



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월13일  
(11) 등록번호 10-1520118  
(24) 등록일자 2015년05월07일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)  <i>H01M 4/485</i> (2010.01) <i>H01M 4/58</i> (2015.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-0035401                  (22) 출원일자 2010년04월16일                  심사청구일자 2012년10월29일                  (65) 공개번호 10-2011-0115844                  (43) 공개일자 2011년10월24일                  (56) 선행기술조사문헌                  KR1020070021955 A                  KR1020070012213 A                  KR1020110101332 A                  JP2006093067 A</p>	<p>(73) 특허권자                  주식회사 엘지화학                  서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자                  오송택                  대전광역시 서구 만년로 45, 106동 810호 (만년동, 초원아파트)                  정근창                  대전광역시 유성구 지족로 343, 반석마을아파트 211동 1201호 (지족동)</p> <p>(74) 대리인                  특허법인태평양</p>
---	--

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 있어서, 포메이션 단계에서 평탄전위 이상의 고전압 활성화 단계를 거친 이후, 상기 셀이 평탄전위 이하에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입함으로써, 사이클 퇴화를 효과적으로 재생할 수 있는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 관한 것이다.



(상기 식에서,  $0 < x < 0.5$ ,  $0.6 < y < 1.1$ ,  $0 \leq y' < 0.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고;

M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이며;

M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

본 발명에 의하면, 고전압 과충전에 의한 셀의 활성화 이후, 전해액 부반응을 회피하기 위하여 저전압에서 작동시킬 경우 발생할 수 있는 지속적인 용량 감소 문제를 해결하여, 사이클 증가에 불구 꾸준하게 고용량 유지가 가능한 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

[청구항 1]

하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 있어서,

(a) 포메이션 단계에서 셀을 평탄전위 4.5V 이상인 4.6V의 고전압에서 활성화하는 단계; 및

(b) 상기 셀이 상기 평탄전위 4.5V 이하인 4.4V~2V에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 4.5V 이상인 4.6V의 고전압 사이클을 삽입하여 사이클 퇴화를 재생하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

[화학식 1]  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{M}_{0.8})\text{O}_2$

상기 M은 Ni, Co, Mn이며,

상기 Mn의 함량은 리튬을 제외한 금속들의 전체량을 기준으로 50~80몰%이다.)

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 (a) 및 (b) 단계는 양극전위 기준으로 4.5V 이상의 고전압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 (a) 및 (b) 단계는 양극전위 기준으로 4.55V 이상의 고전압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 셀이 4.4V 이하에서 작동할 경우, 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 10~100 사이클마다 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 출하충전 이전에 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 상기 평탄 전위 4.5V 이상의 고전압에서 활성화됨으로써, 평탄 전위 4.5V 구간에서 상기 양극 활물질로부터 산소가 발생하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는 평탄 전위 4.5V 구간에서 상기 양극활물질로부터 발생된 산소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, (a) 포메이션 단계에서 셀을 평탄전위 이상의 고전압에서 활성화하는 단계; 및 (b) 상기 셀이 상기 평탄전위 이하에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입하여 사이클 퇴화를 재생하는 것을 특징으로 함으로써, 고전압 과충전의 활성화 이후, 전해액 부반응을 회피하기 위하여 저전압에서 작동시킬 때 발생하는 지속적인 용량 감소 문제를 해결할 수 있는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]  $Li(Li_xM_y\cdot M'_{y'})O_{2-z}A_z$

[0003] (상기 식에서,  $0 < x < 0.5$ ,  $0.6 < y < 1.1$ ,  $0 \leq y' < 0.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고;

[0004] M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며;

[0005] M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

[0006] A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0007]

### 배경 기술

[0008] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기는 물론 자동차의 구동전원으로까지 리튬이차전지가 사용되면서 이러한 리튬이차전지의 용량을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 휴대 전자기기의 다기능화에 따른 에너지 소비량이 커짐에 따라 리튬이차전지의 용량 증가에 대한 요구는 더욱 높아지고 있으며, HEV, PHEV, EV 등 중대형 디바이스의 전원으로 사용하기 위해 높은 출력과 더불어 사용 SOC 영역에서 안정적인로 출력을 유지할 수 있는 고용량 리튬이차전지의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0009] 이러한 리튬이차전지의 음극활물질로는 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있으나, 안전성 등의 문제상 대부분 탄소재료가 사용되고 있으며, 이 경우 리튬이차전지의 용량은 양극의 용량, 즉 양극활물질에 함유되어 있는 리튬이온의 양에 의해 결정된다.

[0010]

[0011] 일반적으로 양극활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO<sub>2</sub>, 스피넬 결정구조의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 함유 망간 산화물과 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)의 사용이 고려되어 왔다.

[0012] 상기와 같은 양극활물질들 중 LiCoO<sub>2</sub>는 수명 특성 및 고속 충전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 고온 안전성 및 구조적 안전성이 떨어지고 원료로서 사용되는 코발트가 고가의 물질이므로 가격 경쟁력 및 대량 생산에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.

[0013] 한편, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)은 비교적 값이 싸고 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 충전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때 안전성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[0014]

[0015] 이에, 양극활물질로서 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, 스피넬 구조의 리튬 함유 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하며 합성이 용이하다는 장점이 있다. 그러나 용량이 작고 부반응에 의한 수명 특성 저하가 있으며 사이클 특성 및 고온 특성이 열악하다는 단점을 가지고 있다.

[0016] 그 결과, 스피넬의 저용량 문제를 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안전성을 확보하기 위한 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많은 층상 구조의 Li(Li<sub>x</sub>M<sub>y-y'</sub>M'<sub>y'</sub>)O<sub>2-z</sub>A<sub>z</sub>은 초기 비가역 용량이 다소 크다는 단점은 있지만 고전압에서 과충전 시 매우 큰 용량을 발현한다. 즉, 초기 충전 시 양극전위 기준으로 4.5V 이상(바람직하게는 4.55V 이상)의 고전압에서 과충전할 경우 4.5V에서 4.8V에 이르는 평탄전위구간을 나타내면서 과량의 산소가스와 함께 약 250mAh/g에 이르는 큰 용량을 보인다.

[0017] 결국, 층상 구조의 Li(Li<sub>x</sub>M<sub>y-y'</sub>M'<sub>y'</sub>)O<sub>2-z</sub>A<sub>z</sub>을 양극활물질로 사용하여 상기와 같은 고용량을 구현하기 위해서는 고전압에서의 사이클이 필수적이라 할 수 있다. 그러나 평탄전위 이상의 고전압으로 충/방전하여 작동시킬 경우 전극활물질과 전해액의 부반응(전해액 분해 등)에 의해 전지의 성능에 악영향을 미치며, 특히 고온에서는 이러한 부반응이 더욱 심해진다.

[0018] 따라서, 고전압에서의 안정적 작동을 위해서는 전해액 및 기타 유닛의 개발이 선행되어야 할 것이나, 현재까지

개발된 범용적으로 사용 가능한 전해액으로는 이 정도의 고전압에서 안정적인 사이클을 유지하기 어렵다는 단점이 존재한다.

[0019] 이에 한국공개특허 제10-2007-0012213호 및 제10-2007-0021955호에서는 첫 사이클 시 고전압에서 포메이션을 행한 후, degassing 공정을 통해 가스를 제거하고, 이후에는 전해액 등이 안정적으로 작동할 수 있는 수준(4.4V 이하)으로 전압을 낮추어 충/방전할 경우, 4.5V 이상의 고전압에서 사이클을 돌리는 경우보다는 못하지만 비교적 큰 용량이 발현됨을 확인하였다.

[0020] 그러나, 이 경우 실제 사용시 4.5V 이상의 고전압에서 사이클을 돌리는 경우와는 달리 사이클 진행에 따라 용량이 지속적으로 감소하게 되는데, 그 원인은 아직 밝혀지지 않은 상태이다.

[0021] 따라서, 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물  $Li(Li_xM_yM'y')O_{2-z}A_z$ 을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 초기 고전압 사이클을 거쳐 활성화가 된 후, 저전압에서 작동할 때 발생하는 사이클 퇴화를 재생하여 고용량을 유지할 수 있는 처리기술에 대한 개발이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0022] 본 발명은 상기와 같은 요구 및 종래 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같은 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법을 개발하였다.

[0023] 이러한 사이클 성능 개선 방법은 고전압에서의 안정적 작동을 위한 전해액 및 기타 유닛의 개발이 완료되지 아니한 현 시점에서, 포메이션 시 고전압에서의 과충전을 통해 셀을 활성화한 이후, 전해액 부반응을 회피하기 위하여 불가피하게 저전압에서 작동시킬 때 발생하는 지속적인 용량 감소 문제를 해결하여 고용량의 안정적인 사이클을 유지할 수 있음을 확인하였다.

**과제의 해결 수단**

[0024] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서,

[0025] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 있어서,

[0026] (a) 포메이션 단계에서 셀을 평탄전위 이상의 고전압에서 활성화하는 단계; 및

[0027] (b) 상기 셀이 상기 평탄전위 이하에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입하여 사이클 퇴화를 재생하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 관한 것이다.

[0028] [화학식 1]  $Li(Li_xM_yM'y')O_{2-z}A_z$

[0029] (상기 식에서,  $0 < x < 0.5$ ,  $0.6 < y < 1.1$ ,  $0 \leq y' < 0.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고;

[0030] M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며;

[0031] M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

[0032] A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0033]

- [0034] 또한, 상기 평탄전위는 양극전위 기준으로 4.5~4.8V인 것일 수 있다.
- [0035] 그리고, 상기 (a) 및 (b) 단계는 양극전위 기준으로 4.5V, 바람직하게는 4.55V 이상의 고전압에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0036] 아울러, 상기 (b) 단계는 셀이 4.4V 이하에서 작동할 경우, 수행되는 것일 수 있다.
- [0037] 더불어, 상기 (b) 단계는 10~100 사이클마다 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 (a) 단계는 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0039] 그리고, 상기 (a) 단계는 출하충전 이전에 수행되는 것일 수 있다.
- [0040] 아울러, 상기 (a) 단계는 상기 평탄전위 이상의 고전압에서 활성화됨으로써, 평탄전위구간에서 상기 양극활물질로부터 산소가 발생하는 것일 수 있다.
- [0041] 여기서, 상기 (a) 단계는 평탄전위구간에서 상기 양극활물질로부터 발생된 산소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 더불어, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 중 Mn의 함량은 리튬을 제외한 금속들의 전체량을 기준으로 50~80몰%인 것일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 양극활물질은 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물에, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬함유 올리빈형 인산염 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상의 리튬함유 금속 산화물이 혼합된 것일 수 있으며, 이러한 리튬함유 금속 산화물은 전체 양극활물질 중 50중량% 이내로 함유됨이 바람직하다.
- [0044] 여기서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소인 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0045] 본 발명에 의하면, 층상 구조의 리튬 화합물(Li(Li<sub>x</sub>M<sub>y-y'</sub>M'<sub>y'</sub>)O<sub>2-z</sub>A<sub>z</sub>)을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 셀의 활성화 이후, 평탄전위 이하에서 작동할 때 주기적으로 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입함으로써, 고전압 작동시의 전해액 부반응 등을 억제함과 더불어 사이클 진행에 따른 용량 감소 문제를 해결하여 안정적인 고용량을 구현할 수 있는 장점이 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0046] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0047] 본 발명은 상기와 같은 과제의 해결을 위한 것으로,
- [0048] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 있어서,
- [0049] (a) 포메이션 단계에서 셀을 평탄전위 이상의 고전압에서 활성화하는 단계; 및

- [0050] (b) 상기 셀이 상기 평탄전위 이하에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입하여 사이클 퇴화를 재생하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법에 관한 것이다.
- [0051]
- [0052] [화학식 1]  $Li(Li_xM_yM'_y)O_{2-z}A_z$
- [0053] (상기 식에서,  $0 < x < 0.5$ ,  $0.6 < y < 1.1$ ,  $0 \leq y' < 0.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고;
- [0054] M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며;
- [0055] M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,
- [0056] A는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)
- [0057] 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물은 필수 전이금속으로 Mn을 포함하며, Mn의 함량이 리튬을 제외한 기타 금속들의 함량보다 많고, 고전압에서 과충전시 큰 용량을 발현하는 리튬 전이금속 산화물이다. 한편 음극 표면에서의 초기 비가역 반응에 소모되는 리튬 이온을 제공하고, 이후 방전시에는 음극에서의 비가역 반응에 사용되지 않았던 리튬이온들이 양극으로 이동하여 추가적인 리튬 소스를 제공할 수도 있는 물질이다.
- [0058] 상기 층상 구조의 리튬 화합물에 필수 전이금속으로 포함되는 Mn은 기타 금속들(리튬 제외)의 함량보다 많이 포함되는바, 리튬을 제외한 금속들의 전체량을 기준으로 50~80몰%인 것이 바람직하다. Mn의 함량이 너무 적으면 안전성이 저하되고 제조비용이 증가할 수 있으며, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물만의 독특한 특성을 발휘하기 어려울 수 있다. 반대로 Mn의 함량이 너무 많으면 사이클 안정성이 떨어질 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물은 양극활물질 내 구성성분의 산화수 변화에 의해 나타나는 산화/환원 전위 이상에서 일정구간의 평탄전위를 갖고 있다. 구체적으로, 양극전위를 기준으로 4.5V 이상의 고전압에서의 과충전 시 4.5V ~ 4.8V 부근에서 평탄전위구간을 갖게 된다.
- [0060] 이러한 평탄전위구간에서는 일반적으로 리튬이 탈리되면서 산화/환원 균형을 맞추기 위해 가스(산소)가 방출되게 된다. 즉, 산소가 방출되면서 두 개의 리튬 이온이 발생하는, 즉  $2Li^+ + 2e^- + 1/2O_2$  형태의 반응이 일어나게 된다.
- [0061] 결국, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 목적에 맞게 고용량으로 활용하기 위해서는 포메이션 단계에서 셀을 평탄전위 이상의 고전압에서 활성화하는 단계가 필수적으로 선행되어야 한다.
- [0062] 상기 양극활물질은 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물에, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬함유 올리빈형 인산염 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상의 리튬함유 금속 산화물이 혼합된 것일 수 있으며, 이러한 리튬함유 금속 산화물은 전체 양극활물질 중량 대비 50중량% 이내로 함유되는 것이 본 발명에서 추구하는 효과 발휘 측면에서 바람직하다.
- [0063] 여기서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소인 것일 수 있다.
- [0064] 한편, 본 발명에서의 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물은 전도성 물질과 복합체를 이루는 것일 수 있다. 도전성을 증가시켜 사이클 안정성과 수명을 더욱 향상시키기 위함이다.

- [0065] 상기 전도성 물질은 전기전도도가 우수하고 리튬이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직하다. 그러한 고전도성의 카본계 물질의 바람직한 예로는 결정구조가 그래펜이나 그래파이트를 포함하는 물질을 들 수 있다. 경우에 따라서는, 전도성이 높은 전도성 고분자도 가능함은 물론이다. 또한, 상기 전도성 물질의 전구체는 산소를 포함하는 분위기, 예를 들어, 공기 분위기에서 상대적으로 낮은 온도로 소성하는 과정에서 전도성 물질로 변환되는 물질이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 (a) 단계는 상기와 같은 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물의 특성을 반영하여 고용량을 실현하기 위한 단계로서, 전지 포메이션 단계에서 평탄전위 이상의 고전압에서 과충전 처리하여 셀을 활성화(이하 '고전압 활성화'라 약칭한다.)하는 단계이다.
- [0067] 상기 고전압 활성화 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 포메이션 단계에서 고전압에서의 과충전을 통해 셀을 활성화하는 방법으로서 당해 기술분야에서 공지된 방법을 이용하여도 무방하다.
- [0068] 이러한 고전압 처리를 매 작동 사이클마다 수행한다면 사이클 진행에 따른 용량 감소 문제는 자연스럽게 해결될 것이나, 이를 위해서는 고전압에서 안정적으로 작동할 수 있는 전해액 및 기타 유닛이 필요한데, 현 기술 단계에서는 이를 구현하는 것이 쉽지 않다.
- [0069] 따라서, 셀의 안전성 및 안정적 사이클을 위해 이러한 고전압 처리는 통상적으로 전지 포메이션 단계에서만 수행을 하고 그 이후에는 평탄전위 이하의 저전압에서 작동하도록 하는 것이 일반적이다. 포메이션 단계에서의 고전압 활성화 처리는 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 고전압 활성화 단계는 평탄전위 이상의 고전압에서 수행하는 것으로서, 양극전위를 기준으로 4.5V 이상, 바람직하게는 더욱 높은 용량 확보를 위해 4.55V 이상의 고전압에서 수행한다.
- [0071] 한편, 고전압 활성화 단계에서는 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 복합체로부터 산소 등의 가스가 대량 발생하면서 평탄전위구간을 나타냄이 일반적이다. 따라서, 이 경우 발생된 산소 등의 가스를 제거하는 degassing 단계가 필요하다. 상기 degassing하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 당해 기술분야에서 공지된 방법을 이용하여도 무방하다.
- [0072] 상기 고전압 활성화 단계는 출하충전 이전에 수행하는 것이 일반적이라 할 것이나, 전지 출하 이후에 최초 충전 시부터 일정 횟수 이상의 충/방전 동안은 상기 고전압 활성화 단계가 자동적으로 수행되도록 회로를 설계하는 것도 가능하다.
- [0073] 상기 (b) 단계는 평탄전위 이상의 고전압에서의 작동시 발생하는 전해액 분해 등의 부반응을 회피하기 위하여 셀을 평탄전위 이하(예를 들어 4.4V 이하)에서 작동할 때 발생하는 지속적인 용량 감소 문제를 해결하여 사이클 퇴화를 재생(이하 '고전압 재생'이라 약칭한다.)하는 단계이다. 구체적으로, 셀이 평탄전위 이하에서 작동할 경우, 주기적으로 상기 평탄전위 이상의 고전압 사이클을 삽입하는 것이다. 통상적으로는 양극전위 기준으로 4.5V 이상의 고전압 사이클을 삽입하며, 바람직하게는 4.55V 이상의 고전압에서 수행함으로써 용량 회복을 극대화하도록 한다.
- [0074] 상기 고전압 재생 처리는 수십~수백 사이클마다 수행하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 10~100 사이클마다 수행하도록 한다. 재생 주기가 10 사이클 미만으로서 너무 짧을 경우, 잦은 고전압 처리로 인해 전해액의 작용에 부담을 주어 전해액 분해 등의 부반응을 유발할 수 있고, 재생 주기가 100 사이클을 초과하여 너무 길 경우, 사이클 진행에 따른 용량 감소 문제를 충분히 해결할 수 없기 때문이다. 여기서, 상기 고전압 재생 처리는 매 재생시에 1회를 수행하거나 2회 이상을 연속적으로 반복하여 수행할 수 있다.

- [0075] 본 발명의 사이클 성능 개선 방법이 적용되는 것은 리튬이차전지이다.
- [0076] 일반적으로 리튬이차전지는 양극합제와 집전체로 구성된 양극, 음극합제와 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 전자전도를 차단하고 리튬이온을 전도할 수 있는 분리막으로 구성되며, 전극과 분리막 재료의 void에는 리튬이온의 전도를 위한 전해액이 포함되어 있다.
- [0077] 상기 양극 및 음극은 일반적으로 집전체 상에 전극활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [0078] 본 발명이 적용되는 리튬이차전지는 당업계의 통상적인 방법에 따라 제조 가능하다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 사이클 성능 개선 방법을 적용한 리튬이차전지는 사이클 진행에 따른 용량 감소가 수시로 보완되어, 안정적인 고용량의 리튬이차전지를 제공할 수 있게 한다. 이와 같은 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀은 물론, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈의 단위 전지로도 바람직하게 사용될 수 있을 것이다.
- [0080] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상세히 설명한다.
- [0081] **실시예**
- [0082] 양극의 제조
- [0083] Li(Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.55</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>를 양극활물질로 하여, 이를 총 양극합제 중 87중량%로 하고, 도전제로 땁카블랙 7중량%, 바인더로 PVDF 6중량%를 NMP에 첨가하여 슬러리를 만들었다. 이를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 리튬이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0084] 리튬이차전지의 제조
- [0085] 상기와 같이 제조된 양극을 포함하고, 흑연을 기반으로 한 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 코인형 리튬이차전지를 제작하였다.
- [0086] 포메이션 단계로 상기 코인형 리튬이차전지를 양극전위 기준 4.6V에서 CC/CV 충전한 뒤, 2V로 방전하였다(C-rate = 0.1C). 이후, 사이클은 4.4V~2V에서 작동하였다.
- [0087] 사이클 진행
- [0088] 4.4V~2V 사이클을 20 사이클 돌린 후, 4.6V 고전압 재생 사이클을 1회 삽입한 다음, 다시 4.4~2V 사이클로 진행하였다.
- [0089] **비교예**
- [0090] 실시예와 동일한 방법으로 양극 및 리튬이차전지를 제조한 후, 4.6V 고전압 재생 사이클 없이 4.4~2V 사이클로 계속 진행하였다.
- [0091] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제작된 풀 셀(full cell) 리튬이차전지를 0.1C 조건으로 충/방전을 반복하여 사이클에 따른 용량의 변화를 각각 측정한 결과, 실시예의 리튬이차전지는 사이클 증가에 따라 감소되었던 용량이 고전압 재생 사이클의 삽입에 의해 다시 회복된 반면, 비교예의 리튬이차전지는 사이클 증가에 따라 지속적으로

용량이 감소함을 알 수 있었다.

[0092] 즉, 본 발명에 따른 리튬이차전지의 사이클 성능 개선 방법은 평탄전위 이하의 저전압 작동시에도 주기적으로 감소되었던 용량을 회복할 수 있어 고용량을 꾸준히 유지할 수 있음을 확인하였다.

[0093] ※ 본 명세서에서 기재된 전압 값('4.6V' 등)들은 특별한 정의가 없는 한 half cell에서의 양극전위를 의미하며, full cell에서는 음극 전위에 따라 약 0.05~0.1V 낮게 된다. 예를 들어 half cell 기준 4.6V는 (음극에 따라 달라지기는 하나) 흑연계 음극을 사용한 경우 full cell 전압으로 약 4.5~4.55V가 된다.

[0094] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.