Si}(111)}$	방전용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	용량유 지율(%)
실시예1 (시료 1)	9.0	0	9	0.3	1346	80.7	87
실시예2 (시료 2)	14.6	0	15	0.3	1333	83.4	83
비교예1 (시료 3-1)	-	0	5	-	1480	72.1	88
비교예2 (시료 4)	-	0	7	-	1559	74.3	85
비교예3 (시료 5)	-	10	45	-	1309	80.8	64

[127]

[128] 상기 표 2에서 나타낸 바와 같이 마그네슘을 포함하는 규소산화물 복합체를 음극재로 사용한 시료 1 및 시료 2를 포함하는 코인 셀 전지의 경우 초기 충방전 효율이 향상되었으며, 용량 유지율도 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

[129] 또한, 시료 1 및 시료 2 대비 시료 3-1과 시료 4의 규소산화물(SiO_x)을 음극재로 사용한 코인 셀 전지의 경우 용량유지율이 높지만, 초기 충방전효율은 75% 미만으로 나타남을 확인할 수 있었다.

[130] 한편, 시료 5에서 제조한 알루미늄을 포함하는 규소산화물 복합체를 음극재로 사용한 코인 셀 전지의 경우 초기효율이 향상되지만, 충방전시 불균일한 반응이 진행되어 규소 결정의 크기가 급격히 성장하고 구조가 불안정해진 결과, 용량

유지율이 현저하게 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.

[131]

[132] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[133] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의해 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[134] 본 발명에 의한 규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재에 의하면 전지 용량이 높고 사이클 특성 및 충방전 효율이 향상된 비수전해질 이차전지를 제조하여 이차전지 산업 분야에서 이용 가능하다.

[135]

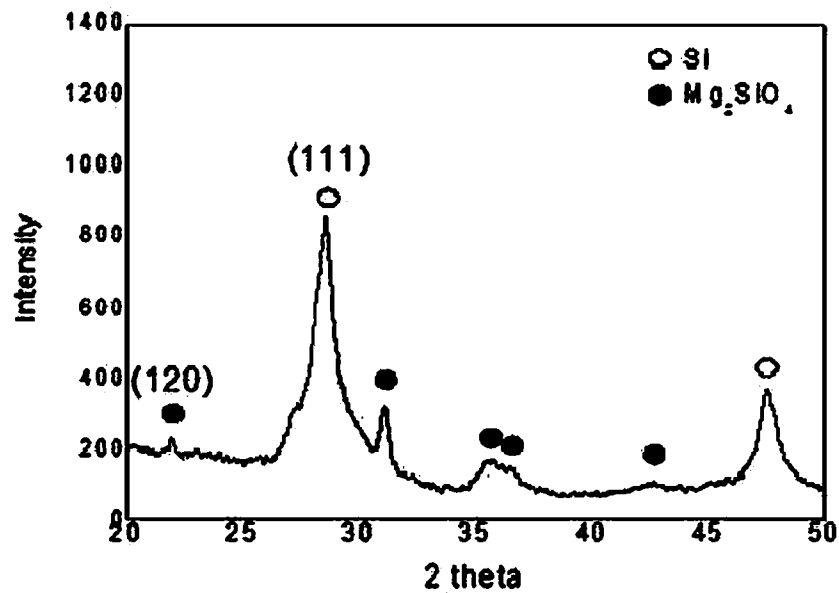
[136]

청구범위

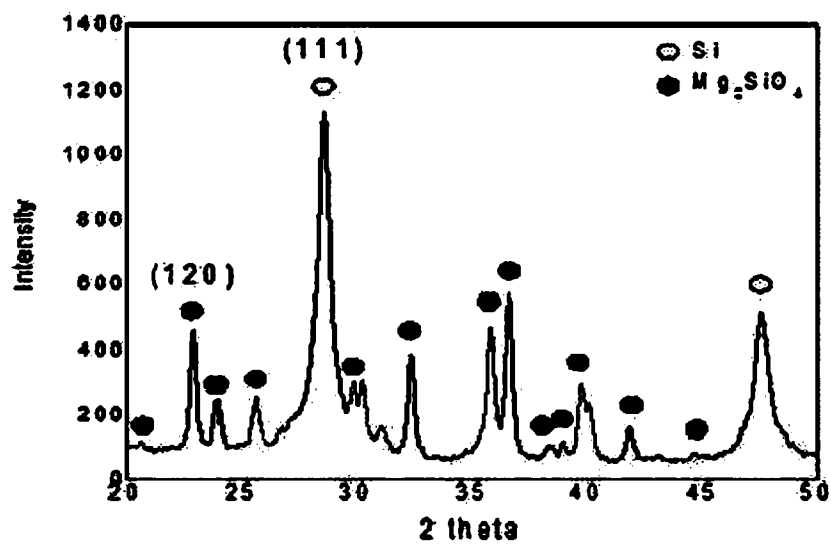
- [청구항 1] i) 규소, ii) 일반식 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 산화규소, 및 iii) 규소 및 M을 포함하는 산화물을 포함하는 규소산화물 복합체에 있어서,
상기 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 회절피크가 27° 내지 32° 및 21° 내지 23.5° 범위에서 각각 하나 이상 나타나며,
상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인
규소산화물 복합체를 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 M은 Mg인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 규소 및 M을 포함하는 산화물은 Mg_2SiO_4 인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 규소산화물 복합체는 X선 회절 분석시 Si(111)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Si}(111)}$ 와 Mg_2SiO_4 (120)에 귀속되는 회절피크의 강도 $I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}$ 의 상대비의 범위가 $0 < I_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4(120)}/I_{\text{Si}(111)} < 1.0$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
X선 회절 분석시 Si(111)의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 시라법(sherrer equation)에 의해 구한 상기 규소산화물 복합체에 포함되는 상기 규소 결정의 크기가 1nm 내지 50nm인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 규소산화물 복합체 분말의 평균 입경(D_{50})이 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 규소산화물 복합체의 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$ 인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 규소산화물 복합체 100중량부 당 상기 탄소계 물질이 1 내지 20중량부인 비수전해질 이차전지용 음극재.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해질 이차전지용

- 음극재를 포함하는 리튬 이온 전지.
- [청구항 11] 규소 대 이산화규소(SiO_2) 분말의 몰비가 1 : 0.5 내지 1 : 1.5 가 되도록 혼합한 산화규소 분말과, 규소 대 M의 몰비가 1 : 0.01 내지 1 : 1인 M을 동시에 반응기에 주입하는 (i) 단계;
 상기 산화규소 분말과 M을 1,000°C 내지 1,800°C로 가열시킨 후, 500°C 내지 900°C에서 냉각하여 규소산화물 복합체를 석출하는 (ii) 단계; 및
 상기 석출된 규소산화물 복합체를 평균입경 0.1 μm 내지 20 μm 로 분쇄하는 (iii) 단계를 포함하며,
 상기 M은 Mg, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, B, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소인
 제1항에 의한 비수전해질이차전지용 음극재의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 규소산화물 복합체를 석출하는 (ii) 단계에서 상기 가열시키는 공정은 0.01 내지 1 torr의 감압 분위기에서 수행되는 것인 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 상기 규소산화물 복합체를 분쇄하는 (iii) 단계 이후, 상기 규소산화물 복합체에 탄소계 물질 원료 가스를 주입하고 600°C 내지 1,200°C로 30분 내지 8시간 동안 열처리하여
 상기 규소산화물 복합체 표면에 탄소계 물질을 포함하는 코팅층 또는 증착층을 형성하는 (iv) 단계를 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
 상기 M은 Mg인 비수전해질 이차전지용 음극재의 제조방법.

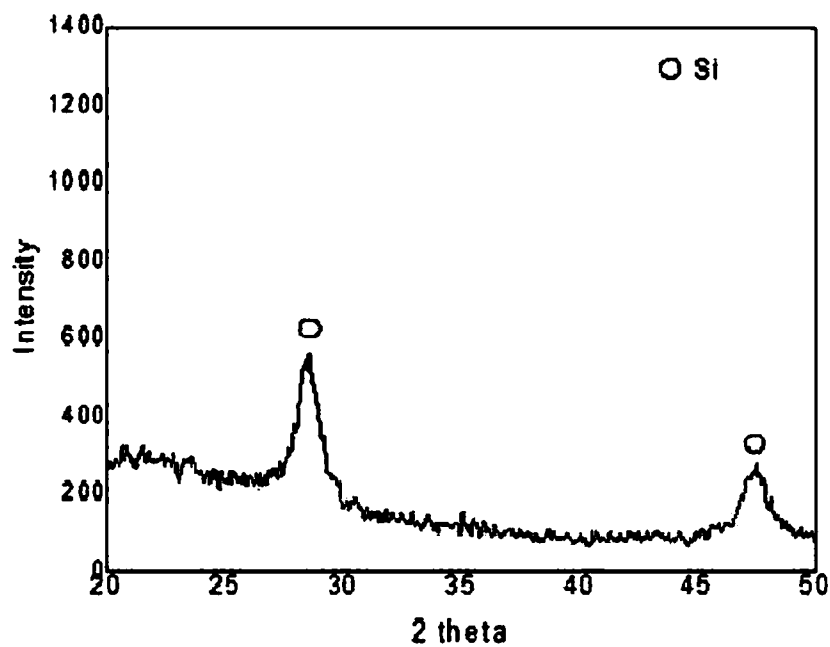
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000443**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)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 4/48; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/134

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: silicon, silica, silicon dioxide, magnesium, composite, silicone, anode material, diffraction, rechargeable battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-170943 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 August 2010 See claims 1, 3, 6; paragraphs [0009], [0020], [0025]-[0026], [0036], [0059]-[0060], [0086]; figure 3.	1-14
A	KR 10-2014-0081679 A (LG CHEM, LTD.) 01 July 2014 See claims 6, 8, 13; paragraphs [0056]-[0058].	1-14
A	KR 10-2015-0050504 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See claims 1, 3, 5; figure 3.	1-14
A	JP 2007-059213 A (TOSHIBA CORP.) 08 March 2007 See claims 2-3; paragraphs [0016], [0038].	1-14
A	JP 2014-032880 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 20 February 2014 See claims 1-2; paragraph [0027].	1-14

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 MAY 2016 (16.05.2016)

Date of mailing of the international search report

16 MAY 2016 (16.05.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/000443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-170943 A	05/08/2010	JP 5369708 B2	18/12/2013
KR 10-2014-0081679 A	01/07/2014	CN 104011910 A	27/08/2014
		EP 2765636 A1	13/08/2014
		JP 2015-511374 A	16/04/2015
		US 2014-0178754 A1	26/06/2014
		WO 2014-098419 A1	26/06/2014
KR 10-2015-0050504 A	08/05/2015	EP 2905832 A1	12/08/2015
		WO 2015-065095 A1	07/05/2015
JP 2007-059213 A	08/03/2007	JP 4533822 B2	01/09/2010
JP 2014-032880 A	20/02/2014	CN 103579592 A	12/02/2014
		JP 5801775 B2	28/10/2015
		KR 10-2014-0018143 A	12/02/2014
		US 2014-0038050 A1	06/02/2014
		US 9225010 B2	29/12/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/134

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 규소, 실리콘, 이산화규소, 마그네슘, 복합체, 실리콘, 음극재, 회절, 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2010-170943 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2010.08.05 청구항 1, 3, 6; 단락 [0009],[0020], [0025]-[0026], [0036], [0059]-[0060], [0086]; 도면 3 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0081679 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.01 청구항 6, 8, 13; 단락 [0056]-[0058] 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0050504 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 청구항 1, 3, 5; 도면 3 참조.	1-14
A	JP 2007-059213 A (TOSHIBA CORP) 2007.03.08 청구항 2-3; 단락 [0016], [0038] 참조.	1-14
A	JP 2014-032880 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 2014.02.20 청구항 1-2; 단락 [0027] 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 05월 16일 (16.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 16일 (16.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-170943 A	2010/08/05	JP 5369708 B2	2013/12/18
KR 10-2014-0081679 A	2014/07/01	CN 104011910 A	2014/08/27
		EP 2765636 A1	2014/08/13
		JP 2015-511374 A	2015/04/16
		US 2014-0178754 A1	2014/06/26
		WO 2014-098419 A1	2014/06/26
KR 10-2015-0050504 A	2015/05/08	EP 2905832 A1	2015/08/12
		WO 2015-065095 A1	2015/05/07
JP 2007-059213 A	2007/03/08	JP 4533822 B2	2010/09/01
JP 2014-032880 A	2014/02/20	CN 103579592 A	2014/02/12
		JP 5801775 B2	2015/10/28
		KR 10-2014-0018143 A	2014/02/12
		US 2014-0038050 A1	2014/02/06
		US 9225010 B2	2015/12/29