

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 5월 9일 (09.05.2019)

WIPO | PCT

WO 2019/088808 A2

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01B 32/963 (2017.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/013413

공개:

(22) 국제출원일:

2018년 11월 6일 (06.11.2018)

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이 별 도 공개함 (규칙 48.2(g))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0146923 2017년 11월 6일 (06.11.2017) KR

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

(72) 발명자: 오일근 (OH, Il Geun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이용주 (LEE, Yong Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조래환 (JO, Rae Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이수민 (LEE, Su Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최정현 (CHOI, Jung Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE INCLUDING SAID NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, SECONDARY BATTERY INCLUDING SAID NEGATIVE ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 음극을 포함하는 이차 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a negative electrode active material containing silicon-carbon-based particles, the material comprising: a SiCx matrix; and boron doped in the SiCx matrix, wherein x of the SiCx matrix is 0.3 or more and less than 0.6.

(57) 요약서: 본 발명은 SiCx 매트릭스; 및 상기 SiCx 매트릭스에 도핑된 붕소를 포함하며, 상기 SiCx 매트릭스의 x는 0.3 이상 0.6미만인 실리콘-탄소계 입자를 포함하는 음극 활물질에 관한 것이다.



WO 2019/088808 A2

명세서

발명의 명칭: 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 음극을 포함하는 이차 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조 방법

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2017년 11월 06일자 출원된 한국 특허 출원 제10-2017-0146923호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 음극 활물질, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 음극을 포함하는 이차 전지, 및 상기 음극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 상기 음극 활물질은 SiC_x 매트릭스; 및 상기 SiC_x 매트릭스에 도핑된 붕소를 포함하며, 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 실리콘-탄소계 입자를 포함할 수 있다.

배경기술

[6] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[7] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도, 즉 고용량의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[8] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질, 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다. 다만, $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 등의 실리콘계 입자의 SiO_2 는 충전 시 양극으로부터 발생한 Li 이온과 반응하여 비가역상인 리튬 실리케이트를 형성한다. 따라서, 전지의 초기 효율이 낮은 문제가 있다. 또한, $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 등의 실리콘계 입자는 충방전 과정에서 부피가 지나치게 변화하며, 전기 전도성이 낮기 때문에, 전지의 수명이 저하되는 문제가 발생한다.

[9] 종래에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 실리콘계 입자 표면에 코팅층을 형성하는 기술들이 이용되어 왔다. 구체적으로, 실리콘계 입자 표면에 탄소

코팅층을 형성시키는 방법이 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2015-0112746호), 그러나, 상기 탄소 코팅층을 형성하더라도 비가역상의 형성을 제어하기 어려우며, 상기 탄소 코팅층을 형성시키더라도 전지 저항의 감소 효과가 크지 않다..

[10] 따라서, SiO_x ($0 \leq x < 2$)를 대체할 수 있으면서, 전지의 초기 효율, 용량, 수명 특성을 개선할 수 있는 음극 활물질이 요구된다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0112746호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명이 해결하고자 하는 일 과제는 전지 반응 시 비가역 반응을 억제하여 초기 효율을 개선시키며, 전기 전도성이 우수하고 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 전지의 용량 및 수명 특성을 개선시킬 수 있는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[15] 본 발명의 일 실시예에 따르면, SiC_x 매트릭스; 및 상기 SiC_x 매트릭스에 도핑된 붕소를 포함하며, 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 실리콘-탄소계 입자를 포함하는 음극 활물질이 제공된다.

[16] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 음극을 포함하는 이차 전지가 제공된다.

[17] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 기화된 규소원, 탄소원, 및 캐리어 가스를 제1 반응로에 유입시켜 제1 열처리를 통해 매트릭스 유체를 형성하는 단계; 및 상기 매트릭스 유체 및 기체 상태의 붕소를 반응시켜서 붕소가 도핑된 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 음극 활물질의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따르면, 음극 활물질에 포함된 SiC_x 매트릭스에 의해 전지 충방전 시 비가역상 발생이 최소화될 수 있어서, 전지의 초기 효율이 개선될 수 있다. 또한, SiC_x 매트릭스에 의해 전기 전도성, 물리적 강도, 화학적 안정성이 개선되어 전지의 용량 및 수명 특성이 개선될 수 있다. 동시에, 상기 SiC_x 매트릭스에 붕소가 도핑되어 있으므로, 전기 전도성이 더욱 개선될 수 있어서, 전지의 용량 및 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[20] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

- [21] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [22] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [23]
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질은 SiC_x 매트릭스; 및 상기 SiC_x 매트릭스에 도핑된 붕소를 포함하며, 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 실리콘-탄소계 입자를 포함할 수 있다.
- [25] 상기 실리콘-탄소계 입자는 SiC_x 매트릭스 및 붕소를 포함할 수 있다.
- [26] 상기 SiC_x 매트릭스는 SiC 및 Si 를 포함할 수 있다. 통상적으로 음극 활물질로 사용되는 실리콘계 입자인 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 는 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 에 포함된 SiO_2 에 의해 전지 구동 시 비가역상이 발생한다. 이에 따라, 전지의 초기 효율이 낮은 문제가 있다. 또한, 상기 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 는 물리적인 강도와 화학적 안정성이 낮아서, 전지의 충방전 과정에서 음극의 부피가 지나치게 변화한다. 또한, 상기 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 는 전기 전도성이 낮다. 따라서, $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 를 사용하는 전지의 경우, 용량 및 수명이 저하되는 문제가 발생한다. 반면, 상기 SiC_x 매트릭스는 SiO_2 를 포함하지 않으므로 비가역상 발생을 최소화할 수 있어서, 상기 SiC_x 매트릭스를 포함한 음극 활물질 사용 시, 전지의 초기 효율이 개선될 수 있다. 또한, 상기 SiC_x 매트릭스는 물리적인 강도와 화학적 안정성이 우수하여, 충방전 시 전지의 부피 팽창 정도가 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 에 비해 작다. 이와 함께, 상기 SiC_x 매트릭스는 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 에 비해 전기 전도성이 우수하여, 상기 SiC_x 매트릭스를 포함한 음극 활물질 사용 시, 전지의 용량 및 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [27] 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 상기 SiC_x 매트릭스 내에 포함된 Si 에 대한 C 의 개수비에 해당한다. 상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만일 수 있으며, 구체적으로 0.3이상 0.55미만일 수 있고, 더욱 구체적으로 0.4이상 0.5미만일 수 있다. x 가 0.3보다 작은 경우에는 과도한 Si 함량에 의해 전기전도도가 낮아지며, 탄소와 결합관계를 유지하지 못하는 Si 에 의해 전해액과의 부반응이 발생하고, 상기 Si 에 의해 전지 충방전 시 전극의 부피가 지나치게 증가하는 문제가 발생한다. 반면, x 가 0.6이상인 경우에는 Si 함량이 지나치게 작으므로, 전지 용량이 지나치게 감소하게 된다. 상기 x 의 범위를 고려할 때, 본 발명의 음극 활물질의 SiC_x 매트릭스는 통상적인 SiC (silicon carbide)와 구별된다. SiC 의 경우,

Si과 C의 개수비가 1:1인 반면, 상기 SiC_x 매트릭스는 Si을 C보다 많은 개수로 포함할 수 있다. 이에 따라, 화학적으로 안정한 SiC가 아니라 상기 SiC_x 매트릭스를 사용할 경우, 용량이 개선될 수 있다는 점에서 의의가 있다.

- [28] 상기 SiC_x 매트릭스는 입자 형태일 수 있다.
- [29] 상기 붕소는 상기 SiC_x 매트릭스에 도핑된 상태로 존재할 수 있으며, 구체적으로 상기 SiC_x 매트릭스 내부에 위치할 수 있으며, 더욱 구체적으로 상기 SiC_x 매트릭스 내부에 균일하게 위치할 수 있다. 상기 붕소가 상기 SiC_x 매트릭스에 도핑되는 것은 p형 도핑에 해당된다. 따라서, 상기 붕소에 의해, 상기 음극 활물질의 전기 전도성이 개선될 수 있다.
- [30] 상기 붕소는 상기 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.5중량% 내지 1중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.5중량% 내지 0.9중량%로 포함될 수 있고, 0.5중량% 내지 0.8중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질의 전기 전도성이 더욱 개선될 수 있으며, 음극 활물질의 무게 당 용량을 적정 수준으로 유지할 수 있다. 상기 붕소의 함량은 ICP의 방법으로 확인할 수 있다.
- [31] 상기 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 구체적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 전해액의 확산 저항이 감소할 수 있다. 본 명세서에서 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 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.
- [32]
- [33] 본 발명의 다른 실시예에 따른 음극은 음극 활물질을 포함할 수 있으며, 여기서 상기 음극 활물질은 상술한 실시예의 음극 활물질과 동일할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 음극 활물질층은 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [34] 상기 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체로는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 구리, 니켈과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 집전체로 사용할 수 있다. 상기 집전체의 두께는 $6\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 상기 집전체의 두께가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [35] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride),

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

[36] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진
 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연
 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프
 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소
 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말;
 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물;
 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[37]

[38] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 음극은, 상술한 음극과 동일하나, 상기 음극
 활물질층이 상술한 실시예의 음극 활물질 외에 흑연계 활물질을 더 포함하는
 점에서 차이가 있다. 이하, 상기 차이점에 기하여 서술하도록 한다.

[39] 상기 흑연계 활물질을 상기 실리콘-탄소계 입자와 함께 사용함으로써, 전지의
 충·방전 특성이 개선될 수 있다. 상기 흑연계 활물질 입자는 인조흑연, 천연흑연
 등의 흑연, 흑연화 탄소 섬유 및 흑연화 메조카본마이크로비드로 이루어진
 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[40]

[41] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 이차 전지는, 음극, 양극, 상기 양극 및 음극
 사이에 개재된 분리막, 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 상술한
 음극과 동일하다. 상기 음극에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은
 생략한다.

[42] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기
 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함할 수 있다.

[43] 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 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체
 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를
 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로

사용될 수 있다.

- [44] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe₃O₄ 등의 리튬 철 산화물; 화학식 Li_{1+c1}Mn_{2-c1}O₄ (0≤c1≤0.33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-c2}M_{c2}O₂ (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c2≤0.3를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-c3}M_{c3}O₂ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c3≤0.1를 만족한다) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [45] 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [46] 이때, 상기 양극 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 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.
- [47]
- [48] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 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.
- [49] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이

사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 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 고흡점의 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.

- [50] 상기 전해질은 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [51] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [52] 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, 테트라히드록시 프랑(franc), 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, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [53] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [54] 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.
- [55] 상기 전해질에는 상기 전해질 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,

트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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.

[56]

[57] 본 발명의 또 다른 실시예에 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.

[58]

[59] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 음극 활물질의 제조 방법은 기화된 규소원, 탄소원, 및 캐리어 가스(Carrier Gas)를 제1 반응로에 유입시켜 제1 열처리를 통해 매트릭스 유체를 형성하는 단계; 및 상기 매트릭스 유체 및 기체 상태의 붕소를 반응시켜서 붕소가 도핑된 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 SiC_x 매트릭스의 x는 0.3이상 0.6미만일 수 있다.

[60]

상기 매트릭스 유체를 형성하는 단계에 있어서, 상기 기화된 규소원은 규소원을 높은 온도로 열처리하여 기화시켜서 얻을 수 있다. 이 때, 규소원은 실리콘(Pure Si), 실란(silane), 및 트리클로로 실란(trichloro silane)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 탄소원은 기체 상태일 수 있다. 상기 탄소원은 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 및 메틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 구체적으로, 상기 규소원은 실리콘이고, 상기 탄소원은 메탄일 수 있으며, 이 경우, 순도 높은 Si와 C가 제1 반응로에 공급될 수 있다.

[61]

상기 캐리어 가스는 비활성기체일 수 있다. 구체적으로, 상기 캐리어 가스는 Ar, He 및 Ne로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 더욱 구체적으로 Ar일 수 있다. 상기 캐리어 가스에 의해 형성된 매트릭스 유체가 후술할 제2 반응로를 향해 제1 반응로에서부터 배출될 수 있다.

[62]

상기 매트릭스 유체를 형성하는 단계에 있어서, 상기 기화된 규소원 및 상기 탄소원은 제1 반응로 내에 유입되어 제1 열처리 온도에 의해 서로 반응할 수 있다.

[63]

상기 기화된 규소원의 유입 속도는 100sccm 내지 300sccm 일 수 있으며, 구체적으로 100sccm 내지 200sccm 일 수 있다. 상기 탄소원의 유입 속도는 30sccm 내지 180sccm 일 수 있으며, 구체적으로 30sccm 내지 120sccm 일 수 있다. 상기 캐리어 가스의 유입 속도는 550sccm 내지 3000sccm일 수 있으며, 구체적으로 1000sccm 내지 3000sccm일 수 있다.

- [64] 상기 기화된 규소원의 유입 속도와 상기 탄소원의 유입 속도의 비는 1:0.3 내지 1:0.6일 수 있으며, 바람직하게는 1:0.35 내지 1:0.5일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, x가 0.3이상 0.6미만인 SiC_x 매트릭스가 형성될 수 있으므로, 음극 활물질의 전기 전도도 향상 및 이차 전지의 용량이 개선될 수 있다.
- [65] 상기 제1 열처리는 1500°C 내지 2500°C에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 1800°C 내지 2300°C에서 수행될 수 있고, 더욱 구체적으로 1900°C 내지 2200°C에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 탄소원이 안정적으로 분해되어 탄소가 원활하게 공급될 수 있다.
- [66] 형성된 매트릭스 유체는 소립 형태의 SiC_x ($0.3 \leq x < 0.6$)를 포함할 수 있다.
- [67] 상기 붕소가 도핑된 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계는, 상기 매트릭스 유체 및 상기 기체 상태의 붕소를 제2 반응로에 유입시켜 제2 열처리하는 것을 포함할 수 있다.
- [68]
- [69] *상기 제2 반응로는 상기 제1 반응로와 연결된 형태일 수 있으며, 구체적으로 상기 제1 반응로와 제2 반응로는 동일한 반응로이나 구간이 나누어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 제1 반응로와 제2 반응로는 모두 튜브형 반응로(furnace)일 수 있으며, 상기 제1 반응로와 상기 제2 반응로는 각각 상기 튜브형 반응로의 일 구간을 의미할 수 있다.
- [70] 상기 붕소가 도핑된 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계에 있어서, 상기 매트릭스 유체의 유입 속도와 상기 기체 상태의 붕소의 유입 속도의 비는 300:1 내지 600:1일 수 있으며, 구체적으로 300:1 내지 500:1일 수 있으며, 더욱 구체적으로 350:1 내지 500:1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, SiC_x 매트릭스 내에서 붕소가 서로 응집되지 않고 고르게 분산되어 존재할 수 있다.
- [71] 상기 제2 열처리는 2000°C 내지 2800°C에서 수행될 수 있으며, 구체적으로 2300°C 내지 2700°C에서 수행될 수 있고, 더욱 구체적으로 2400°C 내지 2600°C에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 소립 형태의 SiC_x ($0.3 \leq x < 0.6$)들이 성장 내지 서로 응집하여 바람직한 크기의 SiC_x 매트릭스가 형성될 수 있으며, 동시에 붕소가 SiC_x 매트릭스 내부에까지 효과적으로 도핑될 수 있다.
- [72]
- [73] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.
- [74]
- [75] 실시예 및 비교예
- [76]
- [77] 실시예 1: 전지의 제조

[78] (1) 실리콘-탄소계 입자의 제조

[79] 1) 매트릭스 유체의 형성

[80] 규소원으로 실리콘(Pure Si)를 사용하고, 탄소원으로 메탄 가스를 사용하였으며, 캐리어 가스로 Ar을 사용하였다. 상기 실리콘을 기화시켜서 튜브형 Furnace(제1 반응로) 내에 유입 시키면서, 상기 제1 반응로 내 온도를 2000°C로 유지하여 80cm 구간동안 열처리하였다. 이 때, 상기 기화된 실리콘의 유입 속도는 200sccm이며, 상기 메탄 가스의 유입 속도는 100sccm이며, Ar 가스의 유입 속도는 1500sccm이었다. 이를 통해, 매트릭스 유체를 형성하였다.

[81] 2) 붕소 도핑

[82] 이어서, 상기 매트릭스 유체와 기체 상태의 붕소를 2400°C로 유지된 튜브 내부(제2 반응로)로 유입시켜 80cm 통과시켰다. 이 때, 상기 매트릭스 유체의 유입 속도는 1800sccm이며, 상기 기체 상태의 붕소의 유입 속도는 5sccm이었다. 이를 통해, SiC_x 매트릭스에 붕소가 도핑된 실리콘-탄소계 입자를 형성하였다. 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.53중량%였다. 또한, 레이저 회절법을 통해 확인한 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D₅₀)은 5 μ m였다. 이 때, XRD 정량 분석을 통해 확인한 x는 0.47이었다.

[83]

[84] (2) 음극의 제조

[85] 상기 제조된 실리콘-탄소계 활물질 입자, 흑연, 도전제인 카본 블랙, 바인더인 카르복시메틸 셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC) 및 스티렌 부타디엔 고무(Styrene butadiene rubber, SBR)을 4.8:91:1:1.7:1.5의 중량비로 혼합하여 혼합물 5g을 제조하였다. 상기 혼합물에 증류수를 28.9 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 20 μ m인 음극 집전체인 구리(Cu) 금속 박막에 도포, 건조하였다. 이때 순환되는 공기의 온도는 60°C였다. 이어서, 압연(roll press)하고 130°C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 뒤, 1.4875cm²의 원형으로 타발하여 음극을 제조하였다.

[86]

[87] (3) 이차 전지의 제조

[88] 제조된 음극을 1.7671cm²의 원형으로 절단한 리튬(Li) 금속 박막을 양극으로 하였다. 상기 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 메틸에틸카보네이트(EMC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 7:3인 혼합 용액에 0.5 중량%로 용해된 비닐렌 카보네이트를 용해시키고, 1M 농도의 LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하여, 리튬 코인 하프 셀(coin half-cell)을 제조하였다.

[89]

[90] 실시예 2: 전지의 제조

[91] (1) 매트릭스 유체의 제조

[92] 1) 매트릭스 유체의 형성

- [93] 실시예 1과 동일한 방법으로 매트릭스 유체를 형성하였다.
- [94]
- [95] 2) 붕소 도핑
- [96] 이어서, 상기 매트릭스 유체와 기체 상태의 붕소를 2400°C로 유지된 튜브 내부(제2 반응로)로 유입시켜 80cm 통과시켰다. 이 때, 상기 매트릭스 유체의 유입 속도는 1800sccm이며, 상기 기체 상태의 붕소의 유입 속도는 0.5sccm이었다. 이를 통해, SiC_x 매트릭스에 붕소가 도핑된 실리콘-탄소계 입자를 형성하였다. 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.06중량%였다. 또한, 레이저 회절법을 통해 확인한 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5\mu\text{m}$ 였다. 이 때, XRD 정량 분석을 통해 확인한 x 는 0.47이었다.
- [97] (2) 음극 및 이차 전지의 제조
- [98] 상기 제조된 실리콘-탄소계 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이차 전지를 제조하였다.
- [99]
- [100] 실시예 3: 전지의 제조
- [101] (1) 실리콘-탄소계 입자의 제조
- [102] 1) 매트릭스 유체의 형성
- [103] 실시예 1과 동일한 방법으로 매트릭스 유체를 형성하였다.
- [104] 2) 붕소 도핑
- [105] 이어서, 상기 매트릭스 유체와 기체 상태의 붕소를 2400°C로 유지된 튜브 내부(제2 반응로)로 유입시켜 80cm 통과시켰다. 이 때, 상기 매트릭스 유체의 유입 속도는 1800sccm이며, 상기 기체 상태의 붕소의 유입 속도는 30sccm이었다. 이를 통해, SiC_x 매트릭스에 붕소가 도핑된 실리콘-탄소계 입자를 형성하였다. 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 3.2중량%였다. 또한, 레이저 회절법을 통해 확인한 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $6\mu\text{m}$ 였다. 이 때, XRD 정량 분석을 통해 확인한 x 는 0.47이었다.
- [106] (2) 음극 및 이차 전지의 제조
- [107] 상기 제조된 실리콘-탄소계 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 이차 전지를 제조하였다.
- [108]
- [109] 비교예 1
- [110] 붕소 가스를 투입하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘-탄소계 입자, 음극, 및 이차 전지를 제조하였다.
- [111]
- [112] 비교예 2
- [113] (1) 실리콘-탄소계 입자의 제조
- [114] 실시예 1에서 상기 메탄 가스의 유입 속도를 50sccm으로 한 것을 제외하고는,

실시에 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 실리콘-탄소계 입자를 제조하였다.

[115] 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.54중량%였다. 또한, 레이저 회절법을 통해 확인한 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5\mu\text{m}$ 였다. 이 때, XRD 정량 분석을 통해 확인한 x는 0.24였다.

[116] (2) 음극 및 이차 전지의 제조

[117] 상기 제조된 실리콘-탄소계 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 음극 및 이차 전지를 제조하였다.

[118]

[119] 비교예 3

[120] (1) 실리콘-탄소계 입자의 제조

[121] (1) 실리콘-탄소계 입자의 제조

[122] 실시에 1에서 상기 메탄 가스의 유입 속도를 160sccm으로 한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 실리콘-탄소계 입자를 제조하였다.

[123] 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.51중량%였다. 또한, 레이저 회절법을 통해 확인한 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5\mu\text{m}$ 였다. 이 때, XRD 정량 분석을 통해 확인한 x는 0.8였다.

[124] (2) 음극 및 이차 전지의 제조

[125] 상기 제조된 실리콘-탄소계 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 음극 및 이차 전지를 제조하였다.

[126]

[127] 비교예 4

[128] 실시에 1의 실리콘-탄소계 입자 대신, SiO를 사용하였으며 붕소를 도핑하지 않은 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 음극 활물질, 음극 및 이차 전지를 제조하였다.

[129]

[130] 비교예 5

[131] (1) 붕소 도핑된 SiO 제조

[132] SiO 10g과 붕소 0.05g을 혼합한 뒤, 2400°C 로 1시간 동안 열처리 하여, SiO 매트릭스에 붕소가 도핑된 SiO 입자를 형성하였다. 이 때, ICP로 확인한 붕소의 함량은 상기 입자 전체 중량을 기준으로 0.5중량%였다. 또한, PSD를 통해 확인한 상기 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5\mu\text{m}$ 였다.

[133] (2) 음극 및 이차 전지의 제조

[134] 상기 제조된 실리콘-탄소계 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 음극 및 이차 전지를 제조하였다.

[135]

[136] 시험예 1: 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율 및 전극 두께 변화율의 평가

[137] 실시에 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5의 전지에 대해 충·방전을 수행하여, 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율 및 전극(음극) 두께 변화율을 평가하였고, 이를

하기 표 1에 기재하였다.

[138] 한편, 1회 사이클과 2회 사이클은 0.1C로 충·방전하였고, 3회 사이클부터 49회 사이클까지는 0.5C로 충·방전을 수행하였다. 50회 사이클은 충전(리튬이 음극에 들어있는 상태)상태에서 종료하고, 전지를 분해하여 두께를 측정 한 후, 전극 두께 변화율을 계산하였다.

[139] 충전 조건: CC(정전류)/CV(정전압)(5mV/0.005C current cut-off)

[140] 방전 조건: CC(정전류) 조건 1.5V

[141] 1회 충방전 시의 결과를 통해, 방전 용량(mAh/g) 및 초기 효율(%)을 도출하였다. 구체적으로 초기 효율(%)은 다음과 같은 계산에 의해 도출되었다.

[142] 초기 효율(%) = (1회 방전 후 방전 용량 / 1회 충전 용량) × 100

[143] 용량 유지율과 전극 두께 변화율은 각각 다음과 같은 계산에 의해 도출되었다.

[144] 용량 유지율(%) = (49회 방전 용량 / 1회 방전 용량) × 100

[145] 전극 두께 변화율(%) = (최종 음극 두께 변화량 / 최초 음극 두께) × 100

[146]

[147] [표1]

전지	붕소 함량(중량%)	SiC _x 의 x값	방전 용량(mAh/g)	초기 효율(%)	용량 유지율(%)	전극 두께 변화율(%))
실시예 1	0.53	0.47	407	91.4	84.2	38.8
실시예 2	0.06	0.47	405	90.9	80.1	40.4
실시예 3	3.2	0.47	404	91.1	82.5	40.2
비교예 1	0	0.47	407	90.4	77.1	45.4
비교예 2	0.54	0.24	409	89.5	70.5	55.1
비교예 3	0.51	0.8	380	91.3	85.1	35.1
비교예 4	0	-	394	88.4	70.2	58.7
비교예 5	0.5	-	395	89.1	71.4	60.2

[148] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3의 경우, 방전 용량, 초기 효율 및 용량 유지율이 모두 높은 수준이며, 전극 두께 변화율이 낮은 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1의 경우, 붕소가 도핑되지 않음에 따라 전기 전도성이 저하되므로 초기 효율, 용량 유지율이 저하되고 전극 두께 변화율도 높은 것을 알 수 있다. 비교예 2의 경우, Si 함량이 지나치게 높아서 전해액 부반응에 의해 초기 효율 및 용량 유지율이 저하되며 전극 두께 변화율이 높은 것을 알 수 있다. 비교예 3의 경우, Si 함량이 지나치게 작으므로 방전 용량이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 즉, SiC_x 매트릭스에서 적절한 수준의 x값을 만족하면서 붕소가 도핑된 경우, 방전 용량, 초기 효율 및 용량 유지율이 모두 높은 수준이며, 전극 두께 변화율이 낮다는

것을 확인할 수 있다. 아울러, 본 발명의 SiC_x 매트릭스가 아니라 SiO 를 사용한 비교예 4와 비교예 5는 모두 전극 두께 변화율이 지나치게 크며, 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율이 모두 낮은 수준임을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] SiC_x 매트릭스; 및
상기 SiC_x 매트릭스에 도핑된 붕소를 포함하며,
상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 실리콘-탄소계 입자를
포함하는 음극 활물질.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 붕소는 상기 실리콘-탄소계 입자 전체 중량을 기준으로 0.5중량%
내지 1중량%로 포함되는 음극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘-탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 음극
활물질.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 SiC_x 매트릭스는 SiC 및 Si 를 포함하는 음극 활물질.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 붕소는 상기 SiC_x 매트릭스 내부에 배치된 음극 활물질.
- [청구항 6] 기화된 규소원, 탄소원, 및 캐리어 가스를 제1 반응로에 유입시켜 제1
열처리를 통해 매트릭스 유체를 형성하는 단계; 및
상기 매트릭스 유체 및 기체 상태의 붕소를 반응시켜서 붕소가 도핑된
 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계를 포함하며,
상기 SiC_x 매트릭스의 x 는 0.3이상 0.6미만인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 매트릭스 유체를 형성하는 단계에 있어서,
상기 기화된 규소원의 유입 속도와 상기 탄소원의 유입 속도의 비는 1:0.3
내지 1:0.6인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
상기 제1 열처리는 1500°C 내지 2500°C 에서 수행되는 음극 활물질의 제조
방법.
- [청구항 9] 청구항 6에 있어서,
상기 캐리어 가스는 Ar, He 및 Ne로 이루어진 군에서 선택되는 적어도
어느 하나인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 6에 있어서,
상기 붕소가 도핑된 SiC_x 매트릭스를 형성하는 단계는,
상기 매트릭스 유체 및 상기 기체 상태의 붕소를 제2 반응로에 유입시켜
제2 열처리하는 것을 포함하는 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 제2 열처리 온도는 2000°C 내지 2800°C 인 음극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,

상기 매트릭스 유체의 유입 속도와 상기 기체 상태의 붕소의 유입 속도의 비는 300:1 내지 600:1인 음극 활물질의 제조 방법.

[청구항 13] 청구항 1 내지 5 중 어느 하나의 음극 활물질을 포함하는 음극.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
흑연계 활물질을 더 포함하는 음극.

[청구항 15] 청구항 13의 음극;
양극;
상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및
전해질을 포함하는 이차 전지.