

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 11월 26일 (26.11.2020) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2020/235748 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01) C01B 33/027 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) C23C 16/56 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) C23C 16/24 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) C23C 16/44 (2006.01)
C01B 32/21 (2017.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011870

(22) 국제출원일: 2019년 9월 11일 (11.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0058161 2019년 5월 17일 (17.05.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘아이비에너지 (LIVENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 48547 부산시 남구 신전로 365, 108호 종합실습관, Busan (KR).

(72) 발명자: 진홍수 (JIN, Hong Soo); 48091 부산시 해운대구 해운대해변로 99, 106동 406호, Busan (KR).

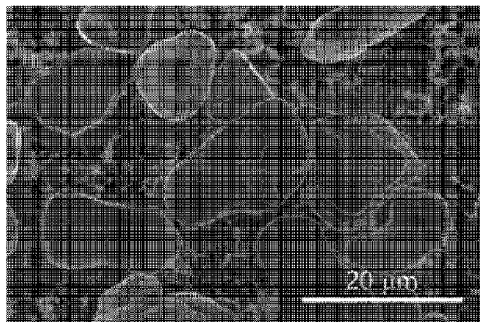
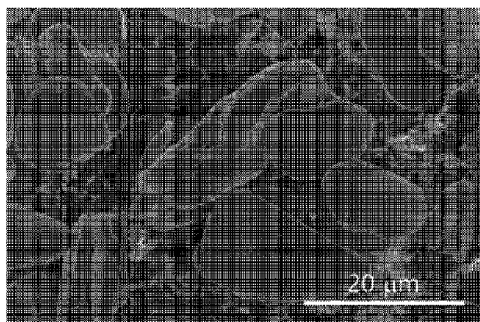
(74) 대리인: 모아특허법인 (MOA INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06109 서울시 강남구 봉은사로 213, 10층, Seoul (KR).

(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 국내 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

(54) Title: SILICON-GRAPHITE COMPOSITE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY WHICH COMPRISE SAME, AND METHOD FOR PREPARING SILICON-GRAPHITE COMPOSITE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 리튬 이차전지, 이러한 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법



(57) Abstract: According to one embodiment of the present invention, provided is a silicon-graphite composite electrode active material that is usable in a secondary battery. A silicon-graphite composite electrode active material, according to one embodiment of the present invention, is formed using, as a unit powder, a silicon-graphite composite in which silicon is mixed with a graphite material, wherein the silicon-graphite composite is formed so that silicon is placed inside the graphite material, and can be formed so that silicon is not exposed to the outer surface of the graphite material.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용될 수 있는 실리콘-흑연 복합 전극 활물질이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합 전극 활물질은 흑연 소재에 실리콘이 혼합된 실리콘-흑연 복합체를 단위 분말체로 하여 형성되고, 실리콘-흑연 복합체는 흑연 소재 내부에 실리콘이 위치한 형태로 형성되며, 흑연 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록 형성될 수 있다.

(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: 리튬 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 리튬 이차전지, 이러한 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극 활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지, 이러한 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 흑연과 실리콘이 복합되어 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] 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 있고, 이로 인해 이들 물질을 이용해 제조된 전극 활물질은 아직 활발하게 상용화되고 있지 못한 실정이다.
- [6] 예컨대, 흑연 소재를 대체할 수 있는 이차전지용 전극 활물질로 가장 주목받고 있는 실리콘은 실리콘 하나당 리튬을 4.4개까지 흡수할 수 있어 높은 용량을 제공할 수 있으나, 리튬 이온을 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 개시되어 있다.

- [8] 구체적으로, 특허문헌 1에는 흑연 등의 탄소계 소재 표면에 실리콘 코팅층을 형성해 흑연 소재로 형성된 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 형성되기 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] 이러한 문제점을 개선하기 위해 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 탄소계 소재에 실리콘층이 형성된 전극 활물질 표면에 탄소 또는 전도성 코팅층을 추가로 형성하는 구성이 개시되어 있기는 하나, 이러한 박막의 코팅층은 전극을 형성하기 위해 전극 활물질을 압연하는 과정에서 파열되어 파열된 표면을 통해 실리콘이 노출되게 되고, 이와 같이 외부로 노출된 실리콘은 전해액과의 부반응을 가속화하여 이차전지의 성능 및 수명을 저하시키는 원인으로 작용하게 된다.
- [11] 따라서, 이차전지 분야에서는 전지의 용량을 향상시키면서 동시에 우수한 사이클 특성을 확보할 수 있는 전극 활물질 및 이의 제조방법에 대한 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.
- [12] [선행기술문헌]
- [13] 특허문헌 1: 한국특허 제10-1628873호 (등록일: 2016.06.02.)
- [14] 특허문헌 2: 한국특허 제10-1866004호 (등록일: 2018.06.01.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 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

- [16] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 대표적인 구성은 다음과 같다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용될 수 있는 실리콘-흑연 복합 전극 활물질이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합 전극 활물질은 흑연 소재에 실리콘이 혼합된 실리콘-흑연 복합체를 단위 분말체로 하여 형성되고, 실리콘-흑연 복합체는 흑연 소재 내부에 실리콘이 위치한 형태로 형성되며, 흑연 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록 형성될 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘 전체 중량의 90% 이상이 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 200nm 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 모두 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 200nm 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 1 μ m 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 3 μ m 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하도록 구성될 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체 전체 중량에 대해 15wt%를 초과하도록 구성될 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, SiCl₄, SiHCl₃, Si₂Cl₆, SiH₂Cl₂, SiH₃Cl 중 하나 이상을 포함하는 원료가스를 이용해 흑연 소재에 증착될 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 20nm 내지 500nm의 두께의 박막층으로 흑연 소재에 증착될 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, SiCl₄, SiHCl₃, Si₂Cl₆, SiH₂Cl₂, SiH₃Cl 중 하나 이상을 포함하는 원료가스가 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상을 포함하는 보조가스와 함께 공급되면서 흑연 소재에 증착될 수 있다.

- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흑연 소재에 증착되는 실리콘 내에는 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상의 원소가 더 포함될 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체에 형성되는 실리콘 박막층은 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자로 형성될 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체의 외주면에 표면 코팅층이 추가로 형성될 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 실리콘-흑연 복합 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극이 제공될 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극과, 전술한 음극과, 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 이차전지가 제공될 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용될 수 있는 실리콘-흑연 복합 전극 활물질을 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합 전극 활물질은 모재가 되는 흑연 소재를 준비하는 흑연 모재 준비 단계와, 흑연 모재에 실리콘층을 형성하는 실리콘층 형성 단계와, 실리콘층이 형성된 흑연을 구형화하여 실리콘이 흑연 내부에만 위치하도록 기계적으로 조립하는 제조립 단계를 포함할 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서는 화학적 기상증착을 통해 판상의 흑연에 실리콘층이 박막층 형태로 증착되어 형성될 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서는 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 중 하나 이상을 원료가스로 이용해 실리콘층을 형성할 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서는 모재 흑연에 20nm 내지 500nm 두께의 실리콘층이 형성될 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘층 형성 단계에서는 원료가스가 보조가스와 함께 공급되면서 모재 흑연에 실리콘층이 증착될 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 보조가스는 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계는 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입한 다음 고속으로 회전시키면서 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 제조립하도록 구성될 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계는 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입해 고속으로 회전시킨 다음 추가의 흑연 소재를 더 투입해 고속 회전시키면서 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 제조립하도록 구성될 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계 이후에는 표면에 외부 코팅층을 형성하는 표면 코팅 단계가 더 포함될 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흑연 모재 준비 단계와 실리콘층 형성 단계 사이에 흑연 모재의 표면을 개질하는 표면 개질 단계가 더 포함될 수 있다.

- [42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흑연 모재 준비 단계에서 준비되는 모재 흑연은 $2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 천연 또는 인조의 판상 흑연일 수 있다. 이 외에도, 본 발명에 따른 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 흑연 소재에 실리콘이 포함된 실리콘-흑연 복합체 구조로 형성되며 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 흑연 소재의 내부에만 위치하고 흑연 소재의 외부 표면에는 존재하지 않도록 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 억제하며 나아가 전극 활물질 표면에 노출된 실리콘에 의해 전해액과의 부반응이 가속화되는 문제를 감소시킴으로써 이차전지의 수명 및 사이클 특성을 크게 향상시키는 효과를 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 사진을 예시적으로 도시한다.
- [45] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 활물질을 제조하는데 이용될 수 있는 판상의 흑연의 주사전자현미경(SEM) 사진을 예시적으로 도시한다.
- [46] 도 3은 도 2에 도시된 판상의 흑연에 실리콘 코팅층을 형성한 상태를 예시적으로 도시한다.
- [47] 도 4는 실리콘 코팅층이 형성된 판상의 흑연을 구형화하는 과정 중의 전극 활물질을 예시적으로 도시한다.
- [48] 도 5는 표면 개질 공정 전후 흑연의 비표면적 특성 변화를 예시적으로 도시한다.
- [49] 도 6은 구형화가 완료된 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체를 예시적으로 도시한다.
- [50] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체(구형화가 완료된 상태)의 단면 구조를 예시적으로 도시한다.
- [51] 도 8은 구형의 흑연에 실리콘층을 코팅한 다음 석유계 피치로 표면 코팅한 종래의 실리콘-흑연 복합체[도 10의 (a)]와 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체[도 10의 (b)]의 압연후 극판 단면 구조를 예시적으로 도시한다.
- [52] 도 9 및 도 10은 종래의 실리콘-흑연 복합체와 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체의 전기화학적 성능 시험결과를 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, 흑연 소재에 실리콘이 혼합된 실리콘-흑연 복합 전극 활물질(음극 활물질)이 제공될 수 있다.
- [57] 전술한 바와 같이 종래에 이차전지용 전극 활물질로 이용되던 흑연 소재는 용량 한계 및 고속 충전시 출력 특성이 저하되는 등의 문제가 있고, 실리콘 소재는 전도 전도도가 낮으며 충방전시 상당한 부피팽창을 일으켜 전극 활물질 및 극판에 심각한 손상을 발생시킴으로써 이차전지의 사이클 특성을 크게 저하시키는 문제가 있다.
- [58] 이에 반해, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 흑연 소재에 실리콘이 혼합된 복합 구조로 형성되어 있어 흑연으로 만들어진 통상의 전극 활물질에 비해 전지 용량을 크게 개선할 수 있으며, 후술하는 바와 같이 전극 활물질에 포함되는 실리콘은 흑연 소재의 외부 표면에는 노출되지 않고 모두 흑연 소재의 내측에 위치하도록(보다 바람직하게는 흑연 소재 내부로 상당히 깊숙하게 위치하도록) 구성되어 있기 때문에 압연 공정을 통해 전극 활물질로 전극을 형성하는 과정에서 실리콘이 전해액에 노출되어 부반응을 일으키는 문제를 방지하고 실리콘이 흑연 소재 내부에서만 팽창/수축해 실리콘의 부피팽창에 의해 이차전지의 수명 및 성능이 저하되는 문제를 억제할 수 있도록 구성되어 있다.
- [59] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 흑연 소재에 실리콘 소재가 혼합된 실리콘-흑연 복합체(도 1에 확대 도시된 분말 덩어리)를 이용해 형성되도록 구성될 수 있다.
- [60] 이러한 실리콘-흑연 복합체는 이차전지의 전극 활물질을 형성하는 단위

분말체의 기능을 하며, 흑연 소재에 실리콘이 박막층 등으로 형성되도록 구성될 수 있으며, 이러한 실리콘-흑연 복합체는 이차전지의 용량에 따라 다수가 모여 전극 활물질을 형성하게 된다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘은 화학적 기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition) 등의 방법으로 흑연 소재에 증착되어 형성되도록 구성될 수 있으며, 실리콘은 흑연 소재의 외부 표면으로는 노출되지 않고 모두 흑연 소재의 내부에 위치하도록 구성될 수 있다.

[62] 이와 같이 전극 활물질을 형성하는 단위 분말체의 기능을 하는 실리콘-흑연 복합체를 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로는 실리콘이 노출되지 않도록 모든 실리콘을 흑연 소재의 내부에 위치시키도록 구성하게 되면, 외부로 노출된 실리콘의 팽창/수축에 의해 극판이 손상되는 것을 억제할 수 있고 외부로 노출된 실리콘이 전해액과 접촉해 부반응이 가속화되는 것을 방지할 수 있어 이차전지의 성능 및 수명을 크게 향상시킬 수 있게 된다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하도록, 보다 바람직하게는 15wt%를 초과하도록 구성될 수 있다. 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.

[64] 예컨대, 종래에 알려진 실리콘-흑연 복합 전극 활물질은 실리콘의 팽창/수축에 의한 이차전지의 사이클 특성 저하 문제로 인해 적은 양의 실리콘만 전극 활물질에 포함되도록 구성되어 있었다. 그러나, 본 발명의 일 실시예 따른 전극 활물질은 실리콘이 모두 흑연 소재 내부에 위치하고 흑연 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 있기 때문에 보다 많은 실리콘을 실리콘-흑연 복합체에 혼합하여 이차전지의 용량을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자를 갖도록 형성될 수 있다. 비정질 또는 준결정질의 실리콘은 결정질 실리콘과 달리 리튬이 흡수되는 방향성이 없어 균일하게 부피팽창을 할 수 있으며 리튬의 이동 속도가 높고 결정질 실리콘에 비해 리튬의 흡수나 탈리에 스트레스나 스트레인 이 적게 걸려 안정적으로 구조를 유지할 수 있는 장점을 갖는다. 따라서, 실리콘을 비정질 또는 준결정질의 입자로 형성하게 되면 보다 많은 양의 실리콘이 전극 활물질에 함유되어도 실리콘의 팽창에 의해 이차전지가 손상되는 문제를 방지할 수 있게 된다.

- [66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체에서 흑연 소재 내에 위치하는 실리콘은 전체 실리콘 중량의 90% 이상이 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 적어도 200nm 이상의 깊이에 위치하도록, 보다 바람직하게는 모든 실리콘이 외부의 표면으로부터 적어도 200nm 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [67] 이와 같이, 전극 활물질을 형성하는 실리콘-흑연 복합체에서 실리콘을 흑연 소재의 내측으로 보다 깊이 위치시키게 되면, 실리콘이 외부 표면으로 노출되어 전해액과 접촉하여 부반응을 발생시키는 것을 효과적으로 방지함으로써 이차전지의 성능 및 수명을 더욱 크게 향상시킬 수 있게 된다.
- [68] 이러한 효과를 보다 극대화할 수 있도록, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체는 실리콘-흑연 복합체의 표면으로부터 1 μ m, 보다 바람직하게는 3 μ m 이상의 깊이에 위치하도록 구성될 수 있다.
- [69] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 실리콘-흑연 복합체의 중심부로부터 최외측 실리콘까지의 두께 또는 거리 보다 최외측 실리콘과 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면 사이의 두께 또는 거리가 더 크게 형성되도록 구성될 수도 있다. 이러한 구조에 의하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 전극 활물질이 실리콘과 흑연이 혼합된 코어 주위를 흑연 물질이 둘러싸는 코어-셸(core-shell) 형상의 구조로 형성될 수 있어, 실리콘이 흑연 내부 깊숙한 위치에 안정적으로 위치해 기능할 수 있게 된다.
- [70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체의 외주면에는 표면 코팅층이 더 포함될 수 있다. 실리콘-흑연 복합체의 외주면에 형성되는 표면 코팅층은 전자 전달 경로를 제공해 전기 전도도를 향상시키며 충방전시 실리콘의 부피 변화를 억제하여 극판 안정성을 향상시키는 기능을 할 수 있다.
- [71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘-흑연 복합체의 외주면에 형성되는 표면 코팅층은 실리콘-흑연 복합체를 구성하는 흑연과는 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.
- [72] 다만, 표면 코팅층은 반드시 구비되어야 하는 것은 아니고 표면 코팅층을 생략하고 전극 활물질을 형성하는 것도 가능하며, 전술한 탄소 소재의 표면 코팅층에 더하여 추가의 코팅층(도전성 코팅층 등)을 형성하는 것도 가능하다.
- [73] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 전극 활물질을 포함하는 전극(음극) 및 이차전지가 제공될 수 있다.
- [74] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 및 이차전지는 전술한 실리콘-흑연 복합체로 형성된 전극 활물질을 포함할 수 있으며, 전극 활물질을 형성하는 실리콘-흑연 복합체는 앞서 설명한 바와 같이 흑연 소재 내부에 실리콘이 혼합된 구조로 형성될 수 있다.

- [75] 이러한 구성에 의하면, 실리콘이 흑연 소재 내측에 위치하여 혼삽된 구조로 실리콘-흑연 복합체가 형성될 수 있어 실리콘에 의한 전지 용량 증대를 도모하면서 실리콘의 부피 팽창 및 전해액과의 접촉에 의한 전극 및 이차전지의 성능/수명 저하 문제를 효과적으로 억제할 수 있게 된다.
- [76] 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.
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 전술한 바와 같이 실리콘의 부피 팽창에 따른 전극 손상 등의 문제를 안정적으로 제어할 수 있기 때문에 종래에 비해 보다 많은 양의 실리콘을 전극 활물질에 포함시켜 충분히 전지 용량을 확대할 수 있기 때문에 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 부피 팽창 문제가 더욱 효과적으로 제어될 수 있게 된다.
- [78] 본 발명에 따른 전극 활물질의 제조방법
- [79] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 흑연 소재에 실리콘이 추가된 실리콘-흑연 복합 전극 활물질(구체적으로는, 전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체)의 제조방법이 제공된다.
- [80] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질(전극 활물질을 구성하는 실리콘-흑연 복합체)은 (i) 흑연 소재(예컨대, 판상의 흑연)를 준비하는 모재 흑연 준비 단계, (ii) 준비된 모재 흑연에 실리콘을 형성하는 실리콘층 형성 단계, (iii) 실리콘층이 형성된 흑연을 구형화하여 실리콘이 흑연 내부에만 위치하도록 기계적으로 조립하는 제조 단계들을 포함할 수 있다.
- [81] 모재 흑연 준비 단계는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체의 기본 소재가 되는 흑연 모재를 준비하는 단계로, 모재는 판상의 구조를 갖는 천연 혹은 인조 흑연이 될 수 있고, 예컨대 2 μ m 내지 20 μ m의 입도 크기를 갖는 소재로 형성될 수 있다.
- [82] 실리콘층 형성 단계는 전극 활물질의 고용량화를 위해 실리콘 소재를 판상의 흑연 모재에 피복하는 단계로, 실리콘층 형성은 화학적 기상증착 등을 통해 수행될 수 있다.
- [83] 구체적으로, 실리콘층은 실리콘을 함유하는 원료가스를 고온의 반응실로 주입해 모재 흑연에 증착하는 방식으로 수행될 수 있으며, 400°C 내지 700°C의 온도로 승온된 반응실로 SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, SiCl₄, SiHCl₃, Si₂Cl₆, SiH₂Cl₂, SiH₃Cl 등의 원료가스를 주입해 판상의 흑연 소재에 실리콘 코팅층을 증착하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [84] 이러한 방법에 의하면, 상대적으로 저온(400°C 내지 700°C의 온도범위)에서 흑연 소재에 실리콘층을 형성할 수 있기 때문에, 실리콘 코팅층을 결정질이 아닌

비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자로 형성될 수 있게 된다.

- [85] 한편, 실리콘 코팅층 형성은 전술한 원료가스와 함께 탄소, 질소, 게르마늄 등을 함유하는 보조가스를 함께 주입하면서 수행될 수 있다. 이와 같이, 탄소, 질소, 게르마늄 등의 물질을 포함하는 보조가스를 함께 공급하면서 실리콘 증착을 수행하게 되면 흑연 소재에 형성되는 실리콘층에 탄소, 질소, 게르마늄 등의 물질이 함유되게 되고, 실리콘 증착층에 포함되는 이러한 물질들은 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘 원자들이 뭉쳐져 실리콘이 조대하게 형성되는 것을 방지함으로써 실리콘의 팽창을 효과적으로 억제할 수 있으며 전기 전도도 및/또는 리튬 이온 전도도를 향상시켜 이차전지의 전극 손상 및 수명 단축을 더욱 저감하는 기능을 수행할 수 있다.
- [86] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질을 형성하는 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의 전체 중량에 대해 10wt%를 초과하도록, 보다 바람직하게는 15wt%를 초과하도록 형성될 수 있으며, 20nm 내지 500nm 범위의 두께를 갖는 박막층 형태로 형성될 수 있다.
- [87] 제조립 단계는 실리콘층이 형성된 흑연을 구형화하는 단계로, 제조립 단계를 통해 모재 흑연에 증착된 실리콘층은 흑연 내부의 위치로 이동해 기계적으로 제조립됨으로써 실리콘층이 외부 표면 밖으로 노출되지 않는 실리콘-흑연 복합체가 형성될 수 있게 된다.
- [88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계는 (i) 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입한 다음 고속으로 회전시키면서 실리콘-흑연 복합체를 형성하거나, (ii) 먼저 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입해 고속으로 회전시킨 다음 소정의 시간이 경과된 이후에 추가의 흑연 소재를 투입해 함께 구형화를 진행하는 방식으로 수행될 수 있으며, 이러한 공정 과정을 통해 실리콘층이 흑연 소재 내부에만 위치하고 외부 표면으로는 노출되지 않는 실리콘-흑연 복합체가 형성되도록 구성될 수 있다.
- [89] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 모재 흑연을 준비한 다음 모재 흑연에 실리콘 코팅층을 형성하기 전에 모재 흑연 소재의 표면을 개질하는 표면 개질 단계가 더 포함될 수 있다. 표면 개질은 모재 흑연에 형성되어 있는 미세 기공을 메꾸어 실리콘이 팽창할 공간이 확보되기 어려운 미세 기공에 실리콘이 유입되는 것을 방지하도록 하는 단계로, 표면 개질 공정을 수행하게 되면 모재 흑연에 형성된 50nm 이하의 미세 기공은 이중의 비정질 또는 결정질 탄소로 채워지게 되어 모재 흑연 소재의 비표면적이 감소될 수 있게 되고[표면 개질 공정을 거치게 되면 모재 흑연은 내부의 미세 기공이 이중의 비정질 혹은 결정질 탄소로 채워져 도 5에 도시된 바와 같이 비표면적이 2~10 m²/g에서 1~5 m²/g로 작아질 수 있게 됨], 이로 인해 실리콘층은 모재 흑연 내부에 존재하는 큰 공동과 흑연 외부에만 형성될 수 있게 된다. 미세 기공에 형성되는 실리콘 코팅층은 실리콘의 팽창에 필요한 공간을 충분히 제공받지 못하여 모재 흑연에 균열을 유발할 수 있는데, 표면 개질 공정을 거치게 되면 이러한 미세 기공에 실리콘

- 코팅층이 형성되는 것을 방지해 이러한 모재 흑연의 손상을 억제할 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면 개질 공정은 석유계 피치, 석탄계 피치, 레진, 아스팔트, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 전구체를 모재 흑연 표면에 피복하는 방식으로 수행될 수 있다. 예컨대, 석유계 피치, 석탄계 피치, 레진, 아스팔트 등의 전구체는 회전로 또는 분위기로 등을 이용해 모재 흑연에 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 피복이 진행될 수 있다. 한편, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 전구체는 기상증착장치 또는 회전로 등을 이용해 모재 흑연에 피복될 수 있으며, $800^{\circ}C$ 내지 $1,000^{\circ}C$ 의 온도에서 판상의 흑연에 대해 전구체를 분당 3L 내지 8L의 유량으로 흘려줌으로써 표면에 피복될 수 있다.
- [91] 이와 같은 방식으로 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 전극 활물질은 실리콘이 흑연 소재 내부에 안정적으로 위치한 상태(보다 바람직하게는 흑연 소재 내부로 깊숙하게 위치한 상태)로 형성되기 때문에 실리콘이 전해액과 접촉해 부반응을 일으킬 위험을 감소시키고 전극 및 이차전지의 성능 및 수명을 더욱 향상시킬 수 있게 된다.
- [92] 예컨대, 흑연 소재의 표면에 실리콘층이 증착된 종래의 실리콘-흑연 복합체는 도 8의 (a)에 도시된 바와 같이 전극 활물질을 압연해 전극을 형성하는 과정에서 활물질의 조직이 크게 부서지고 파열되는데 반해, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체는 도 8의 (b)에 도시된 바와 같이 압연 공정 이후에도 조직 구조가 견고하게 유지되어 실리콘이 외부로 노출되지 않고 흑연 소재 내부에 유지되어 있음을 확인할 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조립 단계 이후에는 불활성 분위기에서 열처리를 수행해 기계적으로 제조립된 실리콘-흑연 복합체가 하나의 구조체로 더욱 일체화되도록 구성될 수 있다. 이러한 열처리는 반응 챔버 내에 진공의 환경을 조성한 다음 Ar, N_2 등의 불활성 가스를 주입한 상태에서 챔버 내부를 $800^{\circ}C$ 이상의 고온으로 승온시켜 열처리를 수행한 뒤 공냉 등으로 냉각하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [94] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 과정을 통해 완성된 실리콘-흑연 복합체의 표면에 외부 코팅층을 형성하는 표면 코팅 단계가 추가로 수행될 수 있다. 이러한 표면 코팅은 전기전도성을 향상시켜 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질과 이를 구비하는 전극/이차전지의 성능 및 수명을 향상시키는 기능을 수행할 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면 코팅은 전극 활물질을 형성하는 실리콘-흑연 복합체의 표면에 탄소 소재(예컨대, 실리콘-흑연 복합체의 기본 소재가 되는 판상의 흑연과 다른 종류의 탄소 소재; 쿨타르 피치, 석유계 피치, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리염화 비닐, 에틸렌, 아세틸렌, 메탄 등)로 구성될 수 있다. 다만, 표면 코팅층은 반드시 구비되어야 하는 것은 아니고 표면 코팅층을 생략하고 전극 활물질을 형성하는 것도 가능하며, 전술한

탄소 소재의 표면 코팅층에 더하여 추가의 코팅층(도전성 코팅층 등)을 형성하는 것도 가능하다.

[96] 본 발명에 따른 전극 활물질(실리콘-흑연 복합체)의 구체적인 실시 형태

[97] ① 실시예 1 (GPS-1)

[98] 먼저, 4 μ m의 평균 입도를 갖는 판상 형태의 흑연 재료를 준비한다. 다음으로, 흑연 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 580°C까지 승온시킨다. 580°C의 온도에 도달한 이후에는 순도 99.999%의 SiH₄를 약 17분간 흘려주고, 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 공냉하여 판상의 흑연에 실리콘 코팅층을 도포한다. 이후에는 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 투입하고 16,000RPM의 회전속도에서 10분간 기계연마를 진행한 다음 추가의 흑연 소재를 장비에 투입하고 7,000rpm의 회전속도로 회전시키면서 실리콘 코팅층이 흑연 소재 내부로 이동하여 위치되도록 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 재조립한다. 재조립 이후에는 재조립된 실리콘-흑연 복합체를 반응 챔버에 넣고 챔버를 진공 및 불활성 가스 환경에서 900°C로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

[99] ② 실시예 2 (GPS-2)

[100] 먼저, 4 μ m의 평균 입도를 갖는 판상 형태의 흑연 재료를 준비한다. 다음으로, 흑연 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 580°C까지 승온시킨다. 580°C의 온도에 도달한 이후에는 순도 99.999%의 SiH₄를 약 20분간 흘려주고, 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 공냉하여 판상의 흑연에 실리콘 코팅층을 도포한다. 이후에는 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다. 재조립은 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 투입하고 16,000RPM의 회전속도에서 10분간 기계연마를 진행한 다음 추가의 흑연 소재를 장비에 투입하고 7,000rpm의 회전속도로 회전시키면서 실리콘 코팅층이 흑연 소재 내부로 이동하여 위치되도록 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 재조립한다. 재조립 이후에는 재조립된 실리콘-흑연 복합체를 반응 챔버에 넣고 챔버를 진공 및 불활성 가스 환경에서 900°C로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

[101] ③ 실시예 3 (GPS-3)

[102] 먼저, 4 μ m의 평균 입도를 갖는 판상 형태의 흑연 재료를 준비한다. 다음으로, 흑연 10g을 회전로에 투입하고 회전로 내부를 질소분위기로 진공 치환한 뒤 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 580°C까지 승온시킨다. 580°C의 온도에 도달한 이후에는 순도 99.999%의 SiH₄를 약 25분간 흘려주고, 순도 99.999%의 질소를 흘려주며 공냉하여 판상의 흑연에 실리콘 코팅층을 도포한다. 이후에는 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 넣어 재조립을 진행한다.

제조립은 실리콘 코팅층이 증착된 판상의 흑연을 구형화 장비에 투입하고 16,000RPM의 회전속도에서 10분간 기계연마를 진행한 다음 추가의 흑연 소재를 장비에 투입하고 7,000rpm의 회전속도로 회전시키면서 실리콘 코팅층이 흑연 소재 내부로 이동하여 위치되도록 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 제조립한다. 제조립 이후에는 제조립된 실리콘-흑연 복합체를 반응 챔버에 넣고 챔버를 진공 및 불활성 가스 환경에서 900°C로 승온시켜 열처리를 하고 공냉을 수행한다.

[103] ④ 비교예 (PS)

[104] 비교예는 특허문헌 1에 개시된 실시예의 공정 조건에 따라 제조된 실리콘-흑연 복합체로, 구상의 흑연을 원재료로 하여 그 위에 SiH_4 를 분해시켜 실리콘 코팅층을 증착한 다음 표면에 석유계 피치를 코팅해 실리콘-흑연 복합체를 형성하였다.

[105] 도 9 및 도 10을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 활물질(실리콘-흑연 복합체; 실시예 1 내지 3)과 비교예 사이의 성능이 비교되어 정리되어 있다. 도 9에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체는 높은 용량을 확보하면서 동시에 우수한 사이클 특성을 제공함을 확인으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘-흑연 복합체는 도 10의 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이 (용량 향상을 위해 흑연 소재에 실리콘을 추가하였음에도) 충방전을 반복하더라도 실리콘의 팽창/수축에 의해 전지의 수명이 크게 감소되지 않고 높은 전지 성능을 유지하고 있음을 확인할 수 있다[예컨대, 도 10의 (b)에 도시된 바와 같이 95% 이상의 50 주기 순환 유지율을 나타내며, 도 10의 (c)에 도시된 바와 같이 보다 우수한 율속 특성을 나타냄].

[106] 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.

[107] 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 이용될 수 있는 실리콘-흑연 복합 전극 활물질이며,
 흑연 소재에 실리콘이 혼합된 실리콘-흑연 복합체를 단위 분말체로 하여
 형성되고,
 상기 실리콘-흑연 복합체는 흑연 소재 내부에 실리콘이 위치한 형태로
 형성되며,
 상기 흑연 소재의 외부 표면에는 실리콘이 노출되지 않도록 형성되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘 전체 중량의 90%
 이상이 실리콘-흑연 복합체의 외부 표면으로부터 200nm 이상의 깊이에
 위치하도록 구성되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 모두 실리콘-흑연
 복합체의 외부 표면으로부터 200nm 이상의 깊이에 위치하도록 구성되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의
 외부 표면으로부터 1 μ m 이상의 깊이에 위치하도록 구성되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체의
 외부 표면으로부터 3 μ m 이상의 깊이에 위치하도록 구성되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체 전체
 중량에 대해 10wt%를 초과하는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 실리콘-흑연 복합체에 포함되는 실리콘은 실리콘-흑연 복합체 전체
 중량에 대해 15wt%를 초과하는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 실리콘은 SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, SiCl₄, SiHCl₃, Si₂Cl₆, SiH₂Cl₂, SiH₃Cl 중
 하나 이상을 포함하는 원료가스를 이용해 흑연 소재에 증착되는,
 이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.

- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 실리콘은 20nm 내지 500nm의 두께의 박막층으로 흑연 소재에 증착되는,
이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 실리콘은 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 중 하나 이상을 포함하는 원료가스가 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상을 포함하는 보조가스와 함께 공급되면서 흑연 소재에 증착되는,
이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
흑연 소재에 증착되는 실리콘 내에는 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상의 원소가 더 포함되는,
이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 실리콘-흑연 복합체에 형성되는 실리콘 박막층은 비정질 또는 준결정질의 실리콘 입자로 형성되는,
이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 실리콘-흑연 복합체의 외주면에 표면 코팅층이 추가로 형성되는,
이차전지용 실리콘-흑연 복합 전극 활물질.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 실리콘-흑연 복합 전극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 15] 양극과,
제14항에 기재된 음극과,
상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는,
리튬 이차전지.
- [청구항 16] 이차전지에 이용될 수 있는 실리콘-흑연 복합 전극 활물질을 제조하는 방법이며,
모재가 되는 흑연 소재를 준비하는 흑연 모재 준비 단계와,
흑연 모재에 실리콘층을 형성하는 실리콘층 형성 단계와,
실리콘층이 형성된 흑연을 구형화하여 실리콘이 흑연 내부에만 위치하도록 기계적으로 조립하는 재조립 단계를 포함하는,
실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 실리콘층 형성 단계에서는 화학적 기상증착을 통해 판상의 흑연에 실리콘층이 박막층 형태로 증착되어 형성되는,
실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,

상기 실리콘층 형성 단계에서는 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 중 하나 이상을 원료가스로 이용해 실리콘층을 형성하는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 19] 제17항에 있어서,

상기 실리콘층 형성 단계에서는 모재 흑연에 2nm 내지 500nm 두께의 실리콘층이 형성되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,

상기 실리콘층 형성 단계에서는 상기 원료가스가 보조가스와 함께 공급되면서 모재 흑연에 실리콘층이 증착되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 21] 제20항에 있어서,

상기 보조가스는 탄소, 질소, 게르마늄 중 하나 이상을 포함하는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 22] 제21항에 있어서,

상기 제조립 단계는 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입한 다음 고속으로 회전시키면서 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 제조립하도록 구성되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 23] 제21항에 있어서,

상기 제조립 단계는 실리콘층이 형성된 모재 흑연을 구형화 장비 내로 투입해 고속으로 회전시킨 다음 추가의 흑연 소재를 더 투입해 고속 회전시키면서 실리콘-흑연 복합체를 기계적으로 제조립하도록 구성되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[청구항 24] 제22항 또는 제23항에 있어서,

상기 제조립 단계 이후에는 표면에 외부 코팅층을 형성하는 표면 코팅 단계가 더 포함되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

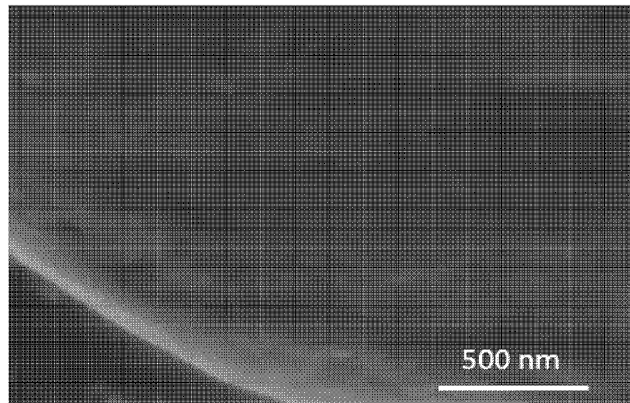
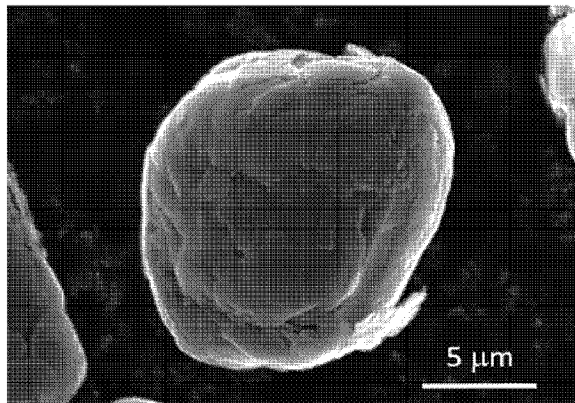
[청구항 25] 제24항에 있어서,

상기 흑연 모재 준비 단계와 상기 실리콘층 형성 단계 사이에 흑연 모재의 표면을 개질하는 표면 개질 단계가 더 포함되는, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

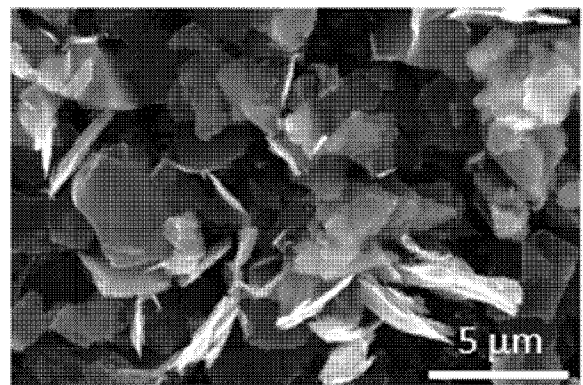
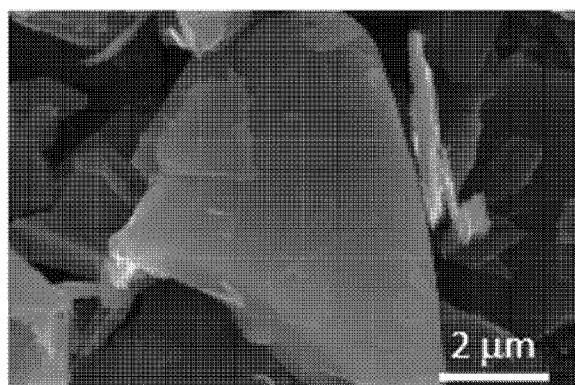
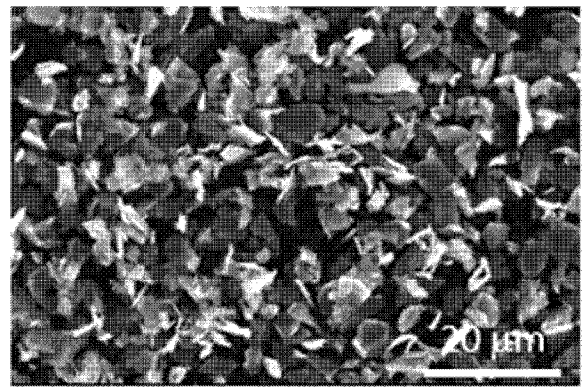
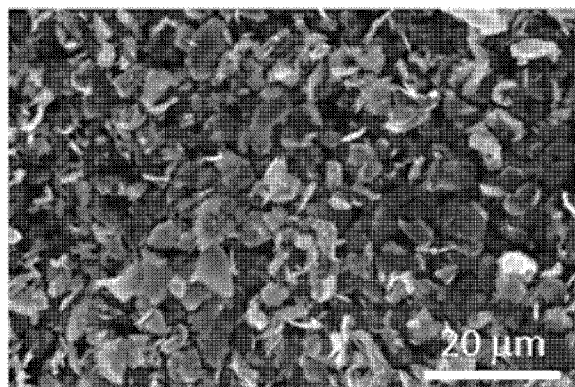
[청구항 26] 제25항에 있어서,

상기 흑연 모재 준비 단계에서 준비되는 모재 흑연은 $2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 천연 또는 인조의 판상 흑연인, 실리콘-흑연 복합 전극 활물질의 제조방법.

[도1]



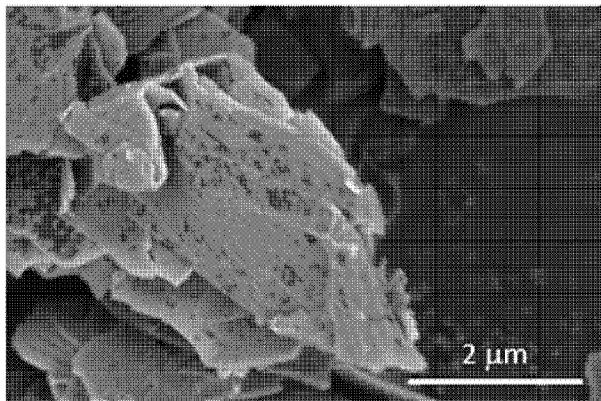
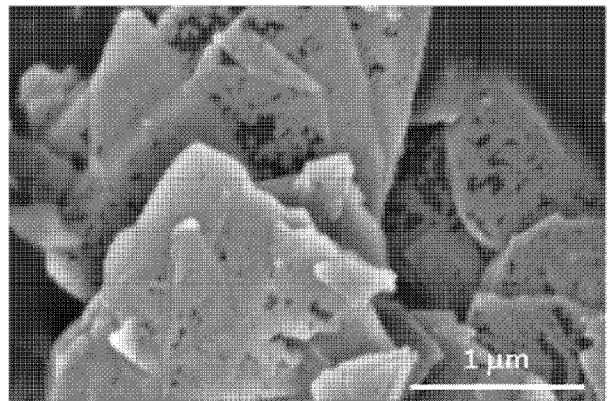
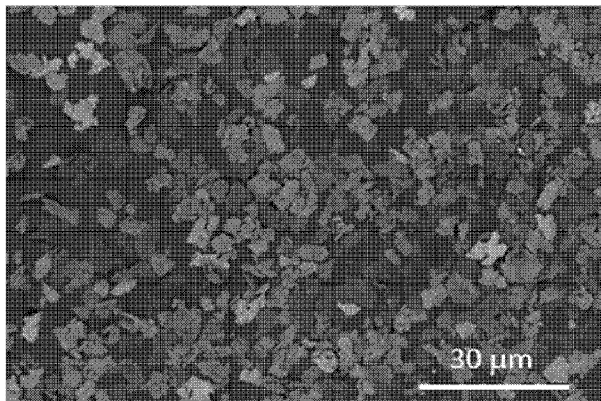
[도2]



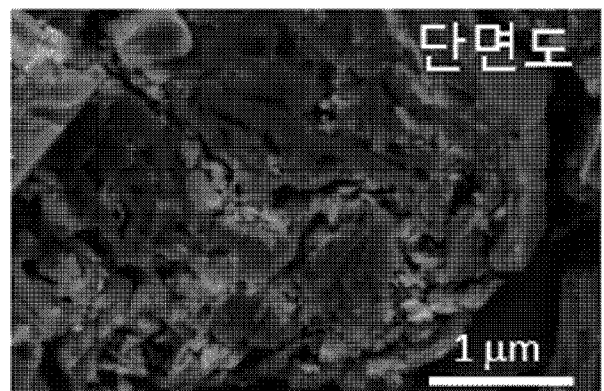
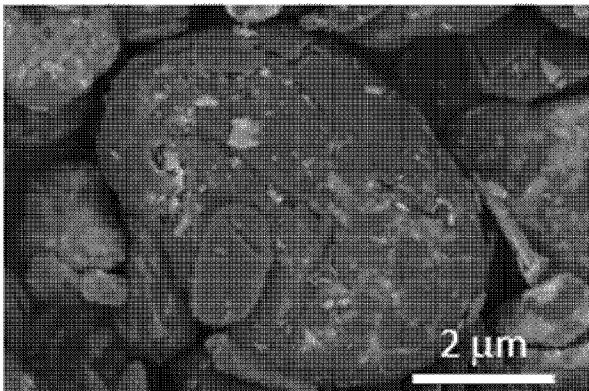
(a)

(b)

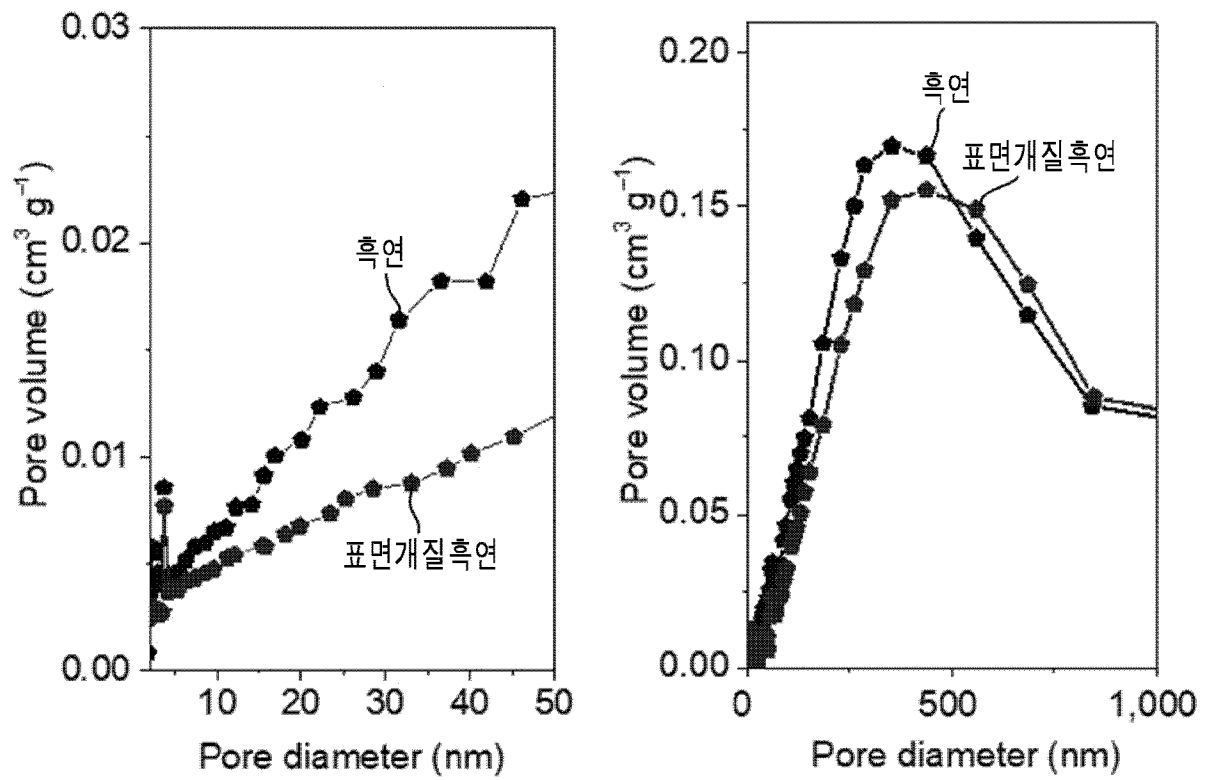
[도3]



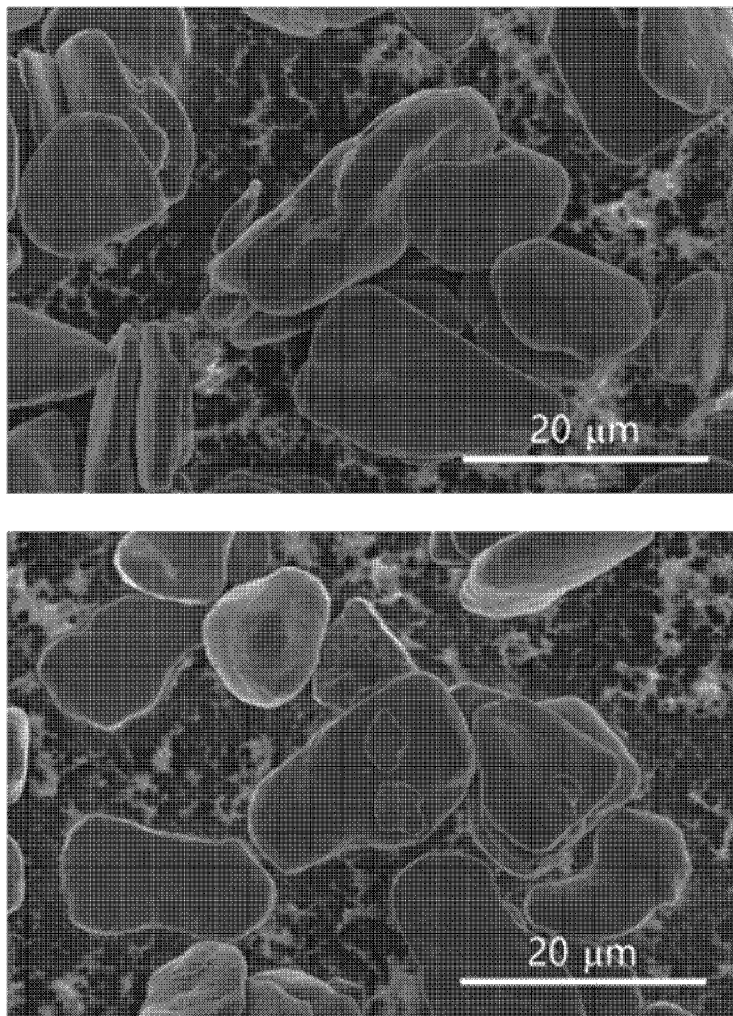
[도4]



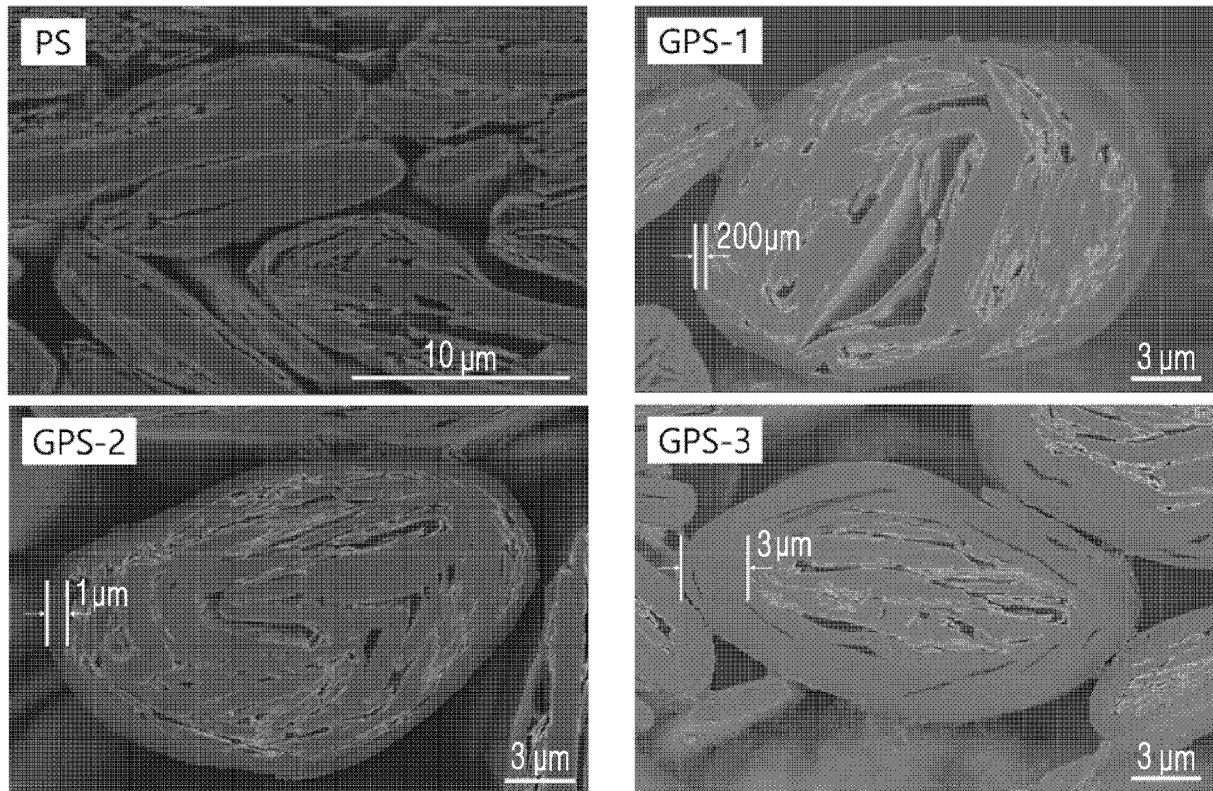
[도5]



[도6]



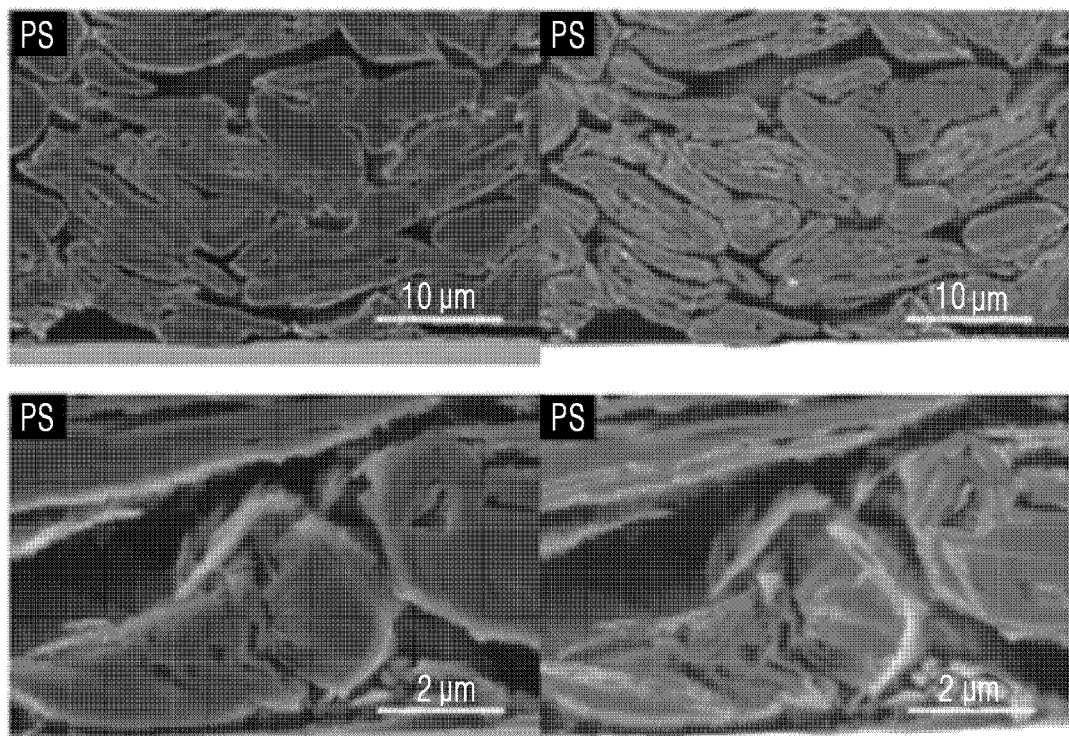
[도7]



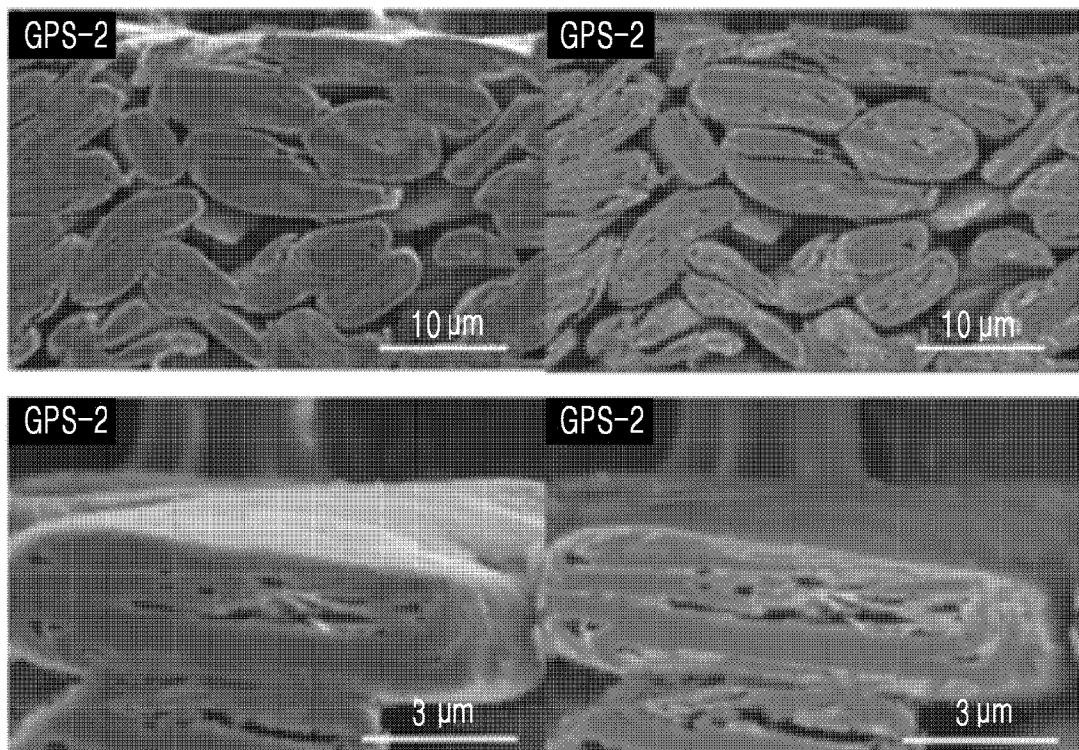
#	Coating contents (wt%)	Coating thickness (nm)
PS	0	0
GPS-1	3	210
GPS-2	7	1040
GPS-3	15	3120

[도8]

(a)



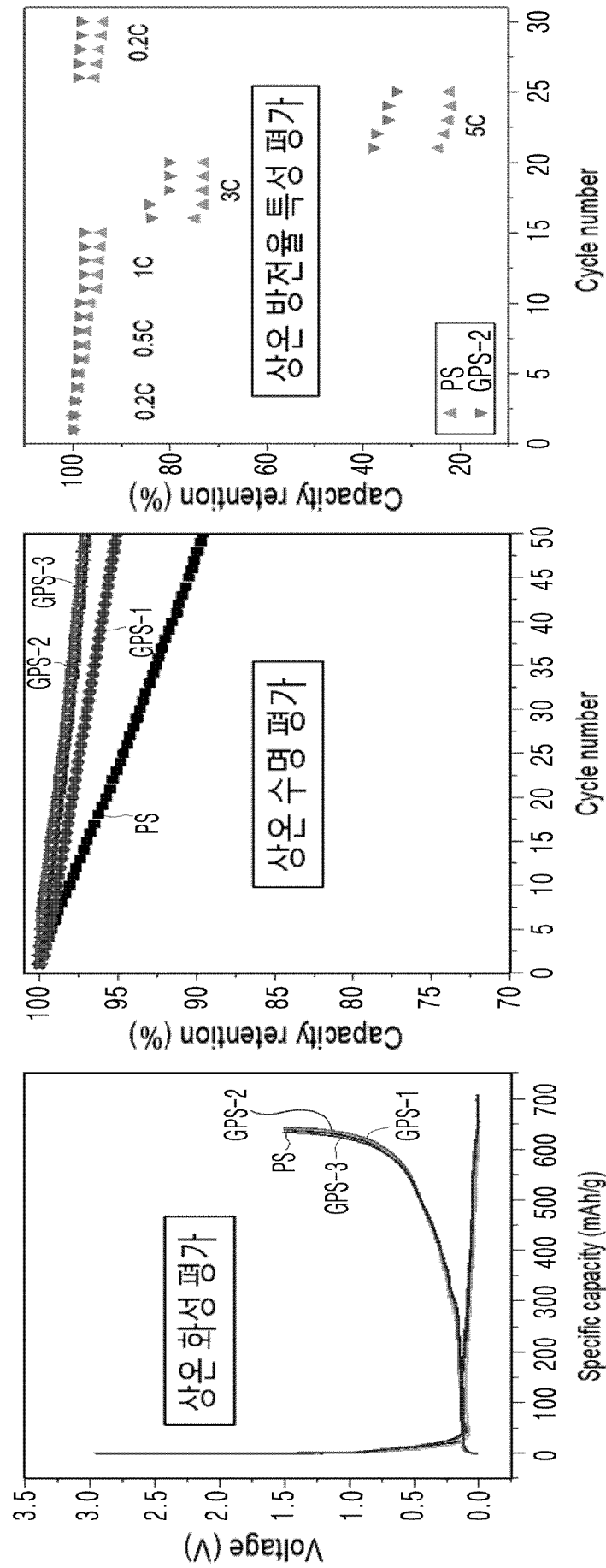
(b)



[도9]

#	Electrode info.		Electrochem. data			
	Loading level (mg/cm ²)	Electrode Density (g/cc)	Discharge Capacity (mAh/g)	Charge Capacity (mAh/g)	I.C.E. (%)	Areal Capacity (mAh/cm ²)
PS	6.42	1.49	638	698	91.4	3.17
GPS-1	6.37	1.48	642	706	90.9	3.11
GPS-2	6.42	1.46	640	696	92.0	3.09
GPS-3	6.35	1.46	633	695	91.1	3.09

[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 32/21(2017.01)i, C01B 33/027(2006.01)i, C23C 16/56(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/1393; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/38; C01B 32/21; C01B 33/027; C23C 16/56; C23C 16/24; 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) & Keywords: secondary battery, electrode active material, silicon, graphite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0147672 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 23 December 2016 See paragraphs [0078], [0088], [0089]; claims 1, 9, 13-15, 18, 21; figures 1-3.	1-3,6-15
Y		4,5,16-26
Y	KR 10-2017-0086870 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 27 July 2017 See paragraph [0076]; claims 1, 7, 10, 15.	4,5,16-26
A	KR 10-2015-0137946 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 09 December 2015 See the entire document.	1-26
A	KR 10-2015-0113314 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 08 October 2015 See the entire document.	1-26
A	KR 10-2015-0055178 A (CHEORWON PLASMA RESEARCH INSTITUTE) 21 May 2015 See the entire document.	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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 FEBRUARY 2020 (17.02.2020)

Date of mailing of the international search report

17 FEBRUARY 2020 (17.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2019/011870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0147672 A	23/12/2016	CN 107925064 A	17/04/2018
		EP 3309873 A1	18/04/2018
		EP 3309873 A4	10/04/2019
		JP 2018-524774 A	30/08/2018
		KR 10-1933098 B1	27/12/2018
		US 10340518 B2	02/07/2019
		US 2018-0337400 A1	22/11/2018
		WO 2016-204512 A1	22/12/2016
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
KR 10-2015-0113314 A	08/10/2015	None	
KR 10-2015-0055178 A	21/05/2015	KR 10-1563358 B1	27/10/2015

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 10/052(2010.01)i, C01B 32/21(2017.01)i, C01B 33/027(2006.01)i, C23C 16/56(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/1393; H01M 4/583; H01M 4/587; H01M 4/38; C01B 32/21; C01B 33/027; C23C 16/56; C23C 16/24; 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: 이차전지(secondary battery), 전극 활물질(electrode active material), 실리콘(silicon), 흑연(graphite)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0147672 A (울산과학기술원) 2016.12.23 단락 [0078], [0088], [0089]; 청구항 1, 9, 13-15, 18, 21; 도면 1-3 참조.	1-3, 6-15
Y		4, 5, 16-26
Y	KR 10-2017-0086870 A (강원대학교산학협력단) 2017.07.27 단락 [0076]; 청구항 1, 7, 10, 15 참조.	4, 5, 16-26
A	KR 10-2015-0137946 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2015.12.09 전체 문헌 참조.	1-26
A	KR 10-2015-0113314 A (전자부품연구원) 2015.10.08 전체 문헌 참조.	1-26
A	KR 10-2015-0055178 A (재단법인 철원플라즈마 산업기술연구원) 2015.05.21 전체 문헌 참조.	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 이후 “X”에 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 02월 17일 (17.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 17일 (17.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



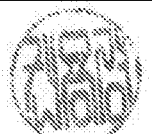
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0147672 A	2016/12/23	CN 107925064 A EP 3309873 A1 EP 3309873 A4 JP 2018-524774 A KR 10-1933098 B1 US 10340518 B2 US 2018-0337400 A1 WO 2016-204512 A1	2018/04/17 2018/04/18 2019/04/10 2018/08/30 2018/12/27 2019/07/02 2018/11/22 2016/12/22
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
KR 10-2015-0113314 A	2015/10/08	없음	
KR 10-2015-0055178 A	2015/05/21	KR 10-1563358 B1	2015/10/27