



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월09일
(11) 등록번호 10-1685128
(24) 등록일자 2016년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/52 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0131046
(22) 출원일자 2013년10월31일
심사청구일자 2015년01월08일
(65) 공개번호 10-2015-0049894
(43) 공개일자 2015년05월08일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002216851 A*
KR100793011 B1*
KR1020130033060 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이수립
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
오승택
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김형근

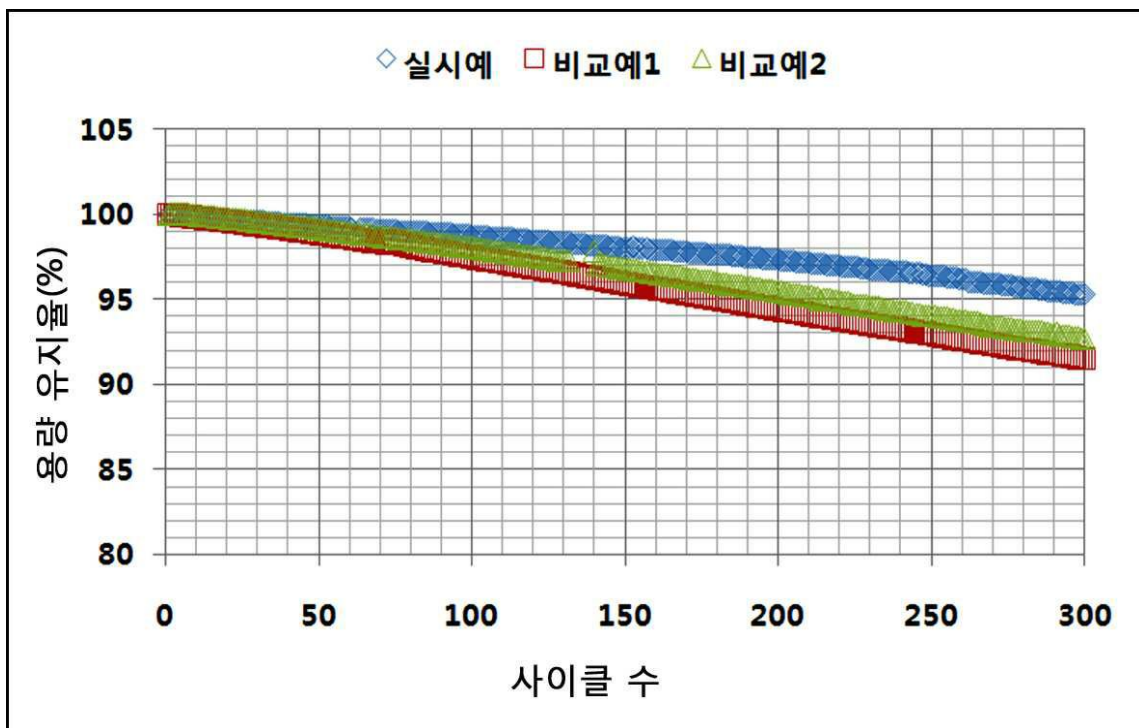
(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스 제거방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 사용하는 리튬 이차전지에 대해서, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하 및 이상의 조건으로 나누어 2회 이상의 가스제거 단계를 수행하여, 양극 및 음극에서의 균일한 초기 반응을 유도함으로써 전지의 수명을 향상시키는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법에

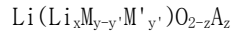
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



관한 것이다. 본 발명에 따르면, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하에서 가스를 제거하여, 양극 활물질의 구조변이에 의한 가스 발생 전에 생성되었던 가스를 제거하여 이후 균일한 반응이 일어날 수 있도록 하고, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상에서 가스를 제거하여, 양극 활물질의 완전한 구조변이를 유도할 수 있어, 리튬 이차전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0 < x < 0.5$, $0.6 < y < 1.1$, $0 \leq y' < 0.2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

(72) 발명자

최정석

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술 연구원)

이혁무

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술 연구원)

박지혜

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술 연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하의 조건에서 활성화 공정을 진행하면서, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스인 부동태 피막의 생성에 의해 형성된 가스 및 상기 리튬 이차전지 내 수분 분해에 의해 형성된 가스를 제거하는 단계; 및

(S2) 상기 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상의 조건에서 충방전을 진행하면서, 충전 중, 충전 완료 후 방전 전, 또는 충방전 완료 이후, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스인 상기 양극 활물질의 구조변이에 의해 형성된 가스를 1회 이상 제거하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0 < x < 0.5$, $0.6 < y < 1.1$, $0 \leq y' < 0.2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역은, 4.3 V 내지 4.8 V의 평탄준위 전압인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S1) 단계 또는 상기 (S2) 단계는, 진공상태에서 진행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음극은, 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 음극 활물질을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 화합물은, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레

프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드 (polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤 (polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 다공성 기재인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지 내부에 발생된 가스 제거 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스 제거방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 후술하는 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 사용하는 양극을 구비하는 리튬 이차전지의 출하 전에, 제조공정 상 전지 내부에 발생할 수 있는 가스를 미리 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 중대형 전지에까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

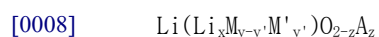
[0003] 그러나, 이러한 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하는데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 특히 최근 리튬 이차전지의 활용 범위가 극적으로 확대되면서 다양한 조건 및 환경에서 리튬 이차전지가 사용되고 있고, 그에 따라 보다 고용량인 리튬 이차전지에 대한 요구도 점차 증가되고 있다. 고용량 리튬 이차전지를 제공하기 위해서 전극의 작동 범위가 점차 확대되고 있는데, 고전압으로의 이동은 용량면에서 이익을 얻을 수 있으나 안전성 문제 역시 예전보다 더 부각시키게 하였다.

[0004] 일반적으로, 리튬 이차전지는 방전 상태의 전지를 최초로 충전시키는 활성화 공정을 수행하여 제조되는데, 상기 활성화 공정 중 음극 표면의 부동태 피막 발생, 전지 내부의 수분 분해 등의 영향으로 전지 내부에 가스가 발생하게 되고, 이렇게 발생된 가스는 전지 내부에 남아서 리튬 석출(Li plating)을 발생 시키는 등, 전지의 수명에 악영향을 미친다. 따라서, 활성화 공정 중, 또는 활성화 단계 완료 후에 가스 제거공정을 수행하고 있다.

[0005] 특히, 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 화합물은 기존의 다른 양극재료들과 달리 4.3 V 내지 4.8 V 구간에서 특징적인 평탄준위 전압영역을 가지며, 이러한 평탄준위 영역 이상의 고전압에서 활성화 단계를 거쳐야만 활물질의 구조변이를 통한 고용량이 발현되는 특수한 재료이다. 이러한 활성화 공정 중, 상기 양극 활물질에서의 구조변이와 고전압에 의해 양극과 전해액의 계면에서 부반응에 의한 다량의 가스가 발생하게 되며, 이렇게 발생된 가스는 전지 내부에 남아있을 경우, 리튬 이온의 이동을 저해하며, 국부적인 리튬 석출(Li plating)을 발생 시키는 등, 전지에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서, 이러한 가스를 활성화 공정 중 또는 활성화 공정 이후에 제거되어야 한다.

[0006] 전술한 바와 같이 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극을 구비하는 리튬 이차전지의 고전압 활성화 공정에서 발생된 다량의 가스를 제거하기 위한 방안이 모색되고 있으나, 아직까지 주목할만한 기술은 발견되지 않고 있다.

[0007] [화학식 1]



[0009] (상기 화학식 1에서, $0 < x < 0.5$, $0.6 < y < 1.1$, $0 \leq y' < 0.2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

발명의 내용

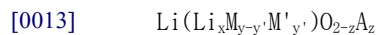
해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 사용하는 리튬 이차전지에 대해서, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압 이하 및 이상의 조건으로 나누어 2회 이상의 가스제거 단계를 수행하여, 양극 및 음극에서의 균일한 초기 반응을 유도함으로써 리튬 이차전지의 수명을 향상시키는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명에 따르면, (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하의 조건에서 활성화 공정을 진행하면서, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스를 제거하는 단계; 및 (S2) 상기 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상의 조건에서 충방전을 진행하면서, 충전 중, 충전 완료 후 방전 전, 또는 충방전 완료 이후, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스를 1회 이상 제거하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법이 제공된다.

[0012] [화학식 1]



[0014] (상기 화학식 1에서, $0 < x < 0.5$, $0.6 < y < 1.1$, $0 \leq y' < 0.2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0015] 이때, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압은, 4.3 V 내지 4.8 V의 평탄준위 전압일 수 있다.

[0016] 그리고, 상기 (S1) 단계 또는 (S2) 단계는 진공상태에서 진행되는 것일 수 있다.

[0017] 한편, 상기 음극은, 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 음극 활물질을 구비하는 것일 수 있다.

[0018] 이때, 상기 금속 화합물은, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0019] 그리고, 상기 세퍼레이터는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 다공성 기재일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 사용하는 리튬 이차전지에 대해서, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하 및 이상의 조건으로 나누어 2회 이상의 가스제거 단계를 수행하여, 일차적으로 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하에서 가스를 제거함으로써, 양극 활물질의 구조변이에 의한 가스 발생 전에 생성되었던 가스(부동태 피막의 생성 및 전지 내 수분 분해 등에 의해 형성된 가스)를 제거하여 이후 균일한 반응이 일어날 수 있도록 하고, 추후 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상에서 가스를 제거함으로써, 양극 활물질의 완전한 구조변이를 유도하고, 제품 출하 전 전지 내부의 가스를 미리 제거하여 리튬 이차전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리머 파우치형 전지의 용량 유지율을 비교하여 나타낸 그

래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 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.
- [0023] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예에 개시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0024] 본 발명에 따르면, (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하의 조건에서 활성화 공정을 진행하면서, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스를 제거하는 단계; 및 (S2) 상기 리튬 이차전지에 대해서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상의 조건에서 충방전을 진행하면서, 충전 중, 충전 완료 후 방전 전, 또는 충방전 완료 이후, 상기 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스를 1회 이상 제거하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지 내부에 발생된 가스제거 방법이 제공된다.
- [0025] [화학식 1]
- [0026] $Li(Li_xM_y-y'M'_{y'})O_{2-z}A_z$
- [0027] (상기 화학식 1에서, $0 < x < 0.5$, $0.6 < y < 1.1$, $0 \leq y' < 0.2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)
- [0028] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 사용하는 리튬 이차전지에 대해서, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하 및 이상의 조건으로 나누어 2회 이상의 가스제거 단계를 수행한다.
- [0029] 우선, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이하에서 가스를 제거함으로써, 양극 활물질의 구조변이에 의한 가스 발생 전에 생성되었던 가스(부동태 피막의 생성 및 전지 내 수분 분해 등에 의해 형성된 가스)를 제거하여, 양극 활물질의 균일한 구조변이가 일어날 수 있도록 한다.
- [0030] 그 후, 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역 이상에서 가스를 제거함으로써, 양극 활물질의 완전한 구조변이를 유도함과 동시에, 출하 전의 전지 내부의 가스를 미리 제거하여, 리튬 이차전지의 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 여기서, 상기 양극 활물질의 구조변이가 일어나는 전압영역은, 양극 활물질의 종류에 따라 달라지겠지만, 4.3 V 내지 4.8 V의 평탄준위 전압일 수 있고, 바람직하게는 4.4 V 내지 4.6 V일 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 (S1) 단계 또는 (S2) 단계는 가스제거의 효율성을 높이기 위하여 진공상태에서 진행되는 것일 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 음극은, 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층이 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 구조를 갖는다.
- [0034] 상기 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0035] 구체적으로는 상기 탄소재로는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 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.
- [0036] 여기서 상기 금속 화합물로는, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba 등의 금속 원소를 1종 이상 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 단체, 합금, 산화물

(TiO₂, SnO₂ 등), 질화물, 황화물, 붕화물, 리튬과의 합금 등, 어떤 형태로도 사용할 수 있지만, 단체, 합금, 산화물, 리튬과의 합금은 고용량화될 수 있다. 그 중에서도, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유할 수 있고, Si 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 전지를 더 고용량화할 수 있다.

- [0037] 상기 양극은, 본 발명의 기술한 화학식 1로 표시되는 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층이 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 구조를 갖는다.
- [0038] 상기 도전제로서는 리튬 이차전지에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다. 일반적으로 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전제 등을 사용할 수 있고, 현재 도전제로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (셰브론 케미컬 컴퍼니 (Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠 블랙 (Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니 (Armak Company) 제품), 볼칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P (엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 음극 및 양극에 사용되는 바인더는 양극 활물질 및 음극 활물질을 집전체에 유지시키고, 또 활물질들 사이를 이어주는 기능을 갖는 것으로서, 통상적으로 사용되는 바인더가 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0040] 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, styrene butadiene rubber), 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC, carboxymethyl cellulose) 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 양극 및 상기 음극에 사용되는 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 구체적으로 양극용 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극용 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다. 또한, 상기 집전체는 상기 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있다.
- [0042] 상기 양극 및 상기 음극은, 각각의 활물질, 도전제, 바인더, 고비점 용제를 이용해 혼련하여 전극 합제로 한 후, 이 합제를 집전체의 동박 등에 도포하여, 건조, 가압 성형한 후, 50 내지 250 ℃ 정도의 온도로 2 시간 정도 진공 하에서 가열 처리함으로써 각각 제조될 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 양극의 활물질층의 두께(집전체 한 면당)는 30 내지 200 μm, 또는 50 내지 150 μm일 수 있고, 상기 음극의 활물질층의 두께는 1 내지 200 μm, 또는 30 내지 150 μm일 수 있다. 상기 양극 및 상기 음극이 이러한 두께 범위를 만족하는 경우, 각 전극 활물질층에서의 활물질량이 충분히 확보되어, 전지 용량이 작아지는 것을 방지할 수 있고, 사이클 특성이나 레이트 특성이 개선될 수 있다.
- [0044] 한편, 본 발명에서 사용되는 세퍼레이터는 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [0046] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.
- [0047] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50 μm일 수 있고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95 %일 수 있다.
- [0048] 한편, 본 발명에서 사용되는 비수 전해액은 유기용매 및 전해질 염을 포함할 수 있으며, 상기 전해질 염은 리튬

염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , 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 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있다.

[0049] 그리고, 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0050] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[0054] 또한, 상기 유기용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 그리고 상기 유기용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 리튬 이차전지의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 리튬 이차전지 조립 전 또는 리튬 이차전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0058] **1. 실시예**

[0059] (1) 양극의 제조

[0060] N-메틸피롤리돈(NMP)의 용매에, $Li(Li_{0.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.1})O_2$ 의 양극 활물질:덴카블랙 도전재: PVDF 바인더를 90:5:5의 중량%로 투입하여 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 양극 집전체인 20 μm 두께의 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

- [0061] (2) 음극의 제조
- [0062] 탈이온화 물(DI water)의 용매에, 음극 활물질로 천연흑연 96 중량%, 바인더로 PVDF 3 중량%, 도전재로 텐카블랙 1 중량%를 첨가하여 슬러리를 만들었다. 이를 음극 집전체인 10 μm 두께의 구리(Cu) 포일 위에 코팅하고, 압연 및 진공 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0063] (3) 폴리머 파우치형 전지의 제조
- [0064] 상기 양극, 상기 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 세퍼레이터를 이용하여, 1C 방전 용량이 25 mAh인 폴리머 파우치형 전지를 스택&폴딩(stack & foding) 방식으로 제조하였다. 상기 전지의 내부에는 비수 전해액 (에틸렌카보네이트(EC):프로필렌카보네이트(PC):디에틸카보네이트(DEC) = 30:20:50 중량%, 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆) 1몰)을 주입하였다.
- [0065] (4) 폴리머 파우치형 전지의 활성화 공정
- [0066] 상기 전지에 대해 0.1 C 충전전류로 4 V까지 CC/CV로 충전(cut-off current 0.05 C)한 후, 폴리머 파우치 케이스 일부분을 절단하여 진공(-95 kPa)하에서 2 초간 가스를 제거하고, 열과 압력으로 절단부를 다시 실링하였다(제1 단계).
- [0067] 이어서, 4.5 V까지 CC/CV로 충전(cut-off current 0.05C)한 후, 2.5 V까지 CC 방전하여 폴리머 파우치 케이스 일부분을 절단하여 진공(-95 kPa)하에서 2 초간 가스를 제거하고, 열과 압력으로 절단부를 다시 실링하였다. 이후 활성화 공정이 종료된 셀의 구동전압은 4.35 V 내지 2.5 V에서 작동하였다(제2 단계).
- [0068] **2. 비교예 1**
- [0069] 활성화 공정 중, 상기 제1 단계의 가스 제거 공정을 진행하지 않는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 전지를 제조한 후, 활성화 공정을 수행하였다.
- [0070] **3. 비교예 2**
- [0071] 활성화 공정 중, 상기 제2 단계의 가스 제거 공정을 진행하지 않는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 전지를 제조한 후, 활성화 공정을 수행하였다.
- [0072] **4. 전지 내부의 가스량 분석**
- [0073] 상기 실시예, 비교예 1 및 2에서와 같이 활성화 공정이 각각 수행된 전지를 진공 챔버 내부에 넣고 -760 mmHg의 진공압력을 걸어두었다. 챔버의 압력이 -760 mmHg에 도달한 후, 상기 전지의 외곽에 구멍을 뚫고, 이에 튜브를 연결하여 10 분간 챔버 내부에서 나오는 가스를 포집하였다.
- [0074] 상기 가스량은 GC-Mass를 통해서 분석하였으며, 분석결과 전체 전지의 부피 대비 남아있는 잔존 가스량(잔존 가스량(%)=추출된 가스 부피/추출 전 전지의 부피 \times 100)은, 실시예의 경우 2.2 부피%, 비교예 1의 경우 3.1 부피%, 비교예 2의 경우 13.2 부피%로 나타났다. 이중 실시예와 비교예 2의 잔존 가스량을 비교하여 보면, 양극 활물질의 구조변화가 일어나는 평탄전위 전후로 가스를 제거함으로써 활성화 공정 후 잔존 가스량이 줄어들었음을 알 수 있다.
- [0075] **5. 전지의 사이클 특성평가**
- [0076] 상기 활성화 공정이 수행된 각각의 폴리머 파우치형 전지를 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 1 C 충전(4.35 V CC/CV, cut-off 0.05 C), 1 C 방전(2.5 V CC cut-off) 조건으로 충/방전을 반복하여, 사이클에 따른 용량 유지율을 각각 측정하였다.
- [0077] 도 1은 실시예, 비교예 1 및 2의 폴리머 파우치형 전지의 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.
- [0078] 도 1을 참조하면, 실시예의 경우 비교예 1 및 2의 경우보다, 우수한 수명 특성을 나타내었음을 확인할 수 있다.
- [0079] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에

서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

