



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월30일
(11) 등록번호 10-2038669
(24) 등록일자 2019년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0004029
(22) 출원일자 2018년01월11일
심사청구일자 2018년01월30일
(65) 공개번호 10-2019-0085772
(43) 공개일자 2019년07월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR101621410 B1*
(뒷면에 계속)

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

전체 청구항 수 : 총 5 항

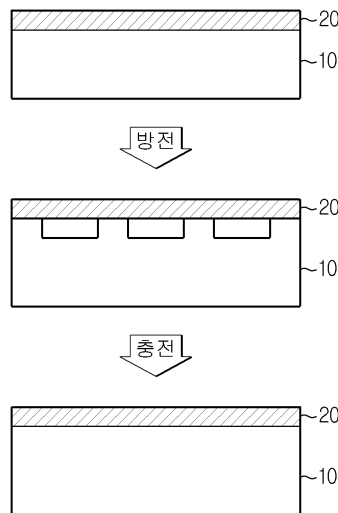
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 전극을 음극으로 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법으로서, 상기 리튬 금속 전극 상에 보호층이 형성되어 있고, 상기 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시, 초기 충전 이전에 방전함으로써 리튬 금속 전극의 표면에서 스트리핑이 발생하는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/0447 (2013.01)

(72) 발명자

이재현

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

하회진

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140082074 A*

KR1020160052351 A*

KR100550981 B1*

JP08050921 A*

KR1020160032245 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 전극을 음극으로 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법으로서,

상기 리튬 금속 전극 상에 보호층이 형성되어 있고,

상기 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시, 초기 충전 이전에 방전함으로써 리튬 금속 전극의 표면에서 스트리핑이 발생하며,

이 후 초기 충전에서 상기 보호층과 상기 리튬 금속 전극 사이에 리튬 금속이 플레이팅되며,

상기 방전 시의 방전 전류 밀도는 0.01 내지 3 mA/cm²이며,

상기 리튬 금속 이차전지의 양극에 포함되는 양극 활물질은 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보호층은, 전해액과 상기 리튬 금속 전극과의 화학 반응을 방지하는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 보호층은, 고분자 보호층, 유/무기 증착 보호층 또는 세라믹 보호층으로 이루어지거나, 이들의 2층 이상의 혼합층인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방전 시의 방전 용량은 양극이 받아들 수 있는 리튬의 양을 고려하여 설정하는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 초기 충전의 개시 전류 밀도는 0.01 내지 2 mA/cm²인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 보호층이 형성되어 있는 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시 초기 충전이 아닌 방전을 먼저 실시함으로써, 전지 사이클 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이와 같은 요구에 부응하여 고에너지 밀도를 갖는 음극으로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 이용한 리튬 금속 이차전지가 주목 받고 있다.

[0003] 리튬 금속 이차전지란 음극으로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용한 이차전지이다. 리튬 금속은 밀도가 0.54 g/cm³로 낮고 표준 환원전위도 -3.045V(SHE: 표준 수소 전극을 기준)로 매우 낮아 고에너지 밀도 전지의 전극 재료로서 가장 주목 받고 있다.

[0004] 이러한 리튬 금속 이차전지의 경우 기존의 리튬 이온 이차전지와 달리 음극에 리튬 금속이 플레이팅(plating)되며 충전되고, 스트리핑(stripping)되며 방전되는데, 충전 시에 리튬의 텐드라이트 플레이팅과 그로 인해 전극의 표면적이 넓어져 전해액과의 부반응도 많아지기 때문에, 리튬 금속 전극 상에 보호층을 적용하는 기술이 도입되고 있다. 이러한 보호층은 리튬 금속과 전해액의 반응을 억제하는 효과가 있다. 하지만 양극을 리튬 금속 산화물로 적용할 경우, 전지의 초기 구동은 충전부터 시작하기 때문에 리튬 금속 전극의 보호층 위에 리튬 금속이 플레이팅된다. 도 1은 종래의 활성화 공정에 따른 리튬 금속 전극의 모습을 개략적으로 나타낸 도면이다. 전지의 초기 구동시 충전부터 시작하게 되면, 보호층(20) 위로 리튬 금속이 플레이팅 되면서, 부반응물(30)이 생성되어 문제가 된다. 이러한 보호층이, 보호층으로서의 역할을 하기 위해서는 보호층과 리튬 금속 전극 사이에서 리튬 금속이 플레이팅되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 보호층이 형성되어 있는 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시 초기 충전이 아닌 방전을 먼저 실시함으로써, 전지 사이클 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리튬 금속 전극을 음극으로 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법으로서, 상기 리튬 금속 전극 상에 보호층이 형성되어 있고, 상기 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시, 초기 충전 이전에 방전함으로써 리튬 금속 전극의 표면에서 스트리핑이 발생하는 것을 특징으로 하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법이 제공된다.

[0007] 여기서, 상기 보호층은, 전해액과 상기 리튬 금속 전극과의 화학 반응을 방지하는 것일 수 있다.

[0008] 이때, 상기 보호층은, 고분자 보호층, 유/무기 증착 보호층 또는 세라믹 보호층으로 이루어지거나, 이들의 2층 이상의 혼합층일 수 있다.

[0009] 그리고, 상기 방전 시의 방전 전류 밀도는 0.01 내지 3 mA/cm²일 수 있다.

[0010] 그리고, 상기 방전 시의 방전 용량은 양극이 받아들일 수 있는 리튬의 양을 고려하여 설정하는 것일 수 있다.

[0011] 한편, 상기 리튬 금속 이차전지의 양극에 포함되는 양극 활물질은, 리튬 금속 산화물, 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0012] 이때, 상기 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물은, 바나듐 옥사이드, 망간 옥사이드, 니켈 옥사이드, 코발트 옥사이드, 나이오븀 옥사이드 및 인산철로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0013] 한편, 상기 초기 충전의 개시 전류 밀도는 0.01 내지 2 mA/cm²일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 리튬 전극을 포함하는 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시 초기 충전이 아닌 방전을 먼저 실시함으로써, 충전 초기 과전압을 완화할 수 있고, 이로써 리튬 전극 보호층의 변형을 최소화할 수 있으며, 궁극적으로 전지 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 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 종래의 활성화 공정에 따른 리튬 금속 전극의 모습을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 활성화 공정에 따른 리튬 금속 전극의 모습을 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 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.

[0017] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 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.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 금속 전극을 음극으로 포함하는 리튬 금속 이차전지의 제조방법은, 상기 리튬 금속 전극 상에 보호층이 형성되어 있고, 상기 리튬 금속 이차전지의 활성화 공정 시, 초기 충전 이전에 방전함으로써 리튬 금속 전극의 표면에서 스트리핑이 발생하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 일반적인 이차전지의 제조공정을 간략히 살펴보면, 우선 양극 활물질, 음극 활물질을 포함하는 슬러리를 각각의 집전체에 도포한 다음 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극조립체를 제조 및 준비하고, 상기 전극조립체를 전지케이스에 삽입한다.

[0021] 이후 상기 전지케이스에 전해액을 주입하는 공정이 진행되고, 실링 등의 필요한 후속 공정을 거친 후 이차전지의 전해액 성분 등이 잘 혼합 내지 스며들 수 있도록 하는 일정한 온도 또는 습도 환경에 노출시키는 전해액 함침 등을 위한 에이징(aging) 공정을 진행하게 된다.

[0022] 상기 공정이 완료되면, 이차전지에 대한 충방전을 수행하는化成(formation) 공정을 진행하게 되는데, 상기化成 공정은 전지 구조를 안정화시키고, 실제 사용 가능한 상태가 되도록 하는 즉, 전지의 활성화 단계 및 가스제거(degassing) 단계 등을 포함하며, 기타 에이징 공정 중에 발생하는 불량전지의 검출 등의 단계도 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명은 위와 같은 일련의 제조과정 중, 활성화 단계의 공정 조건에 변경을 가하여, 초기 충전이 아닌 방전을 먼저 실시함으로써, 리튬 금속 전극의 표면에서 스트리핑이 발생하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 활성화 단계의 공정 진행 시, 초기 충전을 먼저 실시하게 되면, 리튬 금속 전극 상에 형성된 보호층 위에 리튬 금속이 플레이팅되기 때문에, 상기 플레이팅된 리튬 금속과 전해액간에 부반응이 일어나게 되어 결국 전지 사이클 성능을 저하시키게 된다.

[0025] 도 2는 본 발명에 따른 활성화 공정에 따른 리튬 금속 전극의 모습을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 본원과 같이, 초기 충전이 아닌 방전을 먼저 실시함으로써, 리튬 금속 전극(10) 상에 형성된 보호층(20)은 그대로 유지되면서, 리튬 금속 전극(10)의 표면에서 스트리핑이 발생하게 되며, 그 이후 충전을 실시함으로써, 상기 리튬 금속 전극(10)의 표면에서 스트리핑이 발생된 부분에 리튬 금속이 플레이팅된다. 이로써, 상기 보호층(20) 외부로 리튬 금속이 노출되는 현상을 방지하게 되어, 상기 보호층(20)의 변형을 억제할 수 있으며, 전

해액 부반응 생성을 억제할 수 있다. 궁극적으로, 충전 초기 과전압을 완화할 수 있고, 전지 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.

- [0026] 한편, 본 발명의 상기 보호층은, 전해액과 상기 리튬 금속 전극과의 화학 반응을 방지하는 것으로, 고분자 보호층, 유/무기 증착 보호층 또는 세라믹 보호층으로 이루어지거나, 이들의 2층 이상의 혼합층일 수 있다.
- [0027] 여기서, 상기 보호층의 적절한 두께는 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 0.2 내지 5 μm 일 수 있다. 보호층의 두께가 상기 수치범위의 하한 값 미만인 경우, 보호층으로서의 역할을 할 수 없고, 상기 수치범위의 상한 값을 초과하는 경우, 전극의 저항이 커져 바람직하지 못하다.
- [0028] 본 발명의 적절한 일 실시예에 따르면, 상기 방전 시의 방전 전류 밀도는 0.01 내지 3 mA/cm^2 , 더욱 바람직하게는 0.05 내지 2.5 mA/cm^2 , 가장 바람직하게는 0.1 내지 2 mA/cm^2 이다. 방전 전류 밀도가 0.01 mA/cm^2 미만이면, 본 발명의 소기 목적을 달성하기 어렵고, 3 mA/cm^2 를 초과할 경우, 전류 밀도가 편재화되어 방전에 의한 균일한 리튬 스트리핑의 발생이 어려울 수 있다.
- [0029] 그리고, 상기 방전 시의 방전 용량은 양극이 받아들일 수 있는 리튬의 양을 고려하여 설정할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 방전 이후, 초기 충전의 개시 전류 밀도는 0.01 내지 2 mA/cm^2 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1.5 mA/cm^2 , 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 mA/cm^2 이다. 초기 충전의 개시 전류 밀도가 0.01 mA/cm^2 미만이면, 활성화 공정의 효과가 없어지게 되고, 초기 충전의 개시 전류 밀도가 2 mA/cm^2 를 초과할 경우, 전류 밀도의 비편재화로 인해 불균일한 반응을 초래할 수 있다.
- [0032] 한편, 본 발명에 있어서의 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물인 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0033] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 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 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 이러한 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0034] 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; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0035] 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, 스티렌부틸렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0036] 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.
- [0037] 본 발명에서 사용되는 양극 활물질은 리튬 금속 산화물, 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 기존에 양극 활물질로 사용되는 리튬 금속 산화물은 초기 방전이 가능하다. 하지만, 가격이 저렴하고 안전성이 확보될 수 있는 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물을 일부 양극에 혼합하거나, 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물을 100% 적용하는 것도 가능하다.
- [0038] 이때, 상기 리튬을 포함하지 않는 금속 산화물은, 바나듐 옥사이드, 망간 옥사이드, 니켈 옥사이드, 코발트 옥

사이드, 나이오븀 옥사이드, 인산철 등이 있다.

- [0039] 본 발명의 음극은 음극 집전체 상에 리튬 금속을 부착시켜 제조한다. 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 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 리튬 금속과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0040] 한편, 본원의 리튬 금속 이차전지에 사용되는 세퍼레이터는, 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이다.
- [0041] 상기 세퍼레이터는 다공성 고분자 기재로 이루어질 수 있는데, 상기 다공성 고분자 기재는, 통상적으로 리튬 이차전지에 사용되는 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 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.
- [0043] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylenenaphthalate) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.
- [0044] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μm 내지 500 μm , 3 μm 내지 300 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 이다.
- [0045] 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 μm 내지 50 μm 및 10% 내지 95%일 수 있다.
- [0046] 그리고, 본 발명에서 사용될 수 있는 비수 전해질에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0047] 전술한 비수 전해질에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해질에 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.
- [0048] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] 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.

- [0051] 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.
- [0052] 또한, 상기 유기 용매 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.
- [0053] 그리고 상기 유기 용매 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.
- [0054] 상기 비수 전해질의 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.
- [0055] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 그리고, 전지케이스는 금속 캔, 또는 수지층과 금속층을 포함하는 라미네이트 시트의 파우치형 전지케이스일 수 있고, 상세하게는 파우치형 전지케이스일 수 있다. 상기에서 설명한 바와 같이, 파우치형 전지케이스는 전지의 외형을 일정한 힘으로 유지시켜주기 어렵기 때문에, 활성화 과정에서 활성화가 되지 못한 영역이 고전압에서 사이클이 진행되면서 지속적으로 활성화됨에 따라 발생된 가스로 인해, 파우치가 부풀어서 벤딩되거나 전극 사이에 가스가 트랩(trap)되어 존재하면서 가스가 리튬 이온의 이동을 방해함에 따라 전극의 균일하고 원활한 반응을 방해하는 문제가 크므로, 본 발명에 따른 이차전지의 제조방법을 적용하는 경우 더 큰 효과를 나타낼 수 있다.
- [0056] 전극 조립체가 수납된 전지 용기에 비수 전해액이 주입되고 밀봉된 예비(preliminary) 전지는 전극 활물질을 활성화하고, 전극 표면에 SEI막을 형성하기 위해, 초기 충전을 하는 활성화 단계를 거친다. 또한, 활성화 단계 이전에 주입된 전해액이 전극 및 세퍼레이터에 충분히 침투할 수 있도록 에이징 단계를 더 거칠 수도 있다.
- [0057] 전술한 바와 같이, 본 발명은 활성화 단계에서 방전을 한 이후 초기 충전을 개시한다.
- [0058] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 제조방법으로 제조된 리튬 금속 이차전지, 이러한 리튬 금속 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.
- [0059] 여기서, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거, 전기 스쿠터를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카드; 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 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 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0063] **실시예 1**
- [0064] (1) 양극의 제조
- [0065] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 96 중량부, 도전재로서 케첸 블랙 2 중량부 및 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 2 중량부를 용제인 NMP에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조한 후, 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 65 μm 의 두께로 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭하여 양극을 제조하였다.

[0067] (2) 음극의 제조

[0068] 구리 집전체의 일면에 20 μm 두께의 리튬 금속 포일을 부착시킨 다음, 0.5 μm 두께의 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP) 보호층을 상기 리튬 금속 포일 상에 부착시켜 음극을 제조하였다.

[0070] (3) 리튬 이차전지의 제조

[0071] 상기 제조된 양극과 음극의 사이에, 세퍼레이터(폴리프로필렌계 다공성 고분자 기재)를 개재시킨 코인셀을 제조하였다. 상기 코인셀에 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF_6 가 용해된 전해액을 주입하였으며, 이후, 활성화 공정시 표 1에 기재된 조건으로 방전 후, 초기 충전(CC/CV, 전류밀도는 1.2 mA/cm^2 , 4.25 V cut off)을 행하여 리튬 금속 이차전지를 제조하였다.

[0073] 실시예 2 내지 12

[0074] 활성화 공정시 방전 조건을 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 이차전지를 제조하였다.

[0076] 비교예

[0077] 활성화 공정시 초기 충전 이전에 방전공정을 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 이차전지를 제조하였다.

[0079] 리튬 금속 이차전지의 용량 유지율 측정

[0080] 실시예 1 내지 12 및 비교예에서 제조된 리튬 금속 이차전지를 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.25 V까지 0.3 C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건으로 3 V까지 0.5 C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이러한 충/방전 과정을 50 사이클 반복 실시하였고, 측정된 용량 유지율을 표 1에 나타내었다.

표 1

	활성화 조건			50 사이클 이후 용량 유지율(%)
	방전 전류밀도(mA/cm^2)	방전용량(mAh)	초기충전용량(mAh)	
실시예 1	0.1	0.1	2.1	68
실시예 2		1	3	70
실시예 3	0.5	0.1	2.1	71
실시예 4		1	3	75
실시예 5	1	0.1	2.1	79
실시예 6		1	3	86
실시예 7	2	0.1	2.1	75
실시예 8		1	3	80
실시예 9	0.01	0.1	2.1	66
실시예 10		1	3	69
실시예 11	3	0.1	2.1	68
실시예 12		1	3	70
비교예	-	-	2	59

[0082] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예에 의한 리튬 금속 이차전지의 용량 유지율은 비교예보다 훨씬 우수하다는 점을 알 수 있는데, 이는 활성화 공전시 초기 충전 이전에 방전을 실시함으로써, 충전 초기 과전압을 완화할 수 있고, 이로써 리튬 전극 보호층의 변형을 최소화하였기 때문에 사이클 성능이 향상되었다고 판단된다.

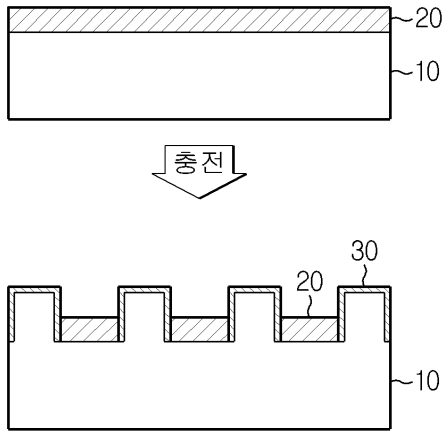
[0083] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

- [0084] 10: 리튬 금속 전극
 20: 보호층
 30: 부반응물

도면

도면1



도면2

