



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월18일  
(11) 등록번호 10-1859266  
(24) 등록일자 2018년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 4/134 (2010.01)  
HO1M 4/587 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/386 (2013.01)  
HO1M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0021150  
(22) 출원일자 2016년02월23일  
심사청구일자 2016년02월23일  
(65) 공개번호 10-2016-0115701  
(43) 공개일자 2016년10월06일  
(30) 우선권주장  
1020150041161 2015년03월25일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020140107926 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
포항공과대학교 산학협력단  
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
(72) 발명자  
유선영  
전라북도 전주시 완산구 평화로 181 4동 106호(평화동1가,코오롱아파트)  
강병우  
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 4동 902호(지곡동, 교수아파트)  
(74) 대리인  
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **고상 반응을 이용한 리튬 이차전지의 음극 활물질용 질소 도핑 탄소 실리콘아산화물 복합체 제조방법, 음극 및 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

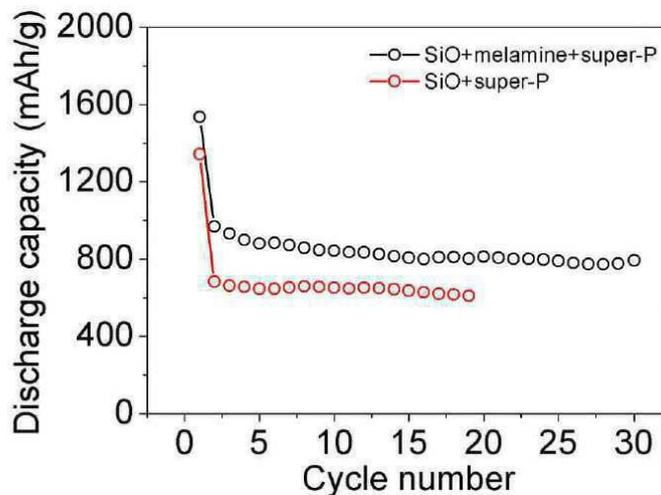
본 발명은 간단한 열처리를 통해 리튬 이차전지의 음극 활물질로 사용할 수 있는 질소 처리된 실리콘산화물을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법은, 실리콘 전구체와, 질소가 포함된 유기화합물을 포함하는 혼합물을 가열하여, 하기 화학식의 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한다.

[화학식]

$C_xN_ySiO_z$  (여기서,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $0 < z \leq 2$ )

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*H01M 4/133* (2013.01)

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037918

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 (주)포스코캠텍

연구사업명 산업원천기술개발사업(산업기술)

연구과제명 에너지저장용 고효율 125WH/US\$급 리튬이차전지 음극소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2014.04.01 ~ 2017.03.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

실리콘 전구체와, 질소가 포함된 유기화합물을 포함하는 혼합물을 가열하여, 하기 화학식의 화합물을 합성하는 것으로,

상기 질소를 포함하는 유기화합물은, 상기 실리콘 전구체 중량의 10%~200%로 첨가되고,

상기 질소를 포함하는 유기화합물은, 멜라민(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>), 폴리비닐피롤리돈(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> 또는 폴리아크릴로니트릴(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub> 이며,

상기 화합물은 질소와 탄소가 화학결합하고 있고, 질소가 실리콘 또는 실리콘 산화물과 화학결합하고 있는, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

[화학식]

C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>SiO<sub>z</sub> (여기서, 0 < x ≤ 2, 0 < y ≤ 2, 0 < z ≤ 2)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 실리콘 전구체는, Si, SiO 및 SiO<sub>2</sub> 중에서 선택된 1종 이상인, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 실리콘 전구체는, Si와 SiO<sub>2</sub>를 포함하고,

Si와 SiO<sub>2</sub>들의 혼합비율이 중량비로 1:5~5:1인, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 화합물의 합성과정에서 탄소가 생성되는, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 전구체 혼합물의 가열온도는 500~800℃인, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 가열은 불활성 분위기에서 수행되는, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 불활성 분위기는, 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합 분위기인, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제4항, 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 탄소실리콘산화물과, 바인더 및 전도성 분말을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

**청구항 11**

제10항에 기재된 리튬 이차전지용 음극과, 전해질 및 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지의 음극 활물질로 사용할 수 있는 질소가 도핑된 카본을 포함하며 동시에 질소가 도핑된 실리콘 아산화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 한 번의 간단한 열처리를 통해 고상 반응으로 리튬 이차전지의 음극 활물질로 사용할 수 있는 질소 도핑된 탄소와 질소를 포함하는 실리콘 아산화물을 음극활물질을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 휴대 기기의 소형화 및 고성능화, 전기자동차 및 대용량 에너지 저장 산업에서도 이차 전지의 필요성이 부각되면서 리튬 이차전지 성능 향상에 대한 요구가 증대되고 있다.

[0003] 음극재는 리튬 이온전지의 용량 특성을 결정하는 중요한 요소이므로, 현재 상용화되어 있는 탄소계열 음극 물질의 용량 한계를 뛰어넘는 고용량 음극재를 개발하기 위한 연구가 한창이다.

[0004] 특히 4족 반도체 물질에 해당하는 Si, Ge, Sn 과 같은 물질은 높은 이론용량을 가지기 때문에 새로운 음극재로 주목받고 있는데, 이중 실리콘은 이론용량이 4,200mAh/g에 달하는 고용량 성능을 보이며 탄소계열의 음극 물질을 대체할 차세대 물질로 주목받아왔다.

[0005] 그런데, 실리콘의 경우, 실리콘 하나당 리튬이 4.4개까지 들어가 합금(alloy)을 이루면서 높은 용량을 보이거나 이 때문에 약 300%가 넘는 부피변화가 발생하게 된다. 이러한 부피 변화는 충방전이 계속됨에 따라서 활성 물질인 실리콘이 부서지는 문제를 야기하고, 이는 곧 전지 용량의 감소로 이어진다.

[0006] 한편, 활성 물질인 실리콘 아산화물(silicon suboxide, SiO<sub>x</sub>)는 기존의 Si, Sn에 비해서 부피변화에 기인하는 부스러짐으로 인한 용량감소 문제가 덜하다는 장점을 갖는다. 이러한 산화물 계열 음극 물질의 장점은 이미 많은 연구가 진행되었고 대표적으로 전이금속 산화물 또는 SnO<sub>2</sub>를 들 수 있다.

[0007] 구체적으로, 활성물질인 실리콘아산화물 역시 리튬과 반응하게 될 때 리튬실리케이트(Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>), 리튬산화물(Li<sub>2</sub>O) 등이 형성되고, 이들은 실리콘이 리튬과 반응할 때 발생하는 부피변화에 따른 기계적 응력을 줄여주는 역할을 하여, 부피 팽창으로 인한 용량 감소를 효과적으로 방지하게 된다. 또한 준안정(metastable) 상태로 존재하는 SiO<sub>x</sub>는 활성화에너지(activation energy)가 낮아 Li과의 합금화/탈합금화(alloy/dealloy) 시 유리하다.

[0008] 비특허문헌 1에는 실리콘아산화물 내 존재하는 산소 비율에 따라서 사이클 특성과 최대용량이 결정된다고 보고되고 있다. SiO<sub>1.1</sub>의 경우 750mAh/g 의 용량과 25번째 사이클에서 93%의 초기 대비 가역용량을 갖고, SiO<sub>0.8</sub>의 경우 1700mAh/g과 25번째 사이클에서 40%의 가역용량을 보인다. 즉, 산소의 비율이 낮아짐에 따라 용량은 증가하나 사이클 특성이 나빠지는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

[0009] 비특허문헌 2에는 Si/SiO<sub>x</sub> 코어-셸 형태의 나노화합물이 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있는데, 이러

한 연구 결과는 실리콘아산화물이 충/방전 시 발생하는 높은 부피 변화를 수용하기에 뛰어난 물질이라는 것을 설명해준다.

- [0010] 그러나, 첫 사이클에서 비활성물질인 리튬실리케이트(Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>), 리튬산화물(Li<sub>2</sub>O) 등이 형성되면, 전기 화학 반응 이외에서 리튬이 소모되어 비가역성을 야기한다. 이러한 문제는 산소의 함유 비율에 따라 비가역성과 수명 특성의 상충적 관계로 이해되고 있다. 또한, 낮은 전기 전도도는 실리콘아산화물의 단점 중 하나이다.
- [0011] 비특허문헌 3 및 4에는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 실리콘아산화물과 전도성 물질의 화합물을 만들거나, 표면에 탄소 박막을 증착하는 방법을 제시하고 있다.
- [0012] 특히 집전체 역할을 수행함과 동시에 높은 전기 전도도, 기계적 우수성 등의 장점을 갖는 그래핀(graphene), 카본 나노 튜브(CNT)에 질소를 도핑하여 전지 성능을 효과적으로 향상시키고 있다.
- [0013] 그런데, 그래핀과 카본 나노 튜브는 합성이 어렵고 비용이 높으며 질소를 첨가하기 위해서는 고온 공정이 필요해 대량 생산을 목적으로 한 산업화에는 적합하지 않다는 문제점을 가지고 있다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

- [0014] (비특허문헌 0001) 1. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamanoto, Solid State Ionics 152 (2002) 125.
- (비특허문헌 0002) 2. J. Wang, H. Zhao, J. He, C. Wang, J. Wang, J. Power Sources 196 (2011) 4811.
- (비특허문헌 0003) 3. Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Mller, R. Schlggl, M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. 47 (2008) 1645.
- (비특허문헌 0004) 4. T. Zhang, J. Gao, H.P. Zhang, L.C. Yang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Electrochem. Commun. 9 (2007) 886.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 본 발명의 일 과제는 전술한 종래 기술에 비해 간단하고 저렴한 방법으로 질소가 결합된 탄소-실리콘아산화물 복합체를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 과제는 첫 사이클의 비가역성을 해소할 수 있는 질소가 결합된 탄소-실리콘아산화물 복합체를 구비한 음극과, 이 음극을 구비한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 상기 일 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 실리콘 전구체와, 질소가 포함된 유기화합물을 포함하는 혼합물을 가열하여, 하기 화학식의 화합물을 합성하는, 리튬 이차전지의 음극재용 탄소실리콘산화물의 제조방법을 제공한다.
- [0018] [화학식]
- [0019] C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>SiO<sub>z</sub> (여기서, 0 < x ≤ 2, 0 < y ≤ 2, 0 < z ≤ 2)
- [0020] 또한, 상기 실리콘 전구체는, Si, SiO 및 SiO<sub>2</sub> 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 실리콘 전구체는, Si와 SiO<sub>2</sub>를 포함하고, Si와 SiO<sub>2</sub>들의 혼합비율이 중량비로 1:5~5:1일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 화합물의 합성과정에서 탄소가 생성될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 질소를 포함하는 유기화합물은, 상기 실리콘 전구체 중량의 10%~200%로 첨가될 수 있다.

[0024] 또한, 상기 질소를 포함하는 유기화합물은, 멜라민( $C_3H_6N_6$ ), 폴리비닐피롤리돈( $C_6H_9NO$ )<sub>n</sub> 또는 폴리아크릴로니트릴( $C_3H_3N$ )<sub>n</sub> 일 수 있다.

[0025] 또한, 상기 전구체 혼합물의 가열온도는 500~800℃일 수 있다.

[0026] 또한, 상기 가열은 아르곤, 질소와 같은 불활성 기스와 같은 불활성 분위기에서 수행될 수 있다.

[0027] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 상기 방법으로 제조된 탄소실리콘산화물과, 바인더 및 전도성 분말을 포함하는 리튬 이차전지용 음극과, 이 음극과, 전해질 및 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0028] 본 발명에 의하면, 실리콘 전구체에 질소를 포함하는 유기화합물을 포함시킨 후, 한 번의 열처리를 통해 질소가 화학적으로 결합된 탄소실리콘산화물 복합체를 제조할 수 있어, 종래에 비해 저비용으로 질소가 화학적으로 결합된 탄소실리콘산화물 복합체를 대량으로 제조할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 탄소실리콘산화물 복합체는 첫번째 사이클에서의 비가역성을 낮출 수 있어, 리튬 이차전지의 음극재용으로 적합하게 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 XRD 패턴이다.

도 2은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 XRD 패턴이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라서 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 XPS 이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 전기화학적 거동을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 기초로 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 또한 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자들은 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. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있으며 본 발명의 범위가 다음에 기술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 실리콘과 질소를 반응시키기 위해서 열처리를 하는 경우, 질소가 실리콘과 화학적 결합을 하는 것이 아닌 단순 결합하기 쉽다. 이러한 단순 결합은 시간이 지나면 자연스럽게 사라지게 된다. 또한 일정 온도 이상 올라가게 되면 공기 중에서 안정한 이산화실리콘( $SiO_2$ )으로 되기 쉽다. 때문에 용량과 사이클 특성이 우수한 산소의 양( $SiO_2$ ,  $x=1$ )을 갖는 실리콘산화물을 합성하면서 동시에 질소를 도핑시키는 것은 매우 어렵다.

[0034] 본 발명자들은 질소가 도핑된 실리콘화합물을 합성할 때 발생하는 문제점을 해결하기 위해 연구 개발한 결과, 질소 처리된 탄소실리콘산화물( $C_xN_ySiO_z$ )과 같은 화합물을 합성함에 있어서, 질소원(nitrogen source)을 제공함과 동시에 특정 환원 분위기를 만들어 줄 수 있는 질소를 포함하는 유기화합물을 이용하고, 질소를 포함하는 유기화합물의 비율 조절을 통해서, 이차전지의 용량에 중요한 영향을 미치는 실리콘과 실리콘산화물의 비율을 조절할 수 있으며, 또한 간단한 열처리를 통해 탄소를 포함하는 질소-산소-실리콘 또는 질소-탄소 간의 화학결합을 이루어 낼 수 있음을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.

[0035] 본 발명에 따른 질소 처리된 탄소실리콘산화물의 합성 방법은, 실리콘 전구체와 질소를 포함하는 유기화합물을 포함하는 혼합 전구체를 가열하여 하기 화학식의 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0036] [화학식]

- [0037]  $C_xN_ySiO_z$  (여기서,  $0 < x \leq 2$ ,  $0 < y \leq 2$ ,  $0 < z \leq 2$ )
- [0038] 상기 실리콘 전구체는 상기 화학식의 조성물에 실리콘 성분을 제공하는 것으로, 가열 또는 산화를 통해 상기 화학식 물질의 합성이 가능한 것이면 어느 것이나 사용될 수 있으며, 예를 들어 Si, SiO, SiO<sub>2</sub>, Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 등이 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 질소를 포함하는 유기화합물은 탄소와 수소를 포함하는 화합물로서, 고상 반응 온도에서 쉽게 분해되어 질소를 제공하면서 분해된 나머지 물질은 합성 반응에 관여하지 않고 쉽게 제거되는 성분으로 이루어진 것이면 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들어 멜라민(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>) 또는 폴리비닐피롤리돈(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> 또는 폴리아크릴로니트릴(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub> 등이 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 질소를 포함하는 유기화합물 양은, 탄소실리콘산화물을 제조하는데 중요한 역할을 하는데, 첨가량은 실리콘 전구체의 첨가량에 대해 10~200중량% 범위로 하는 것이 바람직한데, 이는 질소를 포함하는 유기화합물 첨가량이 10중량% 미만일 경우, 질소의 양이 너무 적어 질소의 화학적 결합을 이루기 힘들며, 200중량%를 초과할 경우 실리콘산화물의 환원이 지나치게 발생하며 동시에 제조비용이 높아지기 때문이다. 충분한 질소의 화학 반응을 위해서 50~200중량%가 보다 바람직하다.
- [0041] 상기 실리콘 전구체 및 유기화합물의 혼합 전구체는 원료의 혼합공정, 건조공정 및 펠렛화 공정을 포함하는 전처리 공정을 통해 준비될 수 있다.
- [0042] 상기 원료의 혼합공정은 아세톤과 같은 용매에 실리콘 또는 실리콘산화물, 질소함유 유기화합물을 투입한 후, 볼밀을 이용하여 혼합할 수 있다. 상기 볼밀의 시간은 1시간~24시간 정도 수행하는 것이 바람직한데, 1시간 미만일 경우 투입된 전구체의 용해, 분쇄 또는 혼합에 충분하지 않고, 24시간을 초과할 경우 혼합 효과는 포화됨에 비해 공정시간의 연장으로 경제적으로 불리하기 때문이다.
- [0043] 상기 건조공정은 혼합공정을 통해 혼합된 전구체를 소정온도로 가열하여 용매를 제거하는 공정이다. 건조공정은 핫플레이트와 같은 장비를 사용하여 용매를 포함하는 혼합물을 50~100℃로 가열하는 것이 바람직한데, 이는 50℃ 미만일 경우 건조시간이 지나치게 길어지고, 100℃를 초과할 경우 물질이 반응하여 타 상(phase)이 형성될 수 있기 때문이다.
- [0044] 상기 펠렛화 공정은 후속되는 합성 공정에서 분해되는 기체 성분이 쉽게 배출될 수 있도록 하여 합성이 용이해지도록 하기 위한 것으로, 공지의 펠렛화 장치를 사용하여 펠렛을 만든다.
- [0045] 상기 고상 반응의 가열온도는 500℃~800℃가 바람직한데, 500℃ 미만일 경우 합성이 일어나기 어렵고, 800℃를 초과할 경우 실리콘 산화물이 지나치게 환원되기 때문이며, 저온에서는 질소의 충분한 화학 결합이 어려우며 산소의 완전한 환원이 적어 좋은 전기화학특성을 갖는 물질의 합성하기 어려운 점을 고려할 때, 고상 반응의 가열온도는 500~800℃가 보다 바람직하다.
- [0046] 상기 고상 반응은 아르곤, 질소와 같은 불활성 가스 분위기에서 수행하는 것이 바람직하며, 가열 도중 흘려주는 가스는 0.1~1L/min가 바람직한데, 0.1L/min의 경우 가열 중에 불활성 분위기를 만들기 어려우며 1L/min 정도로 충분한 분위기를 만들 수 있으며 그 이상이면 경제적으로 불리하기 때문이다.
- [0047] 또한, 상기 고상 반응의 가열시간은 1~2 시간이 바람직한데, 가열시간이 1 시간 미만일 경우 합성 반응이 일어나는데 충분하지 않으며, 2 시간을 초과할 경우 과도하게 실리콘산화물이 환원되며 또한 경제적으로 불리하기 때문이다.
- [0049] [실시예 1]
- [0050] 본 발명의 실시예 1에서는 다음과 같은 방법으로  $C_xN_ySiO_z$ 를 합성하였다.
- [0051] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, SiO (시그마 알드리치사 제품, 순도 99% 이상)와 함께 질소원으로 멜라민(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, 시그마 알드리치사 제품)을 다음과 같이 준비하였다.
- [0052] SiO + 60중량% 멜라민
- [0053] (여기서, 멜라민의 첨가량은 SiO 중량의 60%임)
- [0054] 이와 같이 준비한 전구체를 아세톤 용매에 투입한 후, 약 24시간 동안 볼 밀링을 수행하여 멜라민을 용해시키고

전구체 중 응집된 분말은 해체하면서 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 사용하였다.

[0055] 볼 밀링을 통해 분말을 혼합한 후에는, 핫플레이트를 사용하여 상기 혼합물을 대기중 80℃의 온도로 건조하였고, 건조된 혼합물을 디스크형 몰드를 사용하여 펠렛(pellet)으로 만들었다.

[0056] 이와 같이 제조한 펠렛을 알루미늄 도가니에 넣어 아르곤 가스 분위기 (분당 0.5mL 유량)하에서 700℃로 가열하였다. 이때 가열속도는 3.8℃/분이고 700℃에서의 가열시간은 1시간으로 하여 고상 반응이 일어나도록 하였다. 가열 후에는 상온에서 자연 냉각되도록 하였다.

[0057] 이상과 같은 방법을 통해 수득한 분말을 XRD를 이용하여 분석하였으며, 도 1은 그 결과를 나타낸 것이다. 도 1에서 확인되는 바와 같이 본 발명의 실시예 1에 따라 수득한 분말은 실리콘 산화물과 실리콘의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0059] [실시예 2]

[0060] 본 발명의 실시예 2에서는 다음과 같은 방법으로  $C_xN_ySiO_z$ 를 합성하였다.

[0061] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, SiO(시그마 알드리치사 제품, 순도 99% 이상)와 함께 추가적인 질소원으로 멜라민( $C_3H_6N_6$ , 시그마 알드리치사 제품)을 다음과 같이 준비하였다.

[0062] SiO + 60중량% 멜라민

[0063] (여기서, 멜라민의 첨가량은 SiO 중량의 60%임)

[0064] 이후의 합성 공정은 실시예 1과 동일하나 가열 온도를 500℃, 600℃, 700℃, 800℃로 다르게 하여 합성을 수행하였다. 이외의 합성 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0065] 도 2는 실시예 2에 따라 합성한 물질에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 2로부터, 실시예 2에 따라 합성한 물질도 실리콘 산화물과 실리콘의 XRD 패턴을 나타내었다. 다만, 합성 온도에 따라서 실리콘과 실리콘 산화물의 비율이 달라진다.

[0067] XPS분석

[0068] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라서 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 XPS분석 결과를 나타낸 것이다. C1s에서 C-C 결합은 샘플이 공기 중에 노출되었을 때 자연적으로 형성된다. 이것을 기준으로 모든 스펙트럼을 쉬프트 조절하였다. C1s의 285.5eV 근처에서 나타나는 스펙트럼과 동시에 N1s의 pyridinic N (Np, 398eV), quaternary N (Nq 400.8eV) 스펙트럼은 질소와 탄소가 화학결합을 하고 있다는 것을 나타내주는 전형적인 결과이다. 이 뿐만 아니라 Si2p에서 나타나는 104.4eV의 높은 바인딩 에너지는 Si-O 결합 이외에 N이 추가로 화학 결합하고 있다는 것을 보여준다. 이러한 XPS 분석을 통해서, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 화합물에서는 질소가 실리콘 또는 실리콘산화물과 성공적으로 화학결합하고 있다는 것을 알 수 있다.

[0070] 충방전 특성 평가 결과

[0071] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한  $C_xN_ySiO_z$ 의 충,방전 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

[0072] 전기화학적 거동을 평가하기 위해, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된  $C_xN_ySiO_z$ 를 사용하여 전극(electrode)을 만들어 전기화학시험을 실시하였다.

[0073] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 활물질  $C_xN_ySiO_z$  80중량%, 탄소 분말로 상품명 super P 15중량%를 막자사발에 넣고 20~30분 동안 잘 혼합한다. 여기서 전도성 분말은 super P black, ketchen black 등을 다양하게 사용하며 또한 탄소 나노파이버를 전도성 분말의 10~50중량%까지 혼합한다. 혼합된 파우더를 액상 PVdF 5중량%에 넣고 6시간 동안 스테어링하여 혼합한다. 이때 혼합된 액상 물질의 점도를 맞추기 위해서 NMP를 5~10mL 넣는다. 6시간 동안 스테어링하여 혼합된 물질을 호모지나이저에 넣고 10분간 추가 혼합한다.

[0074] 혼합된 물질을 Cu 호일 위에 도포하고 닥터블레이드(doctor blade)를 이용해 슬러리 캐스팅 한다. 80℃ 오븐에서 충분히 말린 후, 120℃ 진공 오븐에서 12~24시간 동안 열처리한다. 열처리가 끝난 전극은 공기 노출 없이 글로브 박스로 이동 후 9mm 펀치로 찍어내어 1~3mg의 음극을 만들었다.

[0075] 이와 같이 제조한 음극을 사용하여 셀 조립을 하였는데, 셀 조립 시 세퍼레이터는 wellcos 2400를 약 13mm로 잘

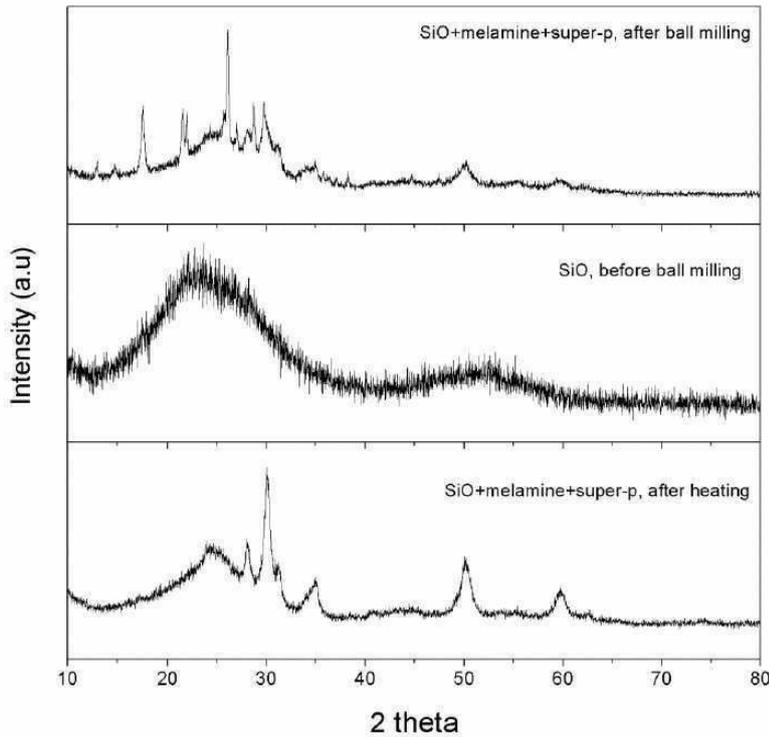
라 사용하였으며, 전해질은 FEC가 5중량% 포함된 EC/DEC(1:1중량비) 유기용매 중 1M LiPF<sub>6</sub>를 사용하였고, 상대 전극은 리튬메탈을 사용하였다.

[0076] 이와 같이 제조한 셀의 전기화학적 거동은 상온에서 측정되었다. 측정장비는 maccor series 4000을 이용하였고, 측정 시에는 0.01V부터 2.5V까지 충전부터 시작하였으며 전류는 첫 사이클 C/20 rate 둘째 사이클 이후부터 C/10 rate 크기를 가하여 측정하였다.

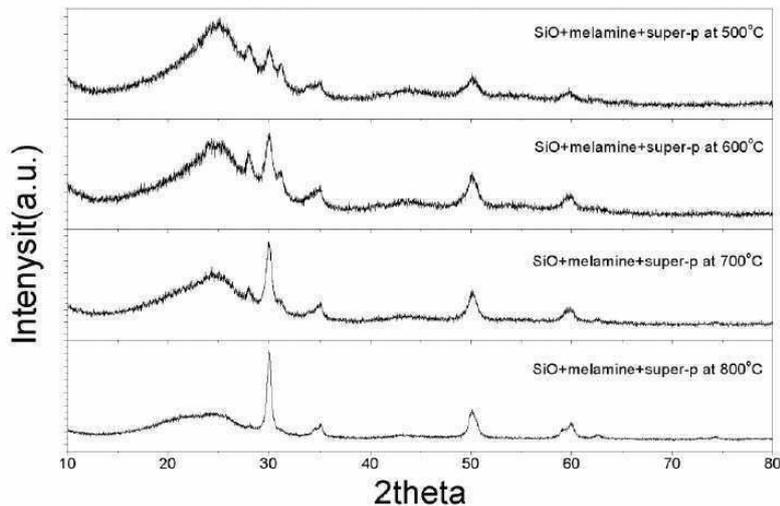
[0077] 그 결과, 도 4에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 활물질을 이용한 전지는 첫 방전 1550mAh/g, 첫 사이클 효율 65%의 퍼포먼스를 나타내었다.

도면

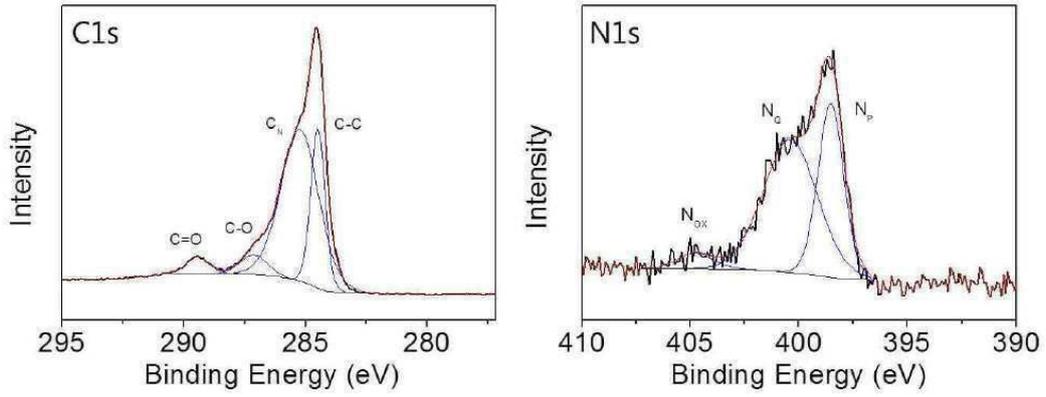
도면1



도면2



도면3



도면4

