



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0025873
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 2/14 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0122948
(22) 출원일자 2015년08월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
오송택
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)

박지혜
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 15 항

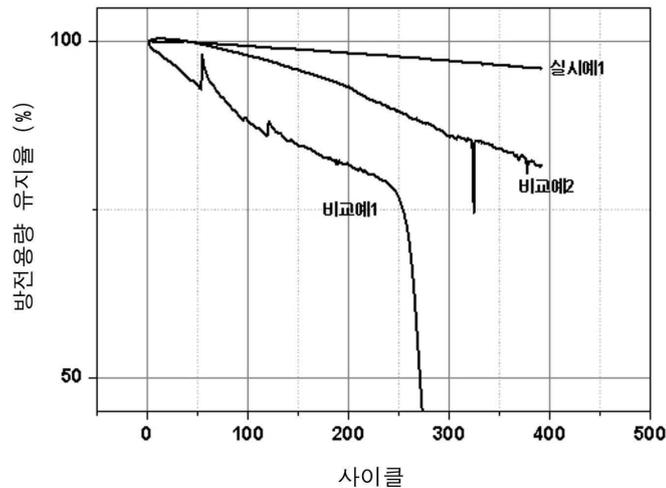
(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지 및 그의 구동방법

(57) 요약

본 발명은 용량 퇴화를 억제하면서 수명특성이 개선된 리튬 이차전지 및 그의 구동방법에 대한 것이다.

양극활물질인 $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$ 의 조성, 활성화(formation) 전압, 및 작동(operation) 전압을 적절하게 제어하여 사이클수 증가에 따른 용량 퇴화를 억제하면서 수명특성을 개선할 수 있는 구동방법을 제공할 수 있게 된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/056 (2013.01)

H01M 2/14 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

이수림

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이재현

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이혁무

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

최정석

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

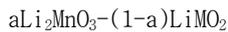
명세서

청구범위

청구항 1

양극활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 포함하는 양극; 및 음극;을 구비하며, 양극 전위 기준으로 4.4V 이하의 전압에서 활성화되고, 초기 작동 전압의 상한값이 4.40V 이하이며, 100 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지:

<화학식 1>



식 중,

a는 $0.1 < a < 0.2$ 이고,

M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며,

상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 초기 작동 전압의 상한값이 4.35V 이하인 리튬 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 초기 작동 전압의 상한값이 4.20V 내지 4.40V인 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활성화 전압이 4.35V 이하인 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활성화 전압이 4.20V 내지 4.40V인 리튬 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 작동 전압이 2.50V 내지 4.35V인 리튬 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극활물질이 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 타원소가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속 산화물이 추가적으로 혼합된 것이며, 상기 타원소가 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb,

W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 리튬 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 리튬함유 금속 산화물이 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함되는 것인 리튬 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양극이 도전재를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 도전재의 함량이 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부인 것인 리튬 이차전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 구비하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

리튬염 함유 비수계 전해액을 더 구비하는 리튬 이차전지.

청구항 13

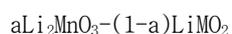
양극활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 포함하는 양극; 및 음극;을 구비하는 리튬 이차전지의 구동방법으로서,

양극 전위 기준으로 4.40V 이하의 전압에서 활성화하는 단계; 및

작동 전압의 상한값을 4.40V 이하로 제어하는 단계;를 포함하며,

100 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지의 구동 방법:

<화학식 1>



식 중,

a는 0.1<a<0.2이고,

M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며,

상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지가 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것인 리튬 이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 중대형 디바이스가 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric Golf Cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템인 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용량 퇴화를 억제하면서 수명특성이 개선된 리튬 이차전지 및 그의 구동방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기는 물론 자동차의 구동전원으로까지 리튬 이차전지가 사용되면서 이러한 리튬 이차전지의 용량을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 휴대 전자기기의 다기능화에 따른 에너지 소비량이 커짐에 따라 리튬 이차전지의 용량 증가에 대한 요구는 더욱 높아지고 있으며, HEV, PHEV, EV 등 중대형 디바이스의 전원으로 사용하기 위해 높은 출력과 더불어 사용 SOC (state of charge) 구간에서 안정적으로 출력을 유지할 수 있는 고용량 리튬 이차전지의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있으나, 안전성 등의 문제상 대부분 탄소재료가 사용되고 있으며, 이 경우 리튬 이차전지의 용량은 양극의 용량, 즉 양극 활물질에 함유되어 있는 리튬 이온의 양에 의해 결정된다.

[0004] 일반적으로, 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용이 고려되어 왔다.

[0005] 상기와 같은 양극 활물질들 중 LiCoO₂는 수명 특성 및 고속 충방전 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.

[0006] 한편, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)은 비교적 값이 싸고 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때 안전성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[0007] 이에, 양극 활물질로서 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.

[0008] 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 aLi₂MnO₃-(1-a)LiMO₂은 초기 비가역 용량이 다소 크다는 단점은 있지만 양극전위를 기준으로 4.5V 이상의 전압에서 충전시 매우 큰 용량을 발현한다. 즉, 초기 충전 시 양극전위 기준으로 4.5V 이상(바람직하게는 4.55V 이상)의 비교적 높은 전압에서 충전할 경우 4.5V ~ 4.8V에 이르는 평탄준위구간을 나타내면서 과량의 산소가스와 함께 250mAh/g이 넘는 큰 용량을 보인다.

[0009] 그러나 상기 aLi₂MnO₃-(1-a)LiMO₂은 일반적인 3성분계 층상 구조 양극활물질과 마찬가지로 저SOC 구간에서 전기전도도가 감소하면서 저항이 크게 증가하여 출력이 떨어지는 문제를 지니고 있으며, 이에 따라 가용 SOC 구간에 제한을 가진다. 또한 초기 비가역이 커(제법, 조성, 코팅 여부, 활성화 조건 등에 따라 달라지나 일반적으로 70 ~ 90%의 초기 효율을 보임) 리튬의 석출을 막기 위해서는 음극을 과대설계해야 하고, 그 결과 셀의 가역용량이 작아지는 문제가 있다.

[0010] 이에, 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물 $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$ 을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 사이클 증가에 따른 용량 퇴화를 억제하면서 수명 특성을 개선하는 방법에 대한 개발이 절실한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 양극 활물질인 $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$ 의 조성, 활성화(formation) 전압, 및 작동(operation) 전압을 적절하게 제어하여 사이클수 증가에 따른 용량 퇴화를 억제하면서 수명특성을 개선할 수 있는 구동방법을 제공할 수 있게 된다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은
- [0013] 양극활물질로서 하기 <화학식 1>로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 포함하는 양극; 및 음극;을 구비하며,
- [0014] 양극 전위 기준으로 4.40V 이하의 전압에서 활성화되고, 작동 전압의 상한값이 4.40V 이하이며, 100 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지를 제공한다:
- [0015] <화학식 1>
- [0016] $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$
- [0017] 식 중,
- [0018] a는 $0.1 < a < 0.2$ 이고,
- [0019] M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며,
- [0020] 상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 활성화 전압은 4.35V 이하의 범위를 갖는다.
- [0022] 일 구현예에 따르면, 상기 활성화 전압은 4.20V 내지 4.40V의 범위를 갖는다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 작동 전압의 상한값은 4.35V 이하이다.
- [0024] 일 구현예에 따르면, 상기 작동 전압의 상한값은 4.20V 내지 4.40V이다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, 상기 작동전압은 2.50V 내지 4.35V의 범위를 갖는다.
- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 스피넬을 비롯한 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 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속 산화물이 추가적으로 혼합된 것일 수 있다. 여기서, 상기 타원소는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬함유 금속 산화물은 상기 <화학식 1>로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함될 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 양극은 도전제를 더 포함한 것일 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 도전제의 함량은 상기 <화학식 1>로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부인 것일 수 있다.
- [0030] 일 태양에 따르면,
- [0031] 양극활물질로서 하기 <화학식 1>로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 포함하는 양극; 및 음극;을 구비하는

리튬 이차전지의 구동방법으로서,

- [0032] 양극 전위 기준으로 4.40V 이하의 전압에서 활성화하는 단계; 및
- [0033] 작동 전압의 상한값을 4.40V 이하로 제어하는 단계;를 포함하며,
- [0034] 100 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지의 구동 방법을 제공한다:
- [0035] <화학식 1>
- [0036] $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$
- [0037] 식 중,
- [0038] a는 $0.1 < a < 0.2$ 이고,
- [0039] M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며,
- [0040] 상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.
- [0041] 일 태양에 따르면, 상기 리튬 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 중대형 디바이스는 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric Golf Cart); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 의하면, 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물 $a\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-a)\text{LiMO}_2$ 을 포함하는 리튬이차전지 양극에 있어서, 조성, 활성화 전압, 작동 전압을 적절히 제어함으로써 사이클 수 증가에 따른 용량 퇴화를 억제하면서 셀의 수명을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 얻어진 리튬 전지의 사이클에 따른 용량 유지율을 나타내는 그래프이다. 도 2는 실험예 1, 2, 실시예 1, 비교예 1 및 2의 전압(V) - dQ/dV 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0045] 일반적으로 리튬 이차전지의 충전 상한 전압을 증가시키면 용량은 증가하나 수명 퇴화가 가속화하게 되지만, 상기 화학식 1의 층상 구조 리튬 화합물을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 재료의 조성, 활성화 전압 및 작동 전압을 적절히 조절함으로써 사이클수 증가에 따른 용량 퇴화를 억제하면서 전지의 수명을 증가시키는 것이 가능해진다. 즉, 상기 화학식 1의 층상 구조 리튬 화합물을 포함하는 양극을 구비하는 리튬 이차전지의 경우 4.1V 내지 4.2V의 상한 충전 전압에서의 내구성도 우수하며, 사이클수 증가에 따른 용량 퇴화가 발생하여 상기 상한 충전 전압을 4.3V 내지 4.4V로 증가시키더라도 그 용량을 상당 기간 유지할 수 있다. 이는 상기 화합물 Li_2MnO_3 의 특징으로 인한 것으로, 4.1V 내지 4.2V의 구동 전압에서는 반응에 참여하지 않으면서 구조 안정화에 도움을 주다가 4.3V 내지 4.4V에서는 조금씩 반응에 참여하면서 전지의 용량 퇴화를 보상하기 때문이다.
- [0046] 그러나 상기 화학식 1의 층상 구조 리튬 화합물을 4.6V 이상의 고전압에서 활성화 및 사이클시킬 경우 Li_2MnO_3 부분이 반응에 참여하면서 그 이후에는 구조 안정화에 기여할 수 없게 된다. 그 결과 전압에 대한 용량의 미분값인 dQ/dV 그래프에서 피크가 사라지게 된다. 따라서 상기 리튬 화합물의 조성, 활성화 전압 및 작동 전압을 적절히 제어하여 활성화 및 일정 사이클 공정 이후에도 상기 Li_2MnO_3 의 존재를 확인할 수 있는 것이 바람직하며, 이는 전압에 대한 용량의 미분값인 dQ/dV 그래프에서 피크의 존재를 통해 확인할 수 있다.
- [0047] 이를 위해 본 발명의 일구현예에서는, 양극활물질로서 하기 <화학식 1>로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을

포함하는 양극; 및 음극;을 구비하며, 양극 전위 기준으로 4.40V 이하의 전압에서 활성화되고, 00 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지를 제공한다:

- [0048] <화학식 1>
- [0049] $aLi_2MnO_3-(1-a)LiMO_2$
- [0050] 식 중, a는 $0.1 < a < 0.2$ 이고, M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며, 상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.
- [0051] 상기 리튬 이차전지는 활성화(포메이션) 전압을 4.40V 이하로 제한하고, 작동 전압의 상한값(상한 충전 전압)을 4.40V 이하로 한정함으로써 Li_2MnO_3 의 반응으로 인한 상기 화합물의 구조 변화를 억제하고, 100 내지 500회의 사이클 공정 이후에도 Li_2MnO_3 의 피크가 남아 있어 전지의 퇴화를 억제하여 장기간 동안 용량을 유지하여 수명특성을 개선하게 된다.
- [0052] 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물은 필수 전이금속으로 Mn을 포함하며, Mn의 함량이 리튬을 제외한 기타 금속들의 함량보다 많고, 활성화를 통해 큰 용량을 발현하는 리튬 전이금속 산화물이다.
- [0053] 한편, 음극 표면에서의 초기 비가역 반응에 소모되는 리튬이온을 제공하고, 이후 방전시에는 음극에서의 비가역 반응에 사용되지 않았던 리튬이온들이 양극으로 이동하여 추가적인 리튬 소소를 제공할 수도 있는 물질이다.
- [0054] 또한, 상기 층상 구조의 리튬 화합물은 기존의 다른 양극활물질들과 달리 양극활물질 내 구성성분의 산화수 변화에 의해 나타나는 산화/환원 전위 이상에서 일정구간의 평탄준위를 갖고 있다. 이러한 평탄준위구간에서는 일반적으로 리튬이 탈리되면서 산화/환원 균형을 맞추기 위해 가스(산소)가 방출되게 된다. 즉, 산소가 방출되면서 두 개의 리튬이온이 발생하는, 즉 $2Li^+ + 2e^- + 1/2O_2$ 형태의 반응이 일어나게 된다.
- [0055] 따라서, 상기 층상 구조의 리튬 화합물을 활성화하여 목적에 맞게 고용량으로 활용하기 위해서는 활성화 단계에서 셀을 평탄준위 이상의 고전압에서 충전해야 하며, 이 경우 250mAh/g이 넘는 큰 용량을 나타내게 된다.
- [0056] 본 발명에서는 이와 같은 활성화를 위해 양극활물질로서 상기 화학식 1의 리튬 화합물을 포함하는 리튬 이차전지를 상한 전압 4.40V 이하, 예를 들어 4.20V 내지 4.40V에서 충전시켜 활성화됨으로써 전지로서의 기능을 수행할 수 있게 된다.
- [0057] 일 구현예에 따른 상기 리튬 이차전지는 상술한 바와 같이 작동 전압은 4.40V 이하의 상한값을 갖게 되며, 예를 들어 4.20V 내지 4.40V 사이의 값을 갖는다. 이와 같은 범위에서 Li_2MnO_3 의 반응으로 인한 상기 화합물의 구조 변화를 억제하게 되며, 그 결과 저SOC 구간에서 저항의 증가를 방지하게 된다.
- [0058] 일 구현예에 따르면, 상기 작동 전압은 2.50V 내지 4.35V의 범위를 가질 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 따르면, 상기 양극활물질은, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 스피넬을 비롯한 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 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속 산화물이 추가적으로 혼합될 수 있다. 여기서, 상기 타원소는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬함유 금속 산화물은 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함될 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 양극은 상기 복합체 외에 도전재를 더 포함한 것일 수 있다.
- [0062] 적절한 도전 시스템을 적용함으로써 양극활물질층의 전체적인 도전성 증가를 통해 전지의 출력특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극활물질에의 코팅 등 당업계에 공지된 통상적인 방법을 채택할 수 있다.
- [0063] 상기 도전재는 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 도전재의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 도전시스템 적용의 효과를 기

대할 수 있고, 상대적으로 양극 활물질의 양이 적어져서 용량이 감소되는 문제를 방지할 수 있다.

- [0064] 상기 도전재는 전기전도도가 우수하고 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 흑연이나 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직하다. 경우에 따라서는, 전도성이 높은 도전성 고분자도 가능함은 물론이다. 또한 상기 도전재의 전구체는 산소를 포함하는 분위기, 예를 들어 공기 분위기에서 상대적으로 낮은 온도로 소성하는 과정에서 전도성 물질로 변환되는 물질이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 흑연 및 도전성 탄소 역시 전기전도도가 우수하고 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하거나 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0066] 구체적으로, 상기 흑연은 천연 흑연이나 인조 흑연 등을 제한하지 아니하며, 도전성 탄소는 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직하데, 구체적으로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙 또는 결정구조가 그래핀이나 그래파이트를 포함하는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상이 혼합된 물질을 사용할 수 있다.
- [0067] 일 태양에 따르면, 양극활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물을 포함하는 양극; 및 음극;을 구비하는 리튬 이차전지의 구동방법으로서, 양극 전위 기준으로 4.40V 이하의 전압에서 활성화하는 단계; 및 작동 전압의 상한값을 4.40V 이하로 제어하는 단계;를 포함하며, 100 내지 500회의 사이클 공정 이후 전압(V) 대비 dQ/dV 의 그래프에서 피크가 존재하는 리튬 이차전지의 구동방법을 제공한다:
- [0068] <화학식 1>
- [0069] $aLi_2MnO_3-(1-a)LiMO_2$
- [0070] 식 중, a는 $0.1 < a < 0.2$ 이고, M은 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이며, 상기 dQ/dV는 전압(V)-용량(Q) 그래프에서의 미분값을 나타낸다.
- [0071] 상기 양극활물질을 포함하는 양극활물질층, 활성화 단계, 작동 전압의 상한값, dQ/dV 의 그래프에서 피크 등에 대해서는 이미 상술한 바와 같다.
- [0072] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극활물질층과 집전체로 구성된 양극, 음극활물질층과 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 전자전도를 차단하고 리튬이온을 전도할 수 있는 분리막으로 구성되며, 전극과 분리막 재료의 보이드(void)에는 리튬 이온의 전도를 위한 전해액이 포함되어 있다.
- [0073] 상기 양극 및 음극은 보통 집전체 상에 전극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [0074] 상기 도전재는 통상적으로 양극활물질 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; 카본 블랙, 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 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 활물질에 도전성을 갖는 제 2 피복층이 부가됨으로써 상기 도전재의 첨가를 생략할 수도 있다.
- [0075] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐아코올, 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.
- [0076] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유 상 물질이 사용된다.
- [0077] 본 발명은 또한 상기 양극 합제가 집전체 상에 포함되는 양극을 제공한다.

- [0078] 이차전지용 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더, 충진제 등의 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0079] 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, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 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, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0080] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0081] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포, 건조하여 제작되며, 상기 음극 합제에는 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다. 상기 음극 활물질로서는 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0082] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0084] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0085] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0086] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 분리막은 음극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부식포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0088] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은, 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0089] 상기 비수계 유기 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0090] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드

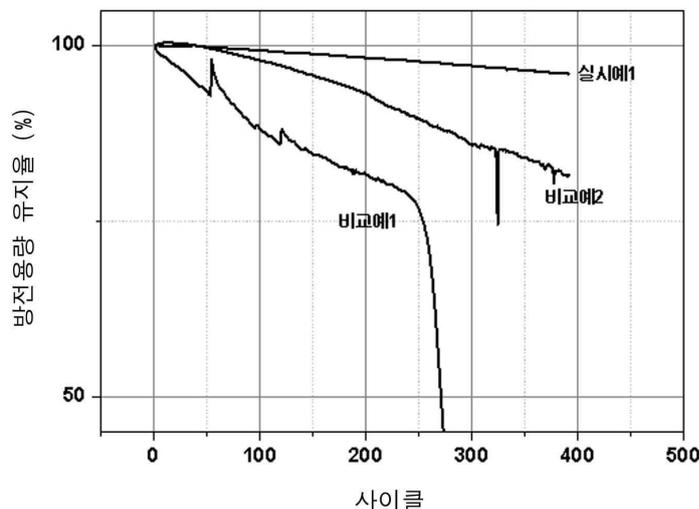
드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [0091] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_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.
- [0092] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{C}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0093] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠유도체, 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, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0094] 본 발명은 이차 전지가 단일로 사용될 수 있으며, 또한 본 발명에 따른 이차전지를 단위전지로 하여 이들 단위 전지들을 다수 적층하고 포장한 중대형 모듈, 또는 이와 같은 중대형 모듈을 포함하는 중대형 전지팩에 이용될 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 이차전지는 특히, 장시간의 수명과 우수한 내구성이 요구되는 고출력 대용량의 전지, 또는 이러한 전지를 단위전지로서 다수개 포함하는 중대형 전지모듈, 또는 중대형 전지팩에 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 중대형 전지팩은 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 이-바이크(E-bike), 이-스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 전기 상용차의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0097] 이러한 중대형 전지 모듈 또는 중대형 전지팩의 구조 및 제조방법은 당업계에 공지되어 있으므로 그에 대한 자세한 설명을 본 명세서에서는 생략한다.
- [0098] 이하에서는 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명을 한정하기 위한 것은 아니다.
- [0099] 실시예 1
- [0100] - 양극의 제조
- [0101] $0.15\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.85\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 조성을 갖는 층상 구조 리튬 화합물 80중량%, 흑연 7중량% 및 케첸블랙 7중량%를 밀링하여 복합체를 형성한 후, PVDF 6 중량%와 함께 NMP 용매에서 혼합하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0102] 이를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0103] - 리튬 이차전지의 제조
- [0104] 상기와 같이 제조된 양극과 리튬금속 대전극, 분리막(Celgard 2400) 및 1M LiPF_6 의 EC/DMC (1:1 v/v)을 사용하여 반쪽 전지를 제작하였다.
- [0105] 상기에서 제작한 반쪽 전지를 양극전위 기준 4.35V로 충전한 후, 방전하여 활성화를 수행하였다. (C-rate = 0.1C)
- [0106] 작동 전압의 범위를 4.35V 내지 2.5V로 설정하고 사이클을 수행하여 각 용량을 측정하여 용량유지율을 측정하였다. 측정 결과를 도 1에 도시한다.
- [0107] 도 1에 도시한 바와 같이, 400회의 사이클 공정 동안 용량 유지율이 매우 높은 값에서 유지되고 있음을 알 수 있다. 따라서 수명 특성이 개선되었음을 알 수 있다.

- [0108] 비교예 1
- [0109] 활성화 전압을 4.35V에서 4.60V로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였으며, 용량 유지율 결과를 도 1에 도시하였다.
- [0110] 도 1에 도시한 바와 같이, 활성화 전압이 높아 용량의 퇴화가 지속적으로 발생하였으며, 약 270회 사이클 공정에서 용량이 급격히 하락하였다.
- [0111] 비교예 2
- [0112] $0.15\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.85\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 대신에 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 리튬 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하였으며, 용량 유지율 결과를 도 1에 도시하였다.
- [0113] 도 1에 도시한 바와 같이, 용량의 퇴화가 지속적으로 발생하였음을 알 수 있다.
- [0114] 실험예 1
- [0115] 활성화 전압 및 사이클 전압을 4.60V로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행한 반쪽 전지에 대하여 전압에 대한 dQ/dV 를 측정하여 도 2에 도시하였다.
- [0116] 실험예 2
- [0117] 상기 비교예 2와 동일하게 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 리튬 화합물을 사용하고, 활성화 전압 및 사이클 전압을 4.60V로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행한 반쪽 전지에 대하여 전압에 대한 dQ/dV 를 측정하여 도 2에 도시하였다.
- [0118] 도 2에서 점선은 상기 실험예 1 및 실험예 2에서 측정한 결과를 나타내며, 이를 통해 상기 리튬 화합물의 조성 및 활성화 공정에 따라 Li_2MnO_3 의 피크 존재 여부가 결정됨을 알 수 있다. 아울러, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 사이클 공정을 수행한 이후의 반쪽 전지에 대한 결과도 도 2에 도시한 바, 실시예 1의 반쪽 전지만이 Li_2MnO_3 가 남아 있어 피크 값을 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0119] 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.

도면

도면1



도면2

