

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2021년 6월 10일 (10.06.2021) WIPO | PCT

WO 2021/112300 A1

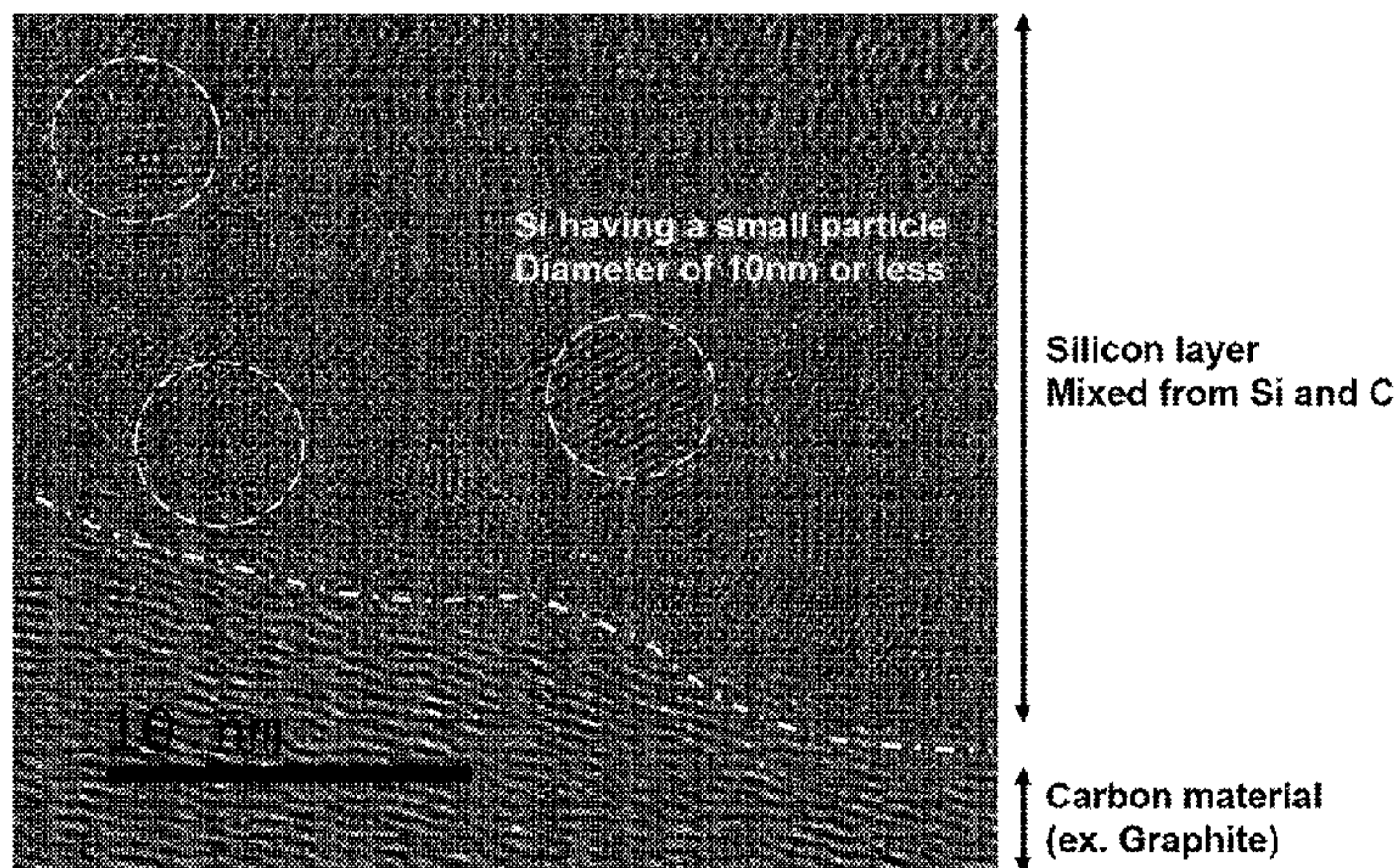
- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/36 (2006.01) C23C 16/24 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01) C23C 16/32 (2006.01)  
H01M 4/587 (2010.01) C23C 16/44 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/52 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017162
- (22) 국제출원일: 2019년 12월 6일 (06.12.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2019-0161231 2019년 12월 6일 (06.12.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘아이비에너지 (LIVENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 48547 부산시 남구 신선로 365, 108호 종합실습관, Busan (KR).
- (72) 발명자: 진홍수 (JIN, Hong Soo); 48091 부산시 해운대구 해운대해변로 99, 106동 406호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 모아특허법인 (MOA INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06109 서울시 강남구 봉은사로 213, 10층, 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.
- (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))

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY WHICH COMPRISE SAME, AND METHOD FOR PREPARING ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 전극 활물질의 제조방법



(57) Abstract: According to one embodiment of the present invention, provided is an electrode active material to be used in a secondary battery. An electrode active material according to one embodiment of the present invention can be formed using, as a unit powder, a composite in which a silicon layer is formed in a carbon-based material. According to one embodiment of the present invention, the composite includes the silicon layer inside the carbon-based material, silicon is not exposed to the outer surface of the carbon-based material or can be locally exposed to only a part thereof, and both silicon and carbon can be included in the silicon layer.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용되는 전극 활물질이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재에 실리콘층이 형성된 복합체를 단위 분말체로 하여 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 복합체는 탄소계 소재 내부에 실리콘층을 구비하며 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로 노출되도록 구성될 수 있고, 실리콘층에는 실리콘과 탄소가 함께 포함되어 있도록 구성될 수 있다.

WO 2021/112300 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 전극 활물질의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 전극 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소계 소재에 실리콘이 혼합되어 고용량 및 고효율의 충방전 특성을 제공할 수 있는 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 전극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 최근 전자기기의 구동용 전원으로 리튬 이차전지가 주목을 받고 있으며, 이러한 리튬 이차전지는 휴대폰 등의 IT 기기에서 전기차 및 에너지 저장장치에 이르기까지 다양한 분야에서 이용이 크게 증가하고 있는 추세이다.
- [3] 현재 리튬 이차전지의 응용분야 및 수요가 증가함에 따라 리튬 이차전지의 구조도 다양하게 개발되고 있으며, 전지의 용량, 수명, 성능, 안전성 등을 향상시키기 위한 다양한 연구개발이 활발히 수행되고 있다.
- [4] 일례로, 종래에는 리튬 이차전지의 전극 활물질(음극 활물질)로서 흑연계의 소재가 주로 이용되어 왔으나, 흑연은 단위질량당 용량이 372mAh/g 정도에 불과해 고용량화에 한계가 있고, 이로 인해 이차전지의 성능을 충분히 향상시키는데 어려움이 있어, 최근에는 실리콘(Si), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 알루미늄(Al) 등과 같이 리튬과 전기화학적인 합금을 형성하는 물질로 흑연계 소재를 대체하려는 연구가 수행되고 있다.
- [5] 그러나, 이들 물질은 리튬과 전기화학적 합금을 형성해 충방전하는 과정에서 부피가 팽창/수축하는 특성을 가지고 있으며, 이러한 충방전에 따른 부피 변화는 전극의 부피팽창을 야기시켜 이차전지의 사이클 특성을 저하시키는 문제가 있으며, 이로 인해 이들 물질을 이용해 제조된 전극 활물질은 아직 실질적으로 상용화되고 있지 못한 실정이다.
- [6] 예컨대, 흑연계 소재를 대체할 수 있는 이차전지용 전극 활물질로 가장 주목받고 있는 실리콘은 실리콘 하나당 리튬을 4.4개까지 흡수할 수 있어 높은 용량을 제공할 수 있으나, 리튬을 흡수하는 과정에서 부피가 약 4배 정도 팽창하게 되어(참고로, 종래에 전극 활물질로 많이 이용되고 있는 흑연은 충방전시 약 1.2배 정도의 팽창률을 나타냄), 이차전지의 충방전이 계속되면 전극의 팽창이 심화되어 이차전지의 사이클 특성이 급속히 저하되는 문제가 있다.
- [7] 이러한 문제를 해소하기 위한 방안으로, 흑연 등의 탄소계 소재에 실리콘을 혼합해 전극 활물질을 형성하는 기술이 최근 제안되고 있다. 예컨대, 특허문헌 1

및 특허문헌 2를 참조하면 흑연 등의 탄소계 소재에 실리콘층을 형성해 이차전지의 성능을 개선하는 기술이 제시되어 있다.

[8] 구체적으로, 특허문헌 1에는 흑연 등의 탄소계 소재 표면에 실리콘 코팅층을 형성해 흑연으로 형성되던 종래의 전극 활물질에 비해 높은 용량을 확보하면서 동시에 실리콘의 팽창/수축에 의한 이차전지의 사이클 성능 열화를 저감하는 방안이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에 개시된 전극 활물질은 탄소계 소재의 외부 표면에 실리콘층이 구비되는 구조로 형성되어 있기 때문에 외부의 실리콘층이 충방전 과정에서 크게 팽창/수축하면서 전극 활물질이 전극으로부터 전기적으로 단락되거나 전극 활물질의 표면이 미분화되어 전해액과의 부반응이 가속화되는 등의 문제로 이차전지의 성능이 저하되는 문제를 여전히 가지고 있다.

[9] 한편, 특허문헌 2에는 흑연 등의 탄소계 소재 내부에 실리콘 코팅층을 형성해 전극 활물질의 성능을 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 구체적으로, 특허문헌 2에는 탄소계 소재를 구형화하여 내부에 공동을 형성한 다음 화학적 기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 통해 실리콘 코팅층을 증착함으로써 탄소계 소재 내부의 공동에 실리콘 코팅층을 형성하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 2에 개시된 기술의 경우에도 구형화처리되어 내부에 공동이 형성된 탄소계 소재를 반응챔버에 넣고 원료가스를 주입해 실리콘 코팅층을 증착하는 과정에서 탄소계 소재 내부의 공동 뿐만 아니라 탄소계 소재 외부 표면에도 자연히 실리콘 코팅층이 증착되게 되고, 이와 같이 탄소계 소재의 외부 표면에 형성된 실리콘 코팅층은 충방전 과정에서 팽창/수축을 반복하면서 특허문헌 1과 유사하게 이차전지의 사이클 특성을 저하시키는 원인으로 작용하게 된다.

[10] 따라서, 이차전지 분야에서는 전지의 용량을 향상시키면서 동시에 우수한 사이클 특성을 확보할 수 있는 전극 활물질 및 이의 제조방법에 대한 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

[11] [선행기술문헌]

[12] 특허문헌 1: 한국특허 제10-1628873호 (등록일: 2016.06.02.)

[13] 특허문헌 2: 한국특허 제10-1866004호 (등록일: 2018.06.01.)

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[14] 본 발명은 종래의 이차전지용 전극 활물질의 전술한 문제점을 해소하기 위한 것으로, 이차전지의 용량을 향상시키면서 동시에 우수한 사이클 특성을 제공할 수 있는 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 전극 활물질을 제조하는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결 수단

[15] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 대표적인 구성은 다음과 같다.

- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용되는 전극 활물질이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재에 실리콘층이 형성된 복합체를 단위 분말체로 하여 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 복합체는 탄소계 소재 내부에 실리콘층을 구비하며 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로 노출되도록 구성될 수 있고, 실리콘층에는 실리콘과 탄소가 함께 포함되어 있도록 구성될 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 복합체는 탄소계 소재의 내부에만 실리콘층이 구비되며, 상기 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록 구성될 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 탄소가 실리콘층의 전체 중량에 대해 17wt% 내지 27wt%의 범위에서 포함되도록 구성될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 0.1nm 내지 10nm의 입경을 가질 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 2nm 내지 5nm의 입경을 가질 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 SiC를 기재로 하여 SiC 기재 내에 실리콘 입자가 분포되어 있는 형태로 형성될 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합체에서 실리콘은 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하여 포함될 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합체에서 실리콘은 복합체의 전체 중량에 대해 15wt%를 초과하여 포함될 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 함께 공급하면서 탄소계 소재에 증착되어 형성될 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘을 포함하는 제1 원료가스는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  중 하나 이상을 포함하고, 탄소를 포함하는 제2 원료가스는  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합체의 외주면에 표면층이 추가로 구비될 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면층은 콜타르 피치, 석유계 피치, 에폭시 수지, 페닐 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 중 하나 이상의 탄소계 소재로 형성될 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 이차전지용 전극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극이 제공될 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극과, 전술한 음극과, 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 이차전지가 제공될 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지용 전극 활물질을 제조하는 방법이 제공될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법은 모재가

되는 탄소계 소재를 준비하는 모재 준비 단계와, 탄소계 소재의 표면에 실리콘층을 형성하는 실리콘층 형성 단계와, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 재조립하는 구형화 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 실리콘층 내에 실리콘과 탄소가 함께 포함되도록 형성될 수 있으며, 실리콘층은 구형화 단계를 통해 탄소계 소재 내부에 위치하도록 구성되고 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로 노출되도록 구성될 수 있다.

- [31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 화학적 증기기상 증착을 통해 탄소계 소재에 박막층 형태로 증착되어 형성되도록 구성될 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료소재와 탄소를 포함하는 제2 원료소재를 동시에 공급하면서 탄소계 소재에 박막층 형태로 증착되어 형성되도록 구성될 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘을 포함하는 제1 원료가스는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  중 하나 이상을 포함하고, 탄소를 포함하는 제2 원료가스는  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 탄소가 실리콘층 전체 중량에 대해 17wt% 내지 27wt%의 범위로 포함되도록 형성될 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 0.1nm 내지 10nm의 입경을 가질 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 2nm 내지 5nm의 입경을 가질 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 전극 활물질을 형성하는 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하여 포함될 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 전극 활물질을 형성하는 복합체의 전체 중량에 대해 15wt%를 초과하여 포함될 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구형화 단계는, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 구형화 장비 내로 투입한 다음 고속으로 회전시키면서 연마해 연마를 통해 떨어진 파편을 재조립하면서 구형화하거나, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 엣지 커팅(edge cutting)하거나 탄소계 소재에 밴딩(bending)을 가하여 소재를 구기면서 구조를 재조립하여 구형화하도록 구성될 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구형화 단계 이후에 외주면에 표면층을 형성하는 표면층 형성 단계가 더 포함될 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모재 준비 단계와 실리콘층 형성 단계 사이에 모재가 되는 탄소계 소재의 표면 특성을 개질하는 개질 단계가 더 포함될 수 있다.
- [42] 이 외에도, 본 발명에 따른 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극(음극)

및 이차전지, 전극 활물질의 제조방법에는 본 발명의 기술적 사상을 해치지 않는 범위에서 다른 부가적인 구성이 더 포함될 수 있다.

### 발명의 효과

- [43] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재에 실리콘이 혼합된 복합체를 이용해 전극 활물질을 형성하도록 구성되며, 복합체에 포함되는 실리콘은 탄소계 소재의 내부에 위치하고 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로 위치하도록 구성되어 있기 때문에, 전극 활물질에 포함되는 실리콘 소재에 의해 이차전지의 용량 및 성능 향상은 도모되면서 동시에 실리콘의 팽창/수축에 의한 전극의 부피팽창 문제를 감소시키고 전극으로부터 전극 활물질이 전기적으로 단락될 위험을 상당량 억제할 수 있으며 나아가 외부 표면에 노출된 실리콘에 의해 전해액과의 부반응이 가속화되는 등의 문제를 감소시킴으로써 이차전지의 성능 및 수명을 크게 향상시키는 효과를 제공할 수 있다.
- [44] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 실리콘이 탄소와 함께 모재가 되는 탄소계 소재에 위치하도록 구성되어 있어 실리콘 입자의 부피팽창이 탄소와 함께 형성되는 실리콘층 내에서 완충되어 실리콘 입자의 팽창/수축에 의한 이차전지의 수명 및 성능 저하 문제를 더욱 방지할 수 있으며, 실리콘이 포함된 제1 원료가스와 탄소가 포함된 제2 원료가스를 함께 공급하면서 실리콘과 탄소가 함께 포함된 실리콘층을 형성함에 따라 실리콘층에 포함되는 실리콘의 입경을 소정의 범위로 작게 형성할 수 있게 되어 실리콘의 부피팽창 문제가 더욱 효과적으로 방지될 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

- [45] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 활물질(탄소계 소재와 실리콘의 복합체)의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 사진을 예시적으로 도시한다.
- [46] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 활물질의 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope) 사진 및 에너지 분산형 분광분석(EDS; Energy Dispersive Spectrometer) 사진을 예시적으로 도시한다.
- [47] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 활물질의 열처리 상태에 따른 하프셀 성능 및 관련 성분비를 예시적으로 도시한다.
- [48] 도 4는 실리콘층에 포함되는 탄소 함유량에 따른 전지의 성능 변화를 예시적으로 도시한다.
- [49] 도 5는 탄소계 소재의 내부에만 실리콘층이 형성된 경우와 탄소계 소재의 내외부에 실리콘층이 형성된 경우의 성능 시험 결과를 예시적으로 도시한다.
- [50] 도 6은 탄소계 소재의 내부에만 실리콘층이 형성된 경우와 탄소계 소재의 내외부에 실리콘층이 형성된 경우에 있어, 전극 소재의 표면에 형성되는 전해액 분해 부산물의 두께와 생성 정도를 TEM으로 관찰한 모습을 예시적으로

도시한다.

- [51] 도 7은 탄소계 소재의 내부에만 실리콘층이 형성된 샘플과 탄소계 소재의 내외부에 실리콘층이 형성된 샘플로 전극을 형성해 50회 충방전을 수행한 이후 발생하는 전극 팽창의 차이를 SEM으로 관찰한 모습을 예시적으로 도시한다.
- [52] 도 8은 개질 공정 전후로 발생하는 탄소계 소재(흑연)의 비표면적 특성 변화를 예시적으로 도시한다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [53] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명한다.
- [54] 본 발명을 명확하게 설명하기 위하여 본 발명과 관계없는 부분에 대한 구체적인 설명은 생략하고, 명세서 전체를 통하여 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 붙여 설명하도록 한다. 또한, 도면에 도시된 각 구성요소들의 형상 및 크기는 설명의 편의를 위해 임의로 도시된 것이므로, 본 발명이 반드시 도시된 형상 및 크기로 한정되는 것은 아니다. 즉, 명세서에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 일 실시예로부터 다른 실시예로 변형되어 구현될 수 있으며, 개별 구성요소의 위치 또는 배치도 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로 행하여지는 것이 아니며, 본 발명의 범위는 특허청구범위의 청구항들이 청구하는 범위 및 그와 균등한 모든 범위를 포괄하는 것으로 받아들여져야 한다.
- [55] 본 발명에 따른 전극 활물질과 이를 포함하는 전극 및 이차전지
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소계 소재에 실리콘이 혼합된 이차전지용 전극 활물질(음극 활물질)이 제공될 수 있다.
- [57] 전술한 바와 같이 종래에 리튬 이차전지용 음극 활물질로 이용되던 흑연계 소재는 용량 한계 및 고속 충전시 출력 특성이 저하되는 등의 문제가 있으며, 흑연의 대체 물질로 주목되고 있는 실리콘 소재는 전도 전도도가 낮으며 충방전시 상당한 부피팽창을 일으켜 전극 활물질 및 극판에 심각한 손상을 발생시킴으로써 이차전지의 사이클 특성을 크게 저하시키는 문제가 있어 상용화에 어려움을 겪고 있다.
- [58] 이에 반해, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재에 실리콘이 혼합된 구조로 형성되어 있어 종래의 흑연계 전극 활물질에 비해 전지 용량을 크게 개선할 수 있으며, 후술하는 바와 같이 전극 활물질에 포함되는 실리콘은 대부분 탄소계 소재의 내측에 위치하고 탄소계 소재의 외부 표면에는 일부분에만 국부적으로만 실리콘이 노출되도록(바람직하게는, 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록) 구성되어 있어, 압연 공정을 통해 전극 활물질로 전극을 형성하는 과정에서 실리콘이 전해액에 노출되어

부반응을 일으키는 문제를 방지하고 실리콘이 탄소계 소재 내부에서만 팽창/수축해 실리콘의 부피팽창에 의해 이차전지의 수명 및 성능이 저하되는 문제를 억제할 수 있도록 구성되어 있다.

- [59] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재에 형성되는 실리콘층에 실리콘과 탄소가 함께 포함되도록 구성되어 있어, 화학적 증기 기상 증착 등으로 실리콘과 탄소가 함께 포함되는 실리콘층을 증착하는 과정에서 실리콘의 입자가 소정의 범위로 작게 형성되어 실리콘의 부피팽창 문제를 완화할 수 있으며, 나아가 실리콘 주위에 위치하는 탄소를 포함하는 물질(예컨대, C, SiC 등)에 의해 실리콘의 부피팽창이 완화되어 실리콘의 부피팽창에 의한 이차전지의 성능 및 수명 저하 문제를 더욱 효과적으로 억제할 수 있도록 구성되어 있다.
- [60] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 탄소계 소재를 모재로 하여 탄소계 소재에 실리콘이 혼합된 복합체로 형성될 수 있다. 이러한 복합체는 이차전지용 전극 활물질을 형성하는 단위 분말체로서 이차전지의 용량에 따라 이러한 복합체가 다수가 모여 전극 활물질을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 형성하는 복합체는 탄소계 소재에 실리콘을 포함하는 실리콘층이 형성되어 탄소계 소재(예컨대, 천연흑연, 인조흑연, 하드카본 등)에 실리콘이 함유된 복합 전극 활물질을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 화학적 증기 기상 증착(CVD; Chemical Vapor Deposition) 등의 방법으로 탄소계 소재에 증착되어 형성되도록 구성될 수 있으며, 실리콘층은 탄소계 소재의 내부에만 위치하도록 구성되고 탄소계 소재의 외부 표면에는 노출되지 않도록(노출되더라도 외부 표면의 일부에만 국부적으로 노출되도록) 구성될 수 있다.
- [63] 이와 같이 전극 활물질을 형성할 때 단위 분말체가 되는 복합체를 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않고 내부에만 실리콘이 존재하도록 형성하게 되면, 외부로 노출된 실리콘의 팽창/수축에 의해 극판이 손상되는 문제를 해소할 수 있고 외부로 노출된 실리콘이 전해액과 접촉해 부반응이 가속화되는 문제를 방지할 수 있어 이차전지의 성능 및 수명을 크게 향상시킬 수 있게 된다.
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 모재가 되는 탄소계 소재가 위치하는 반응실 내로 주입해 탄소계 소재에 박막층 형태로 실리콘층을 증착하는 방식으로 형성될 수 있다.
- [65] 예컨대, 실리콘층은 400°C 내지 700°C의 온도로 승온된 반응실 내로 실리콘을 포함하는 제1 원료가스(예컨대, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl 등의 원료가스)와 탄소를 포함하는 제2 원료가스(예컨대, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 원료가스)를 함께 주입해 증착하여 수행될 수 있다.
- [66] 이와 같이, 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2

원료가스를 함께 공급하면서 실리콘층을 형성하게 되면, 실리콘층 내에 실리콘과 탄소가 함께 존재하도록 실리콘층이 형성될 수 있게 되고, 실리콘층에 존재하는 탄소에 의해 충방전시 발생하는 실리콘의 부피팽창이 완화되어 실리콘의 부피팽창에 의한 이차전지의 수명 및 성능 저하 문제를 억제할 수 있게 된다.

[67] 또한, 전술한 바와 같이 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 함께 공급하면서 실리콘층을 증착하게 되면, 실리콘층에 포함되는 실리콘 입자가 서로 뭉쳐서 조대화되는 것을 방지할 수 있어, 실리콘층에 포함되는 실리콘의 입경을 10nm 이하의 작은 입경(바람직하게는 5nm 이하의 작은 입경)으로 형성할 수 있고, 이와 같이 실리콘의 입경을 작게 형성함에 따라 실리콘의 부피팽창에 의한 이차전지의 전극 손상 및 수명 단축 문제를 더욱 효과적으로 방지할 수 있게 된다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 1nm 내지 10nm의 입경을 갖도록, 바람직하게는 2nm 내지 5nm의 입경을 갖도록 형성될 수 있다. 실리콘층에 큰 입경을 갖는 실리콘 입자가 포함되게 되면 실리콘 입자의 응력이 증가되고 충방전시 실리콘 입자의 부피팽창이 크게 증가되어 이차전지의 성능 및 수명이 열화될 우려가 있으며, 반대로 실리콘층에 너무 작은 입경을 갖는 실리콘이 포함되게 되면 충방전시 저항성이 높아져 이차전지의 성능이 열화될 우려가 있기 때문에, 실리콘층에 포함되는 실리콘은 전술한 수치범위 내의 입경으로 형성하는 것이 바람직할 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 실리콘 및 탄소는 Si, C, SiC 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 실리콘층에 형성되는 실리콘 및 탄소는 대부분 Si 및 SiC 형태로 존재하고 C가 부분적으로 포함되는 형태로 형성될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 SiC를 기재로 하여 SiC 기재에 Si 입자가 분산되어 위치되어 있는 형태의 구조로 형성될 수 있다.

[70] 통상적으로, SiC는 이차전지에서 용량을 내는데 실질적인 기여를 하지 않기 때문에 이차전지의 용량 측면에서는 SiC가 가급적 적게 존재하는 것이 유리할 수 있으나, 실리콘층에 존재하는 탄소가 C와 SiC가 서로 상당량 혼재된 형태로 형성되는 경우에는(예컨대, 500°C 이하의 낮은 온도에서 실리콘층을 증착함에 따라 SiC가 충분히 생성되지 않은 경우 등), 전술한 탄소계 소재와 실리콘이 혼합된 복합체를 제조할 때 제조시마다 용량 특성이 상이하게 형성되는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질에서 실리콘층에 존재하는 탄소(C)는 대부분 Si와 반응해 SiC를 형성한 상태로 구성되는 것이 바람직할 수 있다.

[71] 예컨대, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 이용해 400°C 내지 700°C의 상대적으로 낮은 온도에서 증착한 다음, 700°C 이상(바람직하게는, 900°C

- 이상)의 고온에서 열처리를 수행해 실리콘층을 안정화하도록 구성될 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층에 포함되는 탄소(C)의 함량은 실리콘층의 전체 중량에 대비해 17wt% 내지 27wt%가 되도록 구성될 수 있다(본 명세서에서 실리콘층에 함유되는 탄소의 함량은 다른 설명이 없으면 C와 SiC 등 실리콘층에 포함된 모든 입자의 탄소 함량을 합한 값을 의미한다). 만일, 실리콘층 내에 탄소가 17wt% 미만으로 포함되게 되면 90% 미만의 낮은 용량 유지율을 나타낼 수 있으며, 탄소가 27wt%를 초과해 포함되게 되면 방전용량 및 초기화성효율이 매우 급격히 저하될 위험이 있다.
- [73] 예컨대, 도 4를 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질에서 실리콘층에 형성되는 탄소 함유량에 따른 방전용량, 용량유지율, 초기화성효율 등의 시험데이터가 예시적으로 도시되어 있다.
- [74] 구체적으로, 도 4를 참조하면 탄소계 소재에 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 이용해 실리콘 박막층을 증착한 다음, 이를 900°C 이상의 고온에서 열처리해 Si 및 SiC로 실리콘층을 형성하고, SiC 물질의 함량에 따른 방전용량, 용량유지율, 초기화성효율 등을 시험한 시험데이터가 도시되어 있다.
- [75] 도 4에 도시된 시험 결과를 참조하면, 실리콘층에 SiC가 실리콘층의 전체 중량에 대비해 34wt% 미만으로 포함된 경우에는(즉, 실리콘층 내에 C가 실리콘층의 전체 중량에 대비해 17% 미만으로 포함된 경우)에는 도 4의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이 용량유지율이 90% 미만의 낮은 값을 갖게 됨을 확인할 수 있다. 또한, 실리콘층에 SiC가 실리콘층 전체 중량에 대비해 54%를 초과하여 포함된 경우에는(즉, 실리콘층 내에 C가 실리콘층의 전체 중량에 대비해 27%를 초과하여 포함된 경우) 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이 방전용량이 급격히 저하되거나 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이 초기화성효율이 크게 낮아짐을 확인할 수 있다. 따라서, 실리콘층에 포함되는 탄소는 전술한 바와 같이 실리콘층의 전체 중량에 대비해 17wt% 내지 27wt% 범위로 함유되도록 형성되는 것이 바람직할 수 있다.
- [76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 구성하는 복합체에 포함되는 실리콘은 복합체 전체 중량에 대비해 10wt%를 초과하도록, 보다 바람직하게는 15wt%를 초과하도록 구성될 수 있다.
- [77] 실리콘은 흑연에 비해 큰 용량을 제공할 수 있기 때문에 전극 활물질에 실리콘이 많이 포함될수록 이차전지는 더욱 고용량화 될 수 있으나, 전극 활물질에 함유되는 실리콘은 충방전시 발생하는 팽창에 의해 이차전지의 사이클 특성을 크게 저하시킬 수 있기 때문에 전극 활물질에 추가되는 실리콘의 양을 증가시키는데 한계가 있을 수 있다.
- [78] 예컨대, 종래에 알려진 실리콘-흑연 복합 전극 활물질은 실리콘의 팽창/수축에 의한 이차전지의 사이클 특성 저하 문제로 인해 적은 양의 실리콘만 전극 활물질에 포함되도록 구성될 수 있었다.

- [79] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 실리콘이 대부분 탄소계 소재 내부에 위치하고 탄소계 소재 외부로는 노출되지 않도록 구성되기 때문에 10wt%를 초과하는(보다 바람직하게는 15wt%를 초과하는) 실리콘을 전극 활물질에 포함시키더라도 실리콘의 팽창/수축에 의한 표면 균열을 억제할 수 있고, 따라서 보다 많은 실리콘을 흑연 등의 탄소계 소재에 혼합해 복합체를 형성함으로써 이차전지의 용량을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.
- [80] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소계 소재와 실리콘의 복합체 외주면에는 표면층이 더 구비될 수 있다. 복합체의 외주면에 형성되는 표면층은 전자 전달 경로를 제공해 전기 전도도를 향상시키며 충방전시 실리콘의 부피 변화를 억제하여 극판 안정성을 향상시키는 기능을 할 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복합체의 외주면에 형성되는 표면층은 복합체를 구성하는 탄소계 소재(모재)와는 상이한 이종의 탄소 소재(예컨대, 콜타르 피치, 석유계 피치, 에폭시 수지, 페닐 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 중 하나 이상의 탄소 소재)로 형성될 수 있다.
- [82] 다만, 표면층은 반드시 구비되어야 하는 것은 아니고 표면층을 생략하고 전극 활물질을 형성하는 것도 가능하며, 전술한 탄소 소재의 표면층에 더하여 추가의 코팅층(도전성 코팅층 등)을 형성하는 것도 가능하다.
- [83] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 전극 활물질을 포함하는 전극(음극) 및 이차전지가 제공될 수 있다.
- [84] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 및 이차전지는 전술한 탄소계 소재와 실리콘의 복합체로 형성된 전극 활물질을 포함할 수 있으며, 전극 활물질을 형성하는 탄소계 소재와 실리콘의 복합체는 앞서 설명한 바와 같이 탄소계 소재 내부에 실리콘이 혼합된 구조로 형성될 수 있으며, 실리콘은 탄소와 함께 위치하도록 구성될 수 있다.
- [85] 이러한 구성에 의하면, 실리콘이 탄소계 소재 내측에 위치하여 혼합된 구조로 실리콘-흑연 복합체가 형성될 수 있어 실리콘에 의한 전지 용량 증대률도 모호하면서 실리콘의 부피팽창 및 전해액과의 접촉에 의한 이차전지의 성능/수명 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있으며, 실리콘과 함께 위치하는 주변의 탄소 물질에 의해 실리콘의 부피팽창이 완화되어 실리콘의 부피팽창에 의해 발생하는 전지의 성능저하 문제를 한층 더 해소할 수 있게 된다.
- [86] 예컨대, 도 5 내지 도 7을 참조하면, 탄소계 소재(예컨대, 흑연)의 내부에만 실리콘층을 형성한 경우와 탄소계 소재(예컨대, 흑연)의 내외부에 모두 실리콘층을 형성한 경우에 대한 성능 비교가 예시적으로 도시되어 있다.
- [87] 구체적으로, 도 5에 도시된 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질과 같이 실리콘층이 탄소계 소재의 내측에만 위치하도록 형성된 경우에는 탄소계 소재의 내측 및 외측에 실리콘층을 형성한 경우에 비해, 동일한 전지용량을 갖도록 전극 활물질을 형성할 경우 도 5의 (b)에 도시된 바와 같이

보다 높은 화성효율(coulombic efficiency)을 나타냄을 확인할 수 있다. [예컨대, 실리콘층이 탄소계 소재의 내부에만 위치하는 경우에는 50회 충방전 이후에 99.8%의 화성효율을 나타냄]

- [88] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질과 같이 실리콘층이 탄소계 소재의 내측에만 위치하도록 형성된 경우에는 탄소계 소재의 내외측 모두 실리콘층이 형성된 경우에 비해, 도 6에 도시된 바와 같이 전해액과의 반응에 의한 부반응 부산물이 보다 적게 형성됨을 확인할 수 있다. [도 6의 (b)에 도시된 탄소계 소재 내외부에 실리콘층에 형성된 샘플은 도 6의 (a)에 도시된 탄소계 소재 내부에만 실리콘층이 형성된 샘플에 비해 부반응 부산물층(F, P 등의 불순물을 포함하는 층)이 보다 두껍게 형성됨을 확인할 수 있음].
- [89] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질과 같이 실리콘층이 탄소계 소재의 내측에만 위치하도록 형성된 경우에는 전극을 형성해 50회의 충방전을 수행해 보면 도 7에 도시된 바와 같이 탄소계 소재의 내외부에 실리콘층을 형성한 경우에 비해 전극 팽창이 보다 적게 발생함을 확인할 수 있다. [도 7(a)에 도시된 바와 같이 탄소계 소재의 내부에 실리콘층을 형성한 경우에는 50회 충방전시 40%의 전극 팽창률을 보이는데 반해, 도 7의 (b)에 도시된 바와 같이 탄소계 소재의 내외측에 모두 실리콘층을 형성한 경우에는 50회 충방전시 66%의 전극 팽창률을 나타냄]
- [90] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 단독으로 이차전지의 전극을 형성하는데 이용될 수 있을 뿐만 아니라 종래의 전극 활물질(예컨대, 흑연계 소재로 형성된 전극 활물질)과 함께 혼합하여 이차전지용 전극 활물질을 형성하도록 구성되어도 좋다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 전술한 바와 같이 실리콘의 부피팽창에 따른 전극 손상 등의 문제를 안정적으로 제어할 수 있기 때문에 종래에 비해 보다 많은 양의 실리콘을 전극 활물질에 포함시켜 충분히 전지 용량을 확대할 수 있어 통상의 전극 활물질과 혼합하여 사용하더라도 종래에 비해 충분히 향상된 용량 개선 효과를 제공할 수 있으며, 오히려 흑연계 소재로 형성된 전극 활물질과 같은 통상의 전극 활물질의 혼합에 의해 실리콘에 의한 부피팽창 문제가 더욱 효과적으로 제어될 수 있게 된다.
- [92] 본 발명에 따른 전극 활물질의 제조방법
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소계 소재에 실리콘이 혼합된 전극 활물질(구체적으로는, 탄소계 소재와 실리콘의 복합체)의 제조방법이 제공된다.
- [94] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질(전극 활물질을 구성하는 '탄소계 소재와 실리콘의 복합체')의 제조방법은 탄소계 소재(예컨대, 판상의 흑연 등)를 준비하는 모재 준비 단계, 준비된 탄소계 소재에 실리콘층을 형성하는 실리콘층 형성 단계, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 기계적으로 분쇄 또는 연마하거나 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 엿지 커팅(edge cutting)하거나 탄소계 소재에 밴딩(bending)을 가하여 재조립하는 구형화 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

- [95] 모재 준비 단계는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 기본 모재가 되는 탄소계 소재를 준비하는 단계로, 모재는 예컨대 천연흑연, 인조흑연, 하드카본 등이 될 수 있고, 예컨대  $2\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 의 입도 크기를 갖는 소재로 형성될 수 있다.
- [96] 실리콘층 형성 단계는 전극 활물질의 고용량화를 위해 모재가 되는 탄소계 소재에 실리콘층을 형성하는 단계로, 실리콘층은 화학적 증기 기상 증착 등을 통해 탄소계 소재의 표면에 박막층 형태로 형성되도록 구성될 수 있다.
- [97] 구체적으로, 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를  $400^\circ\text{C}$  내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도로 승온된 반응실 내로 주입해 모재가 되는 탄소계 소재의 표면에 실리콘층을 증착하는 방식으로 수행될 수 있으며,  $400^\circ\text{C}$  내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도로 승온된 반응실로  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  등의 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  등의 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 함께 공급하면서 탄소계 소재의 표면에 실리콘층을 박막층 형태로 증착하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [98] 이러한 방법에 의하면, 실리콘을 포함하는 제1 원료가스가 탄소를 포함하는 제2 원료가스와 함께 공급되면서 증착이 수행됨에 따라 실리콘층에 실리콘과 탄소가 함께 포함되도록 형성될 수 있으며, 이러한 과정에서 실리콘층 내에서 실리콘 입자들이 조대하게 뭉쳐서 형성되는 것이 방지되어 작은 입경으로 형성될 수 있게 된다.
- [99] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 형성하는 복합체에 포함되는 실리콘은 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하도록, 보다 바람직하게는 15wt%를 초과하도록 형성될 수 있으며, 실리콘을 포함하는 실리콘층은 예컨대 20nm 내지 500nm 범위의 두께를 갖는 박막층 형태로 형성될 수 있다. 또한, 실리콘층에는 탄소가 실리콘층의 전체 중량에 대비해 17wt% 내지 27wt%의 범위로 포함되도록 구성될 수 있다.
- [100] 구형화 단계는 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 구형화하여 구조를 재조립하는 기능을 수행한다. 이러한 구형화 단계에 의해 탄소계 소재의 표면에 증착된 실리콘층이 탄소계 소재 내부로 이동하여 배치되도록 재조립될 수 있게 된다.
- [101] 예컨대, 구형화 단계는 회전 로터와 블레이드가 구비된 기계장비 내로 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 주입해 고속으로 회전시키면서 연마해 연마를 통해 떨어진 파편을 재조립함으로써 구형화하거나, 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 부수고(crush) 눌러서 재조립하거나, 실리콘이 증착된 탄소계 소재를 엿지 커팅(edge cutting)하거나 실리콘층이 증착된 탄소계 소재에 밴딩(bending)을 가해 소재를 구기면서 구조를 재조립하는 등의 방식으로 수행될 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구형화 단계에서는 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 재조립하는 과정에서 강한 마찰열이 발생해 탄소계 소재 또는 실리콘이

산화되는 것을 방지하기 위해 내부 분위기를  $N_2$ , Ar 등의 불활성 가스로 치환한 상태에서 진행될 수 있으며, 탄소계 소재와 실리콘층 사이의 결합력을 향상시키기 위해 콜타르 피치, 석유 피치, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리 염화비닐 등을 바인더로 추가한 상태로 수행될 수 있다.

[103] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모재가 되는 탄소계 소재를 준비한 다음 탄소계 소재에 실리콘층을 형성하기 전에 탄소계 소재의 표면 특성을 개질하는 개질 단계가 더 포함될 수 있다. 개질은 모재가 되는 탄소계 소재에 있는 미세 기공을 메꾸어 실리콘이 팽창할 공간이 확보되기 어려운 미세 기공에 실리콘이 유입되는 것을 방지하도록 하는 단계로, 개질 공정을 수행하게 되면 탄소계 소재의 모재에 형성된 50nm 이하의 미세 기공은 이종의 비정질 또는 결정질 탄소를 채워지게 되어 탄소계 소재의 모재의 비표면적이 감소될 수 있게 되고[개질 공정을 거치게 되면 모재가 되는 탄소계 소재는 내부의 미세 기공이 이종의 비정질 혹은 결정질 탄소를 채워져 도 8에 도시된 바와 같이 비표면적이  $2\sim 10m^2/g$ 에서  $1\sim 5m^2/g$ 로 작아질 수 있게 됨], 이로 인해 실리콘층은 모재가 되는 탄소계 소재의 내부에 존재하는 큰 공동과 탄소계 소재의 외부 표면에만 증착될 수 있게 된다. 미세 기공에 형성되는 실리콘층은 실리콘의 팽창에 필요한 공간을 충분히 제공받지 못해 모재가 되는 흑연 등의 탄소계 소재에 균열을 유발할 수 있는데 반해, 개질 공정을 거치게 되면 이러한 미세 기공에 실리콘층이 형성되는 것을 방지할 수 있어 전극 활물질 및 이를 이용하는 전극의 손상을 더욱 억제할 수 있다.

[104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 개질 공정은 석유계 피치, 석탄계 피치, 레진, 아스팔트, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 전구체를 모재가 되는 탄소계 소재의 표면에 피복하는 방식으로 수행될 수 있다. 예컨대, 석유계 피치, 석탄계 피치, 레진, 아스팔트 등의 전구체는 회전로 또는 분위기로 등을 이용해 탄소계 소재(모재)에 피복될 수 있으며,  $N_2$ , Ar 등의 불활성 가스 분위기에서  $600^\circ C$  내지  $1,000^\circ C$ 의 온도 범위로 재료를 2시간 이상 유지시킴으로써 수행될 수 있다. 한편, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 전구체는 기상증착장치 또는 회전로 등을 이용해 모재인 탄소계 소재에 피복될 수 있으며, 예컨대  $800^\circ C$  내지  $1,000^\circ C$ 의 온도에서 탄소계 소재에 대해 전구체를 분당 3L 내지 8L의 유량으로 흘러넘으로써 표면에 피복될 수 있다.

[105] 이와 같은 방식으로 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 실리콘이 흑연 등의 탄소계 소재 내부에 안정적으로 위치한 상태로 형성되기 때문에 실리콘이 전해액과 접촉해 부반응을 일으킬 위험을 감소시키고 전극 및 이차전지의 성능 및 수명을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.

[106] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계 이후에는 열처리 공정이 수행되어 제조립된 탄소계 소재와 실리콘의 복합체를 하나의 구조체로 일체화하고, 나아가 실리콘과 탄소를 포함하는 실리콘층의 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있도록 구성될 수 있다.

- [107] 전술한 바와 같이, 실리콘층 형성 단계에서 400°C 내지 700°C의 온도 범위에서 탄소계 소재의 표면에 실리콘층을 증착하게 되면 실리콘을 포함하는 제1 원료가스는 원활하게 분해가 일어나 증착이 수행될 수 있으나 탄소를 포함하는 제2 원료가스는 충분히 분해되지 못해 소량만 분해되어 증착되게 되고, 이러한 과정에서 소량의 탄소가 실리콘과 반응해 SiC 화합물을 형성하게 된다.
- [108] 그러나, 이러한 방식으로 실리콘층을 형성하는 경우에는 샘플을 제조해 성능을 평가해 본 결과 제조시마다 용량이 불규칙하게 형성되게 되어 양산 공정에 적용하여 상용화하는데 문제가 발생할 우려가 있다.
- [109] 이에 반해, 실리콘층을 형성한 이후에 700°C 이상(바람직하게는, 900°C 이상)의 온도 범위에서 추가적인 열처리 공정을 수행하게 되면 실리콘층이 안정화되면서 균일한 성능을 나타내는 전극 활물질이 제조될 수 있게 된다.
- [110] 예컨대, 도3을 참조하면, 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는 제2 원료가스를 550°C의 온도 환경에서 함께 공급하면서 실리콘층을 형성한 이후 650°C, 800°C, 900°C에서 각각 추가 열처리를 수행한 다음 전극 활물질의 용량, 조성 등을 분석해 본 시험결과가 도시되어 있다.
- [111] 도 3에 도시된 바와 같이, 실리콘층을 형성한 이후에 고온의 조건에서 열처리를 수행하게 되면, 실리콘층에 포함된 실리콘과 탄소가 반응해 SiC를 형성하게 되고, 이 때 SiC는 이차전지에서 용량을 발생시키 기능을 수행하지 못하기 때문에 전술한 바와 같이 SiC가 생성되면 그에 따라 이차전지의 성능은 감소하게 된다. 예컨대, 도 5에 도시된 바와 같이 실리콘층 형성 이후에 열처리를 보다 고온에서 수행할수록 보다 많은 탄소가 실리콘과 반응해 SiC를 형성하면서 Si는 감소하고 SiC는 증가해 전지용량이 점차 감소하게 된다.
- [112] 그러나, 실리콘층 형성 이후에 고온의 환경에서 열처리 공정을 수행하게 되면 실리콘층이 안정화되면서 전극 활물질의 반복 생산시 동일한 성능을 갖는 전극 활물질이 제조될 수 있게 된다. 이로 인해, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 상용화를 위해서는 초기 전지용량이 소폭 감소되더라도 400°C 내지 700°C의 온도 환경에서 형성된 실리콘과 탄소를 포함하는 실리콘층을 이후에 700°C 이상(보다 바람직하게는 900°C 이상)의 고온에서 열처리를 수행함으로써 실리콘층을 안정화시키도록 구성되는 것이 유리할 수 있다.
- [113] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 과정을 통해 형성된 탄소계 소재와 실리콘의 복합체 외주면에 표면층을 형성하는 표면층 형성 단계가 추가로 수행될 수 있다. 이러한 표면층은 전기전도성을 향상시켜 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질과 이를 구비하는 전극/이차전지의 성능 및 수명을 향상시키는 기능을 수행할 수 있다.
- [114] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면층 형성은 탄소계 소재와 실리콘이 혼합된 전술한 복합체의 표면에 탄소 소재(예컨대, 복합체의 모재가 되는 탄소계 소재와 상이한 종류의 탄소 소재; 콜타르 피치, 석유계 피치, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리염화 비닐, 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 등)로 형성되도록

구성될 수 있다. 다만, 표면층은 반드시 구비되어야 하는 것은 아니고 표면 코팅층을 생략하고 전극 활물질을 형성하는 것도 가능하며, 전술한 탄소 소재의 표면층에 더하여 추가의 코팅층(도전성 코팅층 등)을 형성하는 것도 가능하다.

[115] 본 발명에 따른 전극 활물질의 구체적인 실시형태

[116] ① 실시예 1

[117] 먼저,  $4\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 판상의 흑연 형태로 탄소계 소재를 준비한다. 다음으로, 준비된 탄소계 소재 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시킨 다음  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{CH}_4$ 를 약 20분간 흘려면서 탄소계 소재에 실리콘층을 도포한다. 이후에는 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 투입해 벤딩을 가하면서 실리콘층이 탄소계 소재 내부로 이동하여 위치되도록 복합체를 기계적으로 재조립한다.

[118] ② 실시예 2

[119] 먼저,  $4\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 판상의 흑연 형태로 탄소계 소재를 준비한다. 다음으로, 준비된 탄소계 소재 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시킨 다음  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{CH}_4$ 를 약 20분간 흘려면서 탄소계 소재에 실리콘층을 도포한다. 이후에는 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 투입해 벤딩을 가하면서 실리콘층이 탄소계 소재 내부로 이동하여 위치되도록 복합체를 기계적으로 재조립한다. 재조립 이후에는 재조립된 복합체를 반응 챔버에 넣고  $675^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

[120] ③ 실시예 3

[121] 먼저,  $4\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 판상의 흑연 형태로 탄소계 소재를 준비한다. 다음으로, 준비된 탄소계 소재 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시킨 다음  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{CH}_4$ 를 약 20분간 흘려면서 탄소계 소재에 실리콘층을 도포한다. 이후에는 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 투입해 벤딩을 가하면서 실리콘층이 탄소계 소재 내부로 이동하여 위치되도록 복합체를 기계적으로 재조립한다. 재조립 이후에는 재조립된 복합체를 반응 챔버에 넣고  $800^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

[122] ④ 실시예 4

[123] 먼저,  $4\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 판상의 흑연 형태로 탄소계 소재를 준비한다. 다음으로, 준비된 탄소계 소재 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시킨 다음  $\text{SiH}_4$ 와  $\text{CH}_4$ 를 약 20분간 흘려면서 탄소계 소재에 실리콘층을 도포한다. 이후에는 실리콘층이 증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘층이

증착된 탄소계 소재를 구형화 장비에 투입해 벤딩을 가하면서 실리콘층이 탄소계 소재 내부로 이동하여 위치되도록 복합체를 기계적으로 제조립한다. 제조립 이후에는 제조립된 복합체를 반응 챔버에 넣고 900°C로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

- [124] 이와 같이 제조된 전극 활물질을 이용해 성능을 시험해 본 결과, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 도 3에 도시된 바와 같이 전체적으로 높은 용량을 확보하면서 동시에 우수한 사이클 특성을 제공할 수 있으며, 종래의 기술들과 달리 50회 충방전 이후에도 90% 이상의 높은 용량 유지율을 안정적으로 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.
- [125] 이상에서는 본 발명을 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면을 통해 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐이며, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있을 것이다.
- [126] 따라서, 본 발명의 사상은 전술한 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속하는 것으로 해석되어야 한다.

## 청구범위

- [청구항 1] 이차전지에 이용되는 전극 활물질이며,  
탄소계 소재에 실리콘층이 형성된 복합체를 단위 분말체로 하여  
형성되고,  
상기 복합체는 탄소계 소재 내부에 실리콘층을 구비하며, 상기 탄소계  
소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로  
노출되도록 구성되고,  
상기 실리콘층에는 실리콘과 탄소가 함께 포함되어 있도록 구성되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 복합체는 탄소계 소재의 내부에만 실리콘층이 구비되며, 상기  
탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록 구성되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 실리콘층은 탄소가 상기 실리콘층의 전체 중량에 대해 17wt% 내지  
27wt%의 범위에서 포함되도록 구성되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 실리콘층에 포함되는 실리콘은 0.1nm 내지 10nm의 입경을 갖는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,  
상기 실리콘층에 포함되는 실리콘은 2nm 내지 5nm의 입경을 갖는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,  
상기 실리콘층은 SiC를 기재로 하여 SiC 기재 내에 실리콘 입자가  
분포되어 있는 형태로 형성되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,  
상기 복합체에서 실리콘은 상기 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를  
초과하여 포함되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
상기 복합체에서 실리콘은 상기 복합체의 전체 중량에 대해 15wt%를  
초과하여 포함되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 9] 제4항에 있어서,  
상기 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1 원료가스와 탄소를 포함하는

- 제2 원료가스를 함께 공급하면서 탄소계 소재에 증착되어 형성되는, 이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 제1 원료가스는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  중 하나 이상을 포함하고,  
탄소를 포함하는 제2 원료가스는  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  중 하나 이상을 포함하는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,  
상기 복합체의 외주면에 표면층이 추가로 구비되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,  
상기 표면층은 콜타르 피치, 석유계 피치, 에폭시 수지, 페닐 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리염화비닐, 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 중 하나 이상의 탄소계 소재로 형성되는,  
이차전지용 전극 활물질.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 전극 활물질을 포함하는, 이차전지용 음극.
- [청구항 14] 양극과,  
제13항에 기재된 음극과,  
상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는,  
이차전지.
- [청구항 15] 이차전지용 전극 활물질을 제조하는 방법이며,  
모재가 되는 탄소계 소재를 준비하는 모재 준비 단계와,  
상기 탄소계 소재에 실리콘층을 형성하는 실리콘층 형성 단계와,  
실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 재조립하는 구형화 단계를 포함하고,  
상기 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 실리콘층 내에 실리콘과 탄소가 함께 포함되도록 형성되고,  
상기 실리콘층은 구형화 단계를 통해 탄소계 소재 내부에 위치하도록 구성되고, 탄소계 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않거나 일부에만 국부적으로 노출되도록 구성되는,  
전극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,  
상기 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 화학적 증기 기상 증착을 통해 탄소계 소재에 박막층 형태로 증착되어 형성되는,  
전극 활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,  
상기 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 실리콘을 포함하는 제1

원료소재와 탄소를 포함하는 제2 원료소재를 동시에 공급하면서 탄소계 소재에 박막층 형태로 증착되어 형성되도록 구성되는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 18] 제17항에 있어서,  
실리콘을 포함하는 제1 원료가스는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  중 하나 이상을 포함하고,  
탄소를 포함하는 제2 원료가스는  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  중 하나 이상을 포함하는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 19] 제18항에 있어서,  
상기 실리콘층 형성 단계에서 실리콘층은 탄소가 실리콘층 전체 중량에 대해 17wt% 내지 27wt%의 범위로 포함되도록 형성되는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,  
상기 실리콘층에 포함되는 실리콘은 0.1nm 내지 10nm의 입경을 갖는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 21] 제20항에 있어서,  
상기 실리콘층에 포함되는 실리콘은 2nm 내지 5nm의 입경을 갖는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 22] 제20항에 있어서,  
실리콘은 전극 활물질을 형성하는 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하여 포함되는,  
전극 활물질의 제조방법.

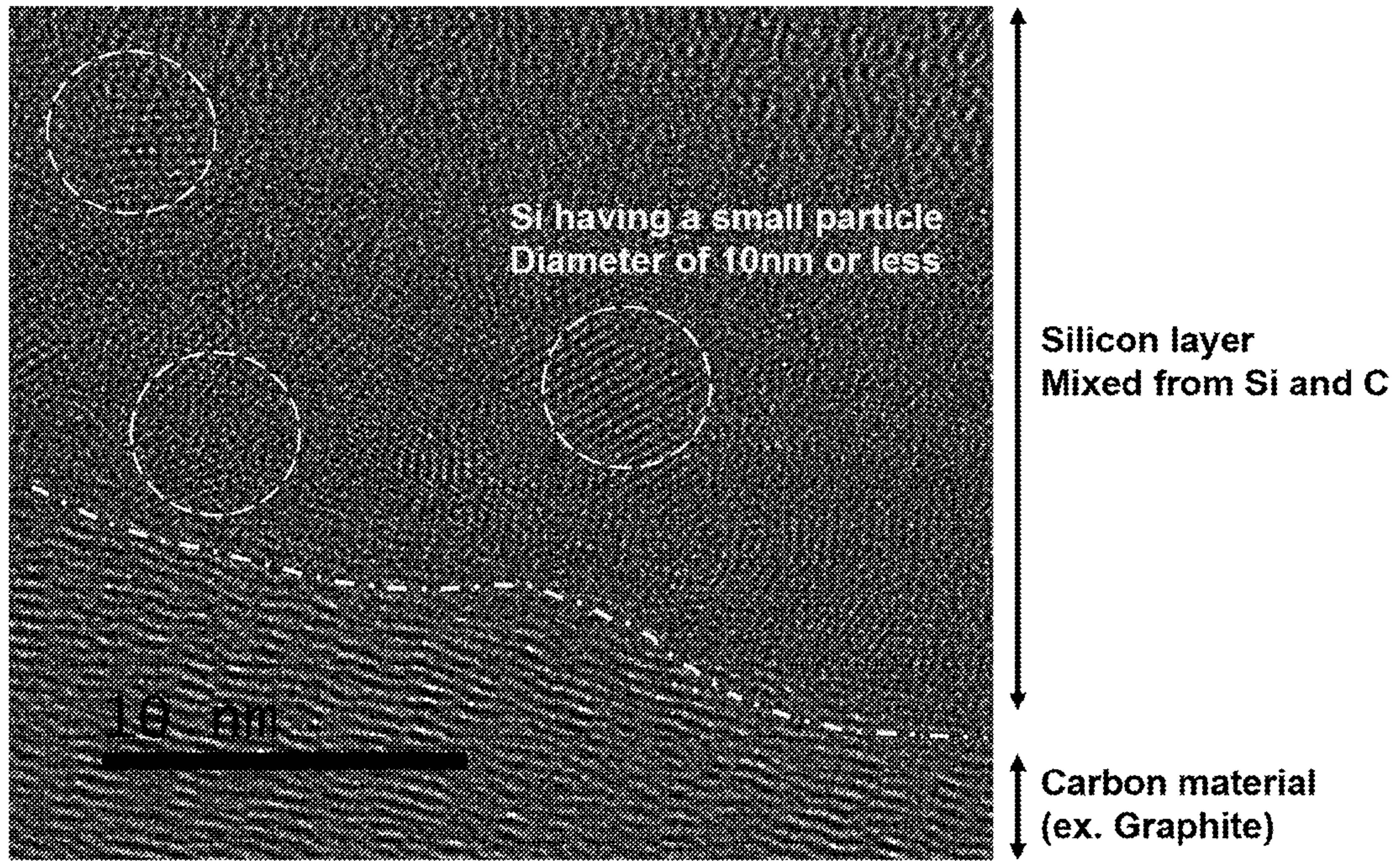
[청구항 23] 제22항에 있어서,  
실리콘은 전극 활물질을 형성하는 복합체의 전체 중량에 대해 15wt%를 초과하여 포함되는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 24] 제20항에 있어서,  
상기 구형화 단계는, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 구형화 장비 내로 투입한 다음 고속으로 회전시키면서 연마해 연마를 통해 떨어진 파편을 재조립하면서 구형화하거나, 실리콘층이 형성된 탄소계 소재를 엿지 커팅(edge cutting)하거나 탄소계 소재에 밴딩(bending)을 가하여 소재를 구기면서 구조를 재조립하여 구형화하도록 구성되는,  
전극 활물질의 제조방법.

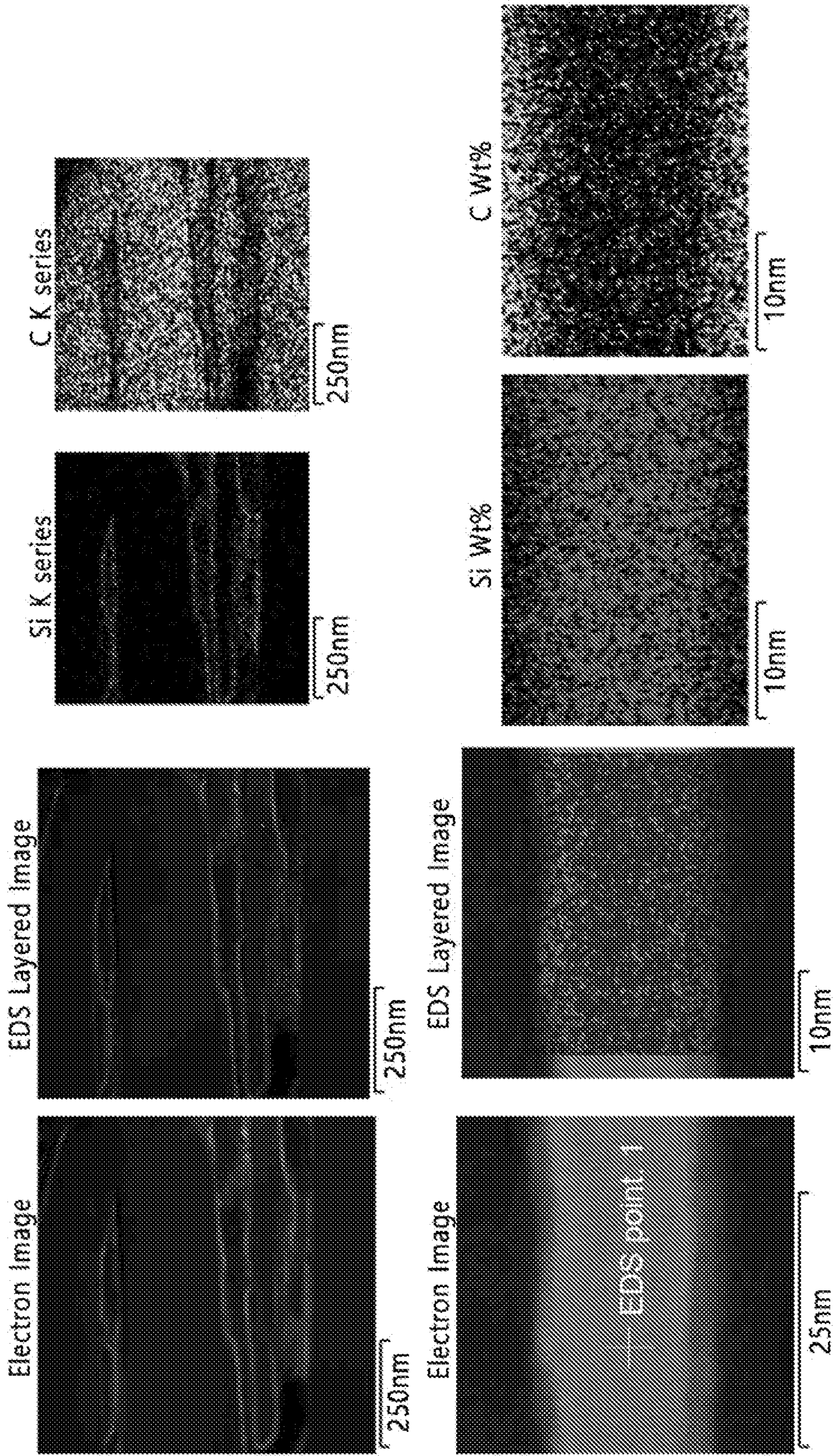
[청구항 25] 제24항에 있어서,  
상기 구형화 단계 이후에 외주면에 표면층을 형성하는 표면층 형성 단계가 더 포함되는,  
전극 활물질의 제조방법.

[청구항 26] 제25항에 있어서,  
상기 모재 준비 단계와 상기 실리콘층 형성 단계 사이에 모재가 되는  
탄소계 소재의 표면 특성을 개질하는 개질 단계가 더 포함되는,  
전극 활물질의 제조방법.

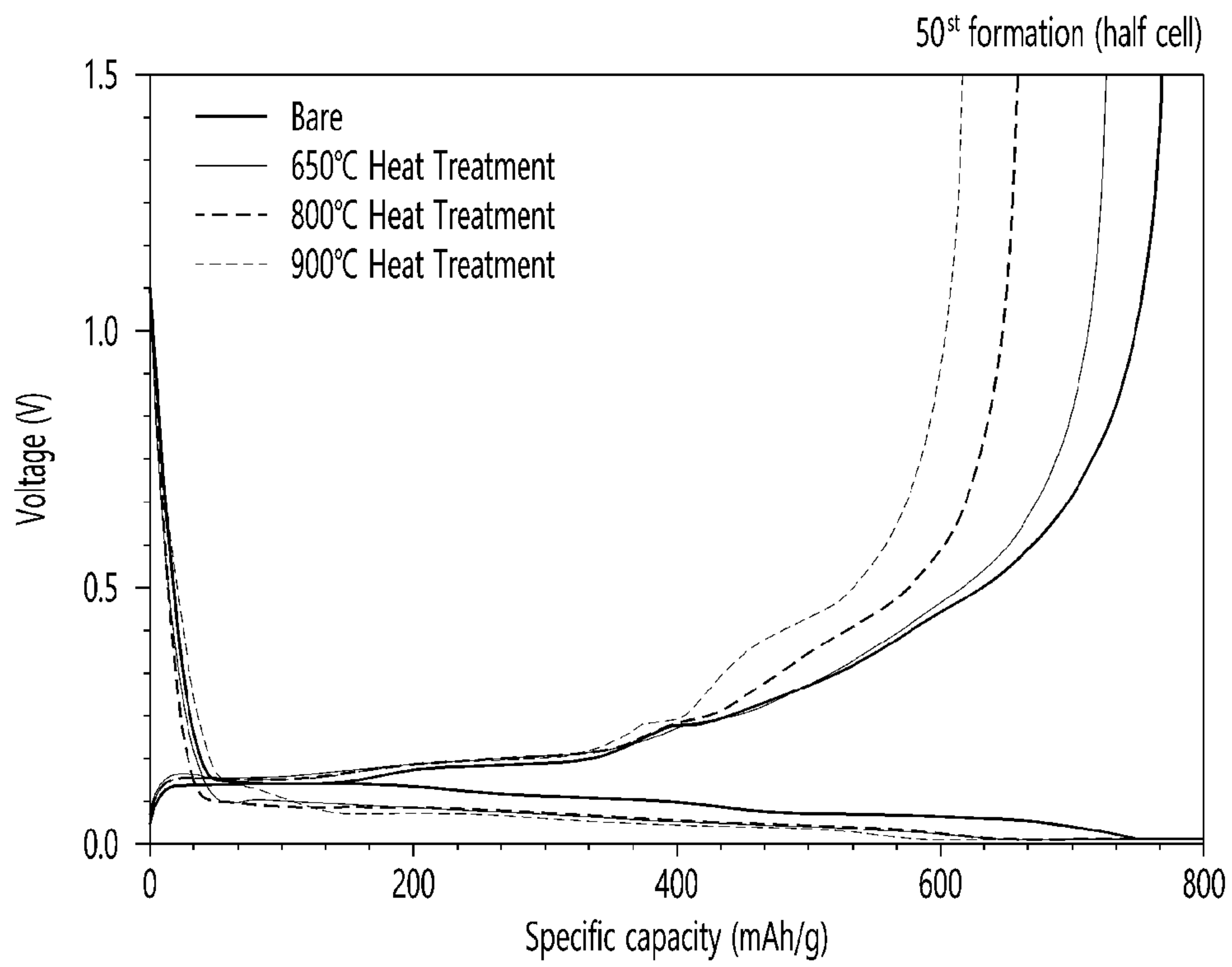
[도1]



[도2]

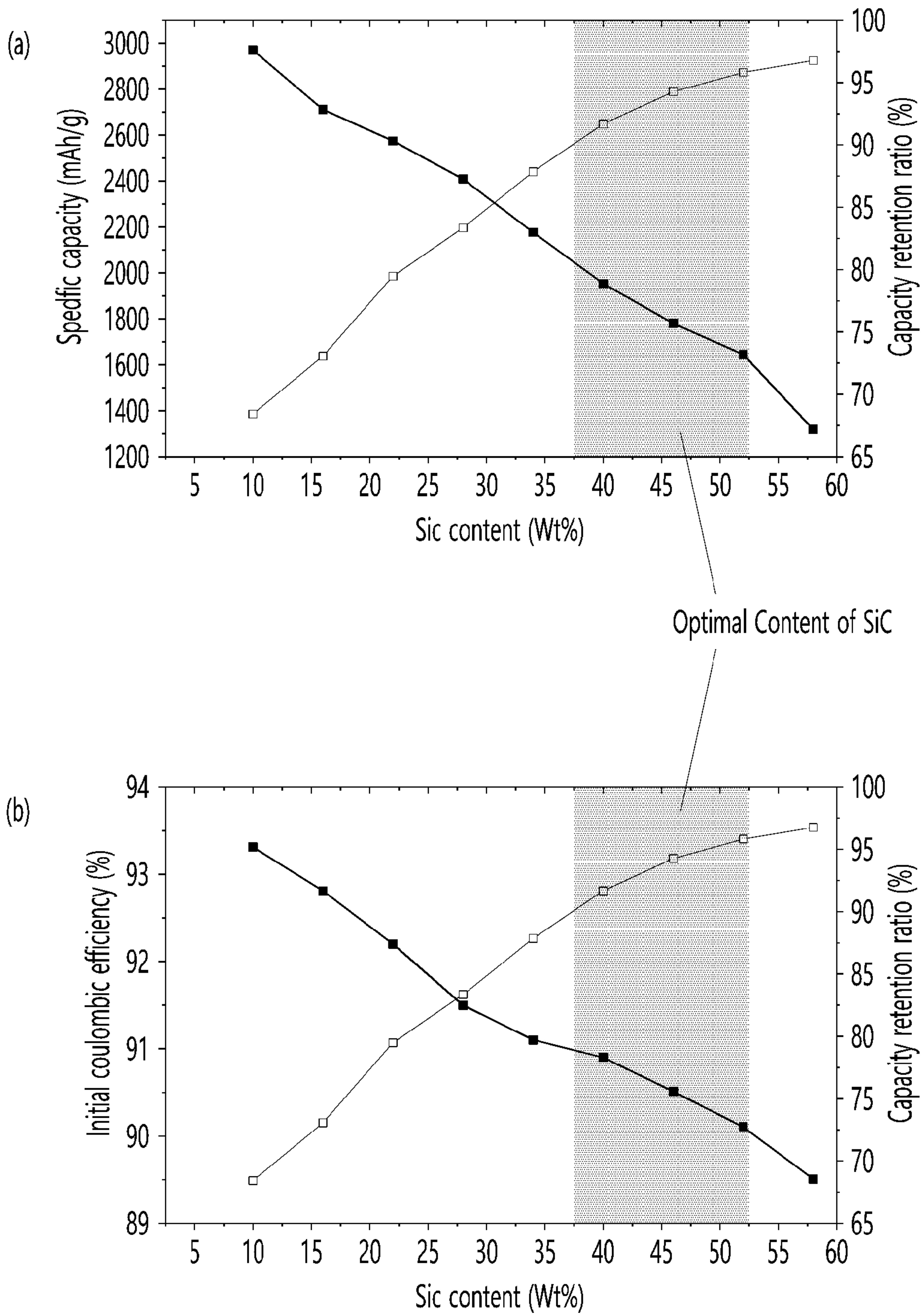


[도3]

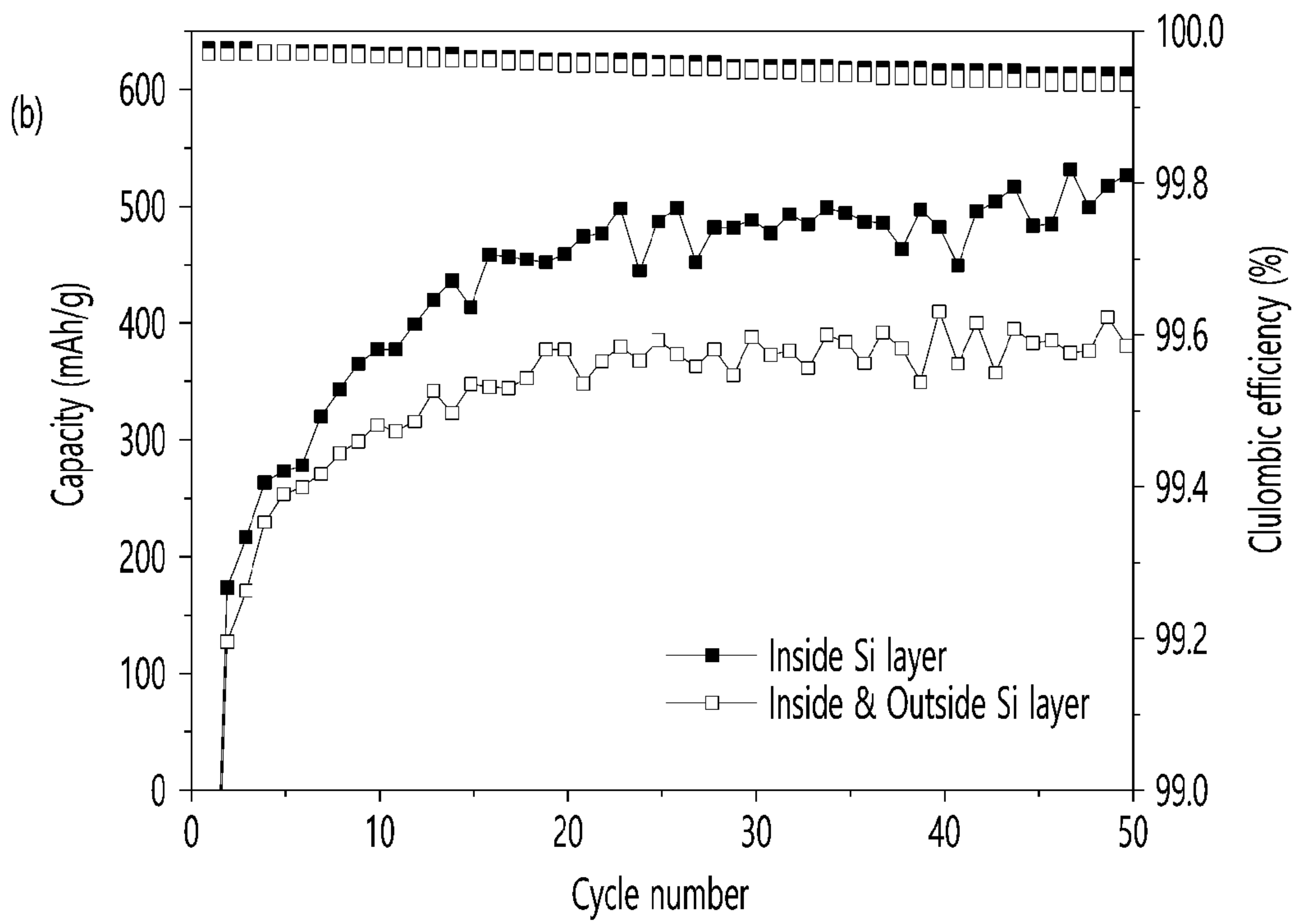
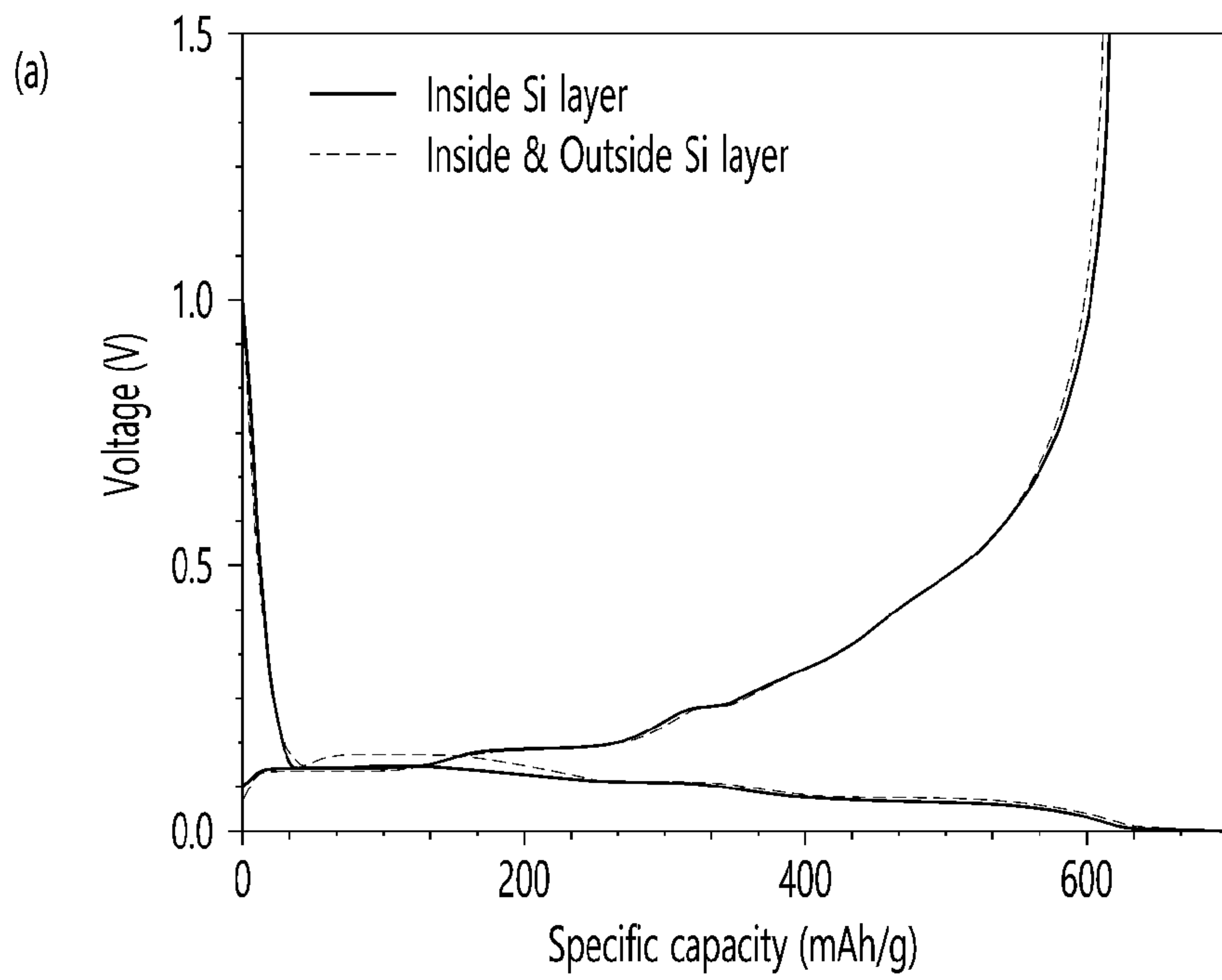


Heat Treatment Temperature	Capacity (mAh/g)	Initial Efficiency (%)	Content			
			Graphite (wt%)	Si (wt%)	Si (wt%)	Si (wt%)
-	769.5	91.5	80	14.8	4.8	0.4
650°C	724.2	92	80	13.5	3.5	3
800°C	658.2	91.3	80	11.5	1.5	7
900°C	618.5	92.5	80	10.2	0.2	9.6

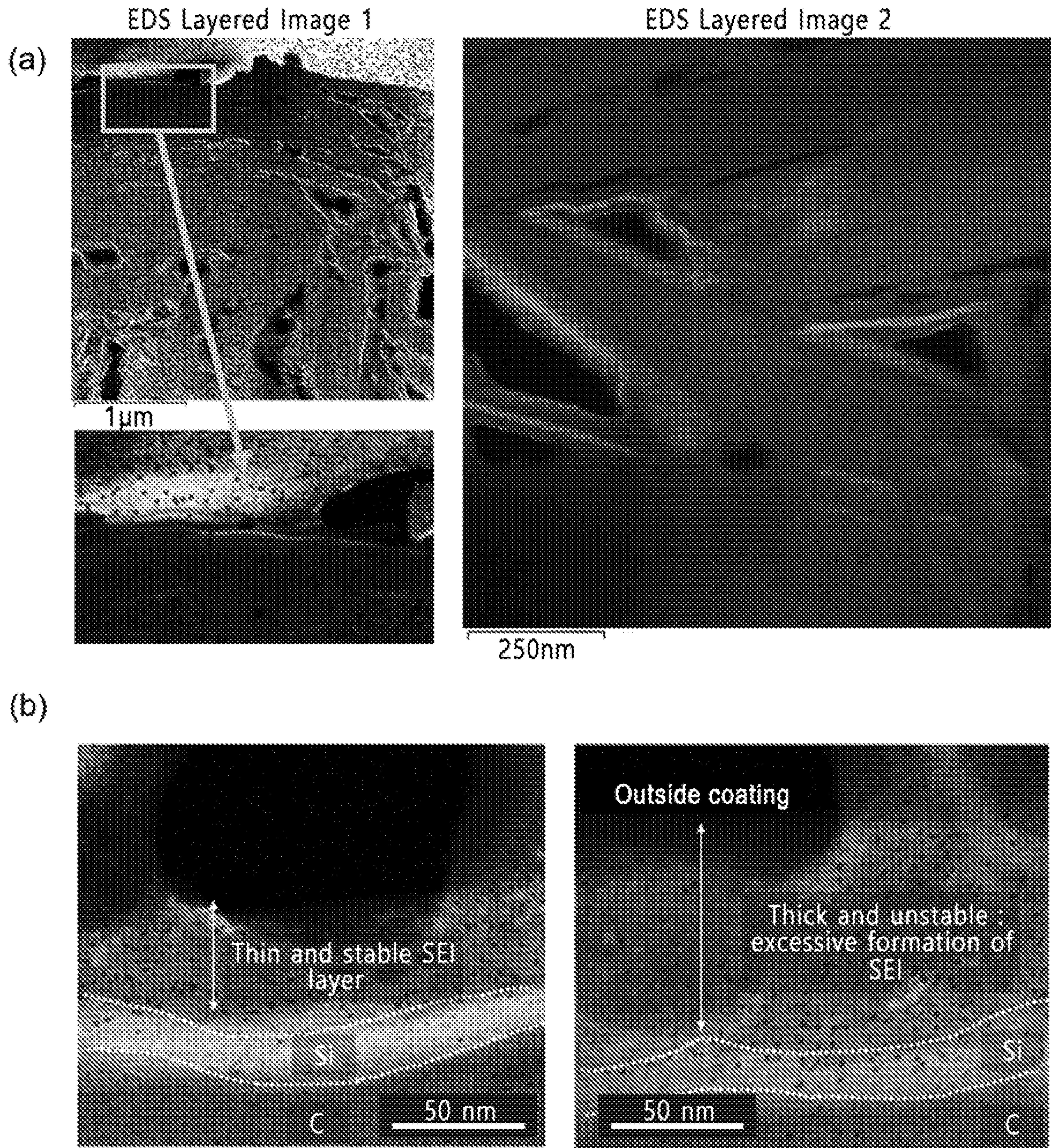
[도4]



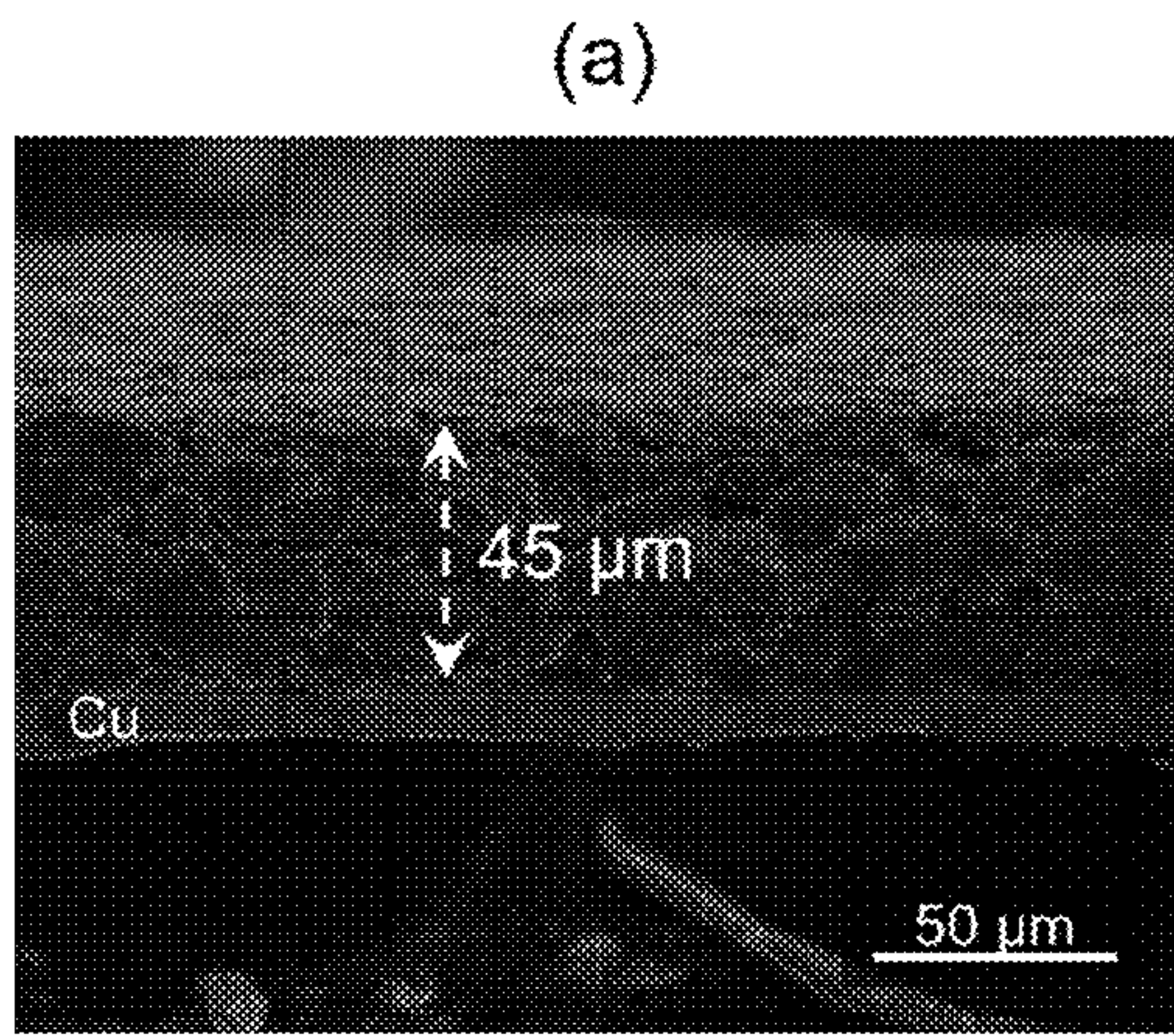
[圖5]



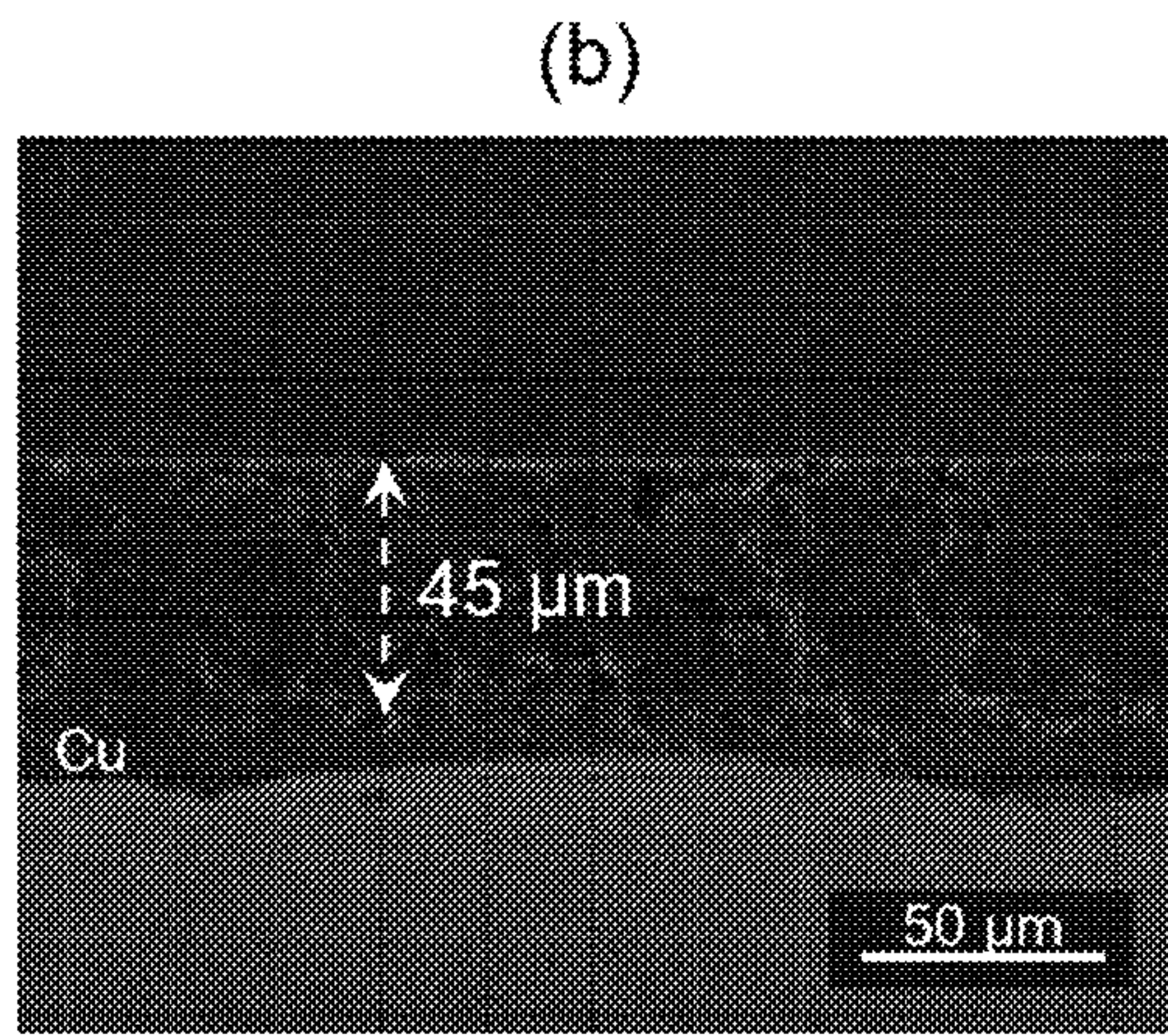
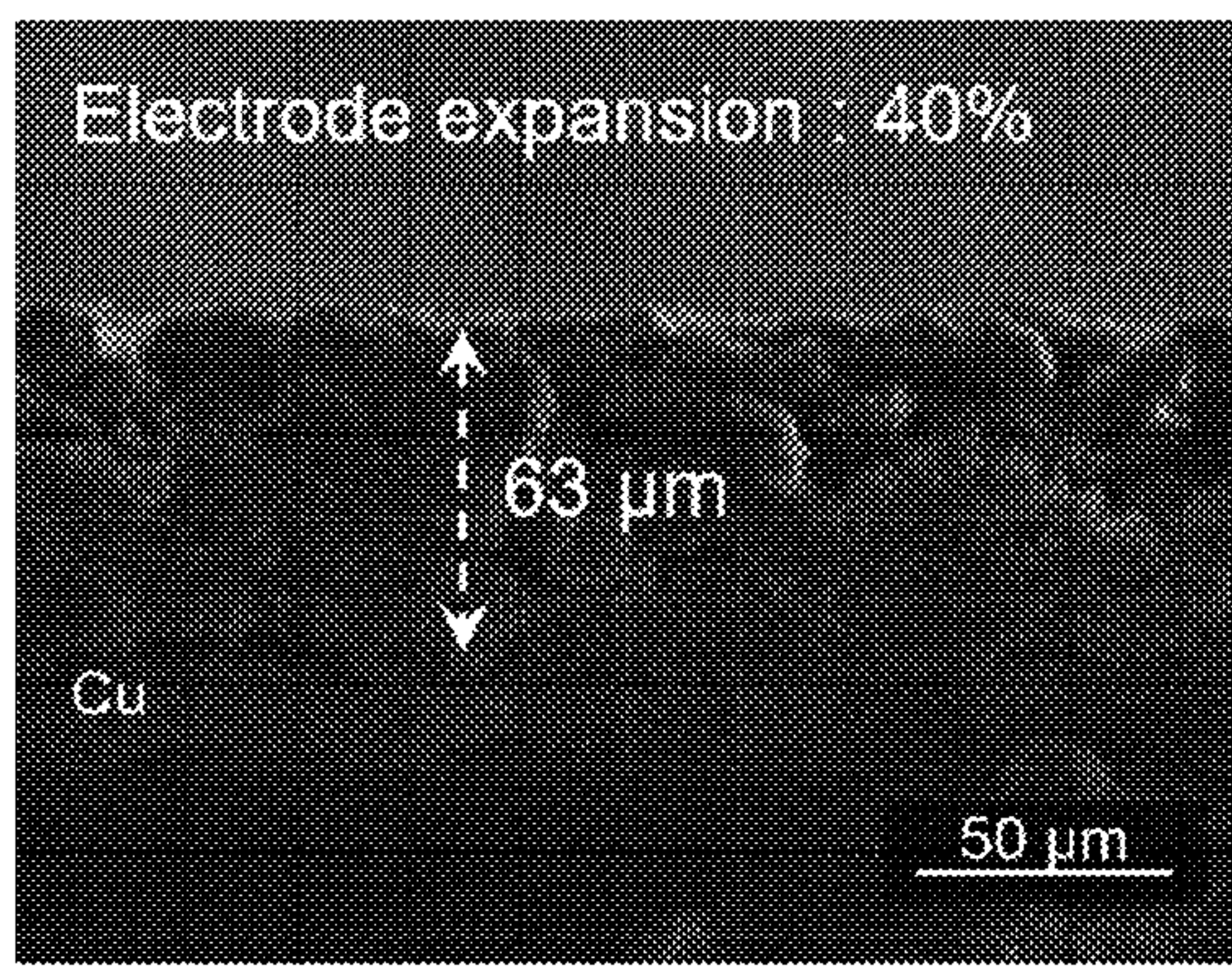
[도6]



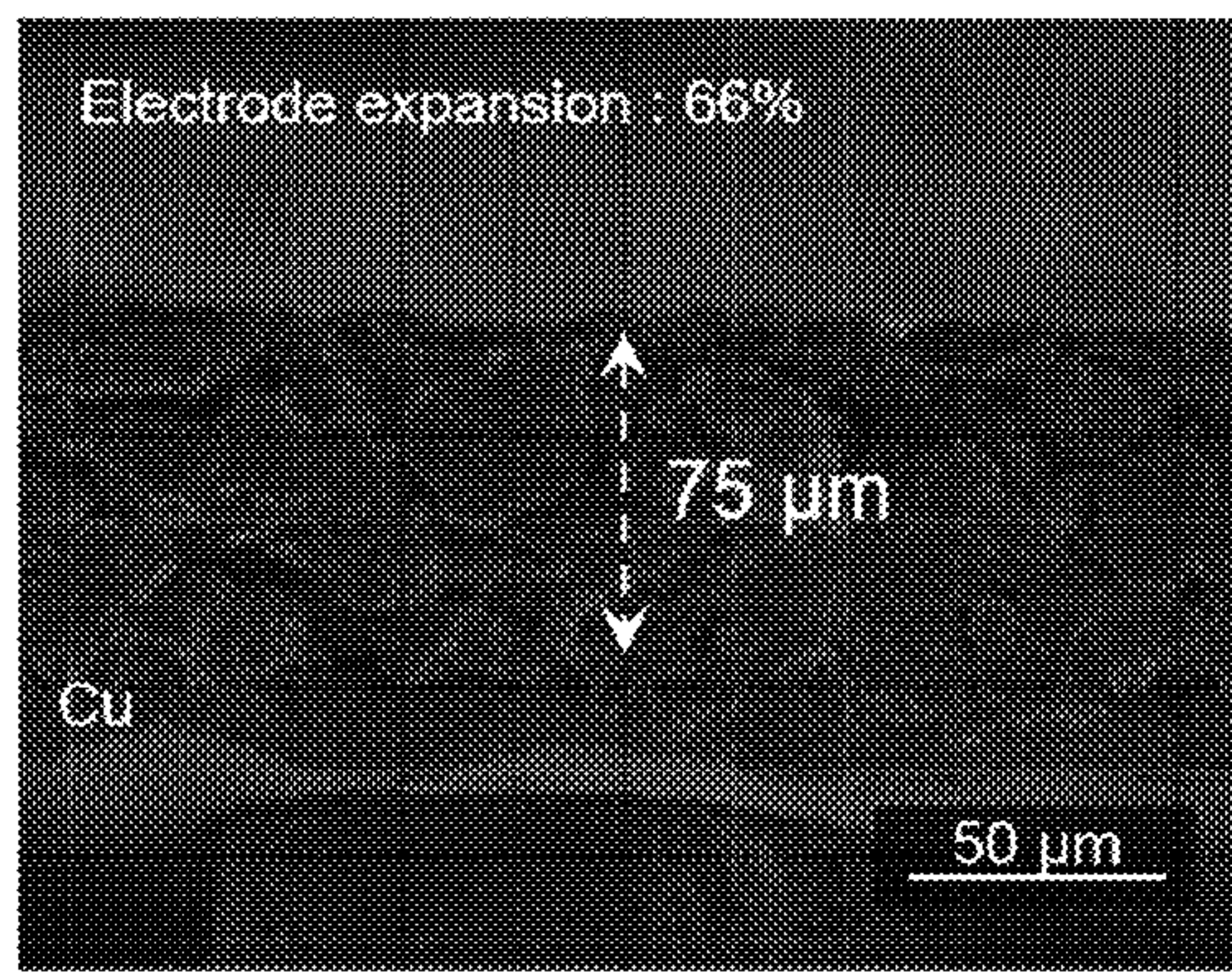
[도7]



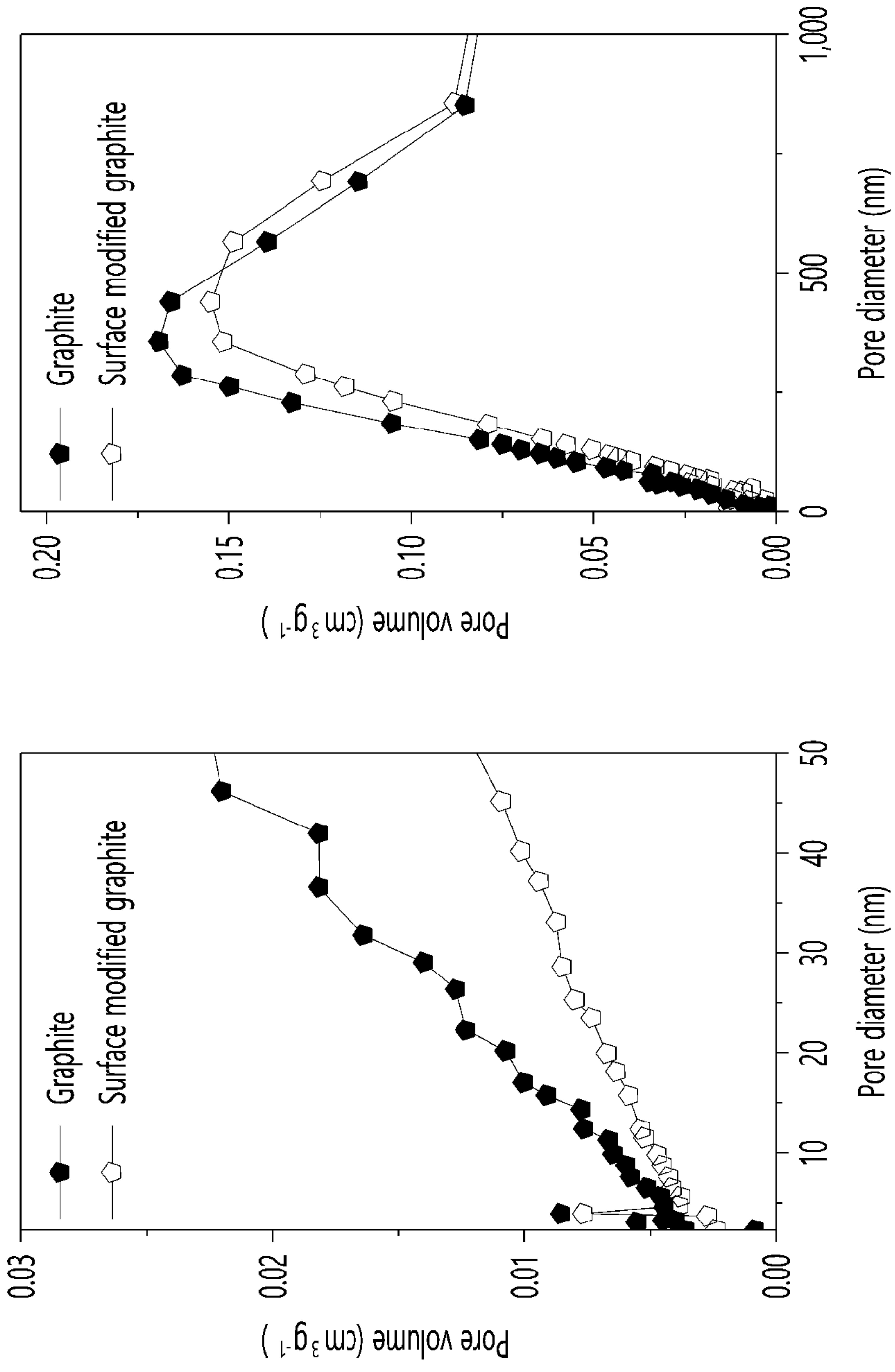
After 1<sup>st</sup> cycle



After 1<sup>st</sup> cycle



[도8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017162

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/32(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i, H01M 10/052(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 4/36; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/62; C23C 16/24; C23C 16/32; C23C 16/44

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

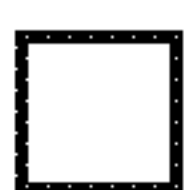
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: anode active material, carbon, silicon, chemical vapor deposition

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0044969 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 26 April 2016 See claims 1-25; paragraphs [0021]-[0026] and [0169]; and figure 6.	1-26
Y	KR 10-2015-0137946 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 09 December 2015 See claim 12; and paragraph [0022].	1-26
X	KR 10-2013-0004536 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 January 2013 See claims 1 and 12.	15-26
A	KR 10-2017-0086870 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 27 July 2017 See claims 1-5.	1-26
A	KR 10-2015-0032778 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 30 March 2015 See claims 1-8.	1-26



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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

08 SEPTEMBER 2020 (08.09.2020)

Date of mailing of the international search report

08 SEPTEMBER 2020 (08.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/017162**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0044969 A	26/04/2016	KR 10-1671347 B1	01/11/2016
KR 10-2015-0032778 A	30/03/2015	CN 104466125 A	25/03/2015
		EP 2851979 A1	25/03/2015
		JP 2015-060776 A	30/03/2015
		JP 6239326 B2	29/11/2017
		US 2015-0086870 A1	26/03/2015
		US 9859552 B2	02/01/2018
KR 10-2013-0004536 A	11/01/2013	KR 10-1342601 B1	19/12/2013
		US 2013-0004846 A1	03/01/2013
		US 9966594 B2	08/05/2018
KR 10-2017-0086870 A	27/07/2017	KR 10-1778652 B1	14/09/2017
KR 10-2015-0137946 A	09/12/2015	KR 10-1628873 B1	09/06/2016

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/32(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/62; C23C 16/24; C23C 16/32; C23C 16/44

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: 음극 활물질(anode active material), 탄소(carbon), 실리콘(silicon), 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)


**C. 관련 문헌**

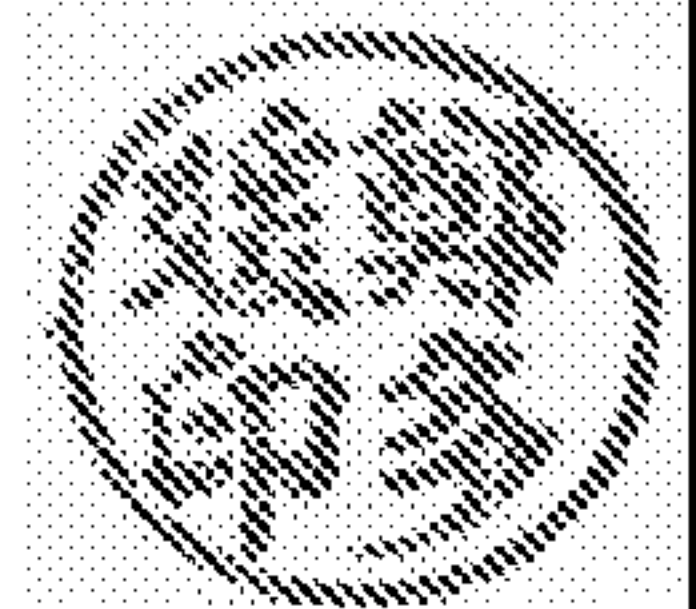
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0044969 A (울산과학기술원) 2016.04.26 청구항 1-25; 단락 [0021]-[0026], [0169]; 도면 6	1-26
Y	KR 10-2015-0137946 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2015.12.09 청구항 12; 단락 [0022]	1-26
X	KR 10-2013-0004536 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.01.11 청구항 1, 12	15-26
A	KR 10-2017-0086870 A (강원대학교산학협력단) 2017.07.27 청구항 1-5	1-26
A	KR 10-2015-0032778 A (가부시끼가이샤 도시바) 2015.03.30 청구항 1-8	1-26

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 2020년 09월 08일 (08.09.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 09월 08일 (08.09.2020)
--	---

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



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0044969 A	2016/04/26	KR 10-1671347 B1	2016/11/01
KR 10-2015-0032778 A	2015/03/30	CN 104466125 A	2015/03/25
		EP 2851979 A1	2015/03/25
		JP 2015-060776 A	2015/03/30
		JP 6239326 B2	2017/11/29
		US 2015-0086870 A1	2015/03/26
		US 9859552 B2	2018/01/02
KR 10-2013-0004536 A	2013/01/11	KR 10-1342601 B1	2013/12/19
		US 2013-0004846 A1	2013/01/03
		US 9966594 B2	2018/05/08
KR 10-2017-0086870 A	2017/07/27	KR 10-1778652 B1	2017/09/14
KR 10-2015-0137946 A	2015/12/09	KR 10-1628873 B1	2016/06/09