(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/136460 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/44 (2006.01) ***H01M 4/505*** (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) ***H01M 4/02*** (2006.01)
H01M 10/058 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021131

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 20 일 (20.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0183706 2022 년 12 월 23 일 (23.12.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 **(LG ENERGY SOLUTION, LTD.)** [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: **장다은 (JANG, Daeun)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **강혜연 (KANG, Hyeyeon)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **강보현 (KANG, Bohyun)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **성기원 (SUNG, Kiwon)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **박진서 (PARK, Jinseo)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **이영종 (LEE, Yung Jong)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **조영성 (JO, Youngseong)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

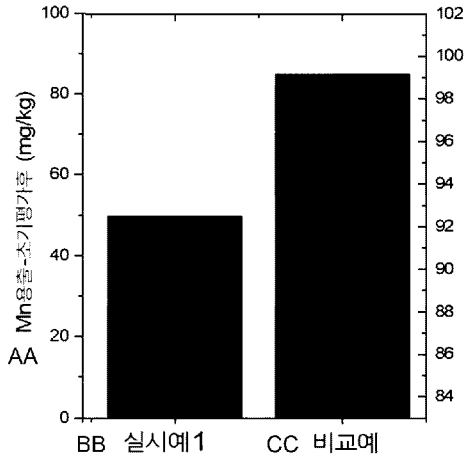
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

WO 2024/136460 A1

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지의 제조 방법



AA ... Mn elution - after initial assessment (mg/kg)
BB ... Example 1
CC ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a lithium secondary battery, the method comprising the steps of: preparing a battery cell including a cathode, an anode, and an electrolyte, the cathode containing a lithium-excess manganese-based oxide in which the content of manganese among all metals excluding lithium exceeds 50 mol% and the ratio of the number of moles of lithium to the number of moles of all metals excluding lithium, Li/Me, exceeds 1; and activating the battery cell by charging and discharging at least once, wherein in the activating step, the battery cell is charged in a constant current mode at SOC 60 to SOC 100 and then charged in a constant voltage mode, and the cut-off current is 0.06 C to 0.5 C during the charging in a constant voltage mode.

(57) 요약서: 본 발명은, 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 함량이 50 몰%를 초과하고, 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전지 셀을 준비하는 단계; 및 상기 전지 셀을 적어도 1 회 이상 충전 및 방전하여 활성화하는 단계를 포함하고, 상기 활성화하는 단계는, 상기 전지 셀의 SOC 60 ~ SOC 100에서 정전류(constant current) 모드로 충전한 다음, 정전압(constant voltage) 모드로 충전을 수행하되, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.5C 인 리튬 이차전지 제조 방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지의 제조 방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2022년 12월 23일자 한국 특허 출원 제10-2022-0183706호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 리튬 이차전지의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 과리튬 망간계 산화물을 포함하는 리튬 이차전지의 활성화 단계에서 유발되는 전이금속 용출 억제 효과를 개선할 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[4] 리튬 이차 전지는 1991년에 상용화된 이래로 다양한 분야에서 적용되는 에너지 저장 매체이다. 리튬 이차 전지를 탑재한 제품의 시장이 확대됨에 따라, 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그 중 가장 주목받고 있는 방법 중 하나가 기존보다 더 많은 양의 리튬을 가용할 수 있는 조성의 양극 활물질을 개발하는 것이다.

[5] 보다 많은 리튬을 가용할 수 있는 양극 활물질로, 층상 구조를 가지며, 전이금속에 대한 리튬의 몰비가 1을 초과하는 과리튬계 전이금속 산화물들이 개발되고 있다. 이러한 과리튬계 전이금속 산화물들을 적용한 리튬 이차 전지는 일반적으로 4.4V 이상의 고전압으로 활성화 공정을 수행함으로써 높은 용량을 구현할 수 있도록 한다. 그러나 이와 같이 고전압 활성화 공정을 수행하면 과리튬계 전이금속 산화물 내의 결정 구조에서 산소 탈리 및 양이온 혼합 등에 의한 양극 결정 구조의 붕괴가 유발되면서, 전이금속 용출을 유발하여, 리튬 이차전지의 용량 유지율 및 전압 강하를 크게 열화시키는 문제점이 있다.

[6] 선행기술문헌

[7] 특허문헌

[8] 한국 특허공개공보 제2021-0060825호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 활성화 단계에서 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 과리튬 망간계 산화물을 적용한 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[10] 일 측면에서, 본 발명은, 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 함량이 50몰%를 초과하고, 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하

는 전지 셀을 준비하는 단계; 및 상기 전지 셀을 적어도 1회 이상 충전 및 방전하여 활성화하는 단계를 포함하고, 상기 활성화하는 단계는, 상기 전지 셀의 SOC 60 ~ SOC 100에서 정전류(constant current) 모드로 충전한 다음, 정전압(constant voltage) 모드로 충전을 수행하되, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.5C인 리튬 이차전지 제조 방법을 제공한다.

[11] 상기 과리튬 망간계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[12] [화학식 1]

[13] $Li_aNi_bCo_cMn_dM_eO_2$

[14] 상기 화학식 1에서, $1 < a$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.1$, $0.5 \le d < 1.0$, $0 \le e \le 0.2$이고, M은 Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상임.

[15] 상기 정전류 모드 충전 종지 전압은 4.5V 내지 4.6V일 수 있다.

[16] 또한, 상기 정전류 모드 충전 시 전류 속도(Current rate, C-rate)는 0.3C 내지 0.8C일 수 있다.

[17] 상기 활성화 단계는 2.0V에 도달할 때까지 0.3C 내지 0.7C 로 방전하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법은, 활성화 충전 단계의 말단 구간, 즉 SOC 60 이상인 구간에서 정전류-정전압 모드 충전을 수행하되, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류를 0.06C 내지 0.5C로 설정함으로써, 양극 활물질 결정 구조 내의 Li_2MnO_3(monoclinic) 상(phase)의 활성화 비율을 감소시켜, 양극으로부터의 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있도록 하였다.

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 실험예 2에 따른 리튬 이차전지의 전이 금속 용출 억제 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[20] 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 해석되어야 한다.

[21] 본 발명에서 "1차 입자"는 주사전자현미경을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계가 존재하지 않는 입자 단위를 의미한다. "1차 입자의 평균 입경"은 주사전자현미경 이미지에서 관찰되는 1차 입자들의 입경을 측정한 후 계산된 이들의 산술평균 값을 의미한다.

[22] 본 발명에서 "2차 입자"는 복수개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자이다.

[23] 본 발명에서 "평균 입경 D_{50}"은 측정 대상 입자 분말(예를 들면, 양극 활물질 분말, 음극 활물질 분말 등)의 체적누적 입도분포의 50% 기준에서의 입자 크기를

의미한다. 상기 평균 입경 D50은 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 측정하고자 하는 입자의 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입자 크기를 구함으로써 측정될 수 있다.

[24] 또한, 본 발명에서 "SOC X"는 전지 셀을 4.6 V에서 2.0 V까지 방전하였을 때 나타나는 방전 용량을 기준으로 전지 셀에 충전된 용량의 백분율이 X인 상태를 의미한다.

[25]

[26] 본 발명자들은 과리튬 망간계 산화물을 적용한 리튬 이차 전지의 활성화를 위한 충전 단계 시에 전이금속 용출을 개선하기 위한 연구를 거듭한 결과, 리튬 이차 전지 제조 시에 특정 충전 조건으로 활성화 공정을 수행함으로써, 이를 개선할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[27]

[28] 이하, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법에 대해 설명한다.

[29] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법은, 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 함량이 50몰%를 초과하고, 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전지 셀을 준비하는 단계; 및

[30] 상기 전지 셀을 적어도 1회 이상 충전 및 방전하여 활성화하는 단계를 포함하고,

[31] 상기 활성화하는 단계는, 상기 전지 셀의 SOC 60 ~ SOC 100에서 정전류 모드로 충전한 다음, 정전압 모드로 충전을 수행하되, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.5C인 것을 그 특징으로 한다.

[32]

[33] **(1) 전지 셀을 준비하는 단계**

[34] 먼저, 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전지 셀을 준비한다.

[35] 상기 전지 셀은, 예를 들면, 양극 및 음극을 포함하는 전극 조립체를 형성한 후, 전지 케이스에 상기 전극 조립체를 수납한 후 전해액을 주입하고 전지 케이스를 밀봉하는 방법으로 제조될 수 있다. 이때, 상기 전극 조립체는 양극 및 음극 사이에 분리막을 포함할 수 있다.

[36]

[37] 이하에서는, 본 발명의 전지 셀의 각 구성요소에 대해 보다 자세히 설명한다.

[38] 양극

[39] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질로 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 함량이 50몰%를 초과하고, 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함한다. 구체적으로는 본 발

명의 양극은 양극 집전체, 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함한다.

[40]

[41] 리튬을 과잉으로 포함하는 과리튬 망간계 산화물의 경우, 층상($LiM'O_2$)과 암염상(Li_2MnO_3)이 혼재된 구조를 갖는데, 초기 활성화 과정에서 암염상이 활성화되면서 과량의 리튬 이온을 발생되어, 높은 용량을 구현할 수 있다.

[42]

[43] 바람직하게는 상기 과리튬 망간계 산화물은 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[44] [화학식 1]

[45] $Li_aNi_bCo_cMn_dM_eO_2$

[46] 상기 화학식 1에서, M은 Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[47] 한편, a는 과리튬 망간계 산화물 내 Li의 몰비로 $1<a$, $1.1\leq a\leq 1.5$, 또는 $1.1\leq a\leq 1.3$일 수 있다. a가 상기 범위를 만족하는 경우, 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[48] 상기 b는 과리튬 망간계 산화물 내 Ni의 몰비로, $0\leq b\leq 0.5$, $0.1\leq b\leq 0.4$ 또는 $0.2\leq b\leq 0.4$일 수 있다.

[49] 상기 c는 과리튬 망간계 산화물 내 Co의 몰비로, $0\leq c\leq 0.1$, $0\leq c\leq 0.08$, 또는 $0\leq c\leq 0.05$일 수 있다. c가 0.1을 초과할 경우, 고용량 확보가 어렵고, 가스 발생 및 양극 활물질의 퇴화가 심화되어 수명 특성이 저하될 수 있다.

[50] 상기 d는 과리튬 망간계 산화물 내 Mn의 몰비로, $0.5\leq d<1.0$, $0.50\leq d\leq 0.80$, 또는 $0.50\leq d\leq 0.70$일 수 있다. d가 0.5 미만인 경우, 암염상의 비율이 너무 적어져 음극 비가역 보상 및 용량 개선 효과가 미미하다.

[51] 상기 e는 과리튬 망간계 산화물 내 도핑 원소 M의 몰비로, $0\leq e\leq 0.2$, $0\leq e\leq 0.1$ 또는 $0\leq e\leq 0.05$일 수 있다. 도핑 원소의 함량이 너무 많으면 활물질 용량에 악영향을 미칠 수 있다.

[52]

[53] 한편, 상기 [화학식 1]로 표시되는 과리튬 망간계 산화물에서, Li을 제외한 전체 금속원소의 몰수에 대한 Li의 몰수 비(Li/Me)는 1.2 ~ 1.5, 1.25 ~ 1.5, 또는 1.25 ~ 1.4일 수 있다. Li/Me 비가 상기 범위를 만족할 때, 율 특성 및 용량 특성이 우수하게 나타난다. Li/Me비가 너무 높으면 전기 전도도가 떨어지고 암염상(Li_2MnO_3)이 증가하여 퇴화 속도가 빨라질 수 있으며, 너무 낮으면 에너지 밀도 향상 효과가 미미하다.

[54]

[55] 한편, 상기 과리튬 망간계 산화물의 조성은 하기 [화학식 2]로 표시될 수도 있다.

[56] [화학식 2]

[57] $X\,Li_2MnO_3 \cdot (1-X)Li[Ni_{1-y-z-w}Mn_yCo_zM_w]O_2$

[58] 상기 [화학식 2]에서, M은 금속 이온 Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[59] 상기 X는 과리튬 망간계 산화물 내 Li_2MnO_3상의 비율을 의미하는 것으로, $0.2 \leq X \leq 0.5$, $0.25 \leq X \leq 0.5$, 또는 $0.25 \leq X \leq 0.4$일 수 있다. 과리튬 망간계 산화물 내 Li_2MnO_3상의 비율이 상기 범위를 만족할 때, 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[60] 상기 y는 $LiM'O_2$층상에서 Mn의 몰비로, $0.4 \leq y < 1$, $0.4 \leq y \leq 0.8$, 또는 $0.4 \leq y \leq 0.7$일 수 있다.

[61] 상기 z는 $LiM'O_2$층상에서 Co의 몰비로, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.08$ 또는 $0 \leq z \leq 0.05$일 수 있다. z가 0.1을 초과할 경우, 가스 발생 및 양극 활물질의 퇴화가 심화되어 수명 특성이 저하될 수 있다.

[62] 상기 w는 $LiM'O_2$층상에서 도핑원소 M의 몰비로, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq w \leq 0.1$ 또는 $0 \leq w \leq 0.05$일 수 있다.

[63]

[64] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 필요에 따라, 상기 과리튬 망간계 산화물의 표면에 코팅층을 더 포함할 수 있다. 양극 활물질이 코팅층을 포함할 경우, 코팅층에 의해 과리튬 망간계 산화물과 전해질과의 접촉이 억제되어 전해액 부반응이 감소하고, 이로 인해 수명 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[65] 상기 코팅층은, 코팅 원소 M^1을 포함할 수 있으며, 상기 코팅 원소 M^1은 예를 들면, Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 Al, Co, Nb, W 및 이들의 조합일 수 있고, 더 바람직하게는 Al, Co 및 이들의 조합일 수 있다. 상기 코팅 원소 M^1은 2종 이상 포함될 수 있으며, 예를 들면, Al 및 Co를 포함할 수 있다.

[66]

[67] 상기 코팅 원소는 코팅층 내에서 산화물 형태, 즉, $M^1Oz(1 \leq z \leq 4)$로 존재할 수 있다.

[68] 상기 코팅층은, 건식 코팅, 습식 코팅, 화학기상증착(CVD), 물리기상증착(PVD), 원자층증착(ALD) 등의 방식을 통해 형성할 수 있다. 이 중에서도 코팅층 면적을 넓게 형성할 수 있다는 점에서 원자층 증착법을 통해 형성되는 것이 바람직하다.

[69] 상기 코팅층의 형성 면적은 상기 과리튬 망간계 산화물 입자의 전체 표면적을 기준으로 10~100%, 바람직하게는 30~100%, 더 바람직하게는 50~100%일 수 있다. 코팅층 형성 면적이 상기 범위를 만족할 때, 수명 특성 개선 효과가 우수하다.

[70]

[71] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수 있으며, 상기 2차 입자의 평균 입경 D_{50}이 2μm 내지 10μm, 바람직하게는 2μm 내지 8μm, 더 바람직하게는 4μm 내지 8μm일 수 있다. 양극 활물질의 D_{50}

이 상기 범위를 만족할 때, 전극 밀도를 우수하게 구현할 수 있으며, 용량 및 율 특성 저하를 최소화할 수 있다.

[72]

[73] 또한, 상기 양극 활물질은 BET 비표면적이 $1m^2/g$ ~ $10m^2/g$, 3 ~ $8m^2/g$ 또는 4 ~ $6m^2/g$일 수 있다. 양극 활물질 BET 비표면적이 너무 낮으면 전해질과의 반응 면적이 부족하여 충분한 용량 구현이 어렵고, 비표면적이 너무 높으면 수분 흡습이 빠르고, 전해질과의 부반응이 가속화되어 수명 특성 확보가 어렵다.

[74] 한편, 상기 과리튬 망간계 산화물은 전이금속 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합한 후 소성하여 제조될 수 있다.

[75] 상기 리튬 원료물질로는, 예를 들면, 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 수화물(예를 들어 수산화리튬 수화물($LiOH·H_2O$) 등), 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬($LiNO_3$) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬(LiCl) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[76] 한편, 상기 전이금속 전구체는 수산화물, 산화물 또는 탄산염 형태일 수 있다. 탄산염 형태의 전구체를 사용할 경우, 상대적으로 비표면적이 높은 양극 활물질을 제조할 수 있다는 점에서 보다 바람직하다.

[77] 상기 전이금속 전구체는 공침 공정을 통해 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 전이금속 전구체는 각 전이금속 함유 원료 물질을 용매에 용해시켜 금속 용액을 제조한 후, 상기 금속 용액, 암모늄 양이온 착물 형성제 및 염기성 화합물을 혼합한 후 공침 반응을 진행하는 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 필요에 따라 상기 공침 반응 시에 산화제 혹은 산소 기체를 더 투입할 수 있다.

[78] 이때, 상기 전이금속 함유 원료 물질은 각 전이금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물 등일 수 있다. 구체적으로는 상기 전이금속 함유 원료 물질은 NiO, $NiCO_3·2Ni(OH)_2·4H_2O$, $NiC_2O_2·2H_2O$, $Ni(NO_3)_2·6H_2O$, $NiSO_4$, $NiSO_4·6H_2O$, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4 $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$ H_2O, 아세트산 망간, 망간 할로겐화물 등일 수 있다.

[79] 상기 암모늄 양이온 착물 형성제는, NH_4OH, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl, CH_3COONH_4, 및 NH_4CO_3로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[80] 상기 염기성 화합물은, NaOH, Na_2CO_3, KOH, 및 $Ca(OH)_2$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다. 사용되는 염기성 화합물의 종류에 따라 전구체의 형태가 달라질 수 있다. 예를 들면, 염기성 화합물로 NaOH를 사용할 경우 수산화물 형태의 전구체를 얻을 수 있고, 염기성 화합물로 Na_2CO_3를 사용할 경우 탄산염 형태의 전구체를 얻을 수 있다. 또한, 염기성 화합물과 산화제를 함께 사용할 경우, 산화물 형태의 전구체를 얻을 수 있다.

[81] 한편, 상기 전이금속 전구체와 리튬 원료 물질은 전체 전이금속(Ni+Co+Mn) : Li의 몰비가 1 : 1.05 ~ 1: 2, 바람직하게는 1 : 1.1 ~ 1 : 1.8, 더 바람직하게는 1 : 1.25 ~ 1 : 1.8이 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있다.

[82] 한편, 상기 소성은 600℃ 내지 1000℃ 또는 700℃ 내지 950℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 소성 시간은 5시간 내지 30시간 또는 5시간 내지 20시간일 수 있다. 또한, 소성 분위기는 대기 분위기 또는 산소 분위기일 수 있고, 예를 들면, 산소를 20 ~ 100부피%로 포함하는 분위기일 수 있다.

[83]

[84] 한편, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 이외에 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[85] 상기 도전재로는 예를 들면, 구형 또는 인편상 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 0.1 ~ 20중량%, 1 ~ 20중량% 또는 1 ~ 10중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[86] 또한, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 성분으로서, 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 바인더; 폴리이미드계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 1 ~ 20중량%, 2 ~ 20중량%, 또는 2 ~ 10중량%로 포함될 수 있다.

[87]

[88] 음극

[89] 상기 음극은, 예를 들면, 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[90]

[91] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니

켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[92] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β($0 < \beta < 2$), SnO_2, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[93] 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소 재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[94] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[95] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리

비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 바인더; 폴리이미드계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[96] 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 슬러리를 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[97]

[98] 분리막

[99] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 더 포함할 수 있다. 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[100]

[101] 전해질

[102] 상기 전해질은, 리튬 이차전지에 사용 가능한 다양한 전해질들, 예들 들면, 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 또는 이들의 조합이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.

[103] 예를 들면, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[104] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용

매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[105] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 5.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.

[106] 또한, 상기 전해질은 상기 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제로는 할로겐 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 설페이트계 화합물, 설톤계 화합물, 보레이트계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(Esa), 트리메틸렌설페이트 (TMS), 메틸트리메틸렌설페이트 (MTMS), 1,3-프로판설톤(1,3-PS), 1,3-프로펜설톤, 1,4-부탄 설톤, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트 (LiODFB), 리튬 비스옥살레이토보레이트 (LiBOB), 플루오로벤젠, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 테트라비닐실란, 리튬 디플루오로포스페이트 ($LiPO_2F_2$, LiDFP) 및 $LiBF_4$ 중에서 선택된 적어도 하나 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[107]

[108] 한편, 상기 전극 조립체는 당해 기술 분야에 잘 알려진 다양한 형태의 전극 조립체들, 예를 들면, 젤리-롤형, 스택형, 스택 앤 라미네이션형, 또는 스택 앤 폴딩형 전극 조립체일 수 있으며, 그 형태가 특별히 한정되지는 않는다.

[109] 젤리-롤형 전극 조립체는, 시트 형상의 양극과 시트 형상의 음극 사이에 시트 형상의 분리막을 개재한 후 일 방향으로 권취하는 방법으로 제조될 수 있다.

[110] 스택형 전극 조립체는, 양극, 분리막 및 음극을 원하는 형태로 재단한 후, 재단된 양극/분리막/음극을 순차적으로 적층하는 방법으로 제조될 수 있다.

[111] 스택 앤 라미네이션형 전극 조립체는, 양극, 분리막, 음극을 적층하여 복수개의 단위셀을 제조하고, 상기 복수의 단위셀들을 분리막을 개재하여 적층한 후, 가열 등의 방법을 통해 라미네이션하는 방법으로 제조될 수 있다.

[112] 스택 앤 폴딩형 전극 조립체는, 양극, 분리막, 음극을 적층하여 복수개의 단위셀을 제조하고, 상기 복수의 단위셀들을 길이가 긴 폴딩 분리막 일면 또는 양면에 배치한 후, 폴딩 분리막을 권취하는 방법으로 제조될 수 있다.

[113] 한편, 상기 전기 케이스로는, 당해 기술 분야에 알려진 다양한 전지 케이스들, 예를 들면, 원통형 전지 케이스, 각형 전지 케이스 또는 파우치형 전지 케이스 등이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 제한되지 않는다,

[114]

[115] **(2) 활성화 단계**

[116] 다음으로, 상기 전지-셀을 적어도 1회 이상 충전 및 방전하여 전지를 전기적으로 활성화시키는 활성화하는 단계를 수행한다. 상기 활성화 단계는 전지-셀을 충전 및 방전시켜 전기적 특성을 부여하고, 전극 상에 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 형성하여 전지를 안정화하는 공정이다.

[117] 본 발명에서는 활성화 충전 단계의 일부 구간에서 Li_2MnO_3(monoclinic)에 대한 충전 용량을 조절함으로써, Li_2MnO_3(monoclinic) 상(phase)의 변화 비율을 감소, 즉 활성화를 감소시킬 수 있고, 이에 따라 전이금속 용출 억제 효과를 달성할 수 있다.

[118]

[119] 먼저, 상기 충전은 SOC 5 이하에서 충전하는 제1 충전 단계를 포함할 수 있다.

[120] 상기 제1충전 단계는 0.3C 이하, 바람직하게는 0.1C 내지 0.3C 로 수행될 수 있다. 제1충전 단계에서 전류의 율속이 0.3C 이상으로 빠를 경우, 전극 표면에 SEI 막이 불안정하게 형성될 수 있다. 전극 표면에 SEI 막이 불안정하게 형성되면, 전지 구동 시에 SEI 막이 쉽게 분해되어 전극의 급속한 퇴화가 발생하고, 이로 인해 수명 특성이 현저히 저하될 수 있다.

[121] 상기 제1충전 단계는 SOC 0 ~ SOC 5에서 수행되는 것이 바람직하다. 제1충전 단계에서의 충전 용량이 상기 범위를 만족할 때, 전극 표면에 견고하고 치밀한 SEI 막이 형성되어 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다.

[122] 한편, 상기 제1충전 단계는 정전류 모드(CC mode)로 수행될 수 있다.

[123]

[124] 다음으로, 상기 충전은 SOC 5 ~ SOC 60까지 0.3C 이상, 바람직하게는 0.3C 내지 0.6C 로 충전하는 제2 충전 단계를 포함할 수 있다. 상기 제2충전 단계를 0.3C 내지 0.6C 로 수행할 경우, 양극 활물질 결정 구조 내의 Li_2MnO_3(monoclinic) 상(phase)의 활성화가 감소하고, 이에 따라 활성화 과정에서 산소 탈리 및 양이온 혼합이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 제2충전 단계를 상대적으로 빠른 C-

rate로 수행함으로써, 활성화 공정에 소요되는 시간이 감소하고, 이에 따라 전지 생산 시간을 단축할 수 있다.

[125] 또한, 제2충전 단계에서의 충전 용량이 상기 범위를 만족할 때, SEI 막이 불완전하게 형성되는 것을 억제할 수 있으며, 활성화 과정에서 산소 탈리 및 양이온 혼합이 발생하는 것을 억제하여 양극 저항 증가를 최소화할 수 있다.

[126]

[127] 또는, 상기 충전은 SOC 60 ~ SOC 100까지 정전류 모드로 충전한 다음, 정전압 모드로 충전하는 제3 충전 단계를 포함할 수 있다.

[128] 상기 제3충전 단계에서 정전류 모드 충전 종지 전압은 4.5V 내지 4.6V, 구체적으로 4.6V 일 수 있다. 제3충전 단계의 충전 종지 전압이 상기 범위를 만족할 때, 과리튬 망간계 산화물이 활성화되어 높은 용량 특성을 구현할 수 있다.

[129] 한편, 상기 정전류 충전은 0.3C 내지 0.8C, 구체적으로 0.3C 내지 0.6C로 수행될 수 있다.

[130] 상기 제3 충전 단계의 정전류 충전을 상기와 같은 C-rate 범위로 수행함으로써, 양극 활물질 결정 구조 내의 Li_2MnO_3(monoclinic) 상(phase)의 활성화를 더욱 감소시킬 수 있고, 이에 따라 활성화 과정에서 산소 탈리 및 양이온 혼합이 발생하는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[131] 또한, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.5C, 구체적으로 0.06C 내지 0.4C 일 수 있다.

[132] 상기 정전압 모드 충전을 컷 오프 전류가 0.06C 내지 0.5C에 도달할 때 종료함으로써, 고전압에서 활성화하는 공정에 소요되는 시간을 단축시켜, 전극 표면에 형성된 부동태 피막의 손상을 효과적으로 방지할 수 있어, 양극의 결정 구조의 붕괴를 방지할 수 있다. 또한, Li_2MnO_3(monoclinic) 상(phase)의 활성화 비율을 감소하여, 양극 재의 구조 변화를 최소화함으로써, 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.

[133]

[134] 다음으로, 상기 활성화 단계는 제1충전 단계 내지 제3충전 단계를 통해 충전된 전지-셀을 방전시킨다. 이때, 상기 방전은 0.3C 내지 0.7C 로 수행될 수 있다. 방전율속이 상기 범위를 만족할 때, 활성화 시간을 적절히 제어할 수 있고, 원하는 범위의 방전 용량 특성을 구현할 수 있다.

[135] 한편, 상기 방전은 정전류 모드(CC mode)로 수행될 수 있다.

[136] 한편, 상기 방전 종지 전압은, 2.0V ~ 3.0V, 구체적으로 2.0 V일 수 있다.

[137]

[138] 한편, 상기 활성화 공정은 25℃ 내지 70℃, 바람직하게는 40℃ 내지 50℃의 온도 조건에서 수행되는 것이 바람직하다. 활성화 공정이 상기 온도 범위로 수행될 때, Li_2MnO_3의 적절한 활성화를 통한 고용량 구현 효과를 얻을 수 있다.

[139]

[140] 또한, 상기 활성화 공정은, 필요에 따라, 가압 조건에서 수행될 수 있다. 상기 가압은 전지-셀을 지그에 장착한 후, 지그를 통해 전지-셀에 압력을 가하는 방법으로 수행될 수 있다. 가압 조건 하에서 활성화 공정을 수행할 경우, 전해질 함침성이 개선되고, 활성화 과정에서 발생하는 가스 배출이 용이하다는 장점이 있다.

[141] 한편, 필수적인 것은 아니나, 필요에 따라, 상기 활성화하는 단계는 에이징(aging) 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 에이징 단계는 전해질이 전극 조립체 내로 균일하게 함침될 수 있도록 하고, 전지를 안정화하기 위한 것으로, 충전 이전, 충전 중간 및/또는 방전 이후에 수행될 수 있으며, 1회 이상 수행될 수 있다.

[142] 상기 에이징 단계는 예를 들면, 20℃ 내지 60℃, 20℃ 내지 50℃, 바람직하게는 30℃ 내지 50℃의 온도로 수행될 수 있다. 에이징을 상기 온도로 수행할 경우, 전해질 함침성 및 리튬 이동성이 개선되어 활성화가 보다 원활하게 수행될 수 있다.

[143]

[144] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[145] **[실시예]**

[146] **실시예 1.**

[147] **(전지 셀 제조)**

[148] 양극 활물질 : 도전재 : PVDF 바인더를 97 : 1 : 2의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 이때, 양극 활물질로는 $Li_{1.38}[Ni_{0.363}Co_{0.005}Mn_{0.642}]O_2$를 사용하였으며, 도전재로는 탄소나노튜브(CNT)를 사용하였다. 알루미늄 집전체 시트 상에 상기 양극 슬러리를 도포하고, 건조시킨 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[149] 음극 활물질 : 도전재 : 바인더를 96 : 1 : 3의 중량비로 물 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 음극 활물질로는 흑연을 사용하였으며, 도전재로는 카본블랙을 사용하였으며, 바인더로는 SBR 및 CMC를 2:1의 중량비로 혼합하여 사용하였다. 구리 집전체 시트 상에 상기 음극 슬러리를 도포하고 건조시킨 후, 압연하여 음극을 제조하였다.

[150] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후 전해액을 주입하여 전지 셀을 제조하였다.

[151]

[152] **(활성화 단계)**

[153] 상기 전지 셀을 2일 동안 pre-aging한 후, 45℃에서 0.2C, 정전류 모드로 SOC 3까지 충전(제1 충전단계)하고, 1.0C, 정전류 모드로 SOC 60까지 충전(제2충전 단계)하고, 0.4C 정전류 모드로 4.6V까지 충전한 후, 정전압 모드로 변경하여 충전을 수행하고, 전류가 0.15C에 도달하였을 때 충전을 종료하였다 (제3 충전단계). 그런 다음, 상기 충전된 전지 셀을 0.6C의 정전류로 2.0V까지 방전하였다.

[154]

[155] **비교예 1.**

[156] 실시예 1에서 제조된 전지 셀을 2일 동안 pre-aging한 후, 45℃에서 0.2C, 정전류 모드로 SOC 3까지 충전(제1 충전단계)하고, 1.0C, 정전류 모드로 SOC 60까지 충전(제2충전 단계)한 다음, 0.4C 정전류 모드로 4.6V까지 충전한 후, 정전압 모드로 변경하여 충전을 수행하고, 전류가 0.05C에 도달하였을 때 충전을 종료하였다(제3 충전단계). 그런 다음, 상기 충전된 전지 셀을 0.6C의 정전류로 2.0V까지 방전하는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지 셀을 제조하였다.

[157]

[158] **[실험예]**

[159] **실험예 1.**

[160] 실시예 1 및 비교예 1의 전지 셀의 Li_2MnO_3 활성화 비율(%)을 각각 산출한 다음, 비교예 1의 Li_2MnO_3 활성화 비율(%)을 기준으로 실시예 1의 Li_2MnO_3 활성화 비율(%)을 백분율로 나타내어 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 각 전지 셀의 Li_2MnO_3 활성화 비율(%)은 4.3V 부터 발현되어 충전 종지 전압까지 충전하여 얻어진 셀의 충전 용량을 2.0V부터 4.6V까지 충전하였을 때의 셀의 충전 용량으로 나누어 산출할 수 있다.

[161] [표1]

	Li_2MnO_3 활성화 비율 (%)	비교예 1을 기준으로 한 Li_2MnO_3 활성화 비율(%)
실시예 1	60.64	95.9
비교예 1	63.23	100

[162] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1의 방법으로 활성화된 전지 셀의 경우, 비교예 1의 방법을 활성화된 전지셀에 비해, Li_2MnO_3의 활성화 비율이 감소한 것을 알 수 있다.

[163]

[164] **실험예 2. 전이금속 용출 평가**

[165] 실시예 1에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1에서 제조된 리튬 이차 전지를 각각 분해한 다음, 유도 결합 플라즈마 광방출 분광법 (ICP-OES)을 이용하여 음극 표면에 전착된 금속 용출량을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[166] [표2]

	활성화 후 전이금속 용출량 (mg/kg)
실시예 1	50
비교예 1	85

[167] 상기 표 2 및 도 1을 참조하면, 정전압 충전을 수행한 실시예 1의 리튬 이차전지의 경우, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 Li_2MnO_3 활성화 비율이 감소함에 따라 양

극 활물질의 구조적 변화를 최소화할 수 있어, 정전압 충전을 수행하지 않은 비교예 1의 리튬 이차전지에 비해, 전이금속 용출량이 약 40% 이상 감소한 것을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 함량이 50몰%를 초과하고, 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬의 몰수의 비(Li/Me)가 1을 초과하는 과리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전지 셀을 준비하는 단계; 및

상기 전지 셀을 적어도 1회 이상 충전 및 방전하여 활성화하는 단계를 포함하고,

상기 활성화하는 단계는, 상기 전지 셀의 SOC 60 ~ SOC 100에서 정전류(constant current) 모드로 충전한 다음, 정전압(constant voltage) 모드로 충전을 수행하되, 상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.5C인 리튬 이차전지 제조 방법:

[화학식 1]

$Li_aNi_bCo_cMn_dM_eO_2$

상기 화학식 1에서, $1 < a$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.1$, $0.5 \le d < 1.0$, $0 \le e \le 0.2$이고, M은 Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상임.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 과리튬 망간계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지의 제조 방법.

[화학식 1]

$Li_aNi_bCo_cMn_dM_eO_2$

상기 화학식 1에서, $1 < a$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.1$, $0.5 \le d < 1.0$, $0 \le e \le 0.2$이고, M은 Al, B, Co, W, Mg, V, Ti, Zn, Ga, In, Ru, Nb, Sn, Sr 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상임.

[청구항 3] 제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $1.1 \le a \le 1.5$, $0.1 \le b \le 0.4$, $0 \le c \le 0.05$, $0.5 \le d \le 0.80$, $0 \le e \le 0.1$인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 정전류 모드 충전 종지 전압은 4.5V 내지 4.6V인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 정전류 모드 충전 시 전류 속도는 0.3C 내지 0.8C인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 정전압 모드 충전 시 컷 오프 전류는 0.06C 내지 0.4C인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 활성화하는 단계는 SOC 0 ~ SOC 5에서 0.1C 내지 0.3C 로 충전하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

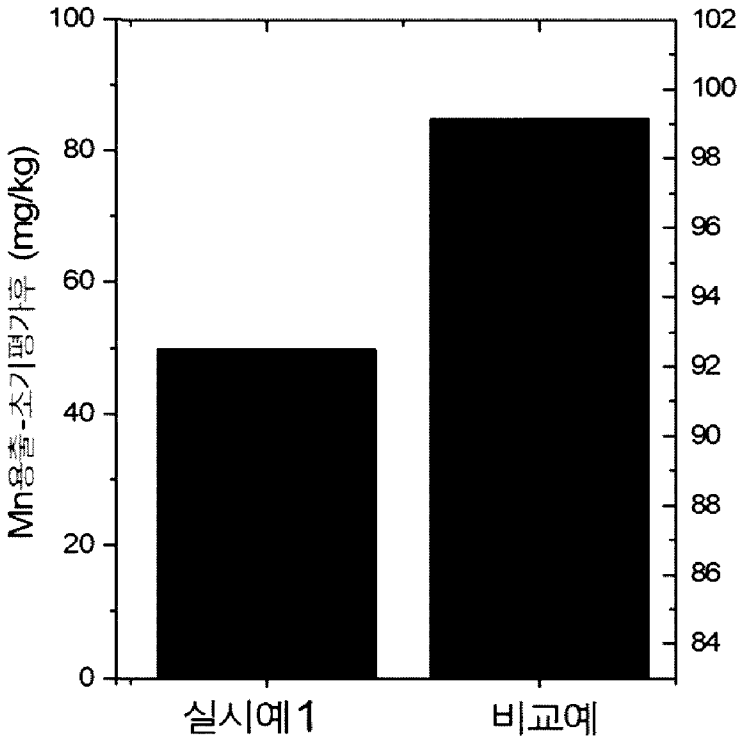
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 활성화하는 단계는 SOC 5 ~ SOC 60까지 0.3C 내지 0.6C 로 충전하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 9] 제7항 또는 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 충전 단계는 정전류 모드로 수행되는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 활성화 단계는 2.0V에 도달할 때까지 0.3C 내지 0.7C로 방전하는 단계를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

WO 2024/136460 PCT/KR2023/021131

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/44(2006.01)i; **H01M 4/1391**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/44(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/583(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 과리튬 (over lithiated, lithium rich), 활성화 (activation), SOC (stage of charge), 정전류 (constant voltage), 정전압 (constant current)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0060180 A (ENVIA SYSTEMS, INC.) 07 June 2013 (2013-06-07) See claims 7, 13 and 15; and paragraphs [0086]-[0089].	1-10
A	KR 10-2022-0125578 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 14 September 2022 (2022-09-14) See abstract; claim 1; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2021-0142485 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 25 November 2021 (2021-11-25) See abstract; claim 1; and figure 1.	1-10
A	JP 2019-061874 A (GS YUASA CORP.) 18 April 2019 (2019-04-18) See entire document.	1-10
A	KR 10-1635300 B1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 30 June 2016 (2016-06-30) See entire document.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 March 2024	**25 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/021131

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2013-0060180 A	07 June 2013	CN 102859778 A	02 January 2013
		EP 2553753 A2	06 February 2013
		JP 2013-524413 A	17 June 2013
		TW 201145651 A	16 December 2011
		US 2011-0236751 A1	29 September 2011
		US 8765306 B2	01 July 2014
		WO 2011-119386 A2	29 September 2011
		WO 2011-119386 A3	05 April 2012
KR 10-2022-0125578 A	14 September 2022	None	
KR 10-2021-0142485 A	25 November 2021	CN 115039257 A	09 September 2022
		EP 4084130 A1	02 November 2022
		US 2023-0064213 A1	02 March 2023
		WO 2021-235818 A1	25 November 2021
JP 2019-061874 A	18 April 2019	None	
KR 10-1635300 B1	30 June 2016	CN 104115326 A	22 October 2014
		CN 104115326 B	24 August 2016
		EP 2816657 A1	24 December 2014
		EP 2816657 B1	16 August 2017
		JP 5907395 B2	26 April 2016
		KR 10-2014-0128422 A	05 November 2014
		US 10128547 B2	13 November 2018
		US 2015-0037669 A1	05 February 2015
		WO 2013-121563 A1	22 August 2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/021131

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/44(2006.01)i; **H01M 4/1391**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/44(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/583(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 과리튬 (over lithiated, lithium rich), 활성화 (activation), SOC (stage of charge), 정전류 (constant voltage), 정전압 (constant current)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0060180 A (엔비아 시스템즈 인코포레이티드) 2013.06.07 청구항 7, 13, 15: 단락 [0086]-[0089]	1-10
A	KR 10-2022-0125578 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.09.14 요약; 청구항 1; 도면 1	1-10
A	KR 10-2021-0142485 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2021.11.25 요약; 청구항 1; 도면 1	1-10
A	JP 2019-061874 A (GS YUASA CORP.) 2019.04.18 전체 문헌	1-10
A	KR 10-1635300 B1 (도요타지도샤가부시키가이샤) 2016.06.30 전체 문헌	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년03월25일(25.03.2024)	**2024년03월25일(25.03.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	이강하
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5003**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/021131

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0060180 A	2013/06/07	CN 102859778 A	2013/01/02
		EP 2553753 A2	2013/02/06
		JP 2013-524413 A	2013/06/17
		TW 201145651 A	2011/12/16
		US 2011-0236751 A1	2011/09/29
		US 8765306 B2	2014/07/01
		WO 2011-119386 A2	2011/09/29
		WO 2011-119386 A3	2012/04/05
KR 10-2022-0125578 A	2022/09/14	없음	
KR 10-2021-0142485 A	2021/11/25	CN 115039257 A	2022/09/09
		EP 4084130 A1	2022/11/02
		US 2023-0064213 A1	2023/03/02
		WO 2021-235818 A1	2021/11/25
JP 2019-061874 A	2019/04/18	없음	
KR 10-1635300 B1	2016/06/30	CN 104115326 A	2014/10/22
		CN 104115326 B	2016/08/24
		EP 2816657 A1	2014/12/24
		EP 2816657 B1	2017/08/16
		JP 5907395 B2	2016/04/26
		KR 10-2014-0128422 A	2014/11/05
		US 10128547 B2	2018/11/13
		US 2015-0037669 A1	2015/02/05
		WO 2013-121563 A1	2013/08/22