



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0117691  
(43) 공개일자 2013년10월28일

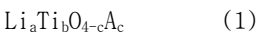
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>H01M 10/04</i> (2006.01) <i>H01M 2/10</i> (2006.01)  <i>H01M 2/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/48</i> (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0041964</p> <p>(22) 출원일자 2013년04월17일                  심사청구일자 2013년04월17일</p> <p>(30) 우선권주장                  1020120039765 2012년04월17일 대한민국(KR)</p>	<p>(71) 출원인                  주식회사 엘지화학                  서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자                  이윤경                  서울특별시 금천구 시흥2동 벽산아파트 518동 1605호                  김지현                  대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린아파트 108동 1001호                  이성민                  서울특별시 마포구 신수동 244번지</p> <p>(74) 대리인                  손창규</p>
---	--

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이차전지의 제조방법 및 이를 사용하여 제조되는 이차전지

**(57) 요약**

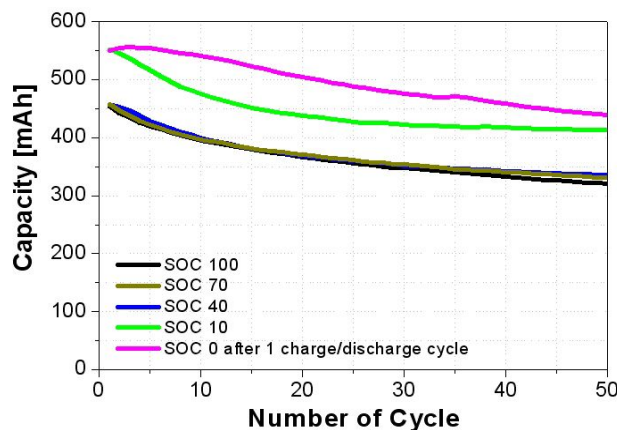
본 발명은, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체가 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지의 제조방법으로서, (i) 상기 전지케이스에 전극조립체를 넣는 단계; (ii) 상기 전극조립체를 내장한 전지케이스에 전해액을 주입하는 단계; (iii) 상기 단계(ii)의 이차전지를 SOC 1 내지 20 범위에서 3 시간 내지 10일 동안 저장하는 단계; (iv) 상기 단계(iii)의 이차전지 내부의 가스를 제거하는 단계; 및 (v) 상기 전지케이스를 밀봉하는 단계;를 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 포함하는 이차전지의 제조방법 및 이를 사용하여 제조되는 이차전지를 제공한다.



상기 식에서, a, b, 및 c는  $0.5 \leq a \leq 3$ ,  $1 \leq b \leq 2.5$ ,  $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

**대표도 - 도2**



**특허청구의 범위**

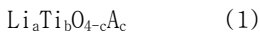
**청구항 1**

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체가 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지의 제조방법으로서,

- (i) 상기 전지케이스에 전극조립체를 넣는 단계;
- (ii) 상기 전극조립체를 내장한 전지케이스에 전해액을 주입하는 단계;
- (iii) 상기 단계(ii)의 이차전지를 SOC 1 내지 20 범위에서 3 시간 내지 10일 동안 저장하는 단계;
- (iv) 상기 단계(iii)의 이차전지 내부의 가스를 제거하는 단계; 및
- (v) 상기 전지케이스를 밀봉하는 단계;

를 포함하고,

상기 음극은 음극 활물질로 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법:



상기 식에서, a, b, 및 c는  $0.5 \leq a \leq 3$ ,  $1 \leq b \leq 2.5$ ,  $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 단계(iii)의 저장은 40℃ 내지 70℃ 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 리튬 티타늄 산화물은  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  또는  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 3 항에 따른 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 이차전지는 각형, 원통형 또는 파우치형 전지케이스에 내장되는 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 6**

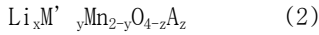
제 5 항에 있어서, 상기 파우치형 전지케이스는 수지층과 금속층을 포함하는 라미네이트 시트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 라미네이트 시트는 외부 수지층, 공기 및 수분 차단성 금속층, 및 열융착성 내부 수지층의 적층 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 8**

제 4 항에 있어서, 상기 이차전지는 양극 활물질로 하기 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지:



상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고,

M' 은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 상기 화학식 2의 리튬 망간 복합 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 니켈 망간 산화물인 것을 특징으로 하는 이차전지:



상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.4 \leq y \leq 0.5$ 이다.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 화학식 3의 리튬 니켈 망간 산화물은  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  또는  $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 12**

제 4 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

**청구항 13**

제 12 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

**청구항 14**

제 13 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체가 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지의 제조방법으로서, (i) 상기 전지케이스에 전극조립체를 넣는 단계; (ii) 상기 전극조립체를 내장한 전지케이스에 전해액을 주입하는 단계; (iii) 상기 단계(ii)의 이차전지를 SOC 1 내지 20 범위에서 3 시간 내지 10일 동안 저장하는 단계; (iv) 상기 단계(iii)의 이차전지 내부의 가스를 제거하는 단계; 및 (v) 상기 전지케이스를 밀봉하는 단계;를 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로 특정 화학식으로 표시되는 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 포함하는 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[0005] 현재 리튬 이차전지용 음극으로는 카본계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 상기 카본계 물질은 리튬 대비 0V의 낮은 전위를 가짐으로써, 전해액을 환원시켜 가스를 발생시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전위가 상대적으로 높은 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 음극 활물질로 사용하기도 한다.

[0006] 그러나, 이러한 LTO를 사용하는 경우에는 활성화 단계 및 충방전 과정에서 수소 가스가 다량 발생하여 이차전지의 안전성을 저하시키는 요인이 된다.

[0007] 따라서, 상기와 같은 문제를 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 매우 높은 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 활성화 단계에서 SOC 1 내지 20 범위에서 저장하는 경우, 충방전 과정시 발생하는 수소 가스의 양을 감소시켜 이차전지의 안전성을 확보할 있고, 전기화학적 성능을 향상시키는 효과가 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 따라서, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체가 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지의 제조방법으로서,

[0011] (i) 상기 전지케이스에 전극조립체를 넣는 단계;

[0012] (ii) 상기 전극조립체를 내장한 전지케이스에 전해액을 주입하는 단계;

[0013] (iii) 상기 단계(ii)의 이차전지를 SOC 1 내지 20 범위에서 3 시간 내지 10일 동안 저장하는 단계;

[0014] (iv) 상기 단계(iii)의 이차전지 내부의 가스를 제거하는 단계; 및

[0015] (v) 상기 전지케이스를 밀봉하는 단계;

[0016] 를 포함하고,

[0017] 상기 음극은 음극 활물질로 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 포함하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[0018] 
$$\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c \quad (1)$$

[0019] 상기 식에서, a, b, 및 c는  $0.5 \leq a \leq 3$ ,  $1 \leq b \leq 2.5$ ,  $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고;

[0020] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

[0021] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 티타늄 산화물(LTO)은  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$ ,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$  등 일 수 있으나, 리튬 이온을 흡장/방출할 수 있는 것이라면 그 조성 및 종류에 있어 별도의 제한은 없으며, 더욱 상세하게는, 충방전시 결정 구조의 변화가 적고 가역성이 우수한 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  또는  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 일 수 있다.

[0022] 일반적으로 이차전지는 1차 조립을 한 이후에 최초 충방전을 통하여 활성화 단계를 거친다. 이 때 발생하는 가

스를 제거하고, 밀봉하여 완성하게 된다.

- [0023] 수분 흡착성이 높은 리튬 티타늄 산화물을 음극 활물질로 사용하는 경우, 상기 활성화 단계가 매우 중요하다. 리튬 티타늄 산화물이 흡착하고 있는 수분으로 인하여 다량의 수소 가스가 발생할 수 있기 때문이다.
- [0024] 상기 리튬 티타늄 산화물의 충전 프로파일(profile)을 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 티타늄 산화물은 충전 상태(SOC) 0 내지 100의 범위에서 약 1.5V 전위를 유지하고 있다. 상기 1.5V는 수분이 환원되는 전위이기도 하다. 따라서, 활성화 단계에서 저장을 통하여 이차전지 내부의 수분을 모두 환원시키는 것이 바람직하다.
- [0025] 다만, SOC가 높을수록, 대응 양극 활물질의 전위가 올라가는 바, 고전위에서 전해액과 부반응을 일으킬 수 있고, 발생한 수소가 다시 산화될 수 있으므로, 낮은 SOC에서 저장하여 수분을 환원시키는 것이 바람직하고, 예를 들어, SOC 1 내지 20 범위일 수 있다.
- [0026] 상기 단계(iii)의 저장은 가스 발생을 촉진시킬 수 있도록 실온보다 높은 온도에서 진행되는 것이 바람직하다. 다만, 너무 높은 온도에서는 이차전지의 안전성을 저하시킬 수 있으므로, 40℃ 내지 70℃ 범위인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명은 또한, 상기 제조방법으로 제조되는 이차전지를 제공한다.
- [0028] 상기 이차전지의 전지케이스는 그 종류와 형태에 있어 제한이 없지만, 주로 사용되는 형태로는 각형, 원통형 또는 파우치형을 들 수 있다.
- [0029] 상기 파우치형 전지케이스는 수지층과 금속층을 포함하는 라미네이트 시트로 이루어져 있을 수 있다. 상기 라미네이트 시트는 금속 소재 케이스에 비해 이차전지의 자체 중량을 감소시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0030] 하나의 바람직한 예에서, 상기 라미네이트 시트는 외부 수지층, 공기 및 수분차단성 금속층, 및 열융착성 내부 수지층의 적층 구조로 이루어질 수 있다.
- [0031] 상기 외부 수지층은 외부 환경에 대해 우수한 내성을 가져야 하므로, 소정 이상의 인장강도와 내후성이 필요하다. 이러한 측면에서 외부 피복층의 고분자 수지는 인장강도 및 내후성이 우수한 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 연신 나일론을 포함할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 외부 피복층은 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)로 이루어져 있거나 및/또는 상기 외부 피복층의 외면에 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)층이 구비되어 있는 구조로 이루어질 수 있다.
- [0033] 상기 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)와 비교하여 얇은 두께에서도 우수한 인장강도와 내후성을 가지므로 외부 피복층으로 사용하기에 바람직하다.
- [0034] 상기 내부 수지층의 고분자 수지로는 열융착성(열접착성)을 가지고, 전해액의 침입을 억제하기 위해 전해액에 대한 흡습성이 낮으며, 전해액에 의해 팽창하거나 침식되지 않는 고분자 수지가 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 무연신 폴리프로필렌 필름(CPP)으로 이루어질 수 있다.
- [0035] 하나의 바람직한 예에서, 본 발명에 따른 라미네이트 시트는, 상기 외부 피복층의 두께가 5 내지 40  $\mu\text{m}$ 이고, 상기 베리어층의 두께가 20 내지 150  $\mu\text{m}$ 이며, 상기 내부 실란트층의 두께가 10 내지 50  $\mu\text{m}$ 인 구조로 이루어질 수 있다. 상기 라미네이트 시트의 각 층들의 두께가 너무 얇은 경우에는 물질에 대한 차단 기능과 강도 향상을 기대하기 어렵고, 반대로 너무 두꺼우면 가공성이 떨어지고 시트의 두께 증가를 유발하므로 바람직하지 않다.
- [0036] 상기 이차전지에 포함되는 전극조립체는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 권취형 구조, 스택형 구조, 또는 스택/폴딩형 구조로 이루어질 수 있다.
- [0037] 전극조립체는 이차전지를 구성하는 양극/분리막/음극으로 구성되고, 일반적으로 그것의 구조에 따라 크게 젤리-롤형(권취형)과 스택형(적층형)으로 구분된다. 젤리-롤형 전극조립체는, 집전체로 사용되는 금속 호일에 전극 활물질 등을 코팅하고 건조 및 프레싱한 후, 소망하는 폭과 길이의 밴드 형태로 재단하고 분리막을 사용하여 음극과 양극을 격막한 후 나선형으로 감아 제조된다. 젤리-롤형 전극조립체는 원통형 전지에는 적합하지만, 각형 또는 파우치형 전지에 적용함에 있어서는 전극 활물질의 박리 문제, 낮은 공간 활용성 등의 단점을 가지고 있다. 반면에, 스택형 전극조립체는 다수의 양극 및 음극 단위체들을 순차적으로 적층한 구조로서, 각형의 형태를 얻기가 용이한 장점이 있지만, 제조과정이 번잡하고 충격이 가해졌을 때 전극이 밀려서 단락이 유발되는 단점이 있다.

- [0038] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상기 젤리-롤형과 스택형의 혼합 형태인 진일보한 구조의 전극조립체로서, 일정한 단위 크기의 양극/분리막/음극 구조의 풀셀(full cell) 또는 양극(음극)/분리막/음극(양극)/분리막/양극(음극) 구조의 바이셀(bicell)을 긴 길이의 연속적인 분리막 필름을 이용하여 폴딩한 구조의 전극조립체가 개발되었고, 상기 구조의 전극조립체를 스택/폴딩형 전극조립체라고 한다.
- [0039] 상기 풀셀은 양극/분리막/음극의 단위 구조로 이루어져 있는 셀로서, 셀의 양측에 각각 양극과 음극이 위치하는 셀이다. 이러한 풀셀은 가장 기본적인 구조의 양극/분리막/음극 셀과 양극/분리막/음극/분리막/양극/분리막/음극 등을 들 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 바이셀은 양극/분리막/음극/분리막/양극의 단위 구조 및 음극/분리막/양극/분리막/음극의 단위구조와 같이 셀의 양측에 동일한 전극이 위치하는 셀이다. 본 명세서에서는 양극/분리막/음극/분리막/양극 구조의 셀을 “C형 바이셀”로서 칭하고, 음극/분리막/양극/분리막/음극 구조의 셀을 “A형 바이셀”로서 칭한다. 즉, 양측에 양극이 위치하는 셀을 C형 바이셀이라 하고, 양측에 음극이 위치하는 셀을 A형 바이셀이라 한다.
- [0041] 이러한 바이셀들은 셀 양측의 전극이 동일한 구조라면 그것을 이루는 양극 및 음극과 분리막의 수가 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 풀셀과 바이셀은 양극 및 음극을 그 사이에 분리막을 개재시킨 상태에서 상호 결합시켜 제조된다. 이러한 결합 방법의 바람직한 예로는 열융착 방식을 들 수 있다.
- [0043] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0044] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0045] 상기 양극 활물질은 예를 들어, 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ );  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 디설파이드 화합물;  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  등을 사용할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 티타늄 산화물의 높은 전위에 대응하여 고전위 산화물인 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로 사용할 수 있고, 상기 리튬 망간 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0047]  $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$  (2)
- [0048] 상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ 이고,
- [0049] M' 은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;
- [0050] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- [0051] 상세하게는, 상기 리튬 망간 복합 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 니켈 망간 산화물일 수 있으며, 더욱 상세하게는  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  또는  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 일 수 있다.
- [0052]  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (3)



- [0053] 상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.4 \leq y \leq 0.5$ 이다.
- [0054] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 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, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0057] 또한, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 음극 활물질은, 리튬 티타늄 산화물(LTO) 외에, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me' : Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 등을 함께 사용할 수도 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 이차전지는 전극조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0061] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0062] 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐

알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [0065] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0068] 하나의 바람직한 예에서,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.
- [0069] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [0070] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0071] 상기 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

**발명의 효과**

- [0072] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지의 제조방법은 활성화 단계 중 SOC 1 내지 20 범위에서 저장함으로써, 추가적인 부반응 없이 충방전 과정시 발생하는 수소 가스의 양을 감소시켜 이차전지의 안전성을 확보할 수 있고, 전기화학적 성능을 향상시키는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0073] 도 1은 리튬 티타늄 산화물 음극의 충전 상태(SOC) 그래프이다;  
 도 2는 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에 따른 이차전지의 수명특성을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0074] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0075] <실시예 1>
- [0076] 양극 활물질로서  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  90 중량%, Super-P(도전재) 5 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 슬러리를 만들고 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 코팅, 건조, 및 압착하여 양극을 제조하였다.



[0077] 음극으로는 티타늄 이소프로폭사이드와 수산화 리튬을 혼합 및 고온 소성하여  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 을 제조하고, 제조된 음극 활물질 83 중량%, Super-P(도전제) 12 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 만들고 두께 20  $\mu m$ 의 알루미늄 호일의 일면에 코팅, 건조 및 압착하여 음극을 제조하였다.

[0078] 분리막으로 셀가드<sup>TM</sup>를 사용하여 상기 양극과 음극을 적층함으로써 전극조립체를 제조한 후, 에틸 카보네이트와 프로피온산 에틸이 부피비를 기준으로 1:9로 혼합되어 있고, 리튬염으로 1 M의  $LiPF_6$ 를 포함하고 있는 리튬 비수계 전해액을 첨가하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기에서 제조된 이차전지를 60°C 온도 및 SOC 1 에서 24시간 동안 저장한 후 가스를 제거하여 용량 550mAh로 설계된 리튬 이차전지를 완성하였다.

[0079] <실시예 2>

[0080] 전지의 제조 과정에서 60°C 온도 및 SOC 10 에서 24시간 동안 저장한 후 가스를 제거한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0081] <비교예 1>

[0082] 전지의 제조 과정에서 60°C 온도 및 SOC 40 에서 24시간 동안 저장한 후 가스를 제거한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0083] <비교예 2>

[0084] 전지의 제조 과정에서 60°C 온도 및 SOC 70 에서 24시간 동안 저장한 후 가스를 제거한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0085] <비교예 3>

[0086] 전지의 제조 과정에서 60°C 온도 및 SOC 100 에서 24시간 동안 저장한 후 가스를 제거한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0087] <실험예 1>

[0088] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 전지를 4.4 내지 5V 전압 범위에서 0.5C-rate의 전류를 흘려 수명특성 실험을 진행하였고, 초기 용량 및 50 사이클 진행 후 초기 용량 대비 유지율(%)을 측정하여 표 1 및 도 2 에 나타내었다.

표 1

	초기 용량	유지율
실시예 1	550 mAh	85%
실시예 2	550 mAh	83%
비교예 1	460mAh	79%
비교예 2	460mAh	78%
비교예 3	460mAh	77%

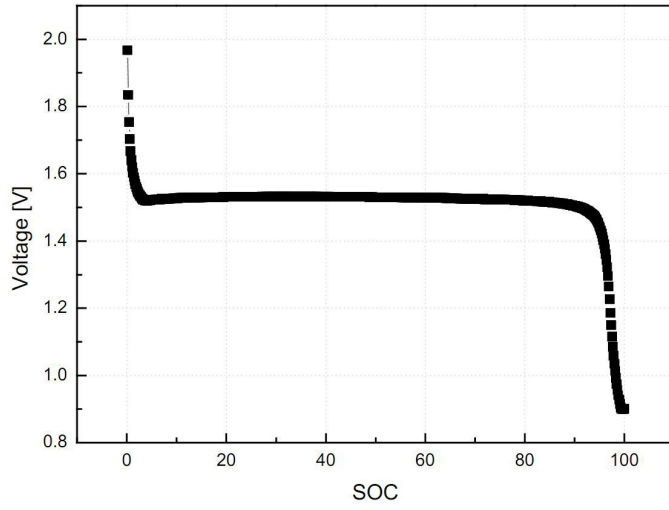
[0090] 상기 표 1 및 도 2에 따르면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1 내지 2의 전지들의 초기 용량 및 초기 용량 대비 유지율이 비교예 1 내지 3의 전지들에 비하여 우수한 것을 알 수 있다.

[0091] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1

LTO initial charge profile



도면2

