

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 2월 25일 (25.02.2021)



(10) 국제공개번호
WO 2021/034097 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/011028
- (22) 국제출원일: 2020년 8월 19일 (19.08.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0101353 2019년 8월 19일 (19.08.2019) KR
10-2019-0101354 2019년 8월 19일 (19.08.2019) KR
10-2019-0101355 2019년 8월 19일 (19.08.2019) KR
- (71) 출원인: 대주전자재료 주식회사 (**DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 임현희 (**LIM, Hyun Hee**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR). 오성민 (**OH, Seung Min**); 15094 경기도 시흥시 서해안로 148, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인(유) (**FIRSTLAW P.C.**); 06775 서울시 서초구 마방로 60, 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, IT, 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, 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, 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: SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 이차전지 및 이의 제조방법

(57) Abstract: Embodiments of the present invention relate to a secondary battery comprising a lithium-predoped, silicon-based negative active material and a method for manufacturing same. The secondary battery can not only realize safety, but also further enhance energy density, cycle characteristics, and rate characteristics, and particularly, can remarkably improve initial discharge capacity and capacity retention.

(57) 요약서: 본 발명의 구현에는 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 이차전지는 안전성 구현은 물론, 에너지 밀도, 사이클 특성 및 레이트 특성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히 초기 방전용량 및 용량 유지율을 현저히 향상시킬 수 있다.



WO 2021/034097 A1

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 정보 통신 산업의 발전으로 전자기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 이를 이용한 소형 전지뿐만 아니라 자동차 등 대형의 전자기기 및 전력저장 시스템의 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는, 양극으로서 LiCoO_2 및 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 전이 금속 산화물을, 음극으로서 흑연 등의 탄소계 재료를 주로 사용하여 왔으나, 특히 리튬 이차전지의 고용량화 구현을 위해 최근, 분리막 등의 구성 재료의 막 두께를 저감시키는 방법 등을 사용하여 과도한 활물질의 충전율의 향상, 분리막의 박형화, 또는 충전 전압의 고전압화 등에 의해 리튬 이차전지의 안전성에 악영향을 주는 문제가 발생되고 있다.
- [5] 이에, 이차전지의 신뢰성 및 안전성을 구현하면서 고에너지 밀도화가 가능한 새로운 재료, 예를 들어 규소나 주석 및 이의 산화물계 등의 합금 음극 활물질이 차세대의 고용량 재료로서 주목 받고 있다. 상기 산화물계 합금 음극 활물질은 비산화물계 음극 활물질에 비해 부피 변화가 적고 흑연에 비해 4배 이상의 충방전용량을 갖는 장점이 있다. 그러나, 상기 산화물계 합금 음극 활물질은 첫회 충방전시의 비가역용량이 크다고 하는 문제가 있다.
- [6] 일반적으로 규소 산화물로 이루어지는 음극 활물질은 초기 충전시에, 가역적으로 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질, 및 리튬을 흡장 및 방출할 수 없는 물질(비가역물질)로 합금화 반응한다. 그 때문에, 설계 당초 양극에 있던 리튬 이온이 감소해 버리는 문제가 있다.
- [7] 이와 관련하여, 일본 공개특허공보 제 2002-313324호에 음극 제작시에 리튬 금속을 음극에 직접 첨가하여 초기 효율을 개선하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극에 직접 첨가하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 젤화가 일어남으로써, 이차전지의 공정상 문제 및 성능 문제가 야기될 수 있다.
- [8] 또한, 일본 공개특허공보 제 2008-084842호에서는, 이차전지 제조시 리튬 금속을 음극에 접촉시켜 도핑하는 방법이 개시되어 있지만, 이 경우, 규소 산화물이나 주석 산화물과의 큰 발열을 수반하는 반응이 일어날 수 있으므로

이차전지의 안전성에 문제가 있을 수 있다.

- [9] 한편, 산화규소계($\text{SiO}_x(0.9 \leq x \leq 1.6)$) 재료에 리튬을 직접 도핑하는 기술이 일본 공개특허공보 제 2011-222153호 및 일본 등록특허공보 제6274253호에 개시되어 있다. 그러나, 이들 문헌에 제시된 기술에 따를 경우, 만족할만한 이차전지 특성을 얻지 못하거나, 반응속도가 느리고 대량생산 및 실용화면에서 어려움이 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 고안된 것으로, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 에너지 밀도, 사이클 특성 및 레이트 특성을 향상시킬 수 있고, 특히 초기 방전용량 및 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 기술적 과제는 상기 이차전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 구현예는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 이차전지로서, 상기 양극은 금속 산화물 활물질을 포함하며, 상기 음극은 규소계 음극 활물질을 포함하고, 이때, 상기 음극 활물질은 음극의 초기의 비가역용량분에 상당하는 양의 리튬이 프리도핑(predoping)되어 있는, 이차전지를 제공한다.
- [15] 다른 구현예는, (1-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 제조하는 제 1-1 공정; (1-2) 상기 음극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 준비하는 제 1-2 공정; (1-3) 상기 제 2 공정에서 얻은 셀을 전기화학적으로 활성화하여 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 1-3 공정; 및 (1-4) 상기 리튬이 프리도핑된 음극을 이용하여 이차전지를 제조하는 제 1-4 공정;을 포함하는, 상기 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [16] 또 다른 구현예는, (2-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 조성물을 음극 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 제 2-1 공정; (2-2) 상기 음극을 반응조에 넣고, 리튬 금속을 위치시킨 후, 산화환원반응을 실시하여 상기 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 2-2 공정; 및 (2-3) 상기 리튬이 프리도핑된 음극, 분리막, 및 금속 산화물을 포함하는 양극을 순차적으로 적층하여 전극을 제조하는 제 2-3 공정;을 포함하는, 상기 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[17]

발명의 효과

- [18] 상기 구현예에 따른 이차전지는 안전성 구현은 물론, 에너지 밀도를 크게

향상시키고, 사이클 특성 및 레이트 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 이차전지는 초기 방전용량 및 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[19]

도면의 간단한 설명

[20] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지의 제조방법에 있어서, 음극에 리튬을 프리도핑하는 공정의 일례를 도시한 것이다.

[21] 도 2는 실시예 3-2 및 비교예 3-1의 사이클 수에 대한 용량 특성을 나타낸 그래프이다.

[22]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 본 발명은 이하에 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[24] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[25] 또한, 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어으로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[26] [이차전지]

[27] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 이차전지로서, 상기 양극은 금속 산화물 활물질을 포함하며, 상기 음극은 규소계 음극 활물질을 포함하고, 이때, 상기 음극 활물질은 음극의 초기의 비가역용량분에 상당하는 양의 리튬이 프리도핑(predoping)되어 있다.

[28] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지는 음극의 초기의 비가역용량분에 상당하는 양의 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함함으로써, 이차전지의 안전성 구현은 물론, 에너지 밀도를 크게 향상시키고, 사이클 특성 및 레이트 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[29] 일반적으로, 규소계 음극 활물질은 고용량을 나타내지만, 사이클이 진행됨에 따라 부피 팽창률이 300% 이상이 되어 저항 증가 및 전해액 부반응 증가로 이어질 수 있는 바, 전극 구조 손상 등 고체 전해질 계면(SEI; Solid Electrolyte Interface) 층의 형성에 따른 문제점이 심화될 수 있다. 또한, 규소 산화물계 음극 활물질은 규소계 음극 활물질에 비해 부피 팽창률은 낮지만, 음극 활물질 내의 산소로 인한 Li_2O 에 의해 초기 비가역용량이 커짐으로써, 에너지 밀도가 낮아지고, 사이클 특성 및 레이트 특성이 저하되는 문제점이 있다.

[30] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 고에너지 밀도를 갖는 이차전지를 얻기 위해서, 상기 음극 활물질이 갖는 비가역용량을 최대한 작게 하는 것이 중요하다. 이에 본 발명은 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함함으로써 음극의 초기 비가역용량을 저하시키고 음극 표면의 SEI에 대한 양극에 금속 이온의

침투를 방지할 수 있으며, 고에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 상기 프리도핑은, 비가역용량을 보상시키거나, 또는 양극에 리튬을 포함하지 않는 활물질을 사용하는 경우라도 충방전에 필요한 리튬을 음극에 포함시킬 수 있으므로, 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

- [31] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 음극은 규소계 음극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 규소계 음극 활물질은 규소 미립자, $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [32] 또한, 상기 규소계 음극 활물질은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 산화물의 매트릭스를 포함한 활물질일 수 있으며, 상기 매트릭스는 산화규소, 산화주석, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [33] 상기 음극 활물질에 있어서, 규소의 함량은 음극 활물질 총 중량에 대해 30 중량% 내지 80 중량%, 구체적으로 40 중량% 내지 80 중량%, 더욱 구체적으로 40 중량% 내지 70 중량%, 특히 40 중량% 내지 60 중량%일 수 있다. 규소의 함량이 30 중량% 미만인 경우, 리튬의 흡장 및 방출시에 작용하는 음극 활물질의 양이 적기 때문에, 이차전지의 충방전용량이 저하될 수 있고, 반대로 80 중량%를 초과하는 경우, 이차전지의 충방전용량은 커질 수 있지만, 충방전시의 전극의 팽창·수축이 지나치게 커져, 사이클 특성이 저하될 수 있다.
- [34] 상기 규소 미립자는 결정질 또는 비정질(amorphous)일 수 있으며, 구체적으로 비정질 또는 이와 유사한 상일 수 있다. 상기 규소 미립자가 비정질 또는 이와 유사한 상인 경우, 리튬 이차전지의 충방전시의 팽창 또는 수축이 작고, 용량 특성 등의 전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [35] 또한, 상기 규소 미립자는 $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상에 균일하게 분산되어 존재하거나 이들을 둘러싸면서 존재할 수 있으며, 이 경우 규소의 팽창 또는 수축을 억제할 수 있으므로 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 규소 미립자가 탄소 피막을 포함하는 탄소층이 형성된 경우에도 마찬가지로 산화규소 화합물 또는 규산염 중에 분산된 구조일 수 있다.
- [36] 또한, 상기 규소계 음극 활물질이 상기 규소 미립자를 포함하는 경우, 규소 미립자의 큰 비표면적으로 리튬 합금을 형성하여 벌크의 파괴를 억제하기 때문에 바람직하다. 상기 규소 미립자는 충전 시 리튬과 반응하여 $\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ 를 형성하고, 방전시에 규소로 되돌아간다.
- [37] 상기 규소 미립자는, 구리를 음극 타겟으로 한 X선 회절($\text{Cu-K}\alpha$) 분석시, $2\theta=47.5^\circ$ 부근을 중심으로 한 $\text{Si}(220)$ 의 회절 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum)을 기초로 시라뱌프(scherrer equation)에 의해 구할 경우, 2 nm 내지 10 nm, 구체적으로 2 nm 내지 9 nm, 보다 구체적으로 2 nm 내지 8 nm의 결정자 크기를 가질 수 있다. 규소 미립자의 결정자 크기가 10 nm를 초과하는 경우

충방전시에 생기는 부피 팽창 또는 수축에 의해, 음극 활물질에 균열이 생겨 사이클 특성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 규소 미립자의 결정자 크기가 2 nm 미만인 경우 충방전 용량이 저하될 수 있고, 반응성이 높아지기 때문에 보관 중에 물성 변화가 생길 수 있으며, 이로 인해 공정성 문제가 발생할 수 있다. 규소 미립자의 결정자 크기가 상기 범위에 있는 경우, 충방전에 기여하지 않는 영역이 거의 존재하지 않으며, 충전 용량과 방전 용량의 비율을 나타내는 쿨롱 효율, 즉 충방전 효율의 감소를 억제할 수 있다.

- [38] 상기 규소 미립자를 한층 더 미립화하여 비정질 또는 결정자 크기를 2 내지 6 nm 정도로 미립화할 경우, 상기 음극 활물질의 밀도가 커져, 이론 밀도에 근접할 수 있으며, 기공이 크게 감소할 수 있다. 이로 인해, 매트릭스의 밀도가 향상되고 강도가 강화되어, 균열을 방지할 수 있으므로, 이차전지의 초기 효율이나 사이클 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [39] 또한, 상기 음극 활물질은 $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물 또는 이산화규소 등의 산화규소 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화합물은 구체적으로 $\text{SiO}_x(0.5 \leq x \leq 1.6)$, 이산화규소 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 더욱 구체적으로, $\text{SiO}_x(0.7 \leq x \leq 1.2)$, 이산화규소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이러한 산화규소 화합물을 포함함으로써 이차전지에 적용시 용량을 향상시키고 부피 팽창을 감소시킬 수 있다.
- [40] 상기 산화규소 화합물은 비정질이거나 에너지 분산형 X선 회절(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 또는 투과 전자현미경에 의해 확인 시 수 nm 내지 수십 nm 정도의 규소의 미립자(비정질)가 상기 산화규소 화합물에 분산된 구조일 수 있다.
- [41] 상기 산화규소 화합물은 이산화규소와 서브 마이크론의 규소 분말 또는 50 nm 이하의 규소 미립자와의 혼합물을 가열하여 생성한 산화규소 가스를 냉각 및 석출하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [42] 상기 산화규소 화합물은 비정질로, 방전시에 리튬 이온과 비가역반응을 일으켜 Li-Si-O , 또는 $\text{Si+Li}_2\text{O}$ 를 형성할 수 있다. 따라서, 산화규소 화합물 중의 이산화규소의 함량이 많을 수록 초기 비가역반응이 증가하고, 초기 효율이 저하될 수 있다.
- [43] 상기 산화규소 화합물은, 음극 활물질 전체에 대해 5 몰% 내지 20 몰%의 양으로 포함될 수 있다. 상기 산화규소 화합물의 함량이 5 몰% 미만인 경우, 이차전지의 부피 팽창 및 수명 특성이 저하될 수 있고, 20 몰%를 초과하는 경우, 이차전지의 초기 비가역반응이 증가할 수 있다.
- [44] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 이산화규소를 포함하지 않을 수 있다. 그 이유는, 규소 삽입시 규산 리튬의 생성이 억제되어 초기 효율이 개선될 수 있는데, 이산화규소를 포함할 경우, 이산화규소가 리튬과 반응할 때, 규산리튬을 생성하는 비가역반응을 일으켜 초기 효율을 떨어뜨릴 수 있기 때문이다.

- [45] 또한, 상기 음극 활물질은 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염을 포함할 수 있다. 상기 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합은 도핑된 형태로 포함될 수 있다. 구체적으로 상기 음극 활물질은 마그네슘을 포함하는 규산염을 포함할 수 있으며, 마그네슘은 도핑된 형태로 포함될 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 마그네슘을 포함하는 규산염은 MgSiO_3 결정, Mg_2SiO_4 결정 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [47] 또한, 일 구현예에 따라, 상기 마그네슘을 포함하는 규산염은 MgSiO_3 결정을 포함하며, Mg_2SiO_4 결정을 더 포함할 수 있다.
- [48] 상기 마그네슘을 포함하는 규산염의 경우, 마그네슘 도핑시, 예를 들어, SiO 와 Mg 를 1: 1로 반응시켰을 경우, 원소가 균일하게 분포하고 있으면, 열역학상으로는 Si 와 MgO 만이 존재하게 되지만, 원소 농도 분포가 불균일한 경우는, Si 와 MgO 뿐만 아니라, 미반응의 SiO , 금속 Mg 등, 다른 물질도 존재할 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 구현예에 따라, 상기 음극 활물질은 Mg_2SiO_4 결정 및 MgO 가 포함될 수도 있지만, 충/방전용량과 초기 효율을 향상시키기 위해서 MgSiO_3 결정을 실질적으로 많이 포함할 수 있다.
- [50] 본 명세서에서 "실질적으로 많이 포함" 또는 "실질적으로 포함"은 주성분으로서 포함하거나, 또는 주로 포함하는 것을 의미한다.
- [51] 구체적으로, MgSiO_3 를 실질적으로 많이 포함한다는 것은, MgSiO_3 결정을 Mg_2SiO_4 결정에 비해 많이 포함함을 의미하고, 예를 들어, X선 회절 분석에서 $2\theta=22.3^\circ$ 내지 23.3° 의 범위에 나타나는 Mg_2SiO_4 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IF) 및 $2\theta=30.5^\circ$ 내지 31.5° 범위에 나타나는 MgSiO_3 결정에 해당하는 X선 회절 피크의 강도(IE)의 비율인 IF/IE가 1 이하임을 의미한다.
- [52] 상기 규산염에 있어서, SiO_x 에 대한 마그네슘의 함량은, 초기의 방전 특성이나 충방전시의 사이클 특성에 영향을 줄 수 있다.
- [53] 상기 SiO_x 중의 규소는 리튬 원자와 합금화하여 초기의 방전 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 한편, MgSiO_3 결정의 규산 마그네슘을 실질적으로 많이 포함하게 되는 경우, 규소 미립자의 미세화가 유지되어 매트릭스의 강도가 더 강화될 수 있다. 또한, 밀도가 향상하여 치밀한 매트릭스가 형성될 수 있다. 이로 인해, 초기 효율의 향상이나, 충방전시 사이클의 개선 효과가 커질 수 있다. 그러나, Mg_2SiO_4 결정을 과잉량 포함하게 될 경우, 규소 미립자의 사이즈가 커져, 매트릭스의 강도나 밀도의 감소가 일어날 수 있고, 규소 원자와 리튬 원자의 합금화가 저하되어 이차전지의 초기의 방전 특성의 저하를 야기할 수 있다.
- [54] 상기 음극 활물질이 마그네슘을 포함하는 규산염을 포함하는 경우, 마그네슘 대신 리튬을 도핑한 경우에 비해 음극 활물질과 바인더와의 화학반응이 억제될 수 있다. 따라서, 이러한 음극 활물질을 이용하여 음극 활물질 조성물의 안전성을 향상시킬 수 있고, 이를 통해 음극의 안전성뿐만 아니라, 이차전지의

사이클 특성도 개선시킬 수 있다. 또한, 마그네슘을 포함하는 규산염은 리튬 이온과 반응하기 어렵기 때문에, 전극에 적용시, 리튬 이온이 급증될 때의 전극의 팽창·수축량을 저감 시킴으로써 사이클 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 뿐만 아니라, 규소 미립자를 둘러싸는 연속상인 매트릭스가 상기 규산염에 의해, 강도가 강화될 수 있다고 생각된다.

- [55] 상기 음극 활물질이 마그네슘을 포함하는 규산염을 포함하는 경우, 마그네슘의 도핑량, 즉 함량은 음극 활물질 전체 중량에 대해 3 중량% 내지 15 중량%, 구체적으로 4 중량% 내지 12 중량%일 수 있다. 상기 마그네슘의 함량이 3 중량% 이상인 경우, 이차전지의 첫회 효율의 향상을 달성할 수 있으며, 15 중량% 이하인 경우, 이차전지의 사이클 특성 및 취급 안전성 면에서 유리할 수 있다.
- [56] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라, 상기 음극 활물질이 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염의 경우, 상기 칼슘 또는 알루미늄의 도핑량, 즉 함량은 음극 활물질 전체 중량에 대해 3 중량% 내지 15 중량%, 구체적으로 4 중량% 내지 12 중량%일 수 있다.
- [57] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 마그네슘, 칼슘 또는 알루미늄을 포함하는 규산염은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:
- [58] [화학식 1]
- [59] M_xSiO_y
- [60] 상기 화학식 1에서,
- [61] M은 Mg, Ca 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속이고,
- [62] x는 $0.5 \leq x \leq 2$ 이며,
- [63] y는 $2.5 \leq y \leq 4$ 이다.
- [64] 상기 화학식 1의 규산염은 산화규소 화합물보다 열역학적으로 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)가 음의 값을 가지는 산화물이며, 비정질로, 리튬에 안정하여 초기 비가역 반응 발생을 억제하는 역할을 할 수 있다.
- [65] 본 발명은 일 실시예에 따라, 상기 음극 활물질의 표면에 탄소 피막을 포함하는 탄소층이 형성될 수 있으며, 상기 탄소층은 카본 나노 섬유, 그래핀(graphene), 산화 그래핀(graphene oxide) 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [66] 구체적으로, 상기 규소계 음극 활물질, 예를 들어 규소 미립자, $SiO_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 음극 활물질의 표면에 전도성이 뛰어나 부피 팽창에 유연한 탄소층, 구체적으로 카본 나노 섬유, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 직접 성장시킬 수 있다. 이로 인해, 음극 활물질의 부피 팽창을 억제할 수 있으며, 규소계 음극 활물질이 늘러지는 현상을 줄일 수 있고, 상기 탄소층으로 인해 규소계 음극 활물질이 전해질과 반응하여 형성되는 SEI 층의 생성을 줄일 수 있다.

- [67] 상기 탄소층은 음극 활물질 총 중량에 대해 탄소 함량이 2 중량% 내지 10 중량%, 구체적으로 4 중량% 내지 8 중량%의 양으로 함유될 수 있다. 상기 탄소 함량이 2 중량% 미만인 경우, 음극의 도전성이 저하될 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우, 탄소 함량이 지나치게 커져 음극의 용량이 감소할 수 있으므로, 본 발명에서 목적하는 에너지 밀도 향상 효과를 달성하기 어려울 수 있다. 상기 탄소층 형성 방법은 유기물 가스 및/또는 증기중에서 화학 증착(CVD)하는 방법, 또는 열처리시에 반응기내에 유기물 가스 및/또는 증기를 도입하는 방법 등을 들 수 있다.
- [68] 또한, 상기 탄소층이 형성된 음극 활물질의 입자 분포의 누적 50% 평균입경(D_{50})은 0.5 μm 내지 15 μm , 구체적으로 2 μm 내지 10 μm , 더욱 구체적으로 3 μm 내지 10 μm 또는 4 μm 내지 8 μm 일 수 있다. 상기 D_{50} 이 너무 작으면, 벌크 밀도가 지나치게 작아져, 단위 부피 당 충방전 용량이 저하될 수 있고, 반대로 D_{50} 이 너무 크면, 이차전지의 전극막 제작이 곤란하게 되어, 집전체로부터 박리될 우려가 있다. 한편, 상기 D_{50} 은, 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 중량 평균치 D_{50} (즉, 누적 중량이 50%가 될 때의 입경 또는 메디안지름)로서 측정된 값이다.
- [69] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소층의 평균 두께는 10 nm 내지 200 nm, 구체적으로 20 nm 내지 200 nm 일 수 있다.
- [70] 상기 탄소층의 평균 두께가 10 nm 이상이면 도전성을 향상시킬 수 있고, 200 nm 이하이면, 이차전지의 용량 저하를 억제할 수 있다. 상기 탄소층의 평균 두께는 예를 들면, 이하의 순서에 의해 산출할 수 있다.
- [71] 우선, 투과형 전자현미경(TEM)에 의해 임의의 배율로 음극 활물질을 관찰한다. 상기 배율은 예를 들어 육안으로 확인할 수 있는 정도가 바람직하다. 이어서, 임의의 15 점에 있어서, 탄소층의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정의 장소에 집중하지 않고, 넓게 랜덤으로 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기 15 점의 탄소층의 두께의 평균치를 산출한다.
- [72] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 규소계 음극 활물질을 사용하는 경우, 음극 활물질의 단위무게 당 전지 용량이 1500 내지 3000 mAh/g일 수 있으므로, 높은 전도성과 함께, 부피 팽창이 비교적 작고 사이클 특성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다. 또한, 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용하는 경우, 쿨롱 효율 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [73] 상기 이차전지에 포함되는 양극은 금속 산화물 활물질을 포함할 수 있으며, 구체적으로 코발트산 리튬, 망간산 리튬, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 스피넬 구조를 갖는 산화물을 포함할 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지는 하기 식 1을 만족할 때, 상기 리튬 금속이 10 μm 내지 30 μm 의 두께(TL) 및 0.3 g/cm³ 내지 0.8 g/cm³의 밀도(DA)를 가질 수 있다.
- [75] [식 1]

[76] $0.5 < \{TA \times DA \times CA0(100 - ICE)/100\}/CLt \times (CLa/CLt) \times TL \times DL < TL$
 $< \{TA \times DA \times CA0(100 - ICE)/100\}/CLt \times (CLa/CLt) \times DL$

[77] 상기 식 1에서,

[78] TA: 음극의 두께(μm)

[79] DA: 음극의 밀도(g/cm^3)

[80] ICE: 초기 효율(%)

[81] CA0: 음극의 첫회 충전 용량(mAh/g)

[82] CLt: 리튬의 이론 용량($3600 \text{mAh}/\text{g}$)

[83] CLa: 리튬 금속의 실제 용량(mAh/g)

[84] TL: 리튬 금속의 두께(μm)

[85] DL: 리튬 금속의 밀도($0.53\text{g}/\text{cm}^3$).

[86] 또한, 상기 리튬 금속의 두께는 구체적으로 $15 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

프리도핑 속도를 고려하는 경우, 표면적이 큰 리튬 금속이 바람직하고, 리튬 금속의 취급성, 생산성 및 프리도핑 공정 분위기를 고려하는 경우 표면적이 작은 리튬 금속이 좋을 수 있다. 만일, 리튬 금속의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 리튬 금속의 잔류 억제, 프리도핑 속도 및 생산성 면에서 좋을 수 있다.

[87]

[88] [이차전지의 제조방법]

[89] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지의 제조방법은, (1-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 제조하는 제 1-1 공정; (1-2) 상기 음극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 준비하는 제 1-2 공정; (1-3) 상기 제 2 공정에서 얻은 셀을 전기화학적으로 활성화하여 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 1-3 공정; 및 (4) 상기 리튬이 프리도핑된 음극을 이용하여 이차전지를 제조하는 제 1-4 공정;을 포함할 수 있다.

[90] 상기 제 1-1 공정은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 조성물을 음극 집전체에 도포한 후, 압연 및 건조하는 것을 포함할 수 있으며, 이는 통상적으로 사용하는 방법으로 수행될 수 있다.

[91] 구체적으로, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 혼합한 음극 활물질 조성물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법으로 음극을 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 음극 활물질 조성물(슬러리)을 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 압연 및 건조하여 음극을 제조할 수 있다.

[92] 상기 음극 활물질은 상술한 규소계 음극 활물질을 사용할 수 있다.

[93] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 규소계 음극 활물질은 규소 분말과 이산화규소 분말을 혼합하여 규소-산화규소 원료 분말 혼합체를 준비하는 단계; 상기 원료 분말 혼합체를 가열 및 증착시켜 규소산화물 복합체를 얻는 단계; 및 상기 규소산화물 복합체를 분쇄 및 분급하여 규소계

- 음극 활물질을 얻는 단계;를 포함하는 공정에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [94] 구체적으로 살펴보면, 상기 규소계 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 제 1 단계는 규소 분말과 이산화규소 분말을 혼합하여 규소-산화규소 원료 분말 혼합체를 준비하는 단계를 포함할 수 있다.
- [95] 상기 규소 분말과 이산화규소 분말의 혼합시, 상기 규소 분말에 대한 이산화규소 분말의 혼합 몰비, 즉 이산화 규소 분말/규소 분말의 몰비는 0.9 초과 내지 1.1 미만, 구체적으로 1.01 이상 내지 1.08 이하일 수 있다.
- [96] 상기 규소계 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 제 2 단계는 상기 원료 분말 혼합체를 가열 및 증착시켜 규소산화물 복합체를 얻는 단계를 포함할 수 있다.
- [97] 상기 제 2 단계 중의 원료 분말 혼합체의 가열 및 증착은 500 °C 내지 1600 °C 구체적으로 600 °C 내지 1500 °C에서 이루어질 수 있다. 상기 가열 및 증착 온도가 500 °C 미만인 경우, 반응이 진행하기 어려워 생산성이 저하될 수 있고, 1600 °C를 초과하는 경우, 원료 분말 혼합체가 용융할 수 있으며, 반응성이 저하될 수 있다.
- [98] 상기 규소계 음극 활물질의 제조방법에 있어서, 제 3 단계는 상기 규소산화물 복합체를 분쇄 및 분급하여 규소계 음극 활물질을 얻는 단계를 포함할 수 있다.
- [99] 상기 분쇄는 상기 음극 활물질의 평균입경(D₅₀)이 0.5 μm 내지 15 μm, 구체적으로 2 μm 내지 10 μm, 더욱 구체적으로 4 μm 내지 8 μm이 되도록 분쇄하고 분급하여 수행될 수 있다. 상기 분쇄는 통상적으로 사용되는 분쇄기 또는 체를 이용하여 이루어질 수 있다.
- [100] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 단계 및 제 3 단계 사이에, 상기 규소산화물 복합체를 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [101] 상기 냉각은 불활성 가스를 주입하면서 상온에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 가스는 탄산 가스, 아르곤(Ar), 수증기(H₂O), 헬륨(He), 질소(N₂) 및 수소(H₂) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [102] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제 3 단계의 상기 분쇄 및 분급 후, 상기 음극 활물질의 표면에 화학적 열 분해 증착법을 이용하여 탄소 피막을 포함하는 탄소층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [103] 상기 탄소층 형성은, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물; 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 4로 표시되는 화합물; 및 아세틸렌, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 탄화수소 가스 중에서 선택된 1종 이상의 탄소원 가스를 투입하여 600 °C 내지 1200 °C에서 가스 상태로 반응시킴으로써, 음극 활물질의 표면에 탄소 피막을 포함하는 탄소층을 형성할 수 있다.
- [104] [화학식 2]
- [105] $C_nH_{(2n+2-A)}[OH]_A$
- [106] 상기 화학식 2에서,
- [107] n은 1 내지 20의 정수이고,
- [108] A는 0 또는 1이며,

- [109] [화학식 3]
- [110] C_mH_{2m}
- [111] 상기 화학식 3에서,
- [112] m 은 2 내지 6의 정수이고,
- [113] [화학식 4]
- [114] $C_xH_yO_z$
- [115] 상기 화학식 4에서,
- [116] x 는 1 내지 20의 정수이고,
- [117] y 는 0 내지 20의 정수이며,
- [118] z 는 1 또는 2이다.
- [119] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 예를 들어 메테인(CH_4), 에테인(C_2H_6), 프로페인(C_3H_8), 메탄올(CH_3OH), 에탄올(C_2H_5OH) 및 프로판올(C_3H_8O) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 메틸렌(CH_2), 에틸렌(C_2H_4) 및 프로필렌(C_3H_6) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 한편, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 산소 함유 가스로서, 예를 들어 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [120] 또한, 상기 탄소층 형성시 탄산 가스, 아르곤(Ar), 수증기(H_2O), 헬륨(He), 질소(N_2) 및 수소(H_2) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 불활성 가스를 주입할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 탄소층 형성시 수증기를 포함하는 경우, 상기 음극 활물질은 보다 높은 전기 전도율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 탄소층 형성시 수증기를 포함하는 경우 상기 가스 혼합물과의 반응에 의해, 음극 활물질의 표면에 고결정성의 탄소 피막이 형성될 수 있으며, 보다 적은 양의 탄소가 코팅 되는 경우에도, 높은 전기 전도율을 나타낼 수 있다. 상기 가스 혼합물 내의 수증기의 함량은, 특별히 제한되지는 않고, 예를 들면, 탄소원 가스 전체 100 부피%를 기준으로 0.01 부피% 내지 10 부피%를 사용할 수 있다.
- [121] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소층 형성시 탄소원 가스로서 CH_4 및 CO_2 혼합기체, 또는 CH_4 , CO_2 및 H_2O 혼합기체를 사용할 수 있다. CH_4 및 CO_2 혼합기체를 사용하는 경우, $CH_4 : CO_2$ 가 약 1 : 0.20 내지 0.50 몰비, 구체적으로 약 1 : 0.25 내지 0.45 몰비, 더욱 구체적으로 약 1 : 0.30 내지 0.40 몰비 일 수 있다. CH_4 , CO_2 및 H_2O 혼합기체를 사용하는 경우, $CH_4 : CO_2 : H_2O$ 가 약 1 : 0.20 내지 0.50 : 0.01 내지 1.45 몰비, 구체적으로 약 1 : 0.25 내지 0.45 : 0.10 내지 1.35 몰비, 더욱 구체적으로 약 1 : 0.30 내지 0.40 : 0.50 내지 1.0 몰비일 수 있다.
- [122] 또 다른 구현예에 따라, 상기 탄소층 형성시 탄소원 가스로서 CO , CO_2 또는 이들의 조합을 사용할 수가 있다.
- [123] 또 다른 구현예에 따라, 상기 탄소층 형성시 탄소원 가스로서 CH_4 를 포함하고, 불활성 가스로 N_2 를 사용할 수 있다. CH_4 및 N_2 혼합기체의 혼합비는 약 1 : 0.20 내지 0.50 몰비, 구체적으로 약 1 : 0.25 내지 0.45 몰비, 보다 구체적으로 약

- 1: 0.30 내지 0.40 몰비일 수 있다.
- [124] 일 구현예에 따라, 상기 불활성 가스를 포함하지 않을 수 있다.
- [125] 또한, 상기 반응 시 열처리 온도, 가스 혼합물의 조성 등은 원하는 탄소 피막의 양 등을 고려하여 선택될 수 있다.
- [126] 상기 탄소층 형성시 열처리 온도는 600 °C 내지 1200 °C, 구체적으로 700 °C 내지 1100 °C, 더욱 구체적으로 700 °C 내지 1000 °C일 수 있다.
- [127] 또한, 상기 열처리시의 압력은, 유입되는 가스 혼합물의 양을 조절하여 제어할 수 있다. 예를 들면, 열처리시의 압력은 1 atm 이상, 예를 들면, 1 atm 내지 5 atm일 수가 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [128] 또한, 열처리 시간은, 제한하지 않지만, 열처리 온도, 열처리시의 압력, 가스 혼합물의 조성 및 소망한 탄소 코팅의 양에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들면, 상기 열처리 시간은 10 분 내지 100 시간, 구체적으로 30 분 내지 90 시간, 보다 구체적으로 50 분 내지 40 시간일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 열처리 시간이 길어질수록 형성되는 탄소 피막의 두께가 두꺼워질 수 있으며, 적정 두께로 조절할 경우 음극 활물질의 전기적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [129] 본 발명의 구현예에 따르면, 탄소 피막이 음극 활물질의 표면 전체에 걸쳐 균일하고 얇게 형성할 수 있으며, 상기 탄소 피막이 카본 나노 섬유, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀을 실질적으로 많이 형성하는 것이 바람직하다.
- [130] 상기 음극 활물질의 탄소층 형성은 탄소원 가스의 기상 반응을 개입시켜, 비교적 낮은 온도에서도 음극 활물질의 표면에 균일한 탄소 피막을 포함하는 탄소층을 얻을 수 있다. 이렇게 생성된 음극 활물질은 탄소 피막의 탈리 반응이 쉽게 일어나지 않는다. 또한, 기상 반응을 개입시킴으로써, 높은 결정성을 가지는 탄소 피막을 형성할 수가 있으므로, 이를 음극 활물질로 사용할 경우 구조 변화 없이, 음극 활물질의 전기 전도율을 향상시킬 수가 있다.
- [131] 상기 탄소층은 카본 나노 섬유, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [132] 상기 탄소층의 구조는 막(layer), 나노 시트(nano sheet) 타입, 또는 몇 개의 플레이크가 혼합된 구조일 수가 있다.
- [133] 상기 막은 규소 미립자, 산화규소 화합물, 규산 마그네슘 및 그 환원 생성물로부터 선택된 1종 이상의 표면에 그래핀이 연속적으로 균일하게 형성된 필름의 형태를 의미할 수 있다.
- [134] 또한, 상기 나노 시트는 규소 미립자, $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 표면에 카본 나노 섬유 또는 그래핀 함유 물질이 불규칙한 상태로 형성되었을 경우를 의미할 수 있다.
- [135] 또한, 상기 플레이크는 상기 나노 시트 또는 막의 일부가 파손, 또는 변형된 경우를 의미할 수 있다.
- [136] 상기 탄소층을 형성한 후, 분쇄 및 분급하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기

탄소층을 형성한 음극 활물질의 평균입경(D_{50})은 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $15 \mu\text{m}$, 구체적으로 $2 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$, 더욱 구체적으로 $3 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 또는 $4 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 탄소층을 형성한 음극 활물질의 평균입경(D_{50})이 $0.5 \mu\text{m}$ 미만인 경우, 벌크 밀도가 너무 작아져, 단위 부피 당 총방전용량이 저하될 수 있고, 반대로 평균입경(D_{50})이 $15 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 전극막 제작이 곤란하게 되어, 집전체로부터 박리할 우려가 있다. 상기 평균입경(D_{50})은 레이저광 회절법에 따르는 입도 분포 측정에 있어서의 중량 평균치 D_{50} , 즉 누적 중량이 50%가 될 때의 입자경 또는 메디안지름으로서 측정된 값이다.

[137] 상기 탄소층을 형성한 음극 활물질의 평균입경(D_{50})은 상기와 같이 분쇄에 의해 이루어질 수 있다. 또한, 상기 평균입경(D_{50})으로 분쇄한 후에 입도 분포를 정돈하기 위해 분급이 이루어질 수 있으며, 이는 건식분급, 습식분급 또는 여과 등이 이용될 수 있다. 상기 건식분급은 주로 기류를 이용해 분산, 분리(세입자와 결점 입자의 분리), 포집(고체와 기체의 분리), 배출의 프로세스가 순서대로 혹은 동시에 행해져 입자 상호간의 간섭, 입자의 형상, 기류의 흐름의 혼란, 속도 분포, 정전기의 영향 등으로 분급 효율을 저하시키지 않도록 분급을 하기 전에 사전 처리(수분, 분산성, 습도등의 조정)를 실시함으로써, 사용되는 기류의 수분이나 산소 농도를 조정할 수 있다. 또한, 한 번에 분쇄, 분급을 수행하여 소망하는 입도 분포로 얻을 수 있다.

[138] 상기 분쇄 및 분급 처리에 의해, 상기 평균입경을 갖는 음극 활물질을 이용하게 되면, 초기 효율이나 사이클 특성이 분급전에 비해 약 10% 내지 20% 향상될 수 있다. 상기 분쇄 및 분급 후의 음극 활물질은, D_{max} 가 약 $10 \mu\text{m}$ 이하이며, 이 경우 음극 활물질의 비표면적이 감소할 수 있고, 이로 인해 SEI 층에 보충되는 리튬이 감소할 수 있다.

[139] 또한, 상기 음극 활물질의 비표면적은 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 음극 활물질의 비표면적이 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인 경우, 이차전지의 레이트 특성이 저하될 수 있으며, $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, 전해액과의 접촉 면적이 증가하여, 전해액의 분해 반응이 촉진될 우려 또는 전지 부반응이 일어날 수 있다. 상기 음극 활물질의 비표면적은 구체적으로 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $15 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 구체적으로 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 비표면적은 질소 흡착에 의한 BET법에 의해 측정할 수 있고, 예를 들어 당업계에서 일반적으로 사용하는 비표면적 측정 기기(MOUNTECH사의 Macsorb HM(model 1210) 또는 MicrotracBEL사의 Belsorp-miniII 등)를 이용할 수 있다.

[140] 상기 음극 활물질의 비중은 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 구체적으로 $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 일 수 있다. 비중이 클 수록, 음극 활물질 중에 있는 기공이 적게 되므로, 도전율이 향상될 수 있고, 매트릭스의 강도가 강화되어, 초기 효율이나 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다. 본 명세서에서 비중은 진비중, 밀도 또는 진밀도와 같은 의미로 표현될 수 있다. 상기 비중의 측정, 예를 들어 건식 밀도계에 의한 비중의 측정은 건식 밀도계로서는 주식회사 시마즈 제작소제의 아큐팩크

II1340를 사용할 수가 있다. 사용하는 퍼지 가스는 헬륨 가스를 이용하여 온도 23 °C로 설정한 샘플 홀더내에서, 200회의 퍼지를 반복한 후, 측정할 수 있다.

- [141] 본 발명의 일 구현예에 따라, 상기 탄소층을 포함하는 음극 활물질은 음극 활물질의 표면에 전도성이 우수하고 부피 팽창에 유연한 탄소층, 특히 카본 나노 섬유 또는 그래핀 함유 물질을 직접 성장시킴으로써, 부피 팽창을 억제할 수 있고, 규소 미립자, 산화규소 화합물 또는 규산염 등이 눌러져 수축되는 현상을 줄일 수 있다. 뿐만 아니라, 카본 나노 섬유 또는 그래핀에 의해 음극 활물질에 포함된 규소가 전해질과 직접 반응하는 것을 제어할 수 있으므로, 전극의 SEI 층의 생성을 줄일 수 있다. 이와 같이, 탄소층을 포함하는 음극 활물질을 이용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 바인더 없이도 규소 미립자, 산화규소 화합물 및 규산염의 부피 팽창에 의한 구조 붕괴를 억제할 수 있으며, 저항의 증가를 최소화함으로써 전기 전도율 및 용량 특성이 우수한 전극 및 리튬 이차전지 제조에 유용하게 이용될 수 있다.
- [142] 또한, 본 발명은 일 구현예에 따라, 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 재료를 더 포함할 수 있다.
- [143] 구체적으로, 상기 음극 활물질은 상기 규소계 음극 활물질 및 상기 탄소계 음극 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우, 음극 활물질의 전기 저항을 저감할 수 있는 동시에, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화시킬 수 있다. 상기 탄소계 음극 재료는, 예를 들면, 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 메조카본, 탄소파이버, 탄소나노튜브, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리질 탄소섬유(glass carbon fiber), 유기 고분자 화합물 소성체 및 카본 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [144] 상기 탄소계 음극 재료, 예를 들어 흑연계 음극 재료의 함량은 음극 활물질 총 중량에 대해 30 중량% 내지 95 중량%, 구체적으로 30 중량% 내지 90 중량%, 더욱 구체적으로 50 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 특히, 상기 음극 활물질이 규소 미립자를 포함하는 경우, 규소 미립자가 부피 팽창을 일으키지 않기 때문에, 상기 탄소계 음극 재료와 혼합하여 사용하는 경우 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 얻을 수 있다.
- [145] 상기 바인더로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지; 불소 고무, 스티렌 부티렌 고무(SBR) 등의 고무계 재료; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 아크릴 수지; 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 등을 들 수 있지만, 규소계 음극 활물질은 충방전시의 부피 변화가 크기 때문에, 접착성이 뛰어난 재료가 더욱 바람직할 수 있으며, 예를 들어 폴리이미드, 폴리아미드이미드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리이미드계 수지를 포함할 수 있다. 또한, 음극 제조시, 바인더와의 배합량은, 본 발명의 음극 활물질의 종류, 입경, 형상, 배합

조성량 등을 고려하여 사용될 수 있으며, 음극의 강도와 접착성 등을 고려하여 적절히 배합함으로써 이차전지의 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다.

- [146] 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; 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.
- [147] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [148] 상기 음극 집전체는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 구리박, 스텐레스강박 또는 티타늄박 등을 들 수 있다. 또한, 표면을 엠보싱 가공 한 것이나 다공성 집전체, 예를 들면, 확장 메탈, 메쉬 또는 펀칭 메탈 등을 이용할 수도 있다.
- [149] 또한, 상기 이차전지의 제조방법은 상기 음극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 준비하는 제 1-2 공정을 포함할 수 있다.
- [150] 상기 리튬 금속의 두께는 10 μm 내지 30 μm , 구체적으로 15 μm 내지 25 μm 일 수 있다. 프리도핑 속도를 고려하는 경우, 표면적이 큰 리튬 금속이 바람직하고, 리튬 금속의 취급성, 생산성 및 프리도핑 공정 분위기를 고려하는 경우 표면적이 작은 리튬 금속이 좋을 수 있다. 만일, 리튬 금속의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 리튬 금속의 잔류 억제, 프리도핑 속도 및 생산성 면에서 좋을 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속의 밀도는 0.3 g/cm^3 내지 0.8 g/cm^3 일 수 있다.
- [151] 한편, 상기 분리막은 종래 분리막으로 사용되는 통상적인 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 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 또한, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 상기 분리막은 분리막 표면에 세라믹 물질이 얇게 코팅된 안전성 강화 분리막(SRS, safety reinforced separator)을 포함할 수 있다.
- [152] 이외에도 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 분리막은 두께가 10 μm 내지 30 μm , 구체적으로 15 μm 내지 25 μm 일 수 있다.
- [153] 상기 이차전지의 제조방법은 상기 제 1-2 공정에서 얻은 셀을 전기화학적으로 활성화하여 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 1-3 공정을 포함할 수 있다.

- [154] 본 명세서에서 프리도핑이란, 양극 및 음극간의 통상의 충방전 이전에 상기 음극 활물질에 리튬을 흡장·담지시킴으로써, 리튬을 도핑하는 것을 의미한다.
- [155] 본 발명의 목적인 고에너지 밀도를 갖는 이차전지를 얻기 위해서, 상기 음극 활물질이 갖는 비가역용량을 최대한 작게 하는 것이 중요하다. 이론적으로도 일정 이상의 저감은 불가능하므로, 상기 음극 활물질에 리튬을 프리도핑함으로써 고에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 상기 프리도핑은, 비가역용량을 보상시키거나, 또는 양극에 리튬을 포함하지 않는 활물질을 사용하는 경우라도 충방전에 필요한 리튬을 음극에 포함시킬 수 있으므로, 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [156] 본 발명의 일 구현예에 따른 프리도핑 방법으로는 이차전지에 사용하는 전해액 중에서 반대극으로 리튬 금속을 이용하여 전기화학적으로 활성화시켜 음극 활물질에 리튬을 도핑하는 방법을 들 수 있다. 상기 프리도핑은 음극이 리튬 금속과 전기화학적으로 접촉하면서 리튬의 흡탈을 실시하는 것에 의해 비가역용량분의 리튬을 도핑하는 것을 포함할 수 있다. 구체적으로 살펴보면, 음극, 반대극으로서 리튬 금속을 사용하고, 상기 음극 및 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 제조한 후, 전해액 중에서 전기화학적으로 활성화하여 첫회의 비가역용량분의 리튬을 프리도핑할 수 있다. 상기 전해액은 비수계 전해질, 고분자 전해질 또는 고분자 겔 전해질을 포함할 수 있다.
- [157] 또한, 상기 전기화학적으로 활성화는 상기 셀의 충방전에 의해 수행될 수 있으며, 특별히 한정하지는 않지만, 예를 들어 0.1 C의 정전류로 전압이 0.005 V에 도달 후 정전압으로 전류가 0.005 C가 될 때까지 충전하고, 0.1 C의 정전류로 전압이 1.5 V가 될 때까지 방전을 진행할 수 있다.
- [158] 상술한 바와 같이, 전해액 중에서 음극 및 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시킴으로써, 상기 음극에 리튬 금속을 직접적으로 접촉시키지 않고 전기화학적으로 리튬을 프리도핑함으로써, 리튬 금속을 음극에 직접 붙이거나 증착함으로써 형성되는 침상결정(덴드라이트)로 인해 분리막에 악영향을 주는 문제를 해결할 수 있다. 이로 인해 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다.
- [159] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 프리도핑 방법은 상기 도핑 후 리튬을 다시 탈도핑 하는 방법에 의해 과잉의 리튬을 제거(비가역용량분이 음극내에 잔존)하는 방법을 들 수 있다. 상기 프리도핑은 음극에 리튬을 전기화학적으로 도핑한 후에, 리튬을 초기 비가역용량분을 남기고 그 외의 전량을 방출(탈도핑)시키는 것을 포함할 수 있다.
- [160] 구체적으로 살펴보면, 음극, 반대극으로서 리튬 금속을 사용하고, 상기 음극 및 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 제조한 후, 전해액, 예를 들면 비수계 전해액 중에서 전기화학적으로 활성화하여 첫회의 비가역용량분의 리튬을 프리도핑한 후, 리튬을 초기 비가역용량분을 남기고 그 외의 전량을 방출(탈도핑)할 수 있다. 상기 프리도핑 방법, 특히 탈도핑에 의해 비가역용량분의 리튬을 프리도핑하는 경우, 초기 효율을 100% 가까이 달성할

수 있다. 이 결과, 음극/양극 용량비(N/P비)를 1.0에 접근할 수가 있어 결과적으로 이차전지 그 자체의 용량도 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬의 프리도핑시에 큰 발열 반응을 수반할 수 있지만, 리튬을 도핑할 때의 전류를 제어함으로써, 그 속도를 제어할 수 있으므로, 안전성면에서 큰 이점이 될 수 있다.

[161] 따라서, 본 발명에 따르면, 상기 프리도핑 방법에 의해 음극 활물질에 리튬을 전기화학적으로 도핑, 또는 도핑 후 다시 탈도핑함으로써, 리튬의 비가역용량분에 상당하는 양 만큼을 음극 활물질에 프리도핑 할 수 있다. 이로 인해, 상기 음극이 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 전극의 부피 팽창을 경감시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 도핑의 속도를 전류의 제어에 의해 가능해지므로, 큰 발열을 포함한 도핑의 안전성도 확보할 수 있다. 특히 대량으로 도핑을 실시하는 경우, 온도 제어할 수가 있으므로 상기 방법은 대량생산에 유리할 수 있다.

[162] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F, Cl, Br, I, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF, (CF₃)₆P, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH, (SF₅)₃C, (CF₃SO₂)₃C, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[163] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설펜란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트, 아세트산메틸, 폼산메틸 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 상기 전해액의 농도는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.5 내지 2 mol/L 일 수 있다. 상기 전해액은 수분이 100 ppm 이하의 것을 이용하는 것이 바람직하다. 한편, 본 명세서에서 사용하는 「비수계 전해액」 이라고 하는 용어는, 비수계 전해액 및 유기 전해액을 포함한 개념을 의미하는 것일 뿐만 아니라, 겔상 및 고체의 전해질을 포함한 개념도 의미할 수 있다.

[164] 본 발명의 일 구현예에 따라, 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함하는 이차전지는 에너지 밀도가 크게 향상될 뿐만 아니라, 사이클 특성 및 레이트(rate) 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 이차전지는 초기 방전용량 및 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있다

- [165] 상기 이차전지의 제조방법은 상기 리튬이 프리도핑된 음극을 이용하여 이차전지를 제조하는 제 1-4 공정을 포함할 수 있다.
- [166] 구체적으로 살펴보면, 제 1-3 공정에서 전기화학적으로 활성화한 후, 상기 셀을 분리하여 리튬이 프리도핑된 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극 및 분리막을 사용하여 이차전지를 제조할 수 있다.
- [167] 상기 이차전지 제조시 상기 양극에 포함되는 상기 양극 활물질은 리튬을 전기화학적으로 흡장 및 방출할 수 있는 재료이면 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전기화학적으로 방출 가능한 리튬을 포함하는 금속 산화물 활물질을 포함할 수 있으며, 구체적으로 코발트산 리튬, 망간산 리튬, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 스피넬 구조를 갖는 산화물을 포함할 수 있다.
- [168] 또한, 상기 양극 활물질은 리튬 복합 코발트 산화물, 리튬 복합 니켈 산화물, 리튬 복합 망간 산화물 및 리튬 복합 티타늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있으며, 상기 복합 산화물에 이종금속원소를 1종 이상 첨가한 활물질 등을 이용할 수 있다. 또, 전기화학적으로 방출 가능한 리튬을 포함하지 않는 것으로서 망간, 바나듐 및 철로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속산화물, 다이설파이드계 화합물, 폴리아센(polyacene)계 화합물 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 등을 사용할 수 있다.
- [169] 또한, 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 분리막을 사용할 수 있으며, 제 1-2 공정에서 언급한 분리막을 사용할 수 있다.
- [170] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 이차전지의 제조방법은 (2-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 조성물을 음극 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 제 2-1 공정; (2-2) 상기 음극을 반응조에 넣고, 리튬 금속을 위치시킨 후, 산화환원반응을 실시하여 상기 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 2-2 공정; 및 (2-3) 상기 리튬이 프리도핑된 음극, 분리막, 및 금속 산화물을 포함하는 양극을 순차적으로 적층하여 전극을 제조하는 제 2-3 공정;을 포함한다.
- [171] 상기 제 2-1 공정은 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 조성물을 음극 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 공정이다. 또한, 상기 제 2-1 공정에서, 상기 음극 집전체에 규소계 음극 활물질 조성물을 도포한 후, 압연 및 건조하는 것을 더 포함할 수 있으며, 이는 통상적으로 사용하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [172] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 규소계 음극 활물질의 제조방법은 상술한 바와 같다.
- [173] 또한, 상기 제 2-2 공정은 상기 음극을 반응조에 넣고, 리튬 금속을 위치시킨 후, 산화환원반응을 실시하여 상기 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 공정이다.
- [174] 구체적으로, 도 1을 참조로 살펴보면, 제 2-1 공정에서 얻은 음극(10)을 반응조에 넣고, 리튬 금속(30)을 위치시킨 후, 산화환원반응을 실시할 수 있으며, 이때 상기 산화환원반응은 전해액(20) 중에서 이루어질 수 있다. 상기

전해액(20)은 비수계 전해질, 고분자 전해질 또는 고분자 겔 전해질을 포함할 수 있다. 상기 산화환원반응은 예를 들어, 상기 음극을 비수계 전해액 중에서 리튬 금속과 0.0003 내지 0.001 V에서 환원반응을 통해 리튬을 도핑하고 1.0 내지 2.0 V가 될 때까지 산화반응을 실시하여 탈도핑하여 이루어짐으로써, 리튬이 전기화학적으로 프리도핑 된 음극을 얻을 수 있다.

- [175] 상기 리튬 금속의 두께는 10 μm 내지 30 μm , 구체적으로 15 μm 내지 25 μm 일 수 있다. 프리도핑 속도를 고려하는 경우, 표면적이 큰 리튬 금속이 바람직하고, 리튬 금속의 취급성, 생산성 및 프리도핑 공정 분위기를 고려하는 경우 표면적이 작은 리튬 금속이 좋을 수 있다. 만일, 리튬 금속의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 리튬 금속의 잔류 억제, 프리도핑 속도 및 생산성 면에서 좋을 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속의 밀도는 0.3 g/cm^3 내지 0.8 g/cm^3 일 수 있다.
- [176] 상기 산화환원반응에 의해 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)할 수 있다.
- [177] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 고에너지 밀도를 갖는 이차전지를 얻기 위해서, 상기 음극 활물질이 갖는 비가역용량을 최대한 작게 하는 것이 중요하다. 이에 본 발명은 규소계 음극 활물질을 리튬으로 프리도핑함으로써 음극의 초기 비가역용량을 저하시키고 음극 표면의 SEI에 대한 양극에 금속 이온의 침투를 방지할 수 있으며, 고에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 상기 프리도핑은, 비가역용량을 보상시키거나, 또는 양극에 리튬을 포함하지 않는 활물질을 사용하는 경우라도 충방전에 필요한 리튬을 음극에 포함시킬 수 있으므로, 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [178] 본 발명의 일 구현예에 따른 프리도핑 방법으로는 이차전지에 사용하는 전해액 중에서 반대극으로 리튬 금속을 이용하여 산화환원반응시켜 음극 활물질에 비가역용량분의 리튬을 도핑하는 방법을 들 수 있다.
- [179] 상술한 바와 같이, 전해액(20) 중에서 음극(10) 및 리튬 금속(30)을 위치시킨 후 산화환원반응을 실시함으로써, 리튬 금속을 음극에 직접 붙이거나 증착하는 방법에 비해 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다. 상기 리튬 금속을 음극에 직접 붙이거나 증착하는 방법은 리튬 금속을 음극에 직접 붙임으로써 침상결정(덴드라이트)으로 인해 분리막에 악영향을 주어 안전성에 문제가 될 수 있다.
- [180] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 프리도핑 방법은 상기 도핑 후 리튬을 다시 탈도핑 하는 방법에 의해 과잉의 리튬을 제거(비가역용량분이 음극내에 잔존)하는 방법을 들 수 있다. 상기 프리도핑은 음극에 리튬을 환원반응에 의해 도핑한 후에, 리튬을 초기 비가역용량분을 남기고 산화반응에 의해 그 외의 전량을 방출(탈도핑)시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면 비수계 전해액 중에서 산화환원반응을 실시하여 첫회의 비가역용량분의 리튬을 음극에 프리도핑한 후, 리튬을 초기 비가역용량분을 남기고 그 외의 전량을 방출(탈도핑)할 수 있다. 상기 프리도핑 방법, 특히 탈도핑에 의해 비가역용량분의 리튬을 프리도핑하는 경우, 초기 효율을 100% 가까이 달성할

수 있다. 이 결과, 음극/양극 용량비(N/P비)를 1.0에 접근할 수가 있어 결과적으로 이차전지 그 자체의 용량도 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬의 프리도핑시에 큰 발열 반응을 수반할 수 있지만, 리튬을 도핑할 때의 전류를 제어함으로써, 그 속도를 제어할 수 있으므로, 안전성면에서 큰 이점이 될 수 있다.

[181] 따라서, 본 발명에 따르면, 상기 프리도핑 방법에 의해 음극 활물질에 리튬을 산화환원반응에 의해 도핑, 또는 도핑 후 다시 탈도핑함으로써, 리튬의 비가역용량분에 상당하는 양 만큼을 음극 활물질에 프리도핑 할 수 있다. 이로 인해, 상기 음극이 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 전극의 부피 팽창을 경감시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 도핑의 속도를 전류의 제어에 의해 가능해지므로, 큰 발열을 포함한 도핑의 안전성도 확보할 수 있다. 특히 대량으로 도핑을 실시하는 경우, 온도를 제어할 수가 있으므로 상기 방법은 대량생산에 유리할 수 있다.

[182] 또한, 상기 제 2-2 공정은, 프리도핑 후, 산화환원반응을 1회 이상 더 실시하여 음극에 과잉량 형성된 리튬을 제거할 수 있다.

[183] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염 및 유기 용매 등은 상술한 바와 같다.

[184] 본 발명의 일 구현예에 따라, 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함하는 이차전지는 에너지 밀도가 크게 향상될 뿐만 아니라, 사이클 특성 및 레이트(rate) 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[185] 상기 제 2-3 공정은 상기 리튬이 프리도핑된 음극, 분리막, 및 금속 산화물을 포함하는 양극을 순차적으로 적층하여 전극을 제조하는 공정이다.

[186] 상기 이차전지 제조시 상기 양극 및 분리막, 및 이차전지의 제조방법은 상술한 바와 같다.

[187] 본 발명의 이차전지의 형상 및 크기 등의 외형은 특별한 제한은 없으나, 각각의 용도에 따라 원통형, 각형, 파우치(pouch)형, 필름형 또는 코인(coin)형 등을 포함할 수 있다.

[188] 상기 구현예에 따라 제조된 이차전지는 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 활물질을 포함함으로써, 이차전지의 안전성 구현은 물론, 에너지 밀도를 크게 향상시키고, 사이클 특성 및 레이트 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[189]

발명의 실시를 위한 형태

[190] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[191] 실시예 1-1

[192] 하기 물성을 갖는 탄소 피막을 포함하는 탄소층이 형성된 규소계 음극 활물질(DAEJOO제)을 사용하고, 도전재로 수퍼-P(Super-P, TIMCAL), 바인더로

폴리아크릴산(PAA, Poly Acrylic acid, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))을 80:10:10 중량비로 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[193] $\text{SiO}_x : x = 1.0$

[194] 탄소 함량 : 5.1 중량 %

[195] 음극 활물질의 평균입경(D_{50}) : 5.3 μm

[196] 상기 음극 활물질 조성물을 두께 18 μm 인 구리 호일에 도포 및 건조하여 두께가 40 μm , 밀도가 1.35g/cm³인 음극을 제작했다. 이 음극을 직경 14 mm의 원형으로 편칭하였고, 80 °C에서 12 시간 진공하에 건조 한 후 음극을 얻었다(제 1-1 공정).

[197] 한편, 글로브 박스에서 상기 음극과 두께가 20 μm 인 리튬 금속 사이에 분리막으로 다공질 폴리프로필렌 시트(25 μm)를 개재시켜 셀을 준비하였다(제 1-2 공정).

[198] 상기 제 1-2 공정에서 얻은 셀을 반응조에 넣고, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)의 부피비 1:1의 혼합용매에 1M LiPF₆를 포함하는 리튬 비수계 전해액을 사용하여, 0.1 C의 정전류로 전압이 0.005 V에 도달 후 정전압으로 전류가 0.005 C가 될 때까지 충전하고, 0.1 C의 정전류로 전압이 1.5 V가 될 때까지 방전을 진행하여 전기화학적으로 활성화하여 음극에 리튬을 프리도핑하였다(제 1-3 공정).

[199] 상기 셀을 분리하여 리튬이 프리도핑된 음극을 사용하여 이차전지를 제조하였다(제 1-4 공정). 구체적으로, 글로브 박스안에서, 상기 음극, 분리막 및 양극 순으로 적층하고, 상기 동일한 비수계 전해액을 사용하여 리튬 이차전지를 제작하였다. 양극에 포함되는 양극 활물질은 LiCoO₂, 집전체로는 20 μm 알루미늄 호일을 사용하고, 분리막으로 다공질 폴리프로필렌 시트(25 μm)를 사용하였다.

[200]

[201] **실시예 1-2**

[202] 실시예 1-1과 동일한 규소계 음극 활물질과 천연흑연(평균 입자크기:11 μm)의 탄소계 음극 재료를 50:50의 중량비로 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 음극(두께 40 μm , 밀도 1.5 g/cm³) 및 이차전지를 제조하였다.

[203]

[204] **실시예 1-3**

[205] 탄소층이 형성되지 않은 규소계 음극 활물질($\text{SiO}_x : x = 1.0$, 음극 활물질의 입경(D_{50}) : 5.6 μm)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.

[206]

[207] **실시예 2-1**

[208] <음극의 제조>

[209] 하기 물성을 갖는 탄소층이 형성된 규소계 음극 활물질(DAEJOO제)을 사용하고, 도전제로 슈퍼-P(Super-P, TIMCAL), 바인더로 폴리아크릴산(PAA,

Poly Acrylic acid, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))을 80:10:10 중량비로 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[210] $\text{SiO}_x : x = 1.0$

[211] 탄소 함량 : 5.1 중량 %

[212] 음극 활물질의 평균입경(D_{50}) : 5.3 μm

[213] 상기 음극 활물질 조성물을 두께 18 μm 인 구리 호일에 도포하고 건조 및 압연하여 두께가 40 μm , 밀도가 1.35g/cm³인 음극을 제작했다.

[214] 상기 음극을 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)의 부피비 1:1의 혼합용매에 1M LiPF₆를 포함하는 리튬 비수계 전해액 중에서 20 μm 인 리튬 금속과 0.0005 V에서 환원반응을 통해 리튬을 도핑하고 1.5 V가 될 때까지 산화반응을 실시하여 탈도핑 후 건조하여 리튬이 전기화학적으로 프리도핑 된 음극을 얻었다.

[215] <양극의 제조>

[216] 양극 활물질로 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂을 사용하였고, 도전제로 수퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Solvay)를 사용하여 양극 활물질 조성물(슬러리)을 제조하였다. 상기 양극 활물질 조성물을 15 μm 인 알루미늄 호일 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 얻었다.

[217] <이차전지의 제조>

[218] 상기 리튬이 프리도핑된 음극, 상기 양극 사이에 다공질 폴리프로필렌시트(25 μm)의 분리막을 개재한 후, 권취하여 젤리롤을 제조하였다. 이후, 원통형 캔에 수납 및 밀봉한 후 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)의 부피비 1:1의 혼합용매에 1M LiPF₆을 포함하는 전해액을 주입하여 1Ah급 이차전지를 제작하였다.

[219]

[220] 실시예 2-2

[221] 바인더로서 폴리이미드 수지를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 수행하여 음극, 및 이차전지를 제조하였다.

[222]

[223] 실시예 2-3

[224] 실시예 2-2와 동일한 규소계 음극 활물질과 천연흑연(평균 입자크기:7.5 μm)의 탄소계 음극 재료를 50:50의 중량비로 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 음극(두께 37 μm , 밀도 1.10 g/cm³) 및 이차전지를 제조하였다.

[225]

[226] 실시예 3-1

[227] 하기 물성을 갖는 탄소층이 형성된 규소계 음극 활물질(DAEJOO제)을 사용하고, 도전제로 수퍼-P(Super-P, TIMCAL), 바인더로 폴리아크릴산(PAA, Poly Acrylic acid, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))을 80:10:10 중량비가 되도록

혼합하여 규소계 음극 활물질 조성물을 제조하였다.

[228] $\text{SiO}_x : x = 1.0$

[229] 탄소 함량 : 5 중량%

[230] 규소계 음극 활물질의 평균입경(D_{50}) : $7.0 \mu\text{m}$

[231] 상기 규소계 음극 활물질 조성물을 두께 $18 \mu\text{m}$ 인 구리 호일에 도포 및 건조하여 두께가 $41 \mu\text{m}$, 밀도가 1.3 g/cm^3 인 음극을 제작했다. 이 음극을 직경 $14 \text{ mm}\phi$ 로 편칭하였고, 80°C 에서 12 시간 진공하에 건조한 후 음극을 얻었다. 제작된 음극은 $4 \text{ mm}\phi$ 축으로 감았다 뿔 때 음극 활물질이 집전체에서 벗겨져서 탈리되지 않았으므로, 전기화학적 평가에 대하여 충분한 강도를 가지고 있음을 확인하였다.

[232] 이후, 글로브 박스에서 상기 음극과 두께가 $20 \mu\text{m}$ 인 리튬 금속 사이에 분리막으로 다공질 폴리프로필렌 시트($30 \mu\text{m}$)를 개재시켜 셀을 준비하였다. 상기 셀을 반응조에 넣고, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)의 부피비 1:1의 혼합용매에 1 M LiPF_6 를 포함하는 리튬 비수계 전해액 중에서, 1.5 mA 의 전류, 리튬 금속 전위에 대해 1 mV 가 될 때까지의 정전류, 1 mV 에 도달 후, 리튬 전위에 대해 1 mV 의 정전압을 소정 시간 인가하였다. 이후, 0.6 mA 의 전류, 리튬 금속 전위에 대해 2.0 V 가 될 때까지의 정전류로 탈도핑(리튬의 방출)을 실시하여 음극에 리튬을 프리도핑함으로써 음극에 초기효율을 높이는 공정을 수행하였다. 이렇게 측정된 초기 효율은 76.1% 였다.

[233] 상기 셀을 분리하여 리튬이 프리도핑된 음극을 사용하여 이차전지를 제조하였다.

[234] 구체적으로 LiCoO_2 를 양극 활물질로 사용하고 도전재로 슈퍼-P(Super-P, TIMCAL), 바인더로 폴리아크릴산(PAA, Poly Acrylic acid, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))을 80:10:10 중량비가 되도록 혼합하여 양극 활물질 조성물을 얻었다. 상기 양극 활물질 조성물을 알루미늄 집전체에 도포하고, $16 \text{ mm}\phi$ 로 편칭하여 양극을 제조하였다. 상기 양극에 $15 \mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속이 부착된 분리막을 적층하였고, 이때 상기 리튬 금속이 상기 양극을 향하도록 배치하였다. 상기 분리막은 다공질 폴리프로필렌 시트($25 \mu\text{m}$)를 사용하였다. 상기 분리막 상에 상기 리튬이 프리도핑된 음극을 적층하여 셀을 제조한 후, 비수 전해액을 이용하여 이차전지를 제조하였다. 이차전지 제조시 비수 전해액은, 음극에 초기효율을 높이는 공정에 사용한 비수 전해액과 동일한 것을 사용하였다.

[235]

[236] 실시예 3-2

[237] 하기 물성을 갖는 탄소층이 형성된 규소계 음극 활물질(DAEJOO제), 및 바인더로서 폴리이미드 수지(우베 흥산 사제: U-바니스 A, NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 용액, 고형분 18.1 중량%)를 사용하였다. 상기 규소계 음극 활물질과 바인더를 90: 10(고형분 함량 기준) 중량비로 혼합하고,

NMP로 점도를 조절하여 얻은 음극 활물질 조성물을 이용하여 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하여 두께가 $37 \mu\text{m}$, 밀도가 1.03 g/cm^3 인 음극을 제작했다. 상기 음극을 $16 \text{ mm}\phi$ 로 펀칭하였고, 200°C 에서 10 시간 진공하에 건조하여 사용하였고, 전해액으로서 에틸렌카보네이트(EC)와 메틸에틸렌카보네이트의 부피비 3:7의 혼합용매에 1M LiPF_6 를 포함하는 리튬 비수계 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하여 리튬이 프리도핑된 규소계 음극 및 이차전지를 제조하였다:

[238] $\text{SiO}_x : x = 1.0$

[239] 탄소 함량 : 5.1 중량%

[240] 규소계 음극 활물질의 평균입경(D_{50}) : $5.3 \mu\text{m}$.

[241]

[242] 실시예 3-3

[243] 하기의 물성을 갖는 규소계 음극 활물질(신에츠 화학공업제: KSC801) 및 바인더의 중량비를 85:15 중량비(고형분 함량 기준)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하여 음극(두께 $37 \mu\text{m}$, 밀도 1.00 g/cm^3)을 제작하였다:

[244] $\text{SiO}_x : x = 1.0$

[245] SiO_x 의 탄소 복합량: SiO_x 에 대해 5 질량%

[246] SiO_x 탄소 복합체의 입경(D_{50}): $7.0 \mu\text{m}$

[247] 상기 음극을 직경 $17 \text{ mm}\phi$ 로 펀칭하였고, 80°C 에서 10 시간 동안 진공하에 건조한 후 음극, 분리막 및 $20 \mu\text{m}$ 인 리튬 금속을 포함한 셀을 제조하였다. 전해액으로서 에틸렌카보네이트 및 메틸에틸카보네이트의 부피비 3:7의 혼합용매에 1M LiPF_6 를 포함하는 리튬 비수계 전해액을 주입하고, 60 시간 방치함으로써, 음극에 리튬을 프리도핑하였다.

[248] 한편, 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 도전재로 아세틸렌 블랙, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Solvay)를 사용하여 92:4:4 중량비로 하고 NMP(N-메틸 피롤리돈) 용매 중에서 혼합하여, 양극 활물질 조성물(슬러리)을 제조하였다. 상기 양극 활물질 조성물을 $20 \mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 얻었다. 양극의 초기 충전 특성 $4.3 \text{ V} - 2.7 \text{ V}$ 에서 175 mAh/g 의 용량을 가졌다.

[249] 상기와 같은 방법으로 제작한 두께 $40 \mu\text{m}$ 의 규소계 음극 전극(200°C 진공하에서 10 시간 건조)을 이용하여 실시예 3-1과 동일한 방법으로 실시하여 이차전지를 얻었다.

[250] <규소계 음극을 이용한 이차전지의 특성 평가>

[251] 실시예 3-3의 리튬이 프리도핑된 음극에 있어서 프리도핑 된 음극의 두께는 $60 \mu\text{m}$ 이었다. 따라서, 리튬 금속($20 \mu\text{m}$)에 상응하는 두께가 증가하였음을 확인함으로써, 리튬 금속 소실에 따른 간극이 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

- [252] 상기 실시예 3-3의 이차전지를 3 mA의 전류로 4.3 V가 될 때까지 충전하였고, 그 후 4.3 V의 정전압을 인가하여 8시간 동안 충전하였다. 계속해서, 3 mA의 정전류로 2.0 V(음극 전압이 리튬 전위에 대해 0.7 V 정도에 상당)이 될 때까지 방전하였다. 이차전지의 충전 용량은 18.0 mAh 이었고, 방전 용량은 14.9 mAh이었으며, 방전 평균 전압은 3.60 V였다. 또한, 3.0 V까지의 방전 용량은 14.0 mAh였다.
- [253]
- [254] **비교예 1-1**
- [255] 실시예 1-1에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않은 것은 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [256]
- [257] **비교예 1-2**
- [258] 실시예 1-2에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않은 것은 제외하고는, 실시예 1-2와 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [259]
- [260] **비교예 1-3**
- [261] 탄소층이 형성되지 않은 규소계 음극 활물질(SiO_x : $x = 1.0$, 음극 활물질의 입경(D_{50}) : $5.8 \mu\text{m}$)을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [262]
- [263] **비교예 2-1**
- [264] 실시예 2-1에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않은 것은 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [265]
- [266] **비교예 2-2**
- [267] 실시예 2-2에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않은 것은 제외하고는, 실시예 2-2와 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [268]
- [269] **비교예 2-3**
- [270] 실시예 2-3에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않은 것은 제외하고는, 실시예 2-3과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [271]
- [272] **비교예 3-1**
- [273] 실시예 3-1에서 음극에 리튬을 프리도핑을 실시하지 않고, 양극에 리튬 금속을 접촉하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다.
- [274]
- [275] **비교예 3-2**

- [276] 두께가 40 μm 인 규소계 음극에 리튬을 프리도핑하지 않고, 양극에 리튬 금속을 접촉하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3-3과 동일한 방법으로 수행하여 음극 및 이차전지를 얻었다.
- [277] 상기 음극을 이용하여 제조한 이차전지를 1 mA의 전류로 4.3 V가 될 때까지 충전하였고, 그 후 4.3 V의 정전압을 인가하여 20시간 동안 충전하였다. 계속해서, 2 mA의 정전류로 3.0 V(음극 전압이 리튬 전위에 대해 0.7 V 정도에 상당)이 될 때까지 방전하였다. 상기 이차전지의 충전 용량은 18.2 mAh이었고, 방전 용량은 10.6 mAh이었으며, 방전 평균 전압은 3.57 V였다.
- [278]
- [279] **비교예 3-3**
- [280] 실시예 3-1과 동일한 규소계 음극 활물질과 천연흑연(평균 입자크기:11 μm)의 탄소계 음극 재료를 50:50의 중량비로 혼합하여 사용하고, 리튬을 프리도핑하지 않고, 두께가 30 μm 인 규소계 음극을 사용한 것을 제외하고 비교예 3-1과 동일한 방법으로 음극 및 이차전지를 제조하였다. 상기 이차전지의 충전 용량은 17.8 mAh이었고, 방전 용량은 11.0 mAh이었으며, 방전 평균 전압은 3.59 V였다.
- [281]
- [282] **이차전지의 용량 특성 및 초기효율 평가**
- [283] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 리튬 이차전지를 12 시간 에이징을 한 후 충방전 시험 장비(원아테크)를 이용하여 0.1 C의 정전류로 4.2 V에 도달 하도록 충전하고, 0.1 C의 정전류로 전압이 2.5 V가 될 때까지 방전 하였다. 본 충방전 시험을 50회 반복하여 용량 유지율을 구하였다.
- [284] 상기 초기 방전용량 및 사이클 후의 용량 유지율은 하기와 같이 계산하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [285] 초기 방전용량: 1st 사이클에서의 방전용량
- [286] 용량 유지율: 100th 사이클에서의 방전용량 / (1st 사이클에서의 방전용량)
- [287] [표1]

비교	음극 활물질		초기 방전용량(mAh)	용량 유지율(%)
	프리도 핑	탄소층		
실시예 1-1	O	O	12.8	99
실시예 1-2	O	O	8.8	99
실시예 1-3	O	X	12.9	97
비교예 1-1	X	O	8.5	99
비교예 1-2	X	O	6.5	98
비교예 1-3	X	X	8.6	95

[288] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑된 음극을 사용한 실시예 1-1 내지 1-3의 이차전지는 초기 방전용량이 8.8 mAh 내지 12.9 mAh였으나, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑되지 않은 음극을 사용한 비교예 1-1 내지 1-3의 이차전지는 초기 방전용량이 8.6 mAh 이하로 실시예 1-1 내지 1-3의 이차전지에 비해 현저히 감소하였다.

[289] 뿐만 아니라, 실시예 1-1 내지 1-3의 이차전지의 용량 유지율은 모두 97% 이상이고, 실시예 1-1 및 1-2의 이차전지 모두 용량 유지율이 99%인데 반해, 비교예 1-3의 이차전지의 경우 95%로, 실시예 1-1 내지 1-3, 특히 실시예 1-1 및 1-2의 이차전지의 용량 유지율에 비해 현저히 감소하였다.

[290] [표2]

	효율(%)	공칭전압(V)	에너지(Wh)	용량(mAh)
실시예 2-1	86.4	3.7	3.90	1.054
실시예 2-2	86.0	3.7	3.85	1.040
실시예 2-3	87.5	3.75	2.95	0.786
비교예 2-1	68.7	3.9	3.10	0.794
비교예 2-2	67.5	3.9	3.05	0.782
비교예 2-3	68.0	3.95	2.70	0.683

[291] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑된 음극을 사용한 실시예 2-1 내지 2-3의 이차전지는 리튬이 프리도핑되지 않은 비교예 2-1 내지 2-3의 이차전지에 비해 이차전지의 특성이 우수하였다.

[292] 특히, 실시예 2-1 내지 2-3의 이차전지의 효율은 86% 이상인데 반해, 비교예 2-1 내지 2-3은 모두 69% 미만이었다. 실시예 2-1의 이차전지는 효율이 86.4%로 68.7%인 비교예 2-1의 이차전지에 비해 20% 이상 상승하였다. 또한, 실시예 2-1 및 2-2의 이차전지의 용량은 약 1.0 mAh 이상인데 반해, 비교예 2-1 내지 2-3의 용량은 0.8 mAh 미만임을 확인할 수 있다.

[293] 한편, 상기 실시예 및 비교예의 이차전지를 하룻밤 실온에서 방치한 후, 충방전 시험 장치((주) 나가노제)를 이용해 충전 전류를 테스트 셀의 전압이 4.2 V에 도달할 때까지 0.5mA/cm²의 정전류로 충전을 실시했다. 방전은 0.5mA/cm²의 정전류로 실시하고, 셀 전압이 2.5 V가 될 때 방전을 종료한 후, 방전 용량을 측정하였다. 상기 충방전 시험을 50 회 반복하여, 용량 유지율을 측정하였다.

[294] 상기 방전용량 및 사이클 후의 용량 유지율은 상기와 같이 계산하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[295] [표3]

비교	초기 방전용량(mAh)	용량 유지율(%)
실시예 2-1	13.2	99
실시예 2-2	12.8	99
실시예 2-3	11.0	99
비교예 2-1	8.0	99
비교예 2-2	8.5	99
비교예 2-3	6.0	98

[296] 상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑된 음극을 사용한 실시예 2-1 내지 2-3의 이차전지는 초기 방전용량이 각각 11 mAh 내지 13.2 mAh인 반면, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑되지 않은 음극을 사용한 비교예 2-1 내지 2-3의 이차전지는 초기 방전용량이 8.5 mAh 이하로 실시예 2-1 및 2-2에 비해 20 % 내지 50 %까지 감소함을 알 수 있다.

[297]

[298] 한편, 상기 실시예 3-1 내지 3-3 및 비교예 3-1 내지 3-3에서 얻은 리튬 이차전지를 상기와 같은 방법으로 초기 효율 및 용량 유지율을 측정하였고, 그 결과를 도 2 및 표 4에 나타내었다.

[299] [표4]

비교	초기 효율 (%)	용량 유지율(%)
실시예 3-1	88	98
실시예 3-2	89	99
실시예 3-3	89	98
비교예 3-1	62	95
비교예 3-2	58	97
비교예 3-3	62	96

[300] 상기 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑된 음극을 사용한 실시예 3-1 내지 3-3의 이차전지는 초기 효율이 88 % 내지 89 %이고, 50회 사이클 후의 용량 유지율이 98 % 내지 99 %이었다.

[301] 이에 반해, 음극 활물질에 리튬이 프리도핑되지 않은 음극을 사용하고, 양극에 리튬 금속을 접촉시키지 않은 비교예 3-1 내지 3-3의 이차전지의 초기 효율은 58 % 내지 62 %로, 실시예의 이차전지에 비해 약 20% 이상 감소하였다. 또한, 비교예 3-1 내지 3-3의 이차전지는 실시예의 이차전지에 비해 용량 유지율도 감소함을 확인하였다.

[302] 한편, 도 2는 실시예 3-2 및 비교예 3-1의 이차전지의 사이클 수에 대한 용량특성을 나타낸 것이다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 3-2의 이차전지는 비교예 3-1의 이차전지에 비해 충방전 시험을 50회 반복하여도 약 20% 이상 향상되었음을 알 수 있다.

[303] [부호의 설명]

[304] 10 : 음극

[305] 20 : 전해액

[306] 30 : 리튬 금속

산업상 이용가능성

[307] 상기 구현예에 따른 이차전지는 안전성 구현은 물론, 에너지 밀도를 크게 향상시키고, 사이클 특성 및 레이트 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 이차전지는 초기 방전용량 및 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있으므로, 이차전지 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 이차전지로서,
 상기 양극은 금속 산화물 활물질을 포함하며,
 상기 음극은 규소계 음극 활물질을 포함하고,
 이때, 상기 음극 활물질은 음극의 초기의 비가역용량분에 상당하는 양의 리튬이 프리도핑(predoping)되어 있는, 이차전지.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 금속 산화물이 코발트산 리튬, 망간산 리튬, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 스피넬 구조를 갖는 산화물을 포함하는, 이차전지.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 규소계 음극 활물질이 규소 미립자, $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로 이루어진 균에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
 상기 마그네슘을 포함하는 규산염이 MgSiO_3 결정, Mg_2SiO_4 결정 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 이차전지.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 음극 활물질의 표면에 탄소 피막을 포함하는 탄소층이 형성된, 이차전지.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
 상기 탄소층의 탄소 함량이 음극 활물질 총 중량에 대해 2 중량% 내지 10 중량%인, 이차전지.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
 상기 탄소층이 카본 나노 섬유, 그래핀(graphene), 산화 그래핀(graphene oxide) 및 환원된 산화 그래핀으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지.
- [청구항 8] 제 5 항에 있어서,
 상기 탄소층이 형성된 음극 활물질의 입자 분포의 누적 50% 평균입경(D_{50})이 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $15 \mu\text{m}$ 인, 이차전지.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 상기 이차전지가 하기 식 1을 만족할 때, 상기 리튬 금속이 $10 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 두께 및 0.3 g/cm^3 내지 0.8 g/cm^3 의 밀도를 갖는, 이차전지:
 [식 1]

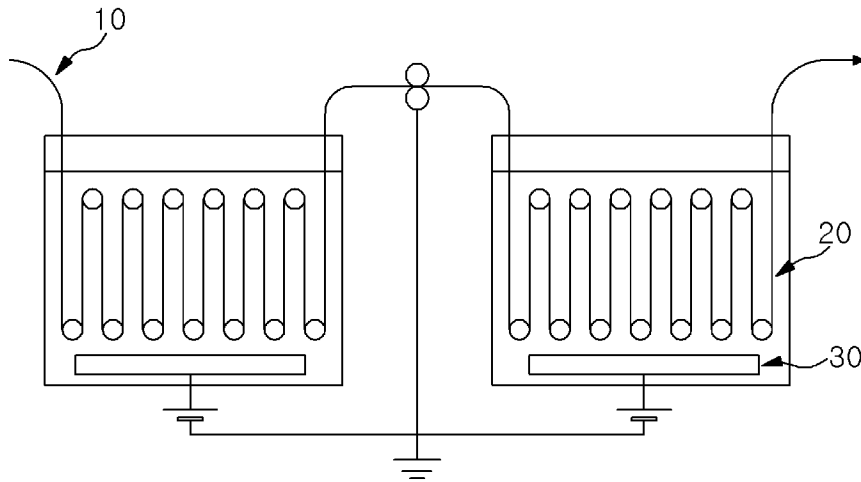
$$0.5 < \{TA \times DA \times CA0(100 - ICE)/100\}/CLt \times (CLa/CLt) \times TL \times DL < TL < \{TA \times DA \times CA0(100 - ICE)/100\}/CLt \times (CLa/CLt) \times DL$$

상기 식 1에서,
 TA: 음극의 두께(μm)
 DA: 음극의 밀도(g/cm^3)
 ICE: 초기 효율(%)
 CA0: 음극의 첫회 충전 용량(mAh/g)
 CLt: 리튬의 이론 용량($3600 \text{mAh}/\text{g}$)
 CLa: 리튬 금속의 실제 용량(mAh/g)
 TL: 리튬 금속의 두께(μm)
 DL: 리튬 금속의 밀도($0.53 \text{g}/\text{cm}^3$).

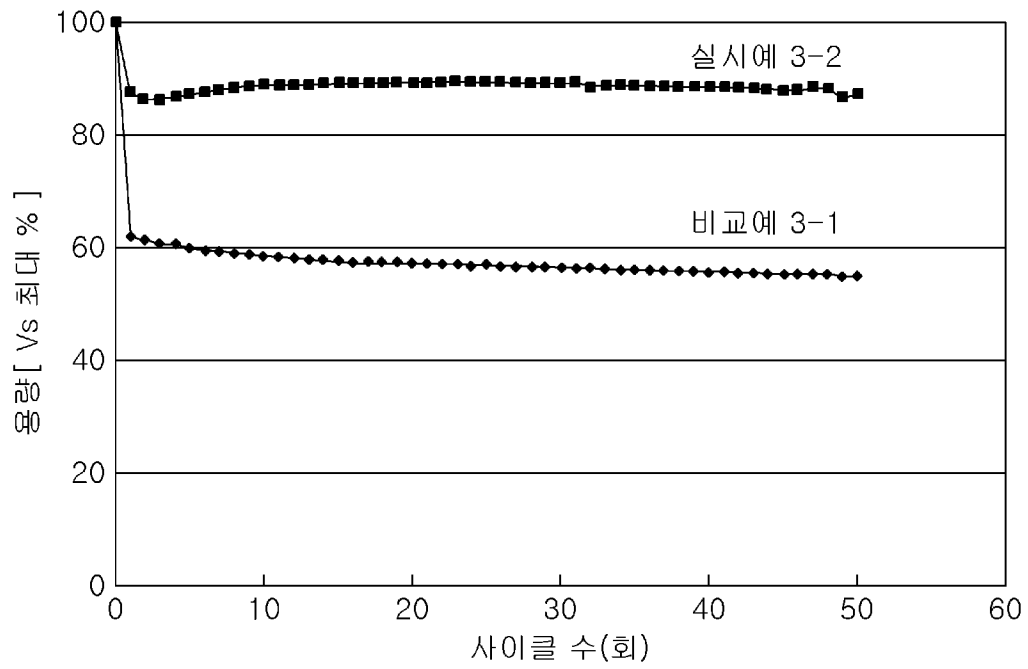
- [청구항 10] (1-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 제조하는 제 1-1 공정;
 (1-2) 상기 음극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시켜 셀을 준비하는 제 1-2 공정;
 (1-3) 상기 제 2 공정에서 얻은 셀을 전기화학적으로 활성화하여 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 1-3 공정; 및
 (1-4) 상기 리튬이 프리도핑된 음극을 이용하여 이차전지를 제조하는 제 1-4 공정;
 을 포함하는, 제 1 항에 기재된 이차전지의 제조방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
 상기 프리도핑은 음극이 리튬 금속과 전기화학적으로 접촉하면서 리튬의 흡탈을 실시하는 것에 의해 비가역용량분의 리튬을 도핑하는 것을 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,
 상기 프리도핑은 음극에 리튬을 전기화학적으로 도핑한 후에, 리튬을 초기 비가역용량분을 남기고 그 외의 전량을 방출시키는 것을 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 13] (2-1) 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 조성물을 음극 집전체에 도포하여 음극을 제조하는 제 2-1 공정;
 (2-2) 상기 음극을 반응조에 넣고, 리튬 금속을 위치시킨 후, 산화환원반응을 실시하여 상기 음극에 리튬을 프리도핑(predoping)하는 제 2-2 공정; 및
 (2-3) 상기 리튬이 프리도핑된 음극, 분리막, 및 금속 산화물을 포함하는 양극을 순차적으로 적층하여 전극을 제조하는 제 2-3 공정;
 을 포함하는, 제 1 항에 기재된 이차전지의 제조방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
 상기 제 2-2 공정은, 프리도핑 후, 산화환원반응을 1회 이상 더 실시하여 음극에 과잉량 형성된 리튬을 제거하는 것을 특징으로 하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 15] 제 10 항 또는 제 13 항에 있어서,

- 상기 제 1-1 공정 또는 제 2-1 공정은 음극 활물질을 포함하는 조성물을 음극 집전체에 도포한 후, 압연 및 건조하는 단계를 더 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 조성물이 바인더를 포함하고,
상기 바인더가 불소계 수지, 고무계 재료, 폴리올레핀, 아크릴 수지, 및 폴리이미드계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 17] 제 10 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 프리도핑은 전해액 중에서 이루어지며,
상기 전해액은 비수계 전해질, 고분자 전해질 또는 고분자 겔 전해질을 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 18] 제 10 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 규소계 음극 활물질이 규소 미립자, $\text{SiO}_x(0.3 \leq x \leq 1.6)$ 로 표시되는 화합물, 이산화규소, 및 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하는 규산염으로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 규소계 음극 활물질이,
규소 분말과 이산화규소 분말을 혼합하여 규소-산화규소 원료 분말 혼합체를 준비하는 단계;
상기 원료 분말 혼합체를 가열 및 증착시켜 규소산화물 복합체를 얻는 단계; 및
상기 규소산화물 복합체를 분쇄 및 분급하여 규소계 음극 활물질을 얻는 단계;
를 포함하는 공정에 의해 제조된 것인, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 분쇄 및 분급 후, 상기 음극 활물질의 표면에 화학적 열 분해 증착법을 이용하여 탄소 피막을 포함하는 탄소층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
상기 탄소층을 형성한 후, 분쇄 및 분급하는 단계를 더 포함하는, 이차전지의 제조방법.
- [청구항 22] 제 10 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 리튬 금속은 $10 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 두께 및 0.3 g/cm^3 내지 0.8 g/cm^3 의 밀도를 갖는, 이차전지의 제조방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/011028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/131; H01G 13/00; H01G 9/038; H01M 10/058; H01M 4/139; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/134; H01M 4/1391; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 4/38; H01M 4/36; H01M 10/052		
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: 프리도핑(predoping), 리튬(lithium), 규소계 음극 활물질(silicon-based negative active material), 탄소층(carbon layer), MgSiO ₃ , Mg ₂ SiO ₄ , 이차전지(secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-062743 A (SEKISUI CHEM CO., LTD.) 25 April 2016. See paragraphs [0007]-[0022], [0048], [0058], [0059] and [0088].	1-3,9
Y		4-8,10-22
Y	KR 10-2019-0066596 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 13 June 2019. See paragraphs [0014]-[0016], [0018]-[0047] and [0054]-[0057].	4-8,19-21
Y	WO 2014-142523 A1 (LG CHEM, LTD.) 18 September 2014. See paragraphs [0001], [0026]-[0028] and [0048]-[0050]; claim 1; and figure 2.	10-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 30 November 2020		Date of mailing of the international search report 30 November 2020
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea 35208		Authorized officer
Facsimile No. +82-42-481-8578		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/011028

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0065182 A (DAE JOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 11 June 2019. See paragraphs [0009]-[0011], [0013], [0025]-[0039], [0041]-[0045], [0047]-[0050], [0052]-[0071] and [0078]-[0081].	4-8,19-21
Y	KR 10-1179629 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 10 September 2012. See paragraphs [0011]-[0015].	10-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/011028

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2016-062743	A	25 April 2016	JP	6539029	B2	03 July 2019
KR	10-2019-0066596	A	13 June 2019	CN	111433949	A	17 July 2020
				US	2020-0295352	A1	17 September 2020
				WO	2019-112325	A1	13 June 2019
WO	2014-142523	A1	18 September 2014	CN	104584278	A	29 April 2015
				CN	104584278	B	29 September 2017
				JP	2016-506040	A	25 February 2016
				JP	6294348	B2	14 March 2018
				KR	10-2014-0111622	A	19 September 2014
				US	2015-0017543	A1	15 January 2015
				US	9705154	B2	11 July 2017
KR	10-2019-0065182	A	11 June 2019	CN	111418095	A	14 July 2020
				WO	2019-108050	A1	06 June 2019
KR	10-1179629	B1	10 September 2012	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/131; H01G 13/00; H01G 9/038; H01M 10/058; H01M 4/139; H01M 4/48; H01M 4/58; H01M 4/134; H01M 4/1391; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 4/38; H01M 4/36; H01M 10/052 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: 프리도핑(predoping), 리튬(lithium), 규소계 음극 활물질(silicon-based negative active material), 탄소층(carbon layer), MgSiO3, Mg2SiO4, 이차전지(secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2016-062743 A (SEKISUI CHEM CO., LTD.) 2016.04.25 단락 [0007]-[0022], [0048], [0058], [0059], [0088].	1-3,9
Y		4-8,10-22
Y	KR 10-2019-0066596 A (대주전자재료 주식회사) 2019.06.13 단락 [0014]-[0016], [0018]-[0047], [0054]-[0057].	4-8,19-21
Y	WO 2014-142523 A1 (LG CHEM, LTD.) 2014.09.18 단락 [0001], [0026]-[0028], [0048]-[0050]; 청구항 1; 및 도 2.	10-22
Y	KR 10-2019-0065182 A (대주전자재료 주식회사) 2019.06.11 단락 [0009]-[0011], [0013], [0025]-[0039], [0041]-[0045], [0047]-[0050], [0052]-[0071], [0078]-[0081].	4-8,19-21
Y	KR 10-1179629 B1 (한국에너지기술연구원) 2012.09.10 단락 [0011]-[0015].	10-22
<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 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “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 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 11월 30일 (30.11.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 11월 30일 (30.11.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2016-062743 A	2016/04/25	JP 6539029 B2	2019/07/03
KR 10-2019-0066596 A	2019/06/13	CN 111433949 A US 2020-0295352 A1 WO 2019-112325 A1	2020/07/17 2020/09/17 2019/06/13
WO 2014-142523 A1	2014/09/18	CN 104584278 A CN 104584278 B JP 2016-506040 A JP 6294348 B2 KR 10-2014-0111622 A US 2015-0017543 A1 US 9705154 B2	2015/04/29 2017/09/29 2016/02/25 2018/03/14 2014/09/19 2015/01/15 2017/07/11
KR 10-2019-0065182 A	2019/06/11	CN 111418095 A WO 2019-108050 A1	2020/07/14 2019/06/06
KR 10-1179629 B1	2012/09/10	없음	