(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 2 월 27 일 (27.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/040586 A1

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

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/010747

(22) 국제출원일: 2019 년 8 월 23 일 (23.08.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0098722 2018 년 8 월 23 일 (23.08.2018) KR
10-2018-0098723 2018 년 8 월 23 일 (23.08.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박세미 (**PARK, Se Mi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이용주 (**LEE, Yong Ju**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이수민 (**LEE, Su Min**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

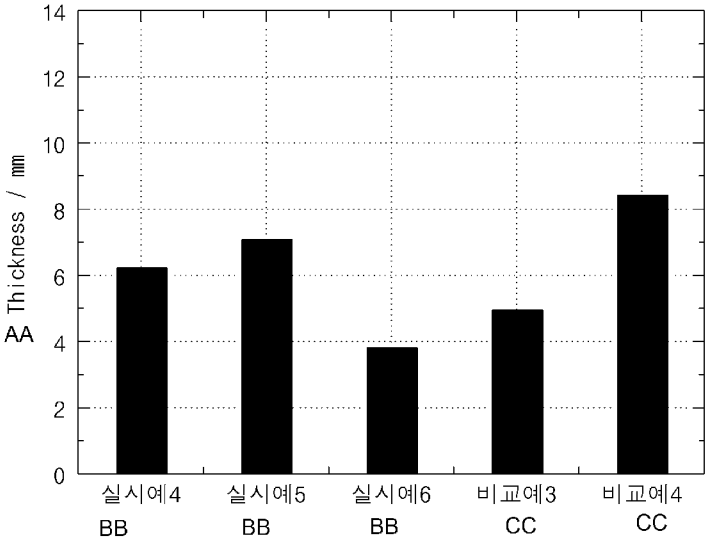
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(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, 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, 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.

WO 2020/040586 A1

(54) **Title:** SILICON-BASED COMPOSITE, ANODE COMPRISING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 실리콘계 복합체, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지



AA ... Thickness /mm
BB ... Example
CC ... Comparative example

(57) **Abstract:** The present invention relates to a silicon-based composite, comprising: silicon-based particles; and at least one doping metal selected from the group consisting of Mg, Ca, Al, Na, and Ti, wherein the doping metal is present with a concentration gradient from the particle center to the particle surface in the silicon-based particles.

(57) **요약서:** 본 발명은 실리콘계 입자, 및 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 도핑 금속을 포함하는 실리콘계 복합체로서, 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 농도구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 복합체에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

(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))

명세서

발명의 명칭: 실리콘계 복합체, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 8월 23일 자 한국 특허 출원 제10-2018-0098722호, 2018년 8월 23일 자 한국 특허 출원 제10-2018-0098723호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 실리콘계 복합체, 이를 포함하는 음극, 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 금속 원소가 농도 구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 입자를 포함하는 실리콘계 복합체와, 이를 음극 활물질로서 포함하는 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[6] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충전 및 방전이 이루어지는 이차 전지이다. 리튬 이차 전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로 다양한 분야에 적용되고 있다.

[7] 한편, 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 또는 $LiCrO_2$와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material), 또는 산화실리콘(SiO_x) 등의 물질이 사용되고 있다. 상기 음극 활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 발생하여 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 400 mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점을 지니고 있다.

[8] 따라서, 음극 활물질로서 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)을 가지는 실리콘(silicon, Si)을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되어 왔다. 실리콘에 리튬이 삽입되는 경우의 반응식은 다음과 같다:

[9] [반응식 1]

[10] $22Li + 5Si = Li_{22}Si_5$

[11] 그러나, 대부분의 실리콘 음극 물질은 리튬 삽입에 의하여 최대 300%까지 실리콘 부피가 팽창하며 이로 인해 음극이 파괴되어 높은 사이클 특성을 나타내지 못한다는 단점이 있다.

[12] 한편, 실리콘 산화물의 경우에는 실리콘(Si)에 비해 수명 성능이 우수하고 충방전 중 부피 팽창이 상대적으로 작다는 장점이 있으나, 초기 효율이 낮다는 단점이 있다. 이에 따라, 초기 효율을 향상시키기 위해서 금속 원소를 실리콘 산화물에 도핑시킨 소재가 개발되었다.

[13] 그러나, 도핑된 금속 원소의 함량이 높아질 경우 효율은 높아지지만 용량이 작아지는 경향이 있다. 또한, 실리콘 산화물(SiO)에 대비하여 충방전시 부피 변화가 상대적으로 작기는 하지만 여전히 그 부피 변화에 따른 분쇄(pulverization), 도전재(conducting agents) 및 집전체(current collector)와의 접촉 누손(contact losses), 및 불안정한 고체-전해액 인터페이스(solid-electrolyte-interphase, SEI) 형성과 같은 퇴화 거동(fading mechanism)을 개선할 방안이 필요한 상황이다.

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] 일본특허공개 2016-009644 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명의 일 과제는 음극 활물질로 사용 시 리튬 이온의 삽입에 따른 부피 팽창이 감소되어 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 실리콘계 복합체를 제공하는 것이다.

[18] 본 발명의 다른 과제는 음극 활물질로 사용 시 높은 수계 안정성 및 낮은 전해액과의 반응성을 나타내어 높은 사이클 특성을 가질 수 있고, 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 실리콘계 복합체를 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 또 다른 과제는 상기 실리콘계 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[20] 본 발명의 또 다른 과제는 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[21] 본 발명은 실리콘계 입자; 및 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 도핑 금속을 포함하며, 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 농도구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 복합체를 제공한다.

[22] 또한, 본 발명은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을

포함하며, 상기 음극 활물질층은 전술한 실리콘계 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[23] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[24] 본 발명의 실리콘계 복합체는 실리콘계 입자 및 도핑 금속을 포함하며, 상기 도핑 금속이 상기 실리콘계 입자의 입자 중심으로부터 입자의 표면까지 점진적으로 증가하는 농도구배를 가질 수 있으며, 이 경우 입자 표면의 높은 금속 함량에 의해 실리콘계 입자의 부피 팽창이 감소되어 높은 수명 특성 등 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[25] 또한, 본 발명의 실리콘계 복합체는 실리콘계 입자 및 도핑 금속을 포함하며, 상기 도핑 금속이 상기 실리콘계 입자의 입자 중심으로부터 입자의 표면까지 점진적으로 증가하는 농도구배를 가질 수 있으며, 이 경우 입자 표면의 낮은 금속 함량에 의해 전해액과의 반응성이 작고 수계 안정성이 높아 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 실시예 4 내지 실시예 6, 비교예 3 및 비교예 4에서 탄소 코팅층을 형성하기 전 실리콘계 복합체의 전해액과의 고온 반응성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[27] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[28] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[29]

[30] 본 발명의 실리콘계 복합체는 실리콘계 입자; 및 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 도핑 금속을 포함하며, 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 농도구배를 가지면서 존재한다.

[31]

[32] 상기 실리콘계 복합체는 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0\leq x<2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 실리콘계 입자를 포함할 수 있다. 상기 실리콘 산화물 입자는 비정형 SiO_2 및 결정형 Si로 구성된 복합물일 수 있다.

[33] 상기 실리콘계 입자는 하나의 덩어리로 이루어져 있는 1차 입자일 수 있거나,

상기 1차 입자가 조립되어 형성된 2차 입자일 수 있다.

[34] 상기 도핑 금속은 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 Mg 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 Mg일 수 있다. 상기 종류의 도핑 금속을 포함하는 실리콘계 복합체를 음극 활물질로 사용하는 경우, Li를 도핑 금속으로 사용하는 경우에 비해 수분에 강하며, 전해액과의 반응성이 적고, 이에 따라 전해액 부반응에 따른 가스 생성 정도가 적어 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[35] 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 복합체가 포함하는 실리콘계 입자, 구체적으로 Si 및/또는 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0\leq x<2$)와 금속 실리케이트 또는 금속 산화물을 형성하고 있을 수 있다. 따라서, 본 발명의 일례에 따른 실리콘계 복합체는 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0\leq x<2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상; 및 금속 산화물 및 금속 실리케이트 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[36] 상기 금속 실리케이트는 상기 도핑 금속인 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 실리케이트를 포함할 수 있고, 구체적으로 Mg 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 실리케이트를 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 Mg의 실리케이트를 포함할 수 있다.

[37] 상기 금속 산화물은 상기 도핑 금속인 Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물을 포함할 수 있고, 구체적으로 Mg 및 Ca로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는 Mg의 산화물을 포함할 수 있다.

[38] 상기 금속 산화물 및 금속 실리케이트 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 화합물은 Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$, Mg_2Si 및 MgO로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 금속 화합물일 수 있다.

[39]

[40] 본 발명에 있어서, 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지면서 존재할 수 있다. 상기 도핑 금속의 농도가 점진적으로 증가하는 농도구배를 가진다는 것은 상기 도핑 금속 농도의 연속적인 증가 및 불연속적인 증가를 포함하는 의미이다.

[41] 상기 도핑 금속의 농도는 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도 구배를 가지면서 증가할 수 있다. 상기 도핑 금속의 농도가 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도 구배를 가지면서 증가할 경우, 상기 실리콘계 입자의 내부의 부피 팽창을 상기 실리콘계 입자의 외부가 더욱 효과적으로 흡수하며 억제하여 줄 수 있다.

[42] 상기 실리콘계 복합체는 상기 도핑 금속을 0.1 중량% 내지 30 중량% 포함할 수 있고, 구체적으로 1 중량% 내지 25 중량% 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 3 중량% 내지 20 중량% 포함할 수 있고, 더욱 구체적으로 4중량% 내지 15중량%로

포함할 수 있다. 상기 실리콘계 복합체가 상기 도핑 금속을 상기 중량 범위로 포함할 경우, 상기 실리콘계 복합체가 높은 용량을 가지면서 상기 실리콘계 복합체의 초기 효율을 더욱 효과적으로 증가시킬 수 있다.

[43] 상기 실리콘계 복합체는 상기 실리콘계 입자의 표면에서부터 중심 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rs_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도가, 상기 실리콘계 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rc_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도에 비하여 1% 내지 1,000% 높은 값, 구체적으로 10% 내지 850% 높은 값, 보다 구체적으로 50% 내지 500% 높은 값, 보다 구체적으로 250% 내지 450% 높은 값을 가질 수 있다. 상기 도핑 금속이 상기와 같은 구체적인 구체적인 농도구배를 가질 경우, 상기 실리콘계 복합체가 높은 초기 효율을 가지면서도, 충방전 시에 실리콘계 복합체의 부피 팽창/수축을 효과적으로 억제할 수 있다.

[44] 상기 실리콘계 복합체는 실리콘계 입자와 도핑 금속을 혼합하고 감압 분위기에서 열처리하여 실리콘계 입자로부터 유래한 증기와 도핑 금속의 증기를 동시에 발생시켜 기상에서 반응시키는 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 열처리 온도를 시간에 따라 승온시킬 경우, 상기 도핑 금속의 속도가 빨라져 상기 실리콘계 입자로부터 유래한 증기와 반응할 수 있는 도핑 금속 증기의 상대적인 양을 증량시킴으로써 상기 도핑 금속의 농도를 크게 할 수 있다. 따라서, 상기 열처리 온도를 시간에 따라 승온시킬 경우, 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 상기 도핑 금속의 농도가 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지도록 할 수 있다.

[45]

[46] 본 발명에 있어서, 상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 점진적으로 감소하는 농도구배를 가지면서 존재할 수 있다. 상기 도핑 금속의 농도가 점진적으로 감소하는 농도구배를 가진다는 것은 상기 도핑 금속 농도의 연속적인 감소 및 불연속적인 감소를 포함하는 의미이다.

[47] 상기 도핑 금속의 농도는 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도구배를 가지면서 감소할 수 있다. 상기 도핑 금속의 농도가 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도 구배를 가지면서 감소할 경우, 우수한 수계 안정성 및 더욱 낮은 전해액과의 반응성을 나타낼 수 있다.

[48] 상기 실리콘계 복합체는 상기 도핑 금속을 0.1 중량% 내지 30 중량% 포함할 수 있고, 구체적으로 1 중량% 내지 25 중량% 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 3 중량% 내지 20 중량% 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 4중량% 내지 15중량%로 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 복합체가 상기 도핑 금속을 상기 중량 범위로 포함할 경우, 상기 실리콘계 복합체가 음극 활물질로 사용될 때의 초기 효율을 더욱 효과적으로 증가시킬 수 있으며, 생성되는 금속 실리케이트 또는 금속 산화물의 양이 필요 이상으로 많아지지 않으므로 적절한 용량을 가지면서도 전해액과의 부반응이 효과적으로 방지될 수 있다.

[49] 또한, 상기 실리콘계 복합체는 상기 실리콘계 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rc_{10} 영역에서의 금속의 농도가, 상기 실리콘계 입자 표면에서부터 중심 방향으로 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rs_{10} 영역에서의 금속의 농도에 비하여 1% 내지 1,000% 높은 값, 구체적으로 10% 내지 850% 높은 값, 보다 구체적으로 50% 내지 500% 높은 값, 보다 구체적으로 250% 내지 450% 높은 값을 가질 수 있다. 상기 금속이 상기와 같은 농도구배를 가질 경우, 상기 실리콘계 복합체가 음극 활물질로 사용될 경우 높은 초기 효율을 가지면서도, 외부의 낮은 금속 함량으로 상기 실리콘계 음극 활물질의 수계 안정성이 더욱 향상되며, 전해액과의 반응성이 더욱 감소할 수 있다.

[50] 상기 실리콘계 복합체는 예컨대 실리콘계 입자와 도핑 금속을 혼합하고 감압 분위기에서 열처리하여 실리콘계 입자로부터 유래한 증기와 도핑 금속의 증기를 동시에 발생시켜 기상에서 반응시키는 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 열처리 온도를 시간에 따라 감온시킬 경우, 상기 도핑 금속의 속도가 느려져 상기 실리콘계 입자로부터 유래한 증기와 반응할 수 있는 도핑 금속 증기의 상대적인 양이 감소되므로 상기 도핑 금속의 농도를 작게 할 수 있다. 따라서, 상기 열처리 온도를 시간에 따라 감온시킬 경우, 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 상기 도핑 금속의 농도가 점진적으로 감소하는 농도구배를 가지도록 할 수 있다.

[51]

[52] 상기 실리콘계 복합체는 0.01 ㎛ 내지 30 ㎛의 평균 입경(D_{50})을 가질 수 있고, 구체적으로는 0.05 내지 20 ㎛, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 10 ㎛의 평균 입경을 가질 수 있다.

[53] 상기 실리콘계 복합체의 평균 입경이 0.01 ㎛ 이상일 경우, 전극의 밀도가 낮아지는 것을 방지하여 적절한 부피당 용량을 가질 수 있고, 또한 평균 입경이 30 ㎛ 이하일 경우, 전극을 형성하기 위한 슬러리를 균일한 두께로 적절히 코팅할 수 있다.

[54] 본 발명에 있어서, 상기 실리콘계 복합체의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 재현성 및 고 분해성을 가지는 결과를 얻을 수 있다.

[55]

[56] 상기 실리콘계 복합체는 상기 실리콘계 입자 상에 형성된 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[57] 상기 실리콘계 복합체가 상기 탄소 코팅층을 추가로 포함할 경우, 충방전시 상기 실리콘계 입자의 팽창이 억제될 수 있으며, 도전성이 보다 향상될 수 있다.

[58] 상기 탄소 코팅층은 상기 실리콘계 복합체 전체를 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로 1중량% 내지 25중량%, 보다 구체적으로 3 중량% 내지 15 중량%, 보다 구체적으로 5중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 중량이 상기 범위를 만족할 경우, 탄소 코팅층이 적절한 정도로 형성되어, 상기 탄소 코팅층이 리튬 이온의 이동을 위한 전도성 통로를 막아 초기 효율을 저하시키는 문제 없이, 충방전시 상기 실리콘계 입자의 팽창이 억제될 수 있으며, 도전성이 보다 향상될 수 있다.

[59] 상기 탄소 코팅층은 5 nm 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있고, 구체적으로 10 ㎚ 내지 100 ㎚의 두께를 가질 수 있다. 상기 탄소 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족시킬 경우, 상기 실리콘계 복합체의 전도성 통로를 유지하면서 충방전시 상기 실리콘계 입자의 팽창이 억제될 수 있으며, 도전성이 보다 향상될 수 있다.

[60]

[61] 또한, 본 발명은 상기 실리콘계 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[62] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질로서 전술한 실리콘계 복합체를 포함한다.

[63] 상기 음극 활물질층은 전술한 실리콘계 복합체와 함께 탄소계 음극 활물질을 더 포함할 수 있다.

[64] 상기 탄소계 음극 활물질은 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 상기 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[65] 상기 음극 활물질층이 상기 실리콘계 복합체 및 상기 탄소계 음극 활물질을 포함할 경우, 상기 음극 활물질층은 상기 실리콘계 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 1:99 내지 90:10의 중량비, 구체적으로 2:98 내지 50:50의 중량비, 더욱 구체적으로 3:97 내지 30:70의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 복합체 및 상기 탄소계 음극 활물질이 상기 중량비로 사용될 경우, 높은 용량을 가질 수 있으면서, 우수한 초기 효율 및 사이클 특성이 적절히 조화를 이룰 수 있다.

[66] 상기 음극 활물질층은 전술한 실리콘계 복합체와 함께 리튬과 합금화가 가능한 물질을 음극 활물질로서 더 포함할 수 있다.

[67] 상기 리튬과 합금화가 가능한 물질로는 Si, SiO_x, Sn, SnO_x, Ge, GeO_x, Pb, PbO_x, Ag, Mg, Zn, ZnO_x, Ga, In, Sb 및 Bi로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[68] 상기 리튬 이차전지용 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조될 수 있으며, 예컨대 상기 음극 활물질 및 바인더 및 도전재 등의 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하고 건조한 후 압축하여 제조할 수 있다.

[69] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 결착시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용될 수 있으며, 음극 활물질용 슬러리 제조 시 사용되는 통상적인 바인더라면 특별히 제한되지 않으나, 예컨대 비수계 바인더인 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있고, 또한 수계 바인더인 아크릴로나이트릴-부타디엔고무, 스티렌-부타디엔 고무 및 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 수계 바인더는 비수계 바인더에 비해 경제적, 친환경적이고, 작업자의 건강에도 무해하며, 비수계 바인더에 비하여 결착 효과가 우수하므로, 동일 체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능하며, 수계 바인더로는 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무가 사용될 수 있다.

[70] 상기 바인더는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량 중에 10 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.1 중량% 미만이면 바인더 사용에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않고, 10 중량%를 초과하면 바인더 함량 증가에 따른 활물질의 상대적인 함량 감소로 인해 체적당 용량이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[71] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 도전재의 예로서는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 들 수 있다. 상기 도전재는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 9 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[72] 상기 음극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[73]

[74] 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[75] 상기 리튬 이차전지는 전술한 리튬 이차전지용 음극, 상기 음극에 대향하는 양극, 상기 리튬 이차전지용 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함한다.

[76] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[77] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용 가능하며, 3 내지 500 ㎛의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[78] 상기 양극 활물질은, 예컨대 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$); 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$); $Li[Ni_aCo_bMn_cM^1_d]O_2$(상기 식에서, M^1은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0.3\leq a<1.0$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0\leq d\leq 0.1$, $a+b+c+d=1$이다); $Li(Li_eM^2_{f-e-f'}M^3_{f'})O_{2-g}A_g$ (상기 식에서, $0\leq e\leq 0.2$, $0.6\leq f\leq 1$, $0\leq f'\leq 0.2$, $0\leq g\leq 0.2$이고, M^2는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu,Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M^3은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; $Li_{1+h}Mn_{2-h}O_4$(상기 식에서 $0\leq h\leq 0.33$), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-i}M^4_iO_2$(상기 식에서, M^4 = Co, Mn, Al, Cu,Fe, Mg, B 또는 Ga이고, $0.01\leq i\leq 0.3$)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-j}M^5_jO_2$ (상기 식에서, M^5 = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고, $0.01\leq j\leq 0.1$) 또는 $Li_2Mn_3M^6O_8$(상기 식에서, M^6 = Fe, Co, Ni, Cu또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $LiFe_3O_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[79] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의

사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[80] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[81] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[82] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.

[83] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예컨대 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 다르게는 통상적인 다공성 부직포, 예컨대 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[84] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[85] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체

무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[86] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[87] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다.

[88] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[89]

[90] **실시예**

[91] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[92]

[93] **<실리콘계 복합체의 제조 1>**

[94] **실시예 1**

[95] Si 분말과 실리콘 산화물(SiO_2) 분말을 1:1의 몰비로 균일하게 혼합한 분말과 마그네슘(Mg)을 감압 분위기에서 각각 1400℃ 및 700℃로 열처리하여 상기 Si, 실리콘 산화물에 의한 산화 실리콘 증기와 마그네슘 증기를 동시에 발생시킴으로써 기상에서 반응시켰다. Mg의 경우 열처리 온도를 700℃에서 900℃까지 5℃/min의 속도로 승온시켜, 마그네슘 증기 속도를 빠르게 함으로써 산화 실리콘 증기와 반응할 수 있는 Mg의 상대적인 양을 증량시켰다. 반응한 복합체를 냉각시켜 석출한 다음, 제트밀로 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛이고, 농도구배가 있는 Mg가 포함된 실리콘계 복합체 입자를 회수하였다.

[96]

[97] 회수된 실리콘계 복합체를 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 약 5 중량%인 탄소 코팅층이 형성되고 농도 구배가 있는 마그네슘 화합물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[98]

[99] 제조된 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 마그네슘의 함량은 실리콘계 복합체의 전체 중량에 대하여 약 8 중량%였다. 실리콘계 복합체 입자 내부 위치에 따른 Mg 함량은 SEM EDAX

분석 장비(80 mm^2 EDS Detector, EMAX, HORIBA)를 이용하여 분석하였다.

[100] 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 3중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 12중량%이었다.

[101]

[102] 상기 ICP 분석은 하기 방법에 의해 이루어졌다. ICP 분석을 위해 상기 제조된 실리콘계 복합체 일정량(약 0.01g)을 정확히 분취한 후, 백금 도가니에 옮겨 질산, 불산, 황산을 첨가하여 핫 플레이트에서 완전분해 하였다.
유도플라즈마발광분석분광기(ICPAES, Perkin-Elmer 7300)를 사용하여 Mg 원소 고유파장에서 표준용액(5 mg/kg)을 이용하여 조제된 표준액의 강도를 측정하여 기준 검량선을 작성 한 후, 전처리된 시료용액 및 바탕시료를 기기에 도입하고, 각각의 강도를 측정하여 실제 강도를 산출하여, 상기 작성된 검량선 대비 각 성분의 농도를 계산한 후, 전체의 합이 이론 값이 되도록 환산하여 제조된 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석하였다.

[103]

[104] **실시예 2**

[105] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 750℃에서 850℃까지 3℃/min의 속도로 승온시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[106] SEM EDAX 분석 장비로 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석한 결과, 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 7중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 8.5중량%이었다.

[107]

[108] **실시예 3**

[109] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 650℃에서 950℃까지 10℃/min의 속도로 승온시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[110] SEM EDAX 분석 장비로 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석한 결과, 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 1.5중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 13.5중량%이었다.

[111]

[112] **비교예 1**

[113] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 시간에 따라 승온시키지 아니하고 700℃의 온도로 일정하게 유지한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛인 농도 구배가 없는 마그네슘 화합물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[114] 제조한 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 Mg의 함량은 약 8 중량%였다.

[115]

[116] **비교예 2**

[117] 평균 입경(D_{50})이 약 4 ㎛인 일산화실리콘(SiO)을 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛인 탄소 함량이 약 5 중량%인 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 제조하였다.

[118] 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자와 Li_2O 분말을 유발로 고르게 혼합하였다. 상기 혼합된 분말을 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 공급하면서 800℃로 열처리를 진행하였다. 이를 냉각시켜 리튬 산화물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[119] 제조한 실리콘계 복합체의 Li 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 Li의 함량은 약 5 중량%였다.

[120]

[121] 비교예 2의 경우 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 먼저 제조하고, 그 이후 리튬 화합물과 열처리를 진행하였는데, 이는 리튬의 경우 반응성이 매우 크기 때문에 리튬과 실리콘계 입자의 결합으로 인한 화합물 생성이 제어되지 않아 리튬과 실리콘의 금속 결정상이 급격히 성장하는데 따른 것이다.

[122]

[123] [표1]

	금속 원소	총 도핑 금속 함량 (중량%)	농도구배
실시예 1	Mg	8	O
실시예 2	Mg	8	O
실시예 3	Mg	8	O
비교예 1	Mg	8	X
비교예 2	Li	5	X

[124]

[125] <음극 및 리튬 이차전지의 제조>

[126] **실시예 1A 내지 3A**

[127] 음극 활물질로 실시예 1에서 제조된 실리콘 복합체를, 도전재로 카본 블랙을, 바인더로 폴리아크릴산(PAA)을 80:10:10의 중량비로 용매인 물(H_2O)과 함께

혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭하여 음극을 제조하였다.

[128] 상대(counter) 전극으로 Li 금속을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$가 용해된 전해질을 주입하여 실시예 1A의 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[129]

[130] 상기 실시예 2, 3의 실리콘계 복합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1A와 동일한 방법으로 실시예 2A, 3A의 코인형 반쪽전지를 각각 제조하였다.

[131]

[132] **비교예 1A 및 2A**

[133] 음극 활물질로서 각각 비교예 1 및 2의 실리콘계 복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1A와 마찬가지의 방법으로, 비교예 1A 및 2A의 음극 및 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[134]

[135] **실험예 1: 초기 효율, 사이클 특성 및 전극 두께 변화율 평가**

[136] 실시예 1A 내지 3A, 비교예 1A 내지 2A의 전지에 대해 충방전을 시행하여, 초기 효율, 사이클 특성 및 전극 두께 변화율을 평가하였고, 이를 하기 표 2에 기재하였다.

[137] 실시예 1A 내지 3A, 비교예 1A 내지 2A에서 각각 제조된 제조된 전지들을 25 ℃에서 0.1 C의 정전류(CC)로 5 mV가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1 C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하여 초기 효율을 확인하였다.

[138] 이후 40회 사이클까지 0.5 C로 충방전을 반복하여 용량 유지율을 측정하여 사이클 특성을 평가하였다. 사이클 특성 평가 완료된 이후 41회 사이클은 충전 상태에서 종료하고, 전지를 분해하여 두께를 측정한 후, 전극 두께 변화율을 계산하였다.

[139]

[140] [표2]

	초기 효율 (%)	40 사이클 후 용량 유지율 (%)	전극 두께 변화율 (%)
실시예 1A	82.5	60.5	45.7
실시예 2A	82.3	54.3	48.1
실시예 3A	82.2	55.7	47.6
비교예 1A	82.1	51.6	50.8
비교예 2A	82.7	33.4	55.3

[141]

[142] 표 2를 참조하면, 실시예 1A 내지 3A의 경우 Mg가 농도 구배를 가지도록 실리콘계 복합체 내에 함유되어 있어, Mg가 농도 구배가 없도록 실리콘계 복합체 내에 함유된 비교예 1A에 비해 용량 유지율이 높고 전극 두께 변화율이 적은 것을 확인할 수 있었다. 이는 Mg가 입자 중심에서 입자 표면까지 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지면서 존재하므로, 입자 표면의 높은 마그네슘 함량에 의해 음극 활물질의 부피 팽창이 감소되어 사이클 특성 등의 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시켰기 때문인 것으로 평가된다.

[143] 또한, 실시예 1A 내지 3A의 경우 도핑 금속으로서 Li를 함유하는 비교예 2A에 비해 용량 유지율이 높고, 전극 두께 변화율이 적은 것을 확인할 수 있었다. 비교예 2A의 경우 도핑 금속으로서 Li를 포함함에 따라, Li의 경우 수분에 매우 취약하기 때문에 음극 슬러리 제조시 가스가 발생하고 전극이 불안정하여 리튬 이차전지의 성능이 열위한 것으로 평가된다.

[144]

[145] **<실리콘계 복합체의 제조 2>**

[146] **실시예 4**

[147] Si 분말과 실리콘 산화물(SiO_2) 분말을 1:1의 몰비로 균일하게 혼합한 분말과 마그네슘(Mg)을 감압 분위기에서 열처리하여 상기 Si, 실리콘 산화물에 의한 산화 실리콘 증기와 마그네슘 증기를 동시에 발생시킴으로써 기상에서 반응시켰다. Mg의 경우 열처리 온도를 900℃에서 700℃까지 5℃/min의 속도로 감온하여, 마그네슘 증기 속도를 느리게 함으로써 산화 실리콘 증기와 반응할 수 있는 Mg의 상대적인 양을 감량시켰다. 반응한 복합체를 냉각시켜 석출한 다음, 제트밀로 분쇄하여 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛이고, 농도 구배가 있는 Mg가 포함된 실리콘계 복합체 입자를 회수하였다.

[148]

[149] 회수된 실리콘계 복합체를 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 탄소 함량이 약 5 중량%인 탄소 코팅층이 형성되고 농도 구배가 있는 마그네슘 화합물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[150]

[151] 제조된 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 마그네슘의 함량은 약 8 중량%였다. 실리콘계 복합체 입자 내부 위치에 따른 Mg 함량은 SEM EDAX 분석 장비(80 mm^2 EDS Detector, EMAX, HORIBA)를 이용하여 분석하였다.

[152] 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 3중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 12중량%이었다.

[153]

[154] 상기 ICP 분석은 하기 방법에 의해 이루어졌다. ICP 분석을 위해 상기 제조된 실리콘계 복합체 일정량(약 0.01g)을 정확히 분취한 후, 백금 도가니에 옮겨 질산, 불산, 황산을 첨가하여 핫 플레이트에서 완전분해 하였다.
유도플라즈마발광분석분광기(ICPAES, Perkin-Elmer 7300)를 사용하여 Mg 원소 고유파장에서 표준용액(5 mg/kg)을 이용하여 조제된 표준액의 강도를 측정하여 기준 검량선을 작성 한 후, 전처리된 시료용액 및 바탕시료를 기기에 도입하고, 각각의 강도를 측정하여 실제 강도를 산출하여, 상기 작성된 검량선 대비 각 성분의 농도를 계산한 후, 전체의 합이 이론 값이 되도록 환산하여 제조된 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석하였다.

[155]

[156] **실시예 5**

[157] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 850℃에서 750℃까지 3℃/min의 속도로 감온시킨 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[158] SEM EDAX 분석 장비로 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석한 결과, 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 8.5중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 7중량%이었다.

[159]

[160] **실시예 6**

[161] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 950℃에서 650℃까지 10℃/min의 속도로 감온시킨 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[162] SEM EDAX 분석 장비로 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 분석한 결과, 실리콘계 입자에 있어서, 중심부(Rc_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약

13.5중량%이었고, 표면부(Rs_{10})의 총 중량을 기준으로 Mg의 농도는 약 1.5중량%이었다.

[163]

[164] **비교예 3**

[165] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 시간에 따라 감온시키지 아니하고 700℃의 일정한 온도로 유지한 것을 제외하고는, 실시예 4과 동일한 방법으로 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛이고 농도 구배가 없는 마그네슘 화합물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[166] 제조한 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 Mg의 함량은 약 3중량%였다.

[167]

[168] **비교예 4**

[169] Mg의 도핑을 위한 열처리 온도를 시간에 따라 감온시키지 아니하고 800℃의 일정한 온도로 가해준 것을 제외하고는, 상기 실시예 4과 동일한 방법으로 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛이고 농도 구배가 없는 마그네슘 화합물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[170] 제조한 실리콘계 복합체의 Mg 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 Mg의 함량은 약 8 중량%였다.

[171]

[172] **비교예 5**

[173] 평균 입경(D_{50})이 약 4 ㎛인 일산화실리콘(SiO)을 튜브 형태의 관상로에 투입하고, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스 하에서 CVD 처리를 하여 평균 입경(D_{50})이 약 5 ㎛이고, 탄소 함량이 약 5 중량%인 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 제조하였다.

[174] 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자와 Li_2O 분말을 유발로 고르게 혼합하였다. 상기 혼합된 분말을 관상로에 투입하고, 아르곤 가스를 공급하면서 800℃의 일정한 온도로 열처리를 진행하였다. 이를 냉각시켜 리튬 산화물이 포함된 실리콘계 복합체를 제조하였다.

[175] 제조한 실리콘계 복합체의 Li 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 시행하였고, 분석 결과 Li의 함량은 약 5 중량%였다.

[176]

[177] 비교예 5의 경우 탄소 코팅층이 형성된 실리콘계 입자를 먼저 제조하고, 그 이후 리튬 화합물과 열처리를 진행하였는데, 이는 리튬의 경우 반응성이 매우 크기 때문에 리튬과 실리콘계 입자의 결합으로 인한 화합물 생성이 제어되지 않아 리튬과 실리콘의 금속 결정상이 급격히 성장하는데 따른 것이다.

[178]

[179] [표3]

	금속 원소	총 도핑 금속 함량 (중량%)	농도구배
실시예 4	Mg	8	0
실시예 5	Mg	8	0
실시예 6	Mg	8	0
비교예 3	Mg	3	X
비교예 4	Mg	8	X
비교예 5	Li	5	X

[180]

[181] <음극 및 리튬 이차전지의 제조>

[182] **실시예 4A 내지 6A**

[183] 음극 활물질로 실시예 4에서 제조된 실리콘계 복합체를, 도전재로 카본 블랙을, 바인더로 폴리아크릴산(PAA)을 80:10:10의 중량비로 용매인 물(H_2O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭하여 음극을 제조하였다.

[184] 상대(counter) 전극으로 Li 금속을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$가 용해된 전해질을 주입하여 실시예 4A의 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[185]

[186] 상기 실시예 5 및 실시예 6의 실리콘계 복합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4A와 동일한 방법으로 실시예 5A 및 실시예 6A의 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[187]

[188] **실시예 4B 내지 6B**

[189] 음극 활물질로 실시예 4에서 제조된 실리콘계 복합체 및 천연흑연을 1:9의 중량비로 혼합한 혼합 음극 활물질을, 도전재로 카본 블랙을, 바인더로 카복시메틸셀룰로오스 및 스티렌부타디엔고무(SBR)을 95.8:1:1.7:1.5의 중량비로 용매인 물(H_2O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후

일정 크기로 펀칭하여 음극을 제조하였다.

[190] 상대(counter) 전극으로 양극 활물질로서 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$을 포함하는 양극을 사용하였고, 상기 음극과 양극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$가 용해된 전해질을 주입하여 실시예 4B의 바이셀형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[191]

[192] 실시예 4의 실리콘계 복합체 대신 실시예 5 및 실시예 6의 실리콘계 복합체를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 4B와 동일한 방법으로 실시예 5B 및 실시예 6B의 바이셀형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[193]

[194] **비교예 3A 내지 5A**

[195] 실시예 4의 실리콘계 복합체 대신 비교예 3 내지 5의 실리콘계 복합체를 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4A와 동일한 방법으로 음극 및 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[196]

[197] **비교예 3B 내지 5B**

[198] 실시예 4의 실리콘계 복합체 대신 비교예 3 내지 5의 실리콘계 복합체를 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4B과 동일한 방법으로 음극 및 바이셀형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[199]

[200] **실험예 2: 전해액과의 반응성 평가**

[201] 실시예 4 내지 6, 비교예 3 및 비교예 4에서 탄소 코팅층을 형성시키기 전의 실리콘계 복합체와 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$가 용해된 전해질을 공 파우치에 각각 넣고 실링한 후 고온 챔버(60℃)에 6시간 동안 보관하여 파우치의 두께를 측정하였다. 음극 활물질과 전해액을 함께 고온에 보관할 경우 가스가 발생하여 파우치의 두께가 증가하게 되며, 이에 파우치의 두께를 측정함으로써 음극 활물질과 전해액의 반응성을 확인할 수 있다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[202]

[203] **실험예 3: 초기 효율 평가**

[204] 실시예 4A 내지 6A, 비교예 3A 내지 5A의 전지에 대해 충방전을 시행하여, 초기 효율을 평가하였고, 이를 하기 표 4에 기재하였다.

[205] 실시예 4A 내지 6A, 비교예 3A 내지 5A에서 각각 제조된 제조된 전지들을 25℃에서 0.1 C의 정전류(CC)로 5 mV가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1 C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하여 초기 효율을 확인하였다.

[206]

[207] [표4]

	초기 효율 (%)
실시예 4A	82.2
실시예 5A	81.9
실시예 6A	82.0
비교예 3A	77.5
비교예 4A	82.1
비교예 5A	82.7

[208]

[209] **실험예 4: 용량 유지율 및 가스 발생량**

[210] 실시예 4B 내지 6B, 비교예 3B 내지 5B의 전지에 대해 충방전을 시행하여, 용량 유지율 및 가스 발생량을 평가하였고, 이를 하기 표 5에 기재하였다.

[211] 실시예 4B 내지 6B, 비교예 3B 내지 5B에서 각각 제조된 제조된 전지들을 45 ℃에서 1 C의 정전류(CC)로 4.25 V가 될 때까지 충전하고, 이후 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.05 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 1 C의 정전류(CC)로 2.5 V가 될 때까지 방전하였다. 이를 100회 사이클까지 반복하여 용량 유지율을 평가하였고, 이후 방전 상태에서 종료한 후 가스크로마토그래피(gas chromatography; GC-FID/TCD)) 분석을 이용하여 가스 발생량을 측정하였다. 가스 발생량의 경우 비교예 4B에서의 가스 발생량을 기준(100%)으로, 상대적인 양을 계산하여 기재하였다.

[212]

[213] [표5]

	용량 유지율 (%)	가스 발생량 (%)
실시예 4B	92.2	92
실시예 5B	91.2	95
실시예 6B	91.1	81
비교예 3B	88.7	85
비교예 4B	90.2	100
비교예 5B	89.2	128

[214]

[215] 상기 도 1, 표 4 및 표 5를 참조하면 실시예 4 내지 6의 실리콘계 복합체를 포함하는 이차전지의 경우, 비교예 3B 내지 5B의 실리콘계 복합체를 사용한 경우에 비해 전해액과의 부반응 방지, 초기 효율 향상 효과, 용량 유지율 향상 효과 및 가스 발생량 감소 효과가 전체적으로 바람직한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[216] 실시예 4 내지 6의 실리콘계 복합체의 경우, 도핑 금속의 전체 함량이 유사한 비교예 4의 실리콘계 복합체와 비교할 때 도핑 금속 함량이 중심부에서 표면까지 농도구배를 가지면서 감소되므로 전해액과의 부반응 및 가스 발생량이 적고, 우수한 용량 유지율을 나타낸다.

[217] 또한, 비교예 3의 실리콘계 복합체를 포함하는 이차전지의 경우, Mg의 전체 함량이 적어 전해액과의 부반응은 낮은 수준이나, 실시예 4 내지 6의 경우에 비해 초기 효율과 용량 유지율이 현저히 저하됨을 확인할 수 있다.

[218] 또한, 비교예 5의 실리콘계 복합체의 경우, 도핑 금속으로 Mg가 아닌 Li을 포함하므로, 전해액과의 부반응이 크고, 가스 발생량이 지나치게 크며, 용량 유지율 측면에서 성능이 저하됨을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 실리콘계 입자; 및
Mg, Ca, Al, Na 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 도핑 금속;을 포함하며,
상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 농도구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 복합체.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 복합체.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 도핑 금속의 농도는 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도 구배를 가지면서 증가하는 실리콘계 복합체.

[청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자의 표면에서부터 중심 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rs_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도가, 상기 실리콘계 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rc_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도에 대하여 1% 내지 1,000% 높은 값을 가지는 실리콘계 복합체.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 도핑 금속은 상기 실리콘계 입자의 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 점진적으로 감소하는 농도구배를 가지면서 존재하는 실리콘계 복합체.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 도핑 금속의 농도는 입자 중심에서부터 입자의 표면까지 연속적인 농도구배를 가지면서 감소하는 실리콘계 복합체.

[청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 실리콘계 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rc_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도가, 상기 실리콘계 입자의 표면에서부터 중심 방향으로 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 Rs_{10} 영역에서의 도핑 금속의 농도에 비하여 1% 내지 1,000% 높은 값을 가지는 실리콘계 복합체.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 입자는 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0<x\leq2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 실리콘계 복합체.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 복합체는, Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0 \le x < 2$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상; 및
금속 산화물 및 금속 실리케이트 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 화합물을 포함하는 실리콘계 복합체.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 복합체는 상기 도핑 금속을 0.1 중량% 내지 30 중량% 포함하는 실리콘계 복합체.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 복합체의 평균 입경(D_{50})은 0.01 ㎛ 내지 30 ㎛인 실리콘계 복합체.

[청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 실리콘계 복합체는 상기 실리콘계 입자 상에 형성된 탄소 코팅층을 더 포함하는 실리콘계 복합체.

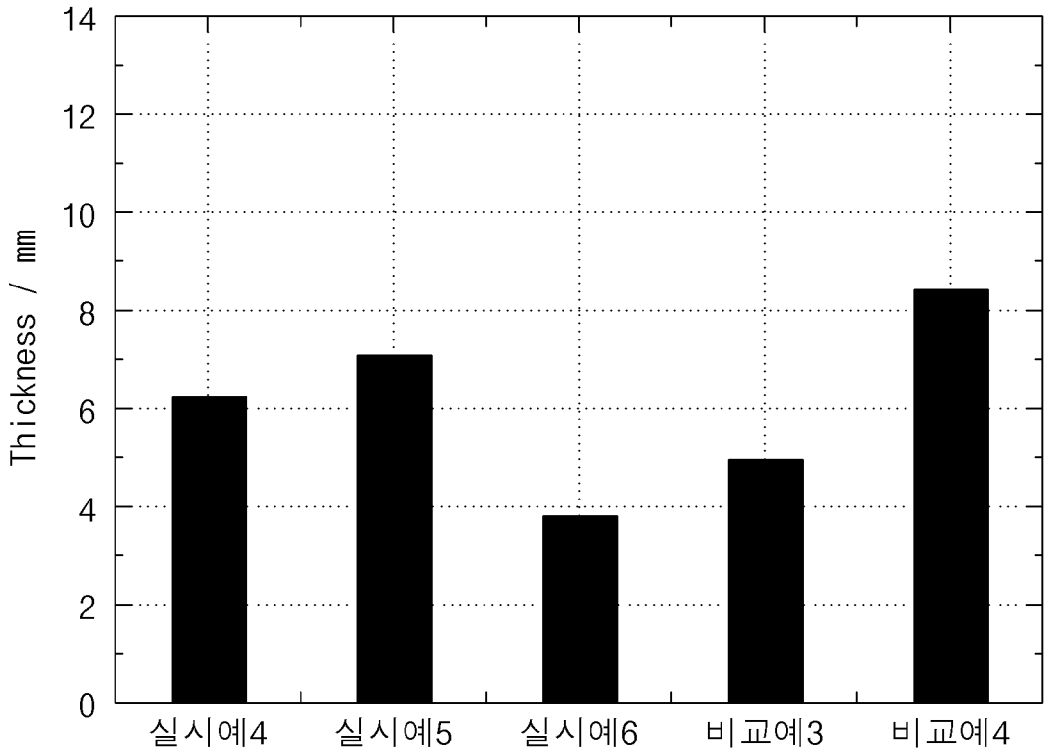
[청구항 13] 음극 집전체;
상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하며,
상기 음극 활물질층은 제 1 항에 따른 실리콘계 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 음극 활물질층은 탄소계 음극 활물질을 더 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 15] 제 13 항에 따른 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

WO 2020/040586 PCT/KR2019/010747

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/010747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)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 4/38; H01M 10/052; H01M 4/04; H01M 4/134; H01M 4/1395; H01M 4/36; H01M 4/485; H01M 4/62; H01M 4/587; C01B 33/02; C01B 33/113

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 particle, doping metal, concentration gradient, negative electrode active material, carbon coating layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0048184 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2017 See claims 1-4, 7, 22, 23; paragraphs [0010], [0064], [0073], [0138], [0139], [0142], [0167]; and examples 1, 5, 8, 9.	1-15
A	KR 10-2005-0087147 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 August 2005 See claims 1, 4-8, 21.	1-15
A	KR 10-2005-0090218 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 13 September 2005 See claims 1, 3-5, 7, 20.	1-15
A	KR 10-1766020 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 August 2017 See claims 1, 7, 10, 17; and paragraphs [0013], [0018], [0019], [0047]-[0049], [0083].	1-15
A	JP 2012-164624 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 30 August 2012 See the entire document.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 NOVEMBER 2019 (28.11.2019)	**28 NOVEMBER 2019 (28.11.2019)**

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, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/010747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0048184 A	08/05/2017	US 2017-0117542 A1	27/04/2017
KR 10-2005-0087147 A	31/08/2005	CN 1661833 A	31/08/2005
		CN 1661833 C	18/06/2008
		JP 2005-243640 A	08/09/2005
		JP 4477522 B2	09/06/2010
		KR 10-0570617 B1	12/04/2006
		KR 10-0570651 B1	12/04/2006
		KR 10-2005-0087148 A	31/08/2005
		US 2005-0186475 A1	25/08/2005
		US 2009-0010831 A1	08/01/2009
		US 7432015 B2	07/10/2008
		US 7517614 B2	14/04/2009
KR 10-2005-0090218 A	13/09/2005	CN 100547830 C	07/10/2009
		CN 1667855 A	14/09/2005
		JP 2005-259697 A	22/09/2005
		JP 4401984 B2	20/01/2010
		KR 10-0578870 B1	11/05/2006
		KR 10-0578871 B1	11/05/2006
		KR 10-2005-0090219 A	13/09/2005
		US 2005-0233213 A1	20/10/2005
		US 2014-0234535 A1	21/08/2014
		US 8709653 B2	29/04/2014
		US 9012082 B2	21/04/2015
KR 10-1766020 B1	08/08/2017	KR 10-2017-0006252 A	17/01/2017
		US 10164253 B2	25/12/2018
		US 2017-0162868 A1	08/06/2017
		WO 2017-007091 A1	12/01/2017
JP 2012-164624 A	30/08/2012	JP 5757148 B2	29/07/2015

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/010747

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)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 4/38; H01M 10/052; H01M 4/04; H01M 4/134; H01M 4/1395; H01M 4/36; H01M 4/485; H01M 4/62; H01M 4/587; C01B 33/02; C01B 33/113

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: 실리콘계 입자(silicon particle), 도핑 금속(doping metal), 농도구배(concentration gradient), 음극 활물질(negative electrode active material), 탄소 코팅층(carbon coating layer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0048184 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.08 청구항 1-4, 7, 22, 23; 단락 [0010], [0064], [0073], [0138], [0139], [0142], [0167]; 및 실시예 1, 5, 8, 9 참조.	1-15
A	KR 10-2005-0087147 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.08.31 청구항 1, 4-8, 21 참조.	1-15
A	KR 10-2005-0090218 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.09.13 청구항 1, 3-5, 7, 20 참조.	1-15
A	KR 10-1766020 B1 (한국과학기술원) 2017.08.08 청구항 1, 7, 10, 17; 및 단락 [0013], [0018], [0019], [0047]-[0049], [0083] 참조.	1-15
A	JP 2012-164624 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2012.08.30 전문 참조.	1-15

☐ 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
2019년 11월 28일 (28.11.2019)	2019년 11월 28일 (28.11.2019)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/010747

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0048184 A	2017/05/08	US 2017-0117542 A1	2017/04/27
KR 10-2005-0087147 A	2005/08/31	CN 1661833 A	2005/08/31
		CN 1661833 C	2008/06/18
		JP 2005-243640 A	2005/09/08
		JP 4477522 B2	2010/06/09
		KR 10-0570617 B1	2006/04/12
		KR 10-0570651 B1	2006/04/12
		KR 10-2005-0087148 A	2005/08/31
		US 2005-0186475 A1	2005/08/25
		US 2009-0010831 A1	2009/01/08
		US 7432015 B2	2008/10/07
		US 7517614 B2	2009/04/14
KR 10-2005-0090218 A	2005/09/13	CN 100547830 C	2009/10/07
		CN 1667855 A	2005/09/14
		JP 2005-259697 A	2005/09/22
		JP 4401984 B2	2010/01/20
		KR 10-0578870 B1	2006/05/11
		KR 10-0578871 B1	2006/05/11
		KR 10-2005-0090219 A	2005/09/13
		US 2005-0233213 A1	2005/10/20
		US 2014-0234535 A1	2014/08/21
		US 8709653 B2	2014/04/29
		US 9012082 B2	2015/04/21
KR 10-1766020 B1	2017/08/08	KR 10-2017-0006252 A	2017/01/17
		US 10164253 B2	2018/12/25
		US 2017-0162868 A1	2017/06/08
		WO 2017-007091 A1	2017/01/12
JP 2012-164624 A	2012/08/30	JP 5757148 B2	2015/07/29