



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0127855
(43) 공개일자 2020년11월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0031339
(22) 출원일자 2020년03월13일
심사청구일자 2020년03월13일
- (30) 우선권주장
1020190052275 2019년05월03일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

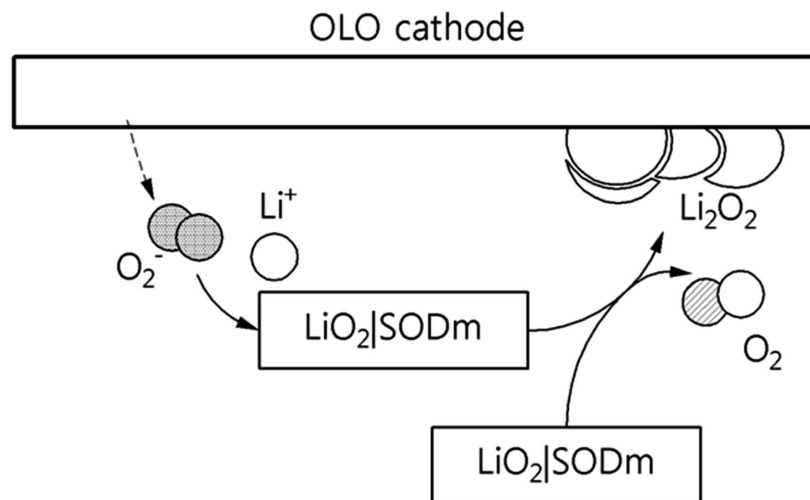
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고용량 이차전지

(57) 요약

과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재 또는 Ni-rich 양극 소재를 포함하는 양극(cathode); 리튬 음극(Li anode); 및 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질을 포함하는, 고용량 이차전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

(72) 발명자

황치현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한정구

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재 또는 Ni-rich 양극 소재를 포함하는 양극(cathode); 리튬 음극(Li anode); 및 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질을 포함하는, 고용량 이차전지.

청구항 2

제1항에서, 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)을 Li_2O_2 로 변환시키는 역할을 수행하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 3

제1항에서, 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)의 부반응을 억제시키는 역할을 수행하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 4

제1항에서, 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 충전 시 Li_2CO_3 , $LiOH$, LiF , CO_3^{2-} , $C_2O_6^{2-}$, H_2O , O_2 및 CO 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부반응 생성물의 생성을 억제시키는 역할을 수행하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 5

제1항에서, 상기 양극과 상기 전해질 간의 경계면에 형성되는 Li_2O_2 막을 더 포함하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 6

제5항에서, 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극으로부터 발생하는 전이금속이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제시키는 역할을 수행하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 7

제5항에서, 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)이 전해질에 용해되는 것을 억제시키는 역할을 수행하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 8

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는,

카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물; 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 자유 라디칼 화합물; 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 복합체; 및 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 산화물 중 적어도 하나인, 고용량 이차전지.

청구항 9

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는,

MA-C₆₀, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol, CeO₂, OsO₄, Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole³⁺, [MnBV²⁻]₂, [MnBVDME]₂, [MnMBVDME]₂ 및 [MnBVD²⁻]₂으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인, 고용량 이차전지.

청구항 10

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 상기 전해질의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 1 중량%의 함량으로 포함되는 것인, 고용량 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고용량 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는, 충전 시에는 양극으로부터 리튬이 이온으로서 빠져나가서 음극에 이동하여 흡장되고, 방전 시에는 반대로 음극으로부터 양극에 리튬 이온이 되돌아가는 구조의 이차전지이며, 그 높은 에너지 밀도는 양극 재료의 전위에 기인하는 것이 알려져 있다.

[0003] 리튬 이온 전지의 양극 활물질로서는, 스피넬 구조를 가지는 리튬망간 산화물(LiMn₂O₄) 외에, 층구조를 가지는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ 등의 리튬 금속 복합 산화물이 알려져 있다. 예를 들면 LiCoO₂는, 리튬 원자층과 코발트 원자층이 산소 원자층을 거쳐서 교호로 겹쳐진 층구조를 가지고 있으며, 층방전 용량이 크고, 리튬 이온 흡장 탈장의 확산성이 뛰어나므로, 현재 시판되고 있는 리튬 이온 전지의 대부분이 LiCoO₂ 등의 층구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물이다.

[0004] 이러한 층구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물로서는, 현재는 LiCoO₂가 주류이지만, Co가 고가이기 때문에, 최근, Li를 과잉으로 첨가하여, Co의 함유량을 저감한 리튬 과잉형 층상 리튬 금속 복합 산화물("OLO" 라고도 함)이 주목되고 있으며, 저렴한 Ni(니켈) 또는 Mn(망간)을 사용한 양극 활물질의 개발이 진행되고 있다.

[0005] 상기 Ni(니켈)을 사용한 양극 활물질은 고용량 및 고전압 용의 전지에 사용하기 적합한 반면, 구조가 불안정하여 용량 열화가 발생하며, 전해액과의 반응으로 인해 열안정성이 취약한 문제가 있으며, 상기 층상 리튬 금속 복합 산화물을 사용한 양극 활물질은 충전 및 방전이 진행됨에 따라 부산물이 발생하고, 부산물이 층상구조의 외부를 덮어 전지의 용량이 크게 감소하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 충전 및 방전이 진행됨에 따라 부산물이 발생하는 것을 억제하여 층방전 특성이 개선된 고용량 이차

전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 구현예는 과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재 또는 Ni-rich 양극 소재를 포함하는 양극(cathode), 리튬 음극(Li anode) 및 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질을 포함하는, 고용량 이차전지를 제공한다.
- [0008] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매는, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)을 Li_2O_2 로 변환시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0009] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매는, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)의 부반응을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0010] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매는, 충전 시 Li_2CO_3 , $LiOH$, LiF , CO_2^- , $C_2O_6^{2-}$, H_2O , O_2 및 CO 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부반응 생성물의 생성을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0011] 상기 고용량 이차전지는 상기 양극과 상기 전해질 간의 경계면에 형성되는 Li_2O_2 막을 더 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극으로부터 발생하는 전이금속이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0013] 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)이 전해질에 용해되는 것을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0014] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물, 자유 라디칼 화합물, 금속 복합체, 및 금속 산화물 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0015] 상기 SODm (Superoxide Dismutase mimic)은 예컨대 $MA-C_{60}$, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol, CeO_2 , OsO_4 , Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole³⁺, $[MnBV^{2-}]_2$, $[MnBVDME]_2$, $[MnMBVDME]_2$ 및 $[MnBVDI^{2-}]_2$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0016] 상기 SODm은 상기 전해질의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 1 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 충전 및 방전이 진행됨에 따라 부산물이 발생하는 것을 억제하여 충방전 특성이 개선된 고용량 이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고용량 이차전지의 Li_2O_2 막 형성과정을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 XPS 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 충/방전에 따른 양극의 변화를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 충/방전에 따른 음극의 변화를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 초기 충방전 특성을 비교하기 위한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 하프-셀의 사이클 수명 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 하프-셀의 사이클 횟수에 따른 방전 용량 변화를 비교하기 위한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 풀-셀의 사이클 수명 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0020] 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0021] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0022] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 이하, 일 구현예에 따른 고용량 이차전지에 대하여 설명한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 고용량 이차전지는, 과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재 또는 Ni-rich 양극 소재를 포함하는 양극(cathode); 리튬 음극(Li anode); 및 전해질을 포함한다.
- [0025] 일 실시예에서 상기 전해질은 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함한다.
- [0026] 초과산화물 불균등화 효소(SOD: Superoxide Dismutase)는 인체에서 가장 흔한 자유 라디칼인 초과산화물(superoxide)에 의해 세포가 손상되는 것을 방지하는 효소이며, 이러한 SOD 중 전지용 전해질에 적용되어 촉매로서 기능하는 화학종을 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)로 정의하고자 한다. 이하 SODm으로 약칭한다.
- [0027] 고용량 이차전지의 전해질이 SODm을 포함함으로써, 고용량 이차전지의 양극 소재가 활성화됨에 따라 발생하는 자유 라디칼인 초과산화물(superoxide)의 부반응이 제어되고, 양극 소재로부터 발생하는 전이금속이 상기 전해질에 용해되는 것이 억제되어 충방전 특성이 크게 개선된 고용량 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0028] 구체적으로 고용량 이차전지의 양극 소재가 활성화됨에 따라 자유 라디칼인 초과산화물($O_2 \cdot^-$)이 발생되는데, 일 예로, OLO 양극 소재 중 하나인 Li_2MnO_3 양극 소재가 4.4V 내지 4.8V의 전압에 의해 전기 화학적 활성화될 경우, 아래의 화학식 1에 따라 산소가 발생된다.
- [0029] [화학식 1]
- [0030] $Li_2MnO_3 \rightarrow 2Li^+ + 2e^- + MnO_2 + \frac{1}{2}O_2$
- [0031] 이 때 발생된 산소는, 초과산화물($O_2 \cdot^-$)의 형태로 발생되어 여러 부반응 생성물을 생성할 수 있고 리튬 이온과 반응하여 아래 화학식 2에 따라 Li_2O , Li_2CO_3 등의 부산물을 형성할 수 있으며, 이러한 부산물의 형성은 이차전지의 용량 감소로 이어진다.
- [0032] [화학식 2]
- [0033] $2Li^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Li_2O$
- [0034] $Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$
- [0035] 일 측면에 따르면, 상기 SODm은, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($O_2 \cdot^-$)을 Li_2O_2 로 변환시키는 촉매의 역할을 수행하는 것일 수 있다.
- [0036] 일 측면에 따르면, 상기 SODm은, 충전 시 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($O_2 \cdot^-$)의 부반응을

억제시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다.

- [0037] 일 측면에 따르면, 상기 SODm은, 충전 시 Li_2CO_3 , LiOH , LiF , CO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$, H_2O , O_2 및 CO 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부반응 생성물의 생성을 억제시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 다만 이에 한정되지 않고, 전지의 충전 과정 중에 발생할 수 있는 부반응 생성물이라면 SODm에 의해 생성이 억제되는 것일 수 있다.
- [0038] 즉, 본 발명에 따라 고용량 이차전지의 전해질이 SODm을 포함할 경우, 상술한 부산물의 형성을 억제할 수 있다. SODm은 양극 소재가 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)과 반응하여, 전해질 내에서 Li_2O_2 의 형성을 촉진시키는 역할을 수행할 수 있으며, 이 때 발생된 Li_2O_2 는 양극 소재의 표면을 덮게 된다. 즉, 상기 양극과 상기 전해질 간의 경계면에 Li_2O_2 막이 형성되는 것이다.
- [0039] 일 측면에 따르면, 상기 양극과 상기 전해질 간의 경계면에 형성된 Li_2O_2 막을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고용량 이차전지의 Li_2O_2 막 형성과정을 설명하기 위한 도면이다.
- [0041] 도 1을 참조하면 SODm은 양극 소재가 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)을 불균등화 반응시켜 양극과 전해질 간의 경계면에 Li_2O_2 를 형성하는 역할을 수행함을 알 수 있다.
- [0042] 일 측면에 따르면, 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제하는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)은 다양한 부반응 생성물의 형성을 촉진할 수 있으며, 이는 이차전지의 용량감소로 이어진다. 반면 본 발명에 따라 SODm을 적용한 고용량 이차전지는, Li_2O_2 막을 통해 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제하는 역할을 수행하여 우수한 충방전 특성을 가지는 고용량 이차전지를 구현할 수 있다.
- [0043] 일 측면에 따르면, 상기 Li_2O_2 막은, 상기 양극으로부터 발생하는 전이금속이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제하는 역할을 수행하는 것일 수 있다. Li_2O_2 막을 포함하지 않는 기존의 고용량 이차전지는, 충전과정에서 양극 소재의 Mn 등의 전이금속이 전해질에 용해되고, 상기 용해된 전이금속은 음극에 증착되어 이차전지의 성능을 저해한다. 반면, 본 발명의 따라 SODm을 포함하는 고용량 이차전지는 양극과 전해질 간의 경계면에 형성된 Li_2O_2 막을 통해 양극으로부터 발생하는 전이금속이 전해질에 용해되는 것을 억제할 수 있으며, 이를 통해 우수한 충방전 특성을 가지는 고용량 이차전지를 구현할 수 있다.
- [0044] 일 측면에 따르면, 상기 Li_2O_2 막은 충전 및 방전에 따라 양극 표면에 스핀넬 구조가 형성되는 것을 억제하는 것일 수 있다. 기존의 고용량 이차전지는 충전 및 방전이 진행됨에 따라 층구조를 가지고 있는 양극 소재 표면에 스핀넬 구조가 형성되며, 이러한 구조의 변화는 Mn 등의 전이금속이 전해질에 용해되는 것을 촉진시킨다. 반면, 본 발명의 따라 SODm을 포함하는 고용량 이차전지는, 양극과 전해질 간의 경계면에 형성된 Li_2O_2 막을 통해 충전 및 방전에 따라 양극 표면에 스핀넬 구조가 형성되는 것을 억제할 수 있으며, 이를 통해 우수한 충방전 특성을 가지는 고용량 이차전지를 구현할 수 있다.
- [0045] 상기 SODm은 상기 전해질의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.
- [0046] 상기 SODm이 전술한 범위로 포함됨으로써 충방전 사이클 수명 향상 효과를 기대할 수 있다.
- [0047] 일 측면에 따르면, 리튬 이차 전지의 전해질에 적용되는 상기 SODm은, 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물; 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 자유 라디칼 화합물; 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 복합체; 및 카르복시기, 폴리페놀이 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 산화물 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0048] 구체적인 일 측면에 따르면, 리튬 이차 전지의 전해질에 적용되는 SODm은, MA-C₆₀, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol,

CeO₂, OsO₄, Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole³⁺, [MnBV²⁻]₂, [MnBVDME]₂, [MnMBVDME]₂ 및 [MnBVD²⁻]₂으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0049] SODm은 기존에 보고된 물질의 수가 많고, 앞으로 SODm으로 보고될 수 있는 물질들 또한 다수 존재할 수 있다. 따라서, 리튬 이차 전지의 전해질에 적용되는 SODm은 상기에 나열된 SODm에 한정되지 않으며, 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매 (SODm)로서 적용할 수 있는 것 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0050] 특히 종래 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매 (SODm)로 알려진 물질 중에서 전기화학적 산화환원 전위가 표준 수소 전극 대비 -450 mV 내지 -50 mV 사이에 존재하거나, 또는 리튬 이차 전지의 작동 전압 범위인 2.0 V 내지 4.55 V (Li+/Li 전위 대비)에서 안정할 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용 가능하다.
- [0051] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 위에 형성된 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0052] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [0053] 일 측면에 따르면 상기 양극 활물질은 과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재 또는 Ni-rich 양극 소재일 수 있다.
- [0054] 상기 과리튬화 산화물 (over lithiated oxide) 양극 소재는 예컨대 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0055] [화학식 3]
- [0056] $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_w\text{O}_2$
- [0057] 상기 화학식 3에서, $1 < x \leq 2$ 이고, $0 < y \leq 1$ 이고, $0 < z \leq 1$ 이고, $0 < w \leq 1$ 이다.
- [0058] 상기 Ni-rich 양극 소재의 예로 리튬니켈코발트망간옥사이드 및 리튬니켈코발트옥사이드를 들 수 있다.
- [0059] 예컨대 상기 Ni-rich 양극 소재는 니켈(Ni)이 50 내지 70wt%로 포함된 것일 수 있다.
- [0060] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0061] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0063] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- [0065] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 위에 형성된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0067] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로서 리튬 금속 또는 리튬 금속의 합금을 포함한다.
- [0068] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0073] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0074] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0075] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0077] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0078] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0079] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 실시예 1

- [0082] (전해질의 제조)
- [0083] 1.3M의 LiPF_6 염을 Ethylene carbonate (EC), Ethylmethyl carbonate(EMC), 및Diethylen carbonate(DEC)의 혼합 용매 (EC:EMC:DEC=2:5:3의 부피비)에 완전히 녹인 후 전해질 총 중량에 대해, 상기 MA-C₆₀이 0.7 중량%가 되도록 전해질을 제조하였다.
- [0084] (리튬 이차 전지의 제작)
- [0085] 상기 전해질을 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0086] 과리튬 양극 활물질로는 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 이 6 : 4의 중량비로 혼합된 것을 사용하고, 상기 양극 활물질:바인더(PVDF):도전재(Super P)가 90:5:5의 중량비가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에서 균일하게 혼합하였다.
- [0087] 상기 혼합물을 알루미늄(Al) 집전체에 고르게 도포한 후, 롤프레스에서 압착한 뒤, 120℃ 진공 오븐에서 1시간 진공 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0088] 상기 제조된 양극을 작동 전극으로, Li metal(700 μm)을 기준전극으로 사용하였으며, 제조된 양극과 Li metal 사이에, 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 전지 용기에 투입하고, 상기 전해질을 주입하여, 통상적인 제조방법에 따라 2032 하프셀(half-cell)의 형태로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0089] **비교예 1**
- [0090] MA-C₆₀을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해질 및 리튬 이차전지를 구성하였다.
- [0092] **평가 1: 전해액 내 초과산화물의 반응성 평가**
- [0093] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전해질의 반응성을 평가하기 위해 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지를 4.5V 내지 2V 내에서 1C의 충-방전속도로 100 사이클 충방전한 후에 전해질에 포함된 화학종을 분석하기 위해 해당 양극 표면을 XPS 분석을 하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0094] 도 2는, 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 XPS 그래프이다.
- [0095] 도 2를 참조하면, MA-C₆₀을 포함하지 않는 비교예 1의 이차전지와 비교하여, 본 발명의 일 실시예에 따라 MA-C₆₀을 포함하는 전해질을 적용한 실시예 1의 이차전지는 Li_2CO_3 , LiOH, LiF 등의 부반응 생성물의 양이 크게 감소한 것을 알 수 있으며, Li_2O_2 의 형성이 촉진된 것을 알 수 있다.
- [0096] 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)은 MA-C₆₀ 와 반응하여 Li_2O_2 를 형성하고, 고체상태의 Li_2O_2 는 양극 표면에 Li_2O_2 막을 형성한다. 형성된 Li_2O_2 막은 양극이 활성화됨에 따라 발생하는 초과산화물($\text{O}_2 \cdot^-$)이 상기 전해질에 용해되는 것을 억제하여 고용량 이차전지의 성능을 크게 개선하게 될 것임을 예상할 수 있다.
- [0098] **평가 2: 양극의 구조 변화 확인**
- [0099] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전해질의 반응성을 평가하기 위해 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지를 4.5V 내지 2V 내에서 1C의 충방전속도로 100 사이클 충방전한 후에 양극의 표면 구조 변화를 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 양극의 표면을 촬영하여 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0100] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 충/방전에 따른 양극의 변화를 설명하기 위한 도면이다.
- [0101] 도 3 (a)를 참조하면, 충구조를 가지고 있는 양극 소재를 포함하는 고용량 이차전지는 충전 및 방전에 따라 양극 표면에 스피넬/크랙 구조가 형성되는 것을 알 수 있다. 이에 따라 부식이 발생하고, 이차전지의 성능감소로 이어진다.
- [0102] 도 3 (b)는 충/방전에 따른 양극 활물질의 TEM 이미지이다. 도 3 (b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라

MA-C₆₀를 포함하는 전해질을 적용한 실시예 1의 이차전지는 충전 및 방전 사이클이 진행된 후에도 초기의 층구조 (Layered structure)를 유지하는 것을 알 수 있다. 이는 충전과정에서 MA-C₆₀에 의해 양극 표면에 형성된 Li₂O₂ 막이 양극 표면에 스피널 구조가 형성되는 것을 억제할 수 있음을 의미하며, 이에 따라 뛰어난 충방전 특성을 가지는 고용량 이차전지를 구현할 수 있다.

[0104] **평가 3: 음극의 구조 변화 확인**

[0105] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 음극의 표면 구조 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM) 이미지를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0106] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 충/방전에 따른 음극의 변화를 설명하기 위한 도면이다. 더욱 자세하게, 도 4 (a), (b) 및 (c)는 충/방전에 따른 음극의 SEM 이미지이다.

[0107] 도 4 (a), (b) 및 (c)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 MA-C₆₀를 포함하는 전해질을 적용한 실시예 1에 따른 이차전지의 음극은 충전 및 방전 사이클이 진행된 후에도 초기의 형태를 유지하고 있으나, MA-C₆₀을 포함하지 않는 비교예 1에 따른 이차전지의 음극은 100 사이클 후 표면에 전이 금속이 증착된 것을 알 수 있다. 이는 충전과정에서 MA-C₆₀에 의해 양극 표면에 형성된 Li₂O₂ 막은, 양극으로부터 발생하는 전이금속이 전해질에 용해되는 것을 억제하는 역할을 수행한다는 것을 의미한다.

[0109] **평가 4: 초기 충방전 특성 평가**

[0110] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 이차전지에 대하여 상온(25℃)에서 충-방전을 실시한 후 전압 프로파일을 도 5에 나타내었다.

[0111] 충방전 조건은, 0.1 C의 전류밀도로 충전과 방전을 하였으며 충전은 상한전압 4.55V (vs. Li/Li⁺)로 진행하였고 방전은 하한전압 2.0V (vs. Li/Li⁺) 까지 진행하였다.

[0112] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 이차전지 및 비교예 1의 이차전지의 초기 충방전 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[0113] 도 5를 참조하면, 초기 충방전시 4.0V 내지 4.5V 사이에서 실시예 1에 따른 이차 전지의 경우 더 낮은 과전압으로 충전되었으며, 이로 인해 비교예 1에 따른 이차 전지에 비해 높은 에너지 효율을 갖게된다.

[0115] **평가 5: 하프-셀의 사이클 수명 특성 평가**

[0116] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 하프-셀의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도 6에 나타내었다. 충전과 방전은 3.0V 내지 4.5V의 전위영역에서 150 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

[0117] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 하프-셀의 사이클 수명 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[0118] 도 6을 참조하면, 실시예 1의 이차 전지는 사이클이 진행됨에 따라 용량 저하가 거의 일어나지 않아 고용량을 유지하는 반면, 비교예 1의 이차 전지는 사이클이 진행될수록 용량 저하가 나타남을 알 수 있다.

[0120] **평가 6: 하프-셀의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화 측정**

[0121] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 하프-셀의 율속에 따른 방전용량의 변화를 도 7에 나타내었다. 이 때 충전은, 4.6V 까지 진행하였고, 방전은 2V까지 0.5C(125 mA/g), 1C(250mA/g), 2C(500mA/g), 3C(750mA/g), 4C(1000 mA/g), 5C (1250/g)의 전류밀도로 행하였다. 각 율속 당 5사이클씩 진행하였다.

[0122] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 하프-셀의 율속에 따른 방전 용량 변화를 비교하기 위한 그래프이다.

[0123] 도 7을 참조하면, C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 비교예 1에 따른 반전지에 비

해 실시예 1에 따른 반전지가 더 우수한 율특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0125] **평가 7: 풀-셀의 사이클 수명 특성 평가**

[0126] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 풀-셀의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도 8에 나타내었다. 충전과 방전은 2.0V 내지 4.5V의 전위영역에서 250 mA/g의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

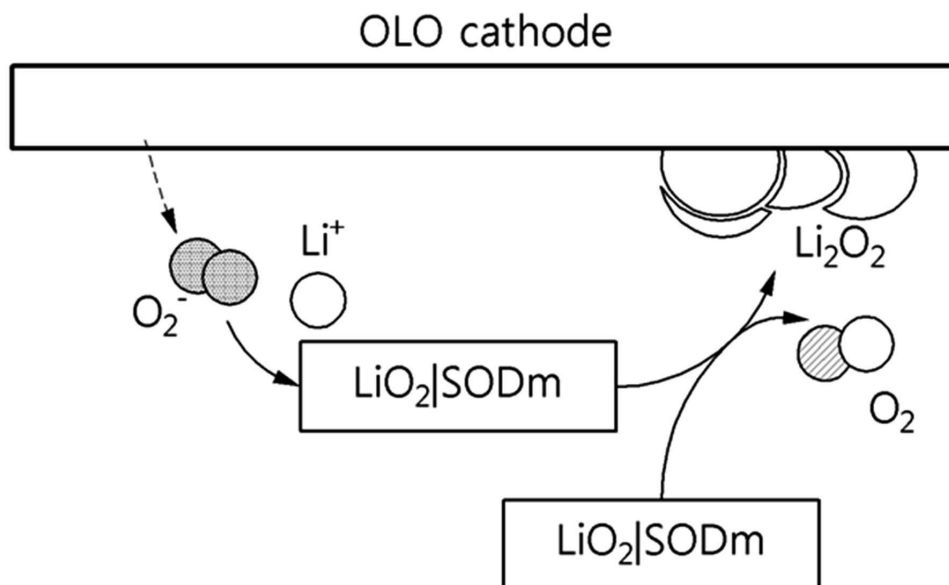
[0127] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 풀-셀의 사이클 수명 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[0128] 도 8을 참조하면, 100 사이클 동안 방전용량의 차이가 더욱 커짐을 확인할 수 있다.

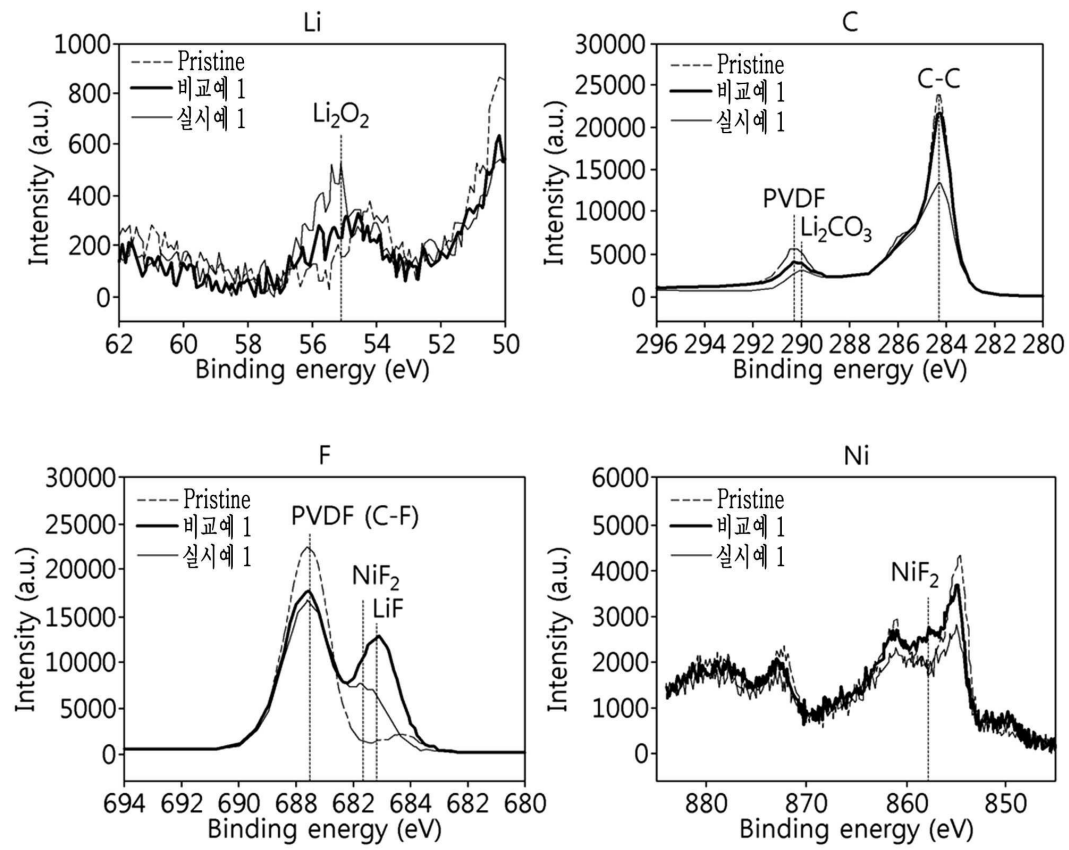
[0129] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

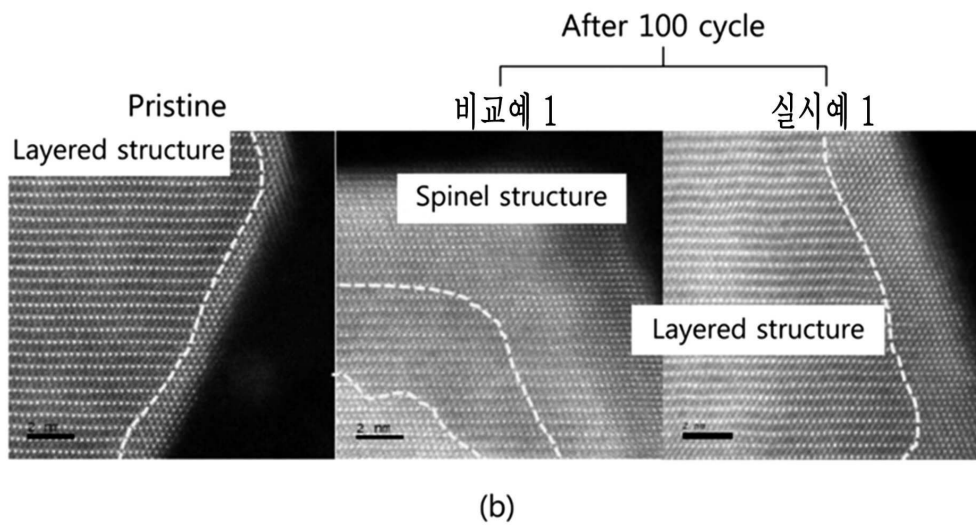
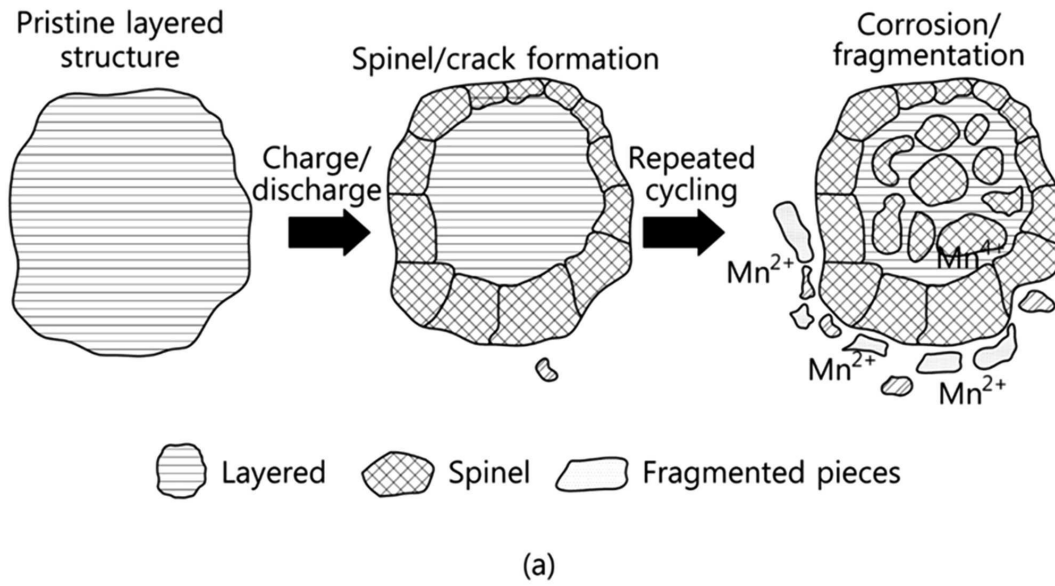
도면1



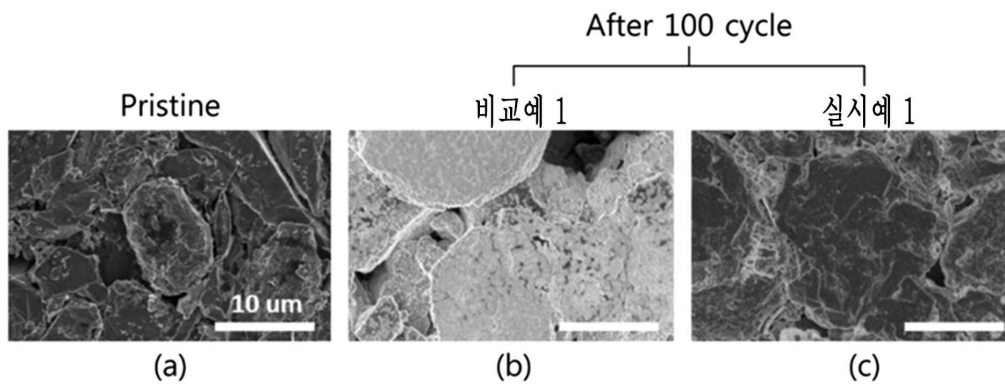
도면2



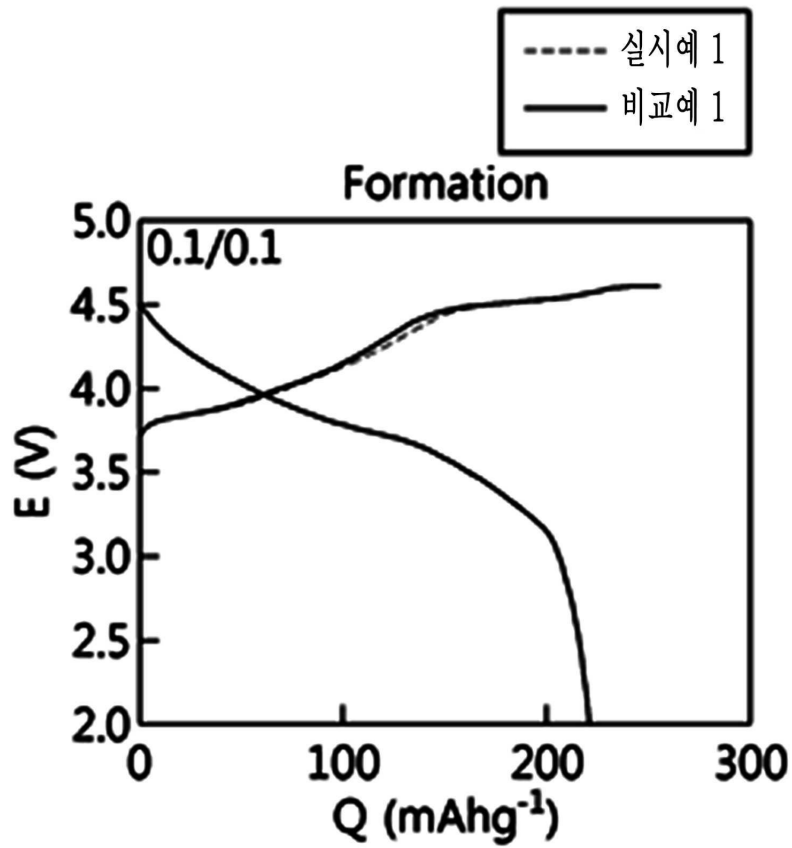
도면3



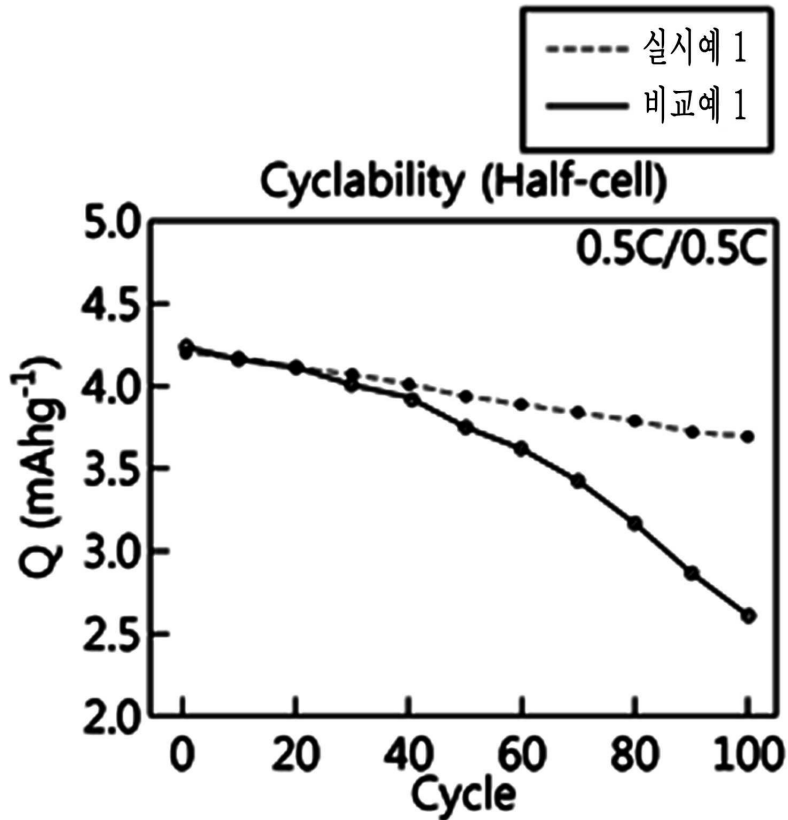
도면4



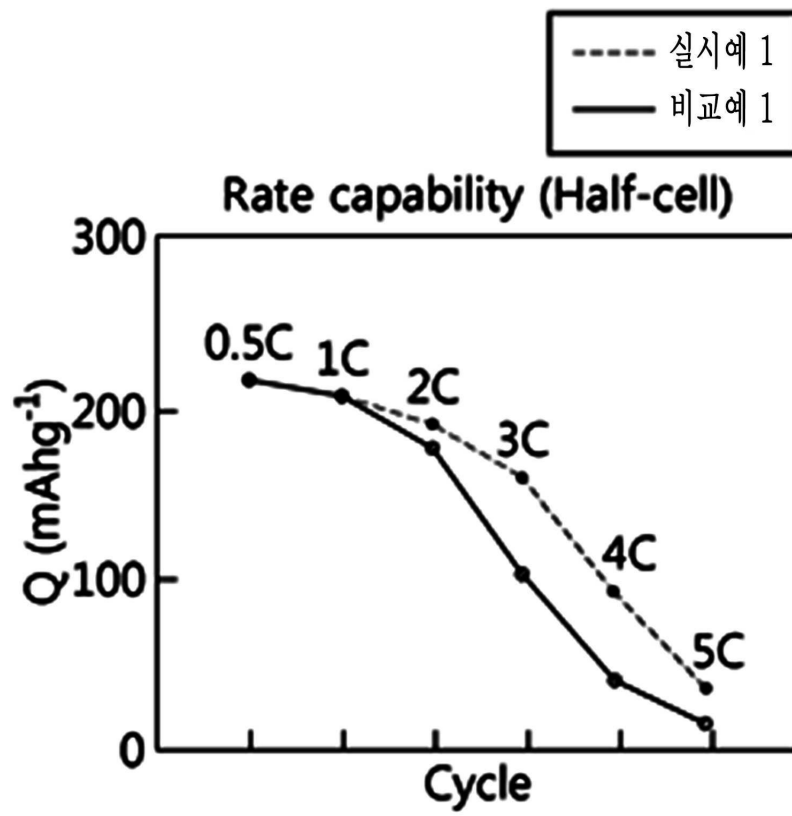
도면5



도면6



도면7



도면8

