

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 11월 7일 (07.11.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/228449 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

C01B 32/956 (2017.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

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, ME, 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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/001647

(22) 국제출원일:

2024년 2월 5일 (05.02.2024)

공개:

(25) 출원언어:

한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0058454 2023년 5월 4일 (04.05.2023) KR

10-2024-0016464 2024년 2월 2일 (02.02.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이상현 (LEE, Sang Hyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 김동혁 (KIM, Donghyuk); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이수민 (LEE, Su Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이용주 (LEE, Yong Ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 음극 활물질, 음극, 이차전지 및 음극 활물질의 제조방법

(57) Abstract: The negative electrode active material according to the present invention comprises: silicon-based particles; and silicon carbide dispersed in the silicon-based particles, wherein the silicon carbide is included in an amount of at least 0.1 parts by weight and at most 1 part by weight based on 100 parts by weight in total of the negative electrode active material.

(57) 요약서: 본 발명의 음극 활물질은 실리콘계 입자; 및 상기 실리콘계 입자 내에 분포된 실리콘 카바이드를 포함하고 상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함된다.



WO 2024/228449 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 음극 활물질, 음극, 이차전지 및 음극 활물질의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 2023년 05월 04일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제 10-2023-0058454호 및 2024년 02월 02일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제10-2024-0016464호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 음극 활물질, 음극, 이차전지 및 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막, 전해액, 유기 용매 등을 포함한다. 또한, 양극 및 음극에는 집전체 상에 양극 활물질 및 음극 활물질을 각각 포함하는 활물질층이 형성될 수 있다. 상기 양극에는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 리튬 함유 금속 산화물이 양극 활물질로 사용되며, 음극에는 리튬을 함유하지 않는 탄소계 활물질, 실리콘계 음극 활물질이 음극 활물질로 사용되고 있다.
- [5] 일반적으로 리튬 이차 전지의 음극은 흑연 등의 탄소재료가 활물질로 사용되나, 탄소의 이론 용량 밀도는  $372\text{mAh/g}$ ( $833\text{mAh/cm}^3$ )이다. 따라서 음극의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 리튬과 합금화하는 규소(Si), 주석(Sn)이나 이들의 산화물 및 합금 등이 음극 활물질 재료로 검토된다. 그 중에서도 실리콘계 재료는 탄소계 활물질에 비해 저렴한 가격 및 높은 용량( $4200\text{mAh/g}$ )을 가지며, 우수한 고속 충전 특성을 갖는 점에서 주목되고 있다 (한국 공개특허공보 제 10-2020-0065514호를 참조한다).

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [6] 본 발명은 음극 활물질, 이를 포함하는 음극, 이를 포함하는 이차전지 및 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 실시상태는 실리콘계 입자; 및 상기 실리콘계 입자 내에 분포된 실리콘 카바이드를 포함하는 음극 활물질로서, 상기 실리콘 카바이드는 상기 음

극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함되는 것인 음극 활물질을 제공한다.

- [8] 본 발명의 일 실시상태는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
- [9] 본 발명의 일 실시상태는 상기 음극을 포함하는 이차 전지를 제공한다.
- [10] 본 발명의 일 실시상태는 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [11] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극 활물질은 실리콘계 입자에 분포된 소량의 실리콘 카바이드를 포함하는 것으로, 실리콘 카바이드는 결합력이 매우 강하고, 기계적으로 안정적인 소재로, Si 내부에 분포하는 경우 충방전에 따른 활물질의 입자 깨짐을 억제하여 전극 수명 특성의 개선이 가능하다. 따라서, 예를 들면, 상기와 같은 범위로 실리콘계 입자 내에 소량의 실리콘 카바이드가 분포하는 경우, 전극의 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있으며, 상기와 같은 음극 활물질은 합성 시 별도의 재료 첨가 없이 원료의 환원 과정에서 실리콘 카바이드를 형성시키는 것으로 비용 및 공정 면에서 유리하다.
- [12] 따라서, 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 이차전지는 전지의 방전 용량, 초기 효율, 저항 성능 및/또는 수명 특성이 개선되는 효과가 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [13] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [14] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [15] 본 명세서에 있어서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [16] 본 명세서에서 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.
- [17] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [18] 본 명세서에 있어서, 음극 활물질 내 포함된 구조의 결정성은 X선 회절 분석을 통해 확인할 수 있으며, X선 회절 분석은 X-ray diffraction(XRD) 분석 기기(제품명: D4-endavor, 제조사: bruker)를 이용하여 수행할 수 있고, 상기 기기 외에도 당 업계에서 사용되는 기기를 적절히 채용할 수 있다.

- [19] 본 명세서에 있어서, 음극 활물질 내의 원소의 유무 및 원소의 함량은 유도결합 플라즈마(ICP) 분석을 통해 확인할 수 있으며, ICP 분석은 유도결합 플라즈마 발광 분석 분광기(ICPAES, Perkin-Elmer 7300)를 이용하여 수행할 수 있다.
- [20] 본 명세서에 있어서, 평균 입경( $D_{50}$ )은 입자의 입도 분포 곡선(입도 분포도의 그래프 곡선)에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [21] 본 명세서에 사용된 "약", "대략", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [22] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용되는 실리콘계 음극 활물질은 충방전에 따른 부피 팽창/수축의 정도가 상대적으로 크며, 비가역 용량이 상대적으로 크므로 초기 효율이 낮다는 단점이 있다. 리튬 이차 전지의 충방전 반응에 있어서 충전 시에는 양극으로부터 방출된 리튬이온이 음극에 삽입되고, 방전 시에는 음극에 삽입되었던 리튬이온이 음극으로부터 탈리되어 다시 양극으로 돌아가는데, 실리콘계 음극 활물질의 경우 부피 변화와 표면 부반응이 심하여 초기 충전 시 음극에 삽입된 리튬 중 많은 양이 다시 양극으로 돌아가지 못하고, 따라서 초기 비가역 용량이 커지는 문제가 발생한다. 초기 비가역 용량이 커지면 전지 용량과 사이클이 급격히 감소하는 문제가 발생한다. 또한, 실리콘계 음극 활물질은 충/방전 사이클이 진행됨에 따라 실리콘계 음극 활물질의 깨짐 현상이 발생하여 지속적인 수명 퇴화를 유발한다. 기존 실리콘계 음극 활물질 소재는 순수한 실리콘으로만 구성되어 소재 자체의 기계적 강도가 낮아 전극의 부피 팽창 억제 차원에서 불리한 면이 있다.
- [23] 본 발명에서는 깨짐 현상이 개선된 실리콘계 음극 활물질 및 이의 제조방법과, 이 같은 개선된 음극 활물질을 채용 함으로써 방전 용량, 초기 효율, 저항 성능 및/또는 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [24] 이하 본 발명의 실시상태를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 실시상태는 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 설명하는 실시상태들에 한정되지 않는다.
- [25] <음극 활물질>
- [26] 본 발명의 일 실시상태는 실리콘계 입자; 및 상기 실리콘계 입자 내에 분포된 실리콘 카바이드를 포함하는 음극 활물질로서, 상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함되는 것인 음극 활물질을 제공한다.

- [27] 기존에 사용되는 흑연계 활물질과 비교할 때, 실리콘계 입자의 용량이 현저히 높기 때문에 실리콘계 입자를 음극 활물질로 적용하려는 시도가 많아지고 있지만, 충방전 과정에서 실리콘계 입자의 부피 팽창율이 커지고 이로 인한 여러 부작용 때문에, 흑연계 활물질에 미량을 혼합하여 사용하는 경우 등에 그치고 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극 활물질은 실리콘계 입자에 실리콘 카바이드를 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하의 함량으로 분포시켜, 전극 수명 특성을 효과적으로 개선 시킴으로서 전지의 충방전 과정에서 음극 활물질의 입자 깨짐을 억제할 수 있다. 또한, 상기와 같은 음극 활물질은 합성 시 별도의 재료 첨가 없이 원료의 환원 과정에서 실리콘 카바이드를 형성시키는 것으로 별도의 재료를 첨가하는 방법에 비해 비용 및 공정 면에서 유리하다.
- [29] 일 실시예에 따라, 산화 실리콘( $\text{SiO}_2$ )파우더를 탄소 분위기(2C)에서 약  $1,800^\circ\text{C}$ 로 가열하여 용융상태의 실리콘으로 환원 시킨다. 이후, 용융상태의 실리콘을 기 설정된 냉각 속도, 예를 들면, 약  $20\sim 70^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각시켜 실리콘(Si) 입자 외에 실리콘 카바이드(SiC) 입자를 추가로 형성시킨다. 이 같은 냉각 공정을 통해 전 공정인 환원 공정에서 반응하지 않고 남아있던 산화 실리콘( $\text{SiO}_2$ )이 탄소(C)와 반응하면서 실리콘 카바이드(SiC)입자를 추가로 형성하게 된다. 한편, 냉각 공정이 기 설정된 약  $20\sim 70^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 이루어 질때, 실리콘(Si) 입자에는 실리콘 카바이드(SiC)가 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하의 함량으로 분포하게 된다.
- [30] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극 활물질은 실리콘계 입자를 포함한다.
- [31] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자는  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ),  $\text{SiO}_x$  ( $0<x<2$ ), SiC, 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [32] 상기 실리콘계 입자는  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) 및  $\text{SiO}_x$  ( $0<x<2$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [33] 상기 실리콘계 입자는  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 약 70 중량부 이상 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 약 80 중량부 이상, 또는 90 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 100 중량부 이하, 예를 들면 99.5 중량부 이하 또는 99 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )을 상기 함량 범위로 포함하는 경우, 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) 대신  $\text{SiO}_x$  ( $0<x<2$ )를 상기 함량 범위로 포함하는 경우와 비교하여 높은 무게당 방전 용량을 발현할 수 있다는 장점이 있다.
- [35] 예를 들면, 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )을 상기 함량 범위로 포함하는 경우, 이를 포함하는 이차전지의 무게당 방전 용량이 약  $3400\text{mAh}/\text{g}$  이상 이고,  $\text{SiO}_x$

( $0 < x < 2$ )를 상기 함량 범위로 포함하는 경우, 이를 포함하는 이차전지의 무게당 방전 용량은 약 1400mAh/g이다. 따라서, 본 발명의 일 예에 따른 음극 활물질을 적용한 이차전지는, 상기 실리콘계 입자가  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 상기 함량 범위로 포함하므로, 상기 실리콘계 입자가  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 상기 함량 범위로 포함하는 경우에 비하여 약 2배 이상의 용량을 발휘할 수 있다.

- [36] 그러나, 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )을 상기 함량 범위로 포함하는 음극 활물질의 경우, 이를 적용한 이차전지에서 충방전 시 과도한 부피 팽창으로 인해 입자 깨짐이 발생하여 용량 유지율이 저해될 수 있고, 이에 따라 실제 제품에서 적용상의 문제가 있을 수 있다. 이에, 본 발명의 일 예에 따른 음극 활물질은 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )을 상기 함량 범위로 포함하면서, 상기 실리콘계 입자 내에 실리콘 카바이드를 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함하여 상기 문제점을 개선할 수 있다.
- [37] 상기 실리콘계 입자로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )을 상기 함량 범위로 포함하고, 상기 실리콘계 입자 내에 실리콘 카바이드를 상기 함량 범위 내로 포함하는 경우, 음극 활물질로 실리콘계 입자를 사용할 때 나타나는 충방전 시 부피 팽창으로 인한 입자 깨짐을 최소화 하여 음극 활물질의 용량 유지율을 개선해 적용상의 문제를 보완하고, 종래 경우에 비해 상대적으로 높은 무게당 방전 용량을 나타내는 음극 활물질, 음극 및/또는 이차전지를 제공할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자로는 순수 실리콘(Si) 입자를 사용할 수 있다. 순수 실리콘(Si) 입자를 실리콘계 입자로 사용한다는 것은 상기 실리콘계 입자 전체 100 중량부를 기준으로 하였을 때, 다른 입자 또는 원소와 결합되지 않은 순수의 Si 입자( $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ))를 상기 범위로 포함하는 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 실리콘계 입자 총 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 100 중량부 갖는 실리콘계 입자로 이루어질 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 약 10 중량부 이하, 예컨대 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 내지 5 중량부로 포함할 수 있다. 즉, 상기 실리콘계 입자는 그 외 미량의 불순물을 더 포함할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 금속 불순물을 포함할 수 있으며, 이때 상기 금속 불순물은 실리콘계 입자에 일반적으로 포함될 수 있는 금속으로, 예를 들면 실리콘계 입자 100 중량부 기준 약 0.1 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 입자는 예컨대 결정 또는 비정질 형태로 존재할 수 있으며, 다공성 또는 다공성이 아닐 수 있다. 일 예에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 다공성이 아닐 수 있다. 상기 실리콘계 입자는 예를 들면 구

형 또는 과편형 입자이다. 또는, 실리콘계 입자는 섬유 구조를 가지거나, 규소 포함 필름 또는 코팅의 형태로 존재할 수도 있다.

- [42] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극 활물질은 상기 실리콘계 입자에 분포된 실리콘 카바이드를 포함한다.
- [43] 본 명세서에서, 상기 실리콘 카바이드는, Si와 C의 결합을 갖는다. 실리콘 카바이드는 결합력이 매우 강하고, 기계적으로 안정적인 소재로, Si 내부에 분포하는 경우 충방전에 따른 활물질의 입자 깨짐을 억제하여 전극 수명 특성의 개선이 가능하다. 따라서, 상기와 같이 실리콘 카바이드를 상기 실리콘계 입자 내에 분포시킴으로써 활물질의 입자 깨짐을 방지하여 전극 수명 특성을 효과적으로 개선시킬 수 있다.
- [44] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 초과 1 중량부 이하로 포함될 수 있고, 상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.2 중량부 이상 0.8 중량부 이하로 포함될 수 있고, 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.4 이상 0.8 이하로 포함될 수 있다.
- [45] 따라서, 상기와 같은 범위로 실리콘계 입자의 내부 또는 표면에 소량의 실리콘 카바이드가 분포하는 경우, 전극의 용량 저하를 최소화하며 활물질의 입자 깨짐을 효과적으로 방지하여, 전극의 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있으며, 상기와 같은 음극 활물질은 합성 시 별도의 재료 첨가 없이 원료의 환원 과정에서 형성시킬 수 있으므로 별도의 재료를 첨가하는 경우에 비해 비용 및 공정 면에서 유리하다. 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 탄소가 약 0.03 중량부 내지 0.3 중량부 포함될 수 있다.
- [46] 상기 실리콘 카바이드의 함량은 XRD 측정 장비의 rietveld refinement 방식을 이용하여 분석할 수 있다.
- [47] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은 약 0.01  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 예를 들면 0.5  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 또는 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 입자의 비표면적이 적합한 범위가 되어, 음극 슬러리의 점도가 적정 범위로 형성된다. 이에 따라, 음극 슬러리를 구성하는 입자들의 분산이 원활하게 된다. 또한, 음극 활물질의 크기가 상기 하한값 이상의 값을 갖기 때문에, 음극 슬러리 내에서 도전재와 바인더로 이루어진 복합체에 의해 음극 활물질 입자, 도전재들의 접촉 면적이 우수하여, 도전 네트워크가 지속될 가능성이 높아져서 용량 유지율이 증가된다. 한편, 상기 평균 입경이 상기 상한값 이하의 값을 만족하는 경우, 지나치게 큰 입자들이 배제되어 음극의 표면이 매끄럽게 형성되며, 이에 따라 충방전 시 전류 밀도 불균일 현상을 방지할 수 있다.

- [48] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질은 일반적으로 특징적인 BET비표면적을 갖는다. 상기 음극 활물질의 BET비표면적은 예를 들면 약 0.01 m<sup>2</sup>/g 내지 100.0 m<sup>2</sup>/g, 또는 0.1 m<sup>2</sup>/g 내지 50.0 m<sup>2</sup>/g, 또는 0.1 m<sup>2</sup>/g 내지 10.0 m<sup>2</sup>/g, 또는 0.5 m<sup>2</sup>/g 내지 5 m<sup>2</sup>/g이다. BET 비표면적은 (질소를 사용하여) DIN 66131에 따라 측정된다.
- [49] <음극 활물질의 제조방법>
- [50] 본 발명의 일 실시상태는 전술한 음극 활물질의 제조방법을 제공한다. 예를 들면, 상기 제조방법은 이산화규소를 탄소와 반응시켜 실리콘으로 환원시키는 단계; 및 상기 환원 후 잔류 탄소를 이용하여 실리콘 카바이드를 형성시키는 단계를 포함한다. 탄소를 이용하여 이산화규소를 환원시켜 실리콘을 얻는 단계; 및 실리콘 합성 후의 냉각 조건을 조절하여 실리콘 카바이드를 형성시키는 단계를 포함하는 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [51] 상기와 같은 음극 활물질의 제조방법은 합성 시 별도의 재료 첨가 없이 원료의 환원 과정에서 실리콘 카바이드를 형성시키는 것으로 비용 및 공정 면에서 유리하다.
- [52] 이산화규소를 탄소와 반응시켜 실리콘으로 환원시키는 단계는 약 1800°C 이상의 고온에서 진행될 수 있다. 또한, 환원반응 이후 냉각 속도를 조절하면 Si 또는 환원공정에서 반응하지 않고 있던 이산화규소와 잔류 탄소가 반응하여 실리콘 카바이드가 Si 내에 형성된다. 이 때, 냉각 속도는 약 20~70°C/min범위이며, 냉각 속도 조절을 통해 Si 내 실리콘 카바이드 함량 조절이 가능하다. 일 실시예에 따라 상기 냉각속도는 예를 들면 약 20°C/min초과 55°C/min이하이며, 예컨대 약 23°C/min이상 50°C/min이하이다. 실리콘 카바이드가 형성되면, Si 입자의 XRD 측정 시, Si-C peak이 확인되며, Rietveld refinement 방식을 이용하여 실리콘 카바이드의 분포 비율 확인이 가능하다.
- [53] 한편, 본 실시예에서는 실리콘 카바이드가 포함된 음극 활물질을 제조하는데 위에 설명한 대로 실리콘 환원 및 냉각을 통한 방법을 설명하였으나, 이에 국한되는 것은 아니고 실리콘 카바이드가 포함된 음극 활물질은 다른 방법으로도 제조할 수 있다. 예를 들면 실리콘 입자에 나노 카본 입자를 주입하여 전술한 조건, 예를 들면, 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 약 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 실리콘 카바이드가 포함되는 음극 활물질을 제조할 수도 있다.
- [54] <음극>
- [55] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극은 전술한 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [56] 예를 들면, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 상에 배치된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 상기 공정에서 제조된 실리콘 카바이드가 Si 내에 형성된 음극 활물질을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 음극 활물질층은 바인더, 증점제 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

- [57] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체는 일반적으로 약  $1\mu\text{m}$  내지  $100\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 이러한 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 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.
- [58] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체의 두께는 약  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이며, 상기 음극 활물질층의 두께는 약  $20\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 다만, 두께는 사용되는 음극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [59] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더, 증점제 및/또는 도전제를 포함하는 음극 슬러리를 집전체의 적어도 일면에 도포하고 건조 및 압연하여 형성될 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리는 음극 활물질층 조성물; 및 슬러리 용매를 포함할 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 약 5% 이상 40% 이하를 만족할 수 있다.
- [62] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 약 5% 이상 40% 이하, 예를 들면 7% 이상 35%이하, 또는 10% 이상 30% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [63] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이라는 것은 상기 음극 슬러리 내에 포함되는 음극 활물질층 조성물의 함량을 의미할 수 있으며, 음극 슬러리 100 중량부를 기준으로 상기 음극 활물질 조성물의 함량을 의미할 수 있다.
- [64] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질층 형성시 점도가 적당하여 음극 활물질층 조성물의 입자 뭉침 현상을 최소화하여 음극 활물질층을 효율적으로 형성할 수 있게 된다.
- [65] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 슬러리 용매는 상기 음극 활물질층 조성물을 용해할 수 있으면 이에 제한되지 않으나, 예를 들면 증류수를 사용할 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시상태에 따른 음극은 음극 집전체층 상에 상기 음극 슬러리를 코팅 및 건조하여 형성할 수 있다.
- [67] 상기 건조 단계를 통하여 상기 음극 슬러리 내의 슬러리 용매가 건조될 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물은 음극 활물질; 음극 도전제; 및 음극 바인더로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.

- [69] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질로 본 발명의 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 또는 본 발명의 음극 활물질과 추가의 음극 활물질을 함께 사용할 수 있다. 이 경우 사이클 수명 특성 등의 제반 성능이 보다 향상된 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [70] 상기 추가의 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들면 탄소계 음극 활물질 일 수 있다. 또한, 상기 추가의 음극 활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 바나듐 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 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.
- [71] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체; 및 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 100 중량부 기준 약 60 중량부 이상 포함될 수 있다.
- [72] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 약 60 중량부 이상, 예를 들면 약 65 중량부 이상, 또는 약 70 중량부 이상으로 포함될 수 있으며, 약 95 중량부 이하, 또는 90 중량부 이하, 또는 80 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [73] 본 발명에 따른 음극 활물질층 조성물은 용량이 현저히 높은 상기 음극 활물질을 상기 범위로 사용하여도 충방전 과정에서 부피 팽창율을 잡아줄 수 있는 음극 도전제 및 음극 바인더를 함께 포함하므로, 음극의 성능을 저하시키지 않으며 충전 및 방전에서의 출력 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [74] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질은 비구형 형태를 가질 수 있고 그 구형화도(circularity)는 예를 들어 약 0.9 이하, 예를 들어 약 0.7 내지 0.9, 예를 들어 약 0.8 내지 0.9, 예를 들어 약 0.85 내지 0.9이다.
- [75] 본 발명에 있어서, 상기 구형도는 하기 식 A로 결정되며, 식 A에서, A는 면적이고, P는 경계선이다.
- [76] [식 A]

- [77]  $4\pi A/P^2$
- [78] 층재에는 음극 활물질로서 흑연계 화합물만을 사용하는 것이 일반적이었으나, 최근에는 고용량 전지에 대한 수요가 높아짐에 따라, 용량을 높이기 위하여 실리콘계 화합물을 혼합하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 다만, 실리콘계 화합물의 경우, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여, 음극 활물질 층 내에 형성된 도전 경로를 훼손시켜 전지의 성능을 되려 저하시킨다는 한계가 존재하는 바, 음극 활물질과 함께 사용되는 음극 도전재의 종류가 중요하다.
- [79] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재; 면형 도전재; 및 선형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [80] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 도전재를 의미한다. 예를 들면 상기 점형 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 일 실시예에 따라 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [81] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 BET 비표면적이 약  $40\text{m}^2/\text{g}$  이상  $70\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 예를 들면  $45\text{m}^2/\text{g}$  이상  $65\text{m}^2/\text{g}$  이하, 또는  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $60\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재의 입경은 약 10nm 내지 100nm일 수 있으며, 예를 들면 약 20nm 내지 90nm, 또는 약 40nm 내지 60nm일 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재를 포함할 수 있다.
- [84] 상기 면형 도전재는 음극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있으며, 벌크형(bulk) 도전재 또는 판상형 도전재를 포함하는 개념으로 사용된다.
- [85] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 일 실시예에 따라 판상형 흑연일 수 있다.
- [86] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재의 평균 입경( $D_{50}$ )은 약  $2\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 예를 들면 약  $3\mu\text{m}$  내지  $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 또는 약  $4\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 입자 크기에 기하여, 음극 슬러리의 지나친 점도 상승을 야기하지 않으면서도 분산이 용이하다. 따라서, 동일한 장비와 시간을 사용하여 분산시킬 때 분산 효과가 뛰어나다.

- [87] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는  $D_{10}$ 이 약  $0.5\mu\text{m}$  이상  $1.5\mu\text{m}$  이하이고,  $D_{50}$ 이 약  $2.5\mu\text{m}$  이상  $3.5\mu\text{m}$  이하이며,  $D_{90}$ 이 약  $7.0\mu\text{m}$  이상  $15.0\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [88] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로는 BET 비표면적이 높은 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [89] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 제한 없이 사용할 수 있으나, 일 실시예에 따라 본 발명에 따른 면형 도전재는 분산 영향을 전극 성능에서 어느 정도 영향을 받을 수 있어, 분산에 문제가 발생하지 않는 저비표면적 면형 도전재를 사용하는 것일 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 약  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.
- [91] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 약  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 예를 들면  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 또는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $250\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [92] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 약  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하, 예를 들면 약  $80\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 또는  $100\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [93] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 저비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 약  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $40\text{m}^2/\text{g}$  이하, 예를 들면  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $30\text{m}^2/\text{g}$  이하, 또는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $25\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [94] 그 외 음극 도전재로는 탄소나노튜브 등의 선형 도전재가 있을 수 있다. 탄소나노튜브는 번들형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며,  $\text{sp}^2$ 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 음극 제조 시 균일하게 분산될 수 있으며, 음극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 음극의 도전성이 개선될 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 약 10 중량부 이상 40 중량부 이하로 포함될 수 있다.

- [96] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 약 10 중량부 이상 40 중량부 이하, 예를 들면 10 중량부 이상 30 중량부 이하, 또는 15 중량부 이상 25 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [97] 본 발명에 따른 음극 도전재의 경우 양극에 적용되는 도전재와는 실질적으로 별개의 구성을 갖는다. 즉, 본 발명에 따른 음극 도전재의 경우 충전 및 방전에 의해서 전극의 부피 팽창이 매우 큰 음극 활물질들 사이의 접점을 잡아주는 역할을 하는 것이고, 양극 도전재는 압연될 때 완충 역할의 버퍼 역할을 하면서 일부 도전성을 부여하는 역할로, 본 발명의 음극 도전재와는 그 구성 및 역할이 상이하다.
- [98] 또한, 본 발명에 따른 음극 도전재는 실리콘계 음극 활물질에 적용되는 것으로, 흑연계 활물질에 적용되는 도전재와는 실질적으로 상이한 구성을 갖는다. 즉 흑연계 활물질을 갖는 전극에 사용되는 도전재는 단순히 활물질 대비 작은 입자를 갖기 때문에 출력 특성 향상과 일부의 도전성을 부여하는 특성을 갖는 것으로, 본 발명과 같이 실리콘계 음극 활물질과 함께 적용되는 음극 도전재와는 구성 및 역할이 상이하다.
- [99] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 전술한 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 일반적으로 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질과 상이한 구조 및 역할을 갖는다. 예를 들면, 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질은 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있으며, 리튬 이온의 저장 및 방출을 용이하게 하기 위하여 구형 또는 점형의 형태로 가공하여 사용하는 물질을 의미한다.
- [100] 반면, 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 면 또는 판상의 형태를 갖는 물질로, 판상형 흑연으로 표현될 수 있다. 즉, 음극 활물질층 내에서 도전성 경로를 유지하기 위하여 포함되는 물질로, 리튬의 저장 및 방출의 역할이 아닌 음극 활물질층 내부에서 면형태로 도전성 경로를 확보하기 위한 물질을 의미한다.
- [101] 즉, 본 발명에 있어서, 판상형 흑연이 도전재로 사용되었다는 것은 면형 또는 판상형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할이 아닌 도전성 경로를 확보하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다. 이 때, 함께 포함되는 음극 활물질은 리튬 저장 및 방출에 대한 용량 특성이 높으며, 양극으로부터 전달되는 모든 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 역할을 하게 된다.
- [102] 반면, 본 발명에 있어서, 탄소계 활물질이 활물질로 사용되었다는 것은 점형 또는 구형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할을 하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다.
- [103] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 탄소계 활물질인 인조 흑연 또는 천연 흑연은 BET비표면적이 약  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $4.5\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다. 또한 면형 도전재인 판상형 흑연은 면 형태로 BET비표면적이 약  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.
- [104] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드-

드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.

- [105] 본 발명의 일 실시상태에 따른 바인더는 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창 및 완화에 있어, 음극 구조의 뒤틀림, 구조 변형을 방지하기 위해 음극 활물질 및 음극 도전재를 잡아주는 역할을 하는 것으로, 상기 역할을 만족하는 일반적인 음극 바인더 모두를 적용할 수 있으며, 예를 들면 수계 바인더를 사용할 수 있고, 또는 PAM계 바인더를 사용할 수 있다.
- [106] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 상기 음극 바인더 약 30 중량부 이하, 예를 들면 25 중량부 이하, 또는 20 중량부 이하를 포함할 수 있으며, 1 중량부 이상 또는 3 중량부 이상을 포함할 수 있다.
- [107] <이차 전지>
- [108] 본 발명의 일 실시상태에 따른 이차 전지는 전술한 일 실시상태에 따른 음극을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 이차 전지는 음극, 양극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 전술한 음극과 동일하다. 상기 음극에 대해서는 전술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.
- [109] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면 상에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [110] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 약 3 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [111] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 철 산화물; 화학식 Li<sub>1+c1</sub>Mn<sub>2-c1</sub>O<sub>4</sub> (0≤c1≤0.33), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-c2</sub>M<sub>c2</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로

이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고,  $0.01 \leq c_2 \leq 0.5$ 를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$  (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이고,  $0.01 \leq c_3 \leq 0.1$ 를 만족한다) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 또는 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.

- [112] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전재 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [113] 상기 양극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [114] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 예를 들면 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [115] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것일 수 있다. 일 실시예에 따라 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [116] 상기 전해액으로는 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.
- [117] 예를 들면, 상기 전해액은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [118] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [119] 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 비수계 유기용매로 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [120] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [121] 상기 전해액에는 상기 전해액 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.
- [122] 본 발명의 또 다른 실시상태에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용

시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[123] <실시예 및 비교예>

[124] 실시예 1

[125] 탄소를 이용하여 1800°C 이상의 고온에서 실리콘을 합성하는 환원반응 이후 하기 표 1과 같이 냉각 속도를 조절함으로써 Si 및/또는 반응하지 않고 남아있던 이산화 규소와 잔류 탄소가 반응하여 실리콘 카바이드가 Si 내에 형성되었다. 음극 활물질 100 중량부 기준 실리콘 카바이드가 0.6 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.4 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[126] 실시예 2

[127] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 0.1 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.9 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[128] 실시예 3

[129] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 0.2 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.8 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[130] 실시예 4

[131] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 0.4 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.6 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[132] 실시예 5

[133] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 0.8 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.2 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[134] 실시예 6

[135] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 1.0 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.0 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[136] 비교예 1

[137] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 실리콘 카바이드가 포함되어 있지 않고, Si만으로 이루어진 음극 활물질을 얻었다.

[138] 비교예 2

[139] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 0.05 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 99.95 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[140] **비교예 3**

[141] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 1.5 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 약 98.5 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[142] **비교예 4**

[143] 환원반응 이후 냉각 속도를 하기 표 1과 같이 달리 실험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 음극 활물질 100 중량부 기준 2.0 중량부의 실리콘 카바이드 및 나머지 98.0 중량부의 Si를 포함하는 음극 활물질을 얻었다.

[144] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 음극 활물질의 구성은 하기 표 1과 같다.

[145] [표1]

	음극 활물질 총 100 중량부 기준		냉각속도 (°C/min)
	실리콘 카바이드 함량 (음극 활물질 100 중량부 기준 중량부)	C 함량 (중량부)	
실시예 1	0.6	0.18	35
실시예 2	0.1	0.03	23
실시예 3	0.2	0.06	26
실시예 4	0.4	0.12	31
실시예 5	0.8	0.24	42
실시예 6	1	0.3	48
비교예 1	0	0	15
비교예 2	0.05	0.01	20
비교예 3	1.5	0.45	57
비교예 4	2	0.60	69

[146] 상기 실리콘 카바이드 및 C의 함량은 XRD 분석 장비의 rietveld refinement 방식을 이용하여 측정하였다.

[147] 방전 용량, 초기 효율, 수명(용량 유지율), 용량 특성 평가

[148] 하기의 방법으로 양극/음극 활물질을 각각 이용하여 양극/음극 및 전지를 제조하였다.

[149] <음극의 제조>

[150] 상기 표 1의 실리콘계 활물질을 포함하는 음극 활물질, 제1 도전재, 제2 도전재, 및 바인더로서 폴리아크릴아마이드를 80:9.6:0.4:10의 중량비로 음극 슬러리 형

성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다 (고형분 농도 28중량%).

[151] 예를 들면, 상기 제1 도전재는 판상의 흑연(비표면적:  $17\text{m}^2/\text{g}$ , 평균 입경( $D_{50}$ ):  $3.5\mu\text{m}$ )이며, 상기 제2 도전재는 SWCNT이었다.

[152] 믹싱 방법으로는 상기 제1 도전재, 바인더와 물을 homo믹서를 이용하여 2500rpm, 30 min 분산시켜 준 후, 제2 도전재를 추가하여 10 min 분산시킨 뒤, 상기 실리콘계 활물질을 첨가한 후 2500rpm, 30 min을 분산시켜 음극 슬러리를 제작하였다.

[153] 음극 집전체층으로서 구리 집전체(두께:  $15\mu\text{m}$ )의 단면에 상기 음극 슬러리를  $227\text{mg}/50\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 음극 활물질층(두께:  $23\mu\text{m}$ )을 형성하여, 이를 음극으로 하였다(음극의 두께:  $38\mu\text{m}$ , 음극의 공극률 40.0%).

[154] <양극의 제조>

[155] 양극 활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (평균 입경( $D_{50}$ ):  $15\mu\text{m}$ ), 도전재로서 카본블랙(제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 97:1.5:1.5의 중량비로 양극 슬러리 형성용 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 78중량%).

[156] 양극 집전체로서 알루미늄 집전체(두께:  $12\mu\text{m}$ )의 양면에 상기 양극 슬러리를  $537\text{mg}/25\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 양극 활물질층(두께:  $65\mu\text{m}$ )을 형성하여, 양극을 제조하였다(양극의 두께:  $77\mu\text{m}$ , 공극률 26%).

[157] 상기 양극과 상기 실시예 및 비교예의 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하고 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[158] 상기 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디에틸 카보네이트(DMC)를 10:90의 부피비로 혼합한 유기 용매에 비닐렌 카보네이트를 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량%로 첨가하고, 리튬염으로서  $\text{LiPF}_6$ 을 1M 농도로 첨가한 것이었다.

[159] <실험예>

[160] 실험예 1: 사이클 수명 및 용량 데이터

[161] 상기와 같이 제조한 음극을 포함하는 이차전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 수명 유지율 및 용량을 평가하였다. 이차전지를 4.2-3.0V 1C/0.5C로 In-situ 사이클(cycle) 테스트를 진행하였고, 테스트시 50사이클(cycle)마다 0.33C/0.33C 충/방전(4.2-3.0V)하여 수명 유지율을 측정하였다.

[162] 수명 유지율(%) = {(N번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫 번째 사이클에서의 방전 용량)} \* 100

[163] 또한, 용량 데이터를 측정하기 위해 상기와 같이 제조한 음극을 이용해 Li metal/음극 셀을 제조하였다. 그 뒤 Li metal/음극 셀을 1.5V-0.005V, 0.1C/0.1C로 진행한 첫 번째 사이클에서의 방전 용량을 나타내었다.

[164] [표2]

	실리콘 카바이드 함량 (음극 활물질 100 중량 부 기준 중량부)	200 사이클 이후 수명 유지율 (%)	용량 (mAh/g)
실시예 1	0.6	90	3462
실시예 2	0.1	87	3476
실시예 3	0.2	87	3471
실시예 4	0.4	88	3467
실시예 5	0.8	89	3456
실시예 6	1.0	87	3450
비교예 1	0	85	3488
비교예 2	0.05	84	3484
비교예 3	1.5	85	3436
비교예 4	2	85	3418

[165] 표 2에서 확인할 수 있듯, 본원 발명에 따른 실리콘 카바이드 함량 범위를 만족하는 실리콘계 활물질로 전극을 제작한 실시예 1 내지 6은 200 사이클 이후 수명 유지율 및 용량이 모두 우수하게 나타났다. 예를 들면, 실시예 1 내지 6은 실리콘 카바이드를 본원 발명의 범위로 포함하고 있으므로, 용량 저하를 최소화 하면서도 충방전 시 실리콘계 활물질이 받는 응력을 감소시켜, 전극 구조 변화를 억제하여 전극 수명 유지율 및 용량이 우수하게 나타났다고 보여진다. 한편, 비교예 1 및 2는 실리콘 카바이드 함량이 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 미만인 전극으로, 수명 유지율이 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 실리콘 카바이드에 의한 입자 깨짐 억제 효과가 저하되어 나타난 현상으로 이해 된다.

[166] 비교예 3 및 4의 경우, 실리콘 카바이드 함량이 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 1 중량부를 초과하는 전극으로, 수명 유지율 및 용량이 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 실리콘 카바이드 함량이 본원 발명의 범위를 벗어나 실리콘의 에너지 밀도가 낮아져 나타난 현상으로 이해 된다.

[167] **실험예 2: 사이클 저항 증가율**

[168] 상기 실험예 1에서 테스트 시 50사이클(cycle) 마다 0.33C/0.33C 충/방전 (4.2-3.0V)하여 수명 유지율을 측정한 후, SOC50에서 2.5C pulse로 방전하여 저항을 측정하여 저항 증가율을 비교 분석하였다.

[169] 상기 저항 증가율 측정 평가에 대하여, 각각 200 사이클에서의 데이터를 계산하였으며 그 결과는 하기 표 3과 같았다.

[170] [표3]

	실리콘 카바이드 함량 (음극 활물질 100 중량부 기준 중량부)	200사이클 이후 저항 증가율(%) (3.0~4.2 V 범위 1C/0.5C)
실시예 1	0.6	6
실시예 2	0.1	9
실시예 3	0.2	8
실시예 4	0.4	8
실시예 5	0.8	7
실시예 6	1.0	9
비교예 1	0	10
비교예 2	0.05	12
비교예 3	1.5	10
비교예 4	2	11

[171] 표 3에서 확인할 수 있듯, 200 사이클 후 비교예의 저항 증가율이 실시예들 보다 높음을 확인할 수 있었다. 즉 실리콘 카바이드의 비율이 본원 발명 범위를 만족하지 못하는 경우, 실리콘 전극 구조 불안정에 따라 저항 또한 증가함을 확인할 수 있었다.

[172] 이상에서는 본 발명 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 실리콘계 입자; 및  
상기 실리콘계 입자 내에 분포된 실리콘 카바이드를 포함하는 음극 활물질로서,  
상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 실리콘 카바이드는 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.2 중량부 이상 0.8 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 90 중량부 이상 포함하는 것인 음극 활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 10 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 탄소의 함량이 0.03 중량부 이상 0.3 중량부 이하인 것인 음극 활물질.
- [청구항 6] 청구항 1에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부를 기준으로  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 90 중량부 이상 포함하는 것인 음극.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 음극은 음극 도전재; 및 음극 바인더를 더 포함하는 것인 음극.
- [청구항 9] 청구항 6에 따른 음극을 포함하는 이차전지.
- [청구항 10] 실리콘계 입자; 및  
상기 실리콘계 입자 내에 분포된 실리콘 카바이드를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법으로서,  
상기 실리콘 카바이드는 상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상 1 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,  
상기 실리콘 카바이드는 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 0.2 중량부 이상 0.8 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,  
상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 90 중량부 이상 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,

- 상기 실리콘계 입자는 상기 음극 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 10 중량부 이하로 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서,  
상기 음극 활물질 총 100 중량부를 기준으로 탄소의 함량이 0.03 중량부 이상 0.3 중량부 이하인 것인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 15] 이산화규소를 탄소와 반응시켜 실리콘으로 환원시키는 단계; 및  
상기 환원시키는 단계 이후 잔류 탄소를 이용하여 실리콘 카바이드를 형성하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 16] 청구항 15에 있어서,  
상기 실리콘 카바이드를 형성하는 단계는,  
기 설정된 냉각 속도에 따라 환원된 실리콘을 냉각하여 실리콘 카바이드를 형성하는 단계인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서,  
상기 기 설정된 냉각 속도는 20~70°C/min인 음극 활물질의 제조 방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/001647**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 4/36</b> (2006.01)i; <b>H01M 4/38</b> (2006.01)i; <b>H01M 4/48</b> (2010.01)i; <b>H01M 4/587</b> (2010.01)i; <b>C01B 32/956</b> (2017.01)i; <b>H01M 4/134</b> (2010.01)i; <b>H01M 10/052</b> (2010.01)i; <b>H01M 4/02</b> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); C01B 32/907(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/583(2010.01)		
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: 이차전지(secondary battery), 음극 활물질(anode material), 이산화규소(silicon dioxide, SiO <sub>2</sub> ), 실리콘 카바이드(silicon carbide, SiC), 환원(reduction), 냉각(cooling)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-171627 A (BRIDGESTONE CORP.) 02 September 2013 (2013-09-02) See claims 1, 5 and 9; paragraphs [0030], [0031], [0060], [0065], [0067], [0083]-[0089] and [0107]; and figure 1.	1-17
A	KR 10-2021-0158025 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 December 2021 (2021-12-30) See entire document.	1-17
A	KR 10-2009-0011888 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 02 February 2009 (2009-02-02) See entire document.	1-17
A	KR 10-2016-0045378 A (KCC CORPORATION et al.) 27 April 2016 (2016-04-27) See entire document.	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>29 May 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>30 May 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/001647**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0087376 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 09 July 2014 (2014-07-09) See entire document.	1-17
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/KR2024/001647</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-171627 A	02 September 2013	None	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2021-0158025 A	30 December 2021	KR 10-2422098 B1	20 July 2022
-----	-----	-----	-----
KR 10-2009-0011888 A	02 February 2009	CN 101609891 A	23 December 2009
		CN 101609891 B	04 September 2013
		JP 2009-032693 A	12 February 2009
		JP 5604036 B2	08 October 2014
		KR 10-1375328 B1	19 March 2014
		US 2009-0029256 A1	29 January 2009
		US 2012-0328943 A1	27 December 2012
		US 8263265 B2	11 September 2012
		US 8617746 B2	31 December 2013
-----	-----	-----	-----
KR 10-2016-0045378 A	27 April 2016	KR 10-1631137 B1	17 June 2016
-----	-----	-----	-----
KR 10-2014-0087376 A	09 July 2014	KR 10-1488483 B1	02 February 2015
-----	-----	-----	-----

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; C01B 32/956(2017.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); C01B 32/907(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/583(2010.01) 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), 음극 활물질(anode material), 이산화규소(silicon dioxide, SiO2), 실리콘 카바이드(silicon carbide, SiC), 환원(reduction), 냉각(cooling)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2013-171627 A (BRIDGESTONE CORP.) 2013.09.02 청구항 1, 5, 9; 단락 [0030], [0031], [0060], [0065], [0067], [0083]-[0089], [0107]; 도면 1	1-17
A	KR 10-2021-0158025 A (한국과학기술연구원) 2021.12.30 전체 문헌	1-17
A	KR 10-2009-0011888 A (삼성에스디아이 주식회사) 2009.02.02 전체 문헌	1-17
A	KR 10-2016-0045378 A (주식회사 케이씨씨 등) 2016.04.27 전체 문헌	1-17
A	KR 10-2014-0087376 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2014.07.09 전체 문헌	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2024년05월29일 (29.05.2024)	2024년05월30일 (30.05.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-171627 A	2013/09/02	없음	
KR 10-2021-0158025 A	2021/12/30	KR 10-2422098 B1	2022/07/20
KR 10-2009-0011888 A	2009/02/02	CN 101609891 A	2009/12/23
		CN 101609891 B	2013/09/04
		JP 2009-032693 A	2009/02/12
		JP 5604036 B2	2014/10/08
		KR 10-1375328 B1	2014/03/19
		US 2009-0029256 A1	2009/01/29
		US 2012-0328943 A1	2012/12/27
		US 8263265 B2	2012/09/11
		US 8617746 B2	2013/12/31
KR 10-2016-0045378 A	2016/04/27	KR 10-1631137 B1	2016/06/17
KR 10-2014-0087376 A	2014/07/09	KR 10-1488483 B1	2015/02/02