(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0162425
(43) 공개일자 2022년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0070875
(22) 출원일자 2021년06월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동,파크원)
(72) 발명자
김혜현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
오상승
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
조치호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로, 리튬 이차전지의 양극은 비가역 첨가제로서 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하여 제조되고, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따라 활성화 공정시 발생되는 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 활성화 공정시 발생되는 총 가스량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량을 저감 시킬 수 있어, 리튬 이차전지의 안전성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/446 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전극 조립체 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서,

상기 양극은, 양극 집전체, 및 양극 집전체 상에 위치하며, 양극활물질, 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합제층을 구비하며,

상기 리튬 이차전지는, 3.5 내지 4.5 V 의 전압 및 0.1 내지 0.5 C의 전류 조건 하의 활성화 공정에서 SOC 100% 충전 후, 하기 식 1을 2.0 이상으로 만족하는 리튬 이차전지:

[화학식 1]

$Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$

상기 화학식 1에서,

M^1은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

p 및 q는 각각 $5 \leq p \leq 7$ 및 $0 \leq q \leq 0.5$이며;

[식 1]

A_{LCO}/A_0

식 1에 있어서,

A_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타내고,

A_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

식 1을 3.0 이상으로 만족하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

리튬 이차전지는, 하기 식 2를 0.8 이하로 만족하는 리튬 이차전지:

[식 2]

B_{LCO}/B_0

식 2에 있어서,

B_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타내고,

B_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서,

양극 첨가제는 공간군이 $P4_2/nmc$인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 갖는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

양극 첨가제의 함량은 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부인 리튬 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물인 리튬 이차전지:

[화학식 2]

$Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$

상기 화학식 2에 있어서,

M^2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

x, y, z, w, v 및 u는 각각 $1.0 \leq x \leq 1.30$, $0.1 \leq y < 0.95$, $0.01 < z \leq 0.5$, $0.01 < w \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.2$, $1.5 \leq u \leq 4.5$이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

도전재는 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는 리튬 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

음극은 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 위치하고 음극활물질을 함유하는 음극 합제층을 구비하고,

상기 음극활물질은 탄소 물질 및 실리콘 물질을 함유하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

실리콘 물질은 규소(Si) 입자 및 산화규소(SiO_X, $1 \leq X \leq 2$) 입자 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

실리콘 물질은 음극 합제층 100 중량부에 있어서 1 내지 20 중량부로 포함되는 리튬 이차전지.

청구항 12

제1항에 따른 리튬 이차전지를 3.5 내지 4.5 V의 전압 및 0.1 내지 0.5 C 의 전류 조건 하에서 SOC 10% 내지 100% 충전하는 과정를 포함하는 리튬 이차전지의 활성화 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상세하게는 양극 합제층에 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 들어, 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에, 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 고용량화를 위해, 흑연보다도 높은 에너지 밀도를 갖는 비탄소계 음극 재료로서, 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등과 같이, 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 음극 재료가 개발, 사용되고 있다. 그러나, 이러한 비탄소계 음극 재료의 경우, 용량은 크지만, 초기 효율이 낮아 초기 충방전 동안의 리튬 소모량이 크고, 비가역 용량 손실이 크다는 문제가 있다.

[0005] 이와 관련하여, 양극 재료에 리튬 이온 공급원 또는 저장소를 제공할 수 있으며, 전지 전체의 성능을 저하시키지 않도록 최초 사이클 후에 전기화학적으로 활성을 나타내는 재료를 사용하여, 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 하는 방법이 제안되었다. 구체적으로 희생 양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전 방지제)로서, 예를 들어, Li_6CoO_4와 같이 과량의 리튬을 포함하는 산화물을 양극에 적용하는 방법이 알려져 있다.

[0006] 한편, 상기 Li_6CoO_4와 같은 기존의 비가역 첨가제는 일반적으로 코발트 산화물 등을, 과량의 리튬 산화물과 반응시켜 제조된다. 이렇게 제조된 비가역 첨가제는 구조적으로 불안정하여 충전이 진행됨에 따라 하기와 같이 다량의 산소 가스(O_2)를 발생시키는데, 이차전지의 초기 충전, 즉 전지의 활성화 시 비가역 첨가제가 모두 반응하지 않고 잔류하는 경우 이후 수행되는 충방전 과정에서 반응을 일으켜 전지 내부에 부반응이나 다량의 산소 가스를 발생시킬 수 있다. 이렇게 발생한 산소 기체는 전극 조립체의 부피 팽창 등을 유발하여, 전지 성능의 저하를 초래하는 주된 요인의 하나로 작용할 수 있다.

[0007] $$Li_6CoO_4 \rightarrow Li_4CoO_4 \xrightarrow{O_2\ \text{발생}} Li_1CoO_{2.5} \xrightarrow{O_2\ \text{발생}} CoO_2$$

[0008] 또한, 종래 통상적으로 사용되고 있는 비가역 첨가제는 2D 침투 네트워크(2D percolating network)로 인하여 거의 부도체에 가까운 ~10^{-11} S/㎝의 매우 낮은 분체 전기 전도도를 나타낸다. 이러한 낮은 분체 전기 전도도는 양극의 전기 저항을 높이는데, 이 경우 낮은 C 레이트 (C-rate)에서는 200 mAh/g 이상의 큰 용량을 나타내나, C 레이트 (C-rate)가 증가하면 큰 저항으로 인해 충방전이 진행됨에 따라 성능이 빠르게 감소하므로 전지의 충방전 용량이 감소하고, 고속 충방전이 어려운 한계가 있다.

[0009] 따라서, 리튬 이차전지의 전기적 성능을 우수할 뿐만 아니라 전지의 안전성이 개선된 리튬 이차전지에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0064423호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 이에, 본 발명의 목적은 전기적 성능이 우수하며, 안전성이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[0015] 본 발명은 일실시예에서,

[0016] 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서,

[0017] 상기 양극은, 양극 집전체, 및 양극 집전체 상에 위치하며, 양극활물질, 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합제층을 구비하며,

[0018] 상기 리튬 이차전지는, 3.5 내지 4.5 V 의 전압 및 0.1 내지 0.5 C의 전류 조건 하의 활성화 공정에서 SOC 100% 충전 후, 하기 식 1을 2.0 이상으로 만족하는 리튬 이차전지를 제공한다:

[0019] [화학식 1]

[0020] $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$

[0021] 상기 화학식 1에서,

[0022] M^1은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0023] p 및 q는 각각 $5 \leq p \leq 7$ 및 $0 \leq q \leq 0.5$이며;

[0024] [식 1]

[0025] A_{LCO}/A_0

[0026] 식 1에 있어서,

[0027] A_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(㎖)을 나타내고,

[0028] A_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(㎖)을 나타낸다.

[0029] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 식 1을 3.0 이상으로 만족할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 하기 식 2를 0.8 이하로 만족하는 리튬 이차전지를 제공한다:

[0032] [식 2]

[0033] B_{LCO}/B_0

[0034] 식 2에 있어서,

[0035] B_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(㎖)을 나타내고,

[0036] B_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(㎖)을 나타낸다.

[0037] 한편, 본 발명에서 양극 첨가제는 공간군이 $P4_2/nmc$인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 가질 수 있다.

[0038] 아울러, 상기 양극 첨가제의 함량은 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부일 수 있다.

[0039] 또한, 상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물일 수 있다:

[0040] [화학식 2]

[0041] $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$

[0042] 상기 화학식 2에 있어서,

[0043] M^2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0044] x, y, z, w, v 및 u는 각각 $1.0 \le x \le 1.30$, $0.1 \le y < 0.95$, $0.01 < z \le 0.5$, $0.01 < w \le 0.5$, $0 \le v \le 0.2$, $1.5 \le u \le 4.5$이다.

[0045] 이와 더불어, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 도전재는 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[0047] 나아가, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에서 상기 음극은 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 위치하고 음극활물질을 함유하는 음극 합제층을 구비한다. 그리고, 상기 음극활물질은 탄소 물질 및 실리콘 물질을 함유할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 실리콘 물질은 규소(Si) 입자 및 산화규소(SiO_X, $1 \le X \le 2$) 입자 중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 실리콘 물질은 음극 합제층 100 중량부에 있어서 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0051] 리튬 이차전지를 3.5 내지 4.5 V의 전압 및 0.1 내지 0.5 C 의 전류 조건 하에서 SOC 10% 내지 100% 충전하는 과정를 포함하는 리튬 이차전지의 활성화 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0053] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에서 양극은 비가역 첨가제로서 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제

를 함유하여 제조되고, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따라 활성화 공정시 발생되는 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 활성화 공정시 발생되는 총 가스량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량을 저감 시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 리튬 이차전지의 안전성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0056] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0057] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0058] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 아울러, 본 발명에서, "주성분"이란 조성물 또는 특정 성분의 전체 중량에 대하여 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90중량% 이상, 95 중량% 이상 또는 97.5 중량% 이상인 것을 의미할 수 있으며, 경우에 따라서는 조성물 또는 특정 성분 전체를 구성하는 경우, 즉 100 중량%를 의미할 수도 있다.

[0060] 또한, 본 발명에서, "Ah"는 리튬 이차전지의 용량 단위로서, "암페어아워"라 하며 시간당 전류량을 의미한다. 예컨대, 전지 용량이 "3000 mAh"이라면 3000mA의 전류로 1시간 동안 방전시킬 수 있음을 의미한다.

[0062] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0064] <u>리튬 이차전지</u>

[0065] 본 발명은 일실시예에서,

[0066] 양극;

[0067] 음극;

[0068] 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및

[0069] 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0071] 이때, 상기 양극은, 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체 상에 양극 슬러리를 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되는 양극 합제층을 포함하며, 상기 양극 합제층은 양극활물질, 양극 첨가제, 도전재 및 바인더를 함유하는 구성을 갖는다.

[0072] 구체적인 예에서, 상기 양극 첨가제는 하기 화학식 1로 나타내는 리튬 코발트 산화물일 수 있다:

[0073] [화학식 1]

[0074] $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$

[0075] 상기 화학식 1에서,

[0076] M^1은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0077] p 및 q는 각각 $5 \leq p \leq 7$ 및 $0 \leq q \leq 0.5$이다.

[0078] 상기 양극 첨가제는 리튬을 과함유하여 초기 충전 시 음극에서의 비가역적인 화학적 물리적 반응으로 인해 발생된 리튬 소모에 리튬을 제공할 수 있으며, 이에 따라 전지의 충전 용량이 증가하고 비가역 용량이 감소하여 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0079] 그 중에서도 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 당업계에서 통용되고 있는 니켈 함유 산화물과 비교하여 리튬 이온의 함유량이 높아 전지의 초기 활성화 시 비가역 반응으로 손실된 리튬 이온을 보충할 수 있으므로, 전지의 충방전 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 당업계에서 통용되고 있는 철 및/또는 망간 함유 산화물과 비교하여 전지의 충방전 시 전이금속의 용출로 인하여 발생되는 부반응이 없으므로 전지의 안정성이 뛰어난 이점이 있다. 이러한 화학식 1로 나타내는 리튬 금속 산화물로는 Li_6CoO_4, $Li_6Co_{0.5}Zn_{0.5}O_4$, $Li_6Co_{0.7}Zn_{0.3}O_4$ 등을 포함할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 정방정계(tetragonal) 결정 구조를 가질 수 있으며, 이 중에서도 코발트 원소와 산소 원소가 이루는 뒤틀린 사면체 구조를 갖는 $P4_2/nmc$의 공간군에 포함될 수 있다.

[0081] 아울러, 상기 양극 첨가제는 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부; 0.1 내지 4.5 중량부; 0.3 내지 4 중량부; 0.3 내지 3.5 중량부; 0.5 내지 3 중량부; 0.5 내지 2.5 중량부; 0.7 내지 2 중량부; 또는 0.7 내지 1.8 중량부로 포함될 수 있다. 본 발명은 양극 첨가제의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 양극 첨가제의 함량이 낮아 비가역 반응에 의해 손실된 리튬 이온을 충분히 보충하지 못해 충방전 용량이 저하되는 것을 방지할 수 있으며, 과량의 양극 첨가제로 인해 전지의 충방전 시 산소 가스가 다량 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0082] 나아가, 상기 리튬 이차전지는 화학식 1로 나타낸 양극 첨가제를 함유하여 활성화 공정시 발생되는 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 전지의 안전성을 개선시킬 수 있으며, 충방전 시 우수한 성능을 구현할 수 있다.

[0083] 구체적으로, 종래 통상적으로 사용되는 비가역 첨가제들은 구조적으로 불안정하여 충전이 진행됨에 따라 하기와 같이 다량의 가스를 발생시키는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명에 리튬 이차전지에서, 양극은 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 포함에도 불구하고, 활성화 공정에서의 총 가스 발생량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량 비율을 저감 시킬 수 있다. 이에 따라, 전지의 안전성을 개선시킬 수 있으며, 충방전시 우수한 성능을 구현할 수 있다.

[0084] 하나의 예에서, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 3.5 내지 4.5 V 의 전압 및 0.1 내지 0.5 C의 전류 조건 하의 활성화 공정에서 SOC 100% 충전 후, 화학식 1로 나타낸 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지의 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량과 양극 첨가제를 함유하지 않는 리튬 이차전지의 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량의 비율(A_{LCO}/A_0)을 나타내는 하기 식 1을 2.0 이상으로 만족할 수 있다. 구체적으로는, 2.5 이상, 3.0 이상, 3.2 이상, 3.5 이상, 2.5 내지 20; 3.0 내지 18; 3.2 내지 16; 3.5 내지 15로 만족할 수 있다:

[0085] [식 1]

[0086] A_{LCO}/A_0

[0087] 식 1에 있어서,

[0088] A_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타내고,

[0089] A_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타낸다.

[0091] 다른 하나의 예에서, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 상기 활성화 공정에서 SOC 100% 충전 후, 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지의 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량과 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 리튬 이차전지의 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량의 비율(B_{LCO}/B_0)을 나타내는 하기 식 2를 0.8 이하로 만족할 수 있다. 구체적으로는, 0.75 이하, 0.70 이하, 0.68 이하, 0.20 내지 0.75; 0.30 내지 0.70; 0.40 내지 0.68 로 만족할 수 있다.

[0092] [식 2]

[0093] B_{LCO}/B_0

[0094] 식 2에 있어서,

[0095] B_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타내고,

[0096] B_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 프로펜(C_3H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 가스 발생량(mℓ/Ah)을 나타낸다.

[0097] 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 활성화 공정에서 SOC 100% 충전 후, 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우 총 가스 발생량은 증가할 수 있으나, 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율을 상술한 바와 같이 조절하여, 총 가스 발생량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량을 저감 시킬 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명에서 가스 발생량은 각 전지 셀의 용량(Ah)에 대한 가스 발생량(mℓ)을 의미한다.

[0100] 상기 양극활물질은 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 양극활물질로서, 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물을 주성분으로 포함할 수 있다:

[0101] [화학식 2]

[0102] $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$

[0103] 상기 화학식 2에 있어서,

[0104] M^2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0105] x, y, z, w, v 및 u는 각각 $1.0 \le x \le 1.30$, $0.1 \le y < 0.95$, $0.01 < z \le 0.5$, $0.01 < w \le 0.5$, $0 \le v \le 0.2$, $1.5 \le u \le 4.5$이다.

[0106] 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물은 리튬과 니켈을 포함하는 복합 금속 산화물로서, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 및 $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 양극활물질의 함량은 양극 합제층 100 중량부에 대하여 85 내지 95 중량부 일 수 있고, 구체적으로는 88 내지 95 중량부, 90 내지 95 중량부, 86 내지 90 중량부 또는 92 내지 95 중량부일 수 있다.

[0108] 이와 더불어, 상기 도전재는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 적용할 수 있으나, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0109] 하나의 예로서, 상기 도전재는 카본 블랙 또는 덴카 블랙을 단독으로 사용하거나 병용할 수 있다.

[0110] 또한, 상기 도전재는 양극 합제층 100 중량부에 대하여 0.1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~4

중량부; 2~4 중량부; 1.5~5 중량부; 1~3 중량부; 0.1~2 중량부; 또는 0.1~1 중량부로 포함할 수 있다.

[0111] 아울러, 상기 바인더는 양극활물질, 양극 첨가제 및 도전재가 서로 결착되게 하는 역할을 수행하며, 이러한 기능을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride)를 포함할 수 있다.

[0112] 또한, 상기 바인더는 합제층은 전체 100 중량부에 대하여, 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 도전재 1~5 중량부로 포함할 수 있다.

[0113] 이와 더불어, 상기 합제층의 평균 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 50㎛ 내지 300㎛일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100㎛ 내지 200㎛; 80㎛ 내지 150㎛; 120㎛ 내지 170㎛; 150㎛ 내지 300㎛; 200㎛ 내지 300㎛; 또는 150㎛ 내지 190㎛일 수 있다.

[0114] 또한, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 총 두께를 고려하여 3~500 ㎛에서 적절하게 적용될 수 있다.

[0116] 아울러, 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 양극에서와 같은 도전재, 유기 바인더 고분자, 첨가제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[0117] 또한, 상기 음극활물질은 예를 들어, 탄소 물질과 실리콘 물질을 포함할 수 있다. 상기 탄소 물질은 탄소 원자를 주성분으로 하는 탄소 물질을 의미하며, 이러한 탄소 물질로는 천연 흑연과 같이 층상 결정구조가 완전히 이루어진 그라파이트, 저결정성 층상 결정 구조(graphene structure; 탄소의 6각형 벌집 모양 평면이 층상으로 배열된 구조)를 갖는 소프트 카본 및 이런 구조들이 비결정성 부분들과 혼합되어 있는 하드 카본, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄, 그래핀, 탄소나노튜브 등을 포함할 수 있고, 바람직하게는 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 탄소 물질은 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함하고, 상기 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과 함께 그래핀 및 탄소나노튜브 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 탄소 물질은 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부; 또는 0.1 내지 2 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.

[0118] 또한, 상기 실리콘 물질은 금속 성분으로 규소(Si)를 주성분으로 포함하는 입자로서, 규소(Si) 입자 및 산화규소(SiO_X, $1 \leq X \leq 2$) 입자 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 실리콘 물질은 규소(Si) 입자, 일산화규소(SiO) 입자, 이산화규소(SiO_2) 입자, 또는 이들의 입자가 혼합된 것을 포함할 수 있다.

[0119] 아울러, 상기 실리콘 물질은 결정질 입자와 비결정질 입자가 혼합된 형태를 가질 수 있으며, 상기 비결정질 입자의 비율은 실리콘 물질 전체 100 중량부에 대하여 50 내지 100 중량부, 구체적으로는 50 내지 90 중량부; 60 내지 80 중량부 또는 85 내지 100 중량부일 수 있다. 본 발명은 실리콘 물질에 포함된 비결정질 입자의 비율을 상기와 같은 범위로 제어함으로써 전극의 전기적 물성을 저하시키지 않는 범위에서 열적 안정성과 유연성을 향상시킬 수 있다.

[0120] 또한, 상기 실리콘 물질은 탄소 물질과 실리콘 물질을 포함하되, 음극 합제층 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 음극 합제층 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부; 3 내지 10 중량부; 8 내지 15 중량부; 13 내지 18 중량부; 또는 2 내지 7 중량부로 포함될 수 있다.

[0121] 본 발명은 음극활물질에 포함된 탄소 물질과 실리콘 물질의 함량을 상기와 같은 범위로 조절함으로써 전지의 초

기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.

[0122] 하나의 예로서, 상기 음극활물질은 음극 합제층 100 중량부에 대하여 흑연 95±2 중량부와; 일산화규소(SiO) 입자 및 이산화규소(SiO_2) 입자가 균일하게 혼합된 혼합물 5±2 중량부를 포함할 수 있다. 본 발명은 음극활물질에 포함된 탄소 물질과 실리콘 물질의 함량을 상기와 같은 범위로 조절함으로써 전지의 초기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.

[0123] 또한, 상기 음극 합제층은 100㎛ 내지 200㎛의 평균 두께를 가질 수 있고, 구체적으로는 100㎛ 내지 180㎛, 100㎛ 내지 150㎛, 120㎛ 내지 200㎛, 140㎛ 내지 200㎛ 또는 140㎛ 내지 160㎛의 평균 두께를 가질 수 있다.

[0124] 아울러, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여 3~500 ㎛에서 적절하게 적용될 수 있다.

[0125] 또한, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌; 유리섬유; 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는, 상기 시트나 부직포와 같은 다공성 고분자 기재에 무기물 입자/유기물 입자가 유기 바인더 고분자에 의해 코팅된 복합 분리막이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 아울러, 상기 분리막의 기공 직경은 평균 0.01~10 ㎛이고, 두께는 평균 5~300 ㎛일 수 있다.

[0126] 한편, 상기 양극과 음극은 젤리롤 형태로 권취되어 원통형 전지, 각형 전지 또는 파우치형 전지에 수납되거나, 또는 폴딩 또는 스택앤폴딩 형태로 파우치형 전지에 수납될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0127] 또한, 본 발명에 따른 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어질 수 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

[0128] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 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.

[0129] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0130] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5Ni_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0131] 상기 리튬염은 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB10Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐보론산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0132] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환된 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 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 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더

포함시킬 수 있다.

[0134] <u>리튬 이차전지의 활성화 방법</u>

[0135] 본 발명은 일실시예에서,

[0136] 리튬 이차전지를 3.5 내지 4.5 V의 전압 및 0.1 내지 0.5 C 의 전류 조건 하에서 SOC 10% 내지 100% 충전하는 과정를 포함하는 리튬 이차전지의 활성화 방법을 제공한다.

[0137] 리튬 이차전지는 최초 충전이 수행되면 양극에 함유된 양극활물질 및 양극 첨가제 등의 리튬 전이금속 산화물로부터 유래된 리튬 이온이 음극의 탄소 전극으로 이동하게 되는데, 상기 리튬 이온은 반응성이 강하므로 탄소 음극과 반응하여 Li_2CO_3, LiO, LiOH 등의 화합물을 만들어내고, 이러한 화합물에 의해 음극 표면에 SEI 피막이 형성된다. SEI 피막은 전지의 이온 이동량이 많아질 때 형성되는 부도체로서, SEI 막이 형성되면 추후 이차전지 충전 시 음극에서 리튬 이온과 다른 물질이 반응하는 것을 막으며, 일종의 이온 터널의 기능을 수행하여 리튬 이온만을 통과시키는 역할을 한다. 이러한 SEI 피막이 형성되고 나면 리튬 이온은 음극이나 다른 물질과 반응하지 않으므로, 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되고 이차전지의 충방전이 가역적으로 유지되어 이차전지의 수명이 향상될 수 있으며, 고온에서 방치되거나 충방전이 반복적으로 수행되는 경우에도 쉽게 붕괴되지 않기 때문에 전지의 두께 변화도 덜 발생하게 된다.

[0138] 이에, 본 발명에 따른 활성화 방법에서는 양극의 양극활물질 및/또는 양극 첨가제로부터 유래된 리튬 이온이 음극 표면에 SEI 피막(solid electrolyte interphase)을 형성하고, 상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 양극 첨가제의 리튬 이온의 탈리튬화와 분해를 유도함으로써 전지를 충전시킴과 동시에 전지 내부에 양극 첨가제로 인해 유래되는 가스를 형성할 수 있다.

[0139] 또한, 상기 활성화 단계는 전극의 저항을 낮추기 위하여 상온보다 높은 온도 조건에서 수행될 수 있다. 구체적으로 상기 활성화 단계는 각각 40℃ 내지 70℃의 온도 조건 하에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 각각 40℃ 내지 60℃; 45℃ 내지 60℃; 50℃ 내지 65℃; 50℃ 내지 60℃; 또는 52℃ 내지 58℃의 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 본 발명은 각 활성화 단계를 상기 범위를 만족하는 온도 조건 하에서 수행함으로써 양극의 보다 낮은 저항 조건에서 이차전지를 충전할 수 있으므로 활성화 단계의 효율이 증가될 수 있으며, 활성화 1 단계에서 형성되는 SEI 피막의 균일도를 향상시킬 수 있다.

[0140] 이와 더불어, 상기 활성화 단계의 수행 시간은 각각 1분 내지 100분 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로는 각각 1분 내지 100분; 1분 내지 60분; 1분 내지 40분; 10분 내지 40분; 20분 내지 40분; 10분 내지 30분; 1분 내지 10분 동안 수행될 수 있다.

[0141] 나아가, 상기 활성화 단계가 수행된 리튬 이차전지 내부에 형성된 가스를 탈기하는 과정이 수행될 수 있다. 활성화 단계가 수행된 리튬 이차전지는 양극의 합제층에 함유된 양극 첨가제의 탈리튬화 및/또는 분해로 인해 내부에 가스가 다량 생성되는데, 이를 제거하지 않으면 가스와 함께 전지의 부풀음(swelling) 현상을 초래할 수 있다. 그러나, 본 발명은 활성화 단계 수행 후 리튬 이차전지를 추가적으로 탈기를 수행함으로써 이를 방지할 수 있다.

[0142] 여기서, 상기 탈기는 지그와 같은 가압 장치를 이용하여 리튬 이차전지의 외면을 가압하여 수행될 수 있으며, 상기 가압은 10~900 kgf/㎠로 4~6초 동안 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0143] 이때, 리튬 이차전지의 탈기 시 제거되는 가스는 식 1을 2.0 이상으로 만족할 수 있다:

[0144] [식 1]

[0145] A_{LCO}/A_0

[0146] 식 1에 있어서,

[0147] A_{LCO}는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(㎖/Ah)을 나타내고,

[0148] A_0는 양극에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우, 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO_2)의 가스 발생량(㎖/Ah)을 나타낸다.

[0149] 나아가, 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 활성화 방법은 활성화 3 단계 이후에 활성화된 리튬 이차전지를 숙성하는 에이징 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 에이징 단계는 열에너지와 전기 화학 에너지에 의해 SEI 피막이 보다 안정화되고 균일한 두께로 재형성되게 할 수 있다. 이를 위해 상기 에이징 단계는 20~40℃, 구체적으로는 20~30℃; 또는 20~25℃에서 0.5시간 내지 30시간 동안 수행할 수 있다.

[0151] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0152] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0154] **실시예 1.**

[0155] 1) 리튬 이차전지의 제조

[0156] 양극 활물질로서 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 96 중량부, 양극 첨가제로서 Li_6CoO_4 1 중량부, 바인더로서 PVdF 2 중량부, 도전재로서 카본 블랙 3 중량부를 칭량하여 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 합제층용 슬러리를 제조하였다(양극 활물질:양극 첨가제=99.15:0.85). 알루미늄 호일에, 상기 양극 합제층용 슬러리를 도포하고, 건조시킨 후 압연하여 양극 합제층(평균 두께: 130㎛)을 구비하는 양극을 형성하였다.

[0157] 음극활물질로서, 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 85:10:5의 중량비로 혼합하여 음극 합제층용 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 도포하여 음극 합제층(평균 두께: 180㎛)을 구비하는 음극을 제조하였다.

[0158] 제조된 양극과 음극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE)필름으로 이루어진 분리막(두께: 약 16㎛)을 개재하여 적층시켜 전극 조립체를 제조하였다. 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입한 후 전해액이 충분히 함침되도록 상온에서 3일간 방치하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피부는 3/4/3)로 이루어진 유기용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)를 용해시켜 제조하였다.

[0160] 2) 리튬 이차전지의 활성화

[0161] 제조된 리튬 이차전지를 대상으로 활성화 단계를 수행하였다. 구체적으로, 활성화 단계에서의 수행 온도는 55℃ 였으며, 정전류 0.2C 및 4.3V 조건으로 이차전지 용량(SOC)이 100%까지 되도록 충전하여 리튬 이차전지의 활성화 단계를 수행하였다. 충전 이후 지그를 이용하여 전지 내의 가스를 탈기하였다.

[0163] **실시예 2~3 및 비교예 1~3. 리튬 이차전지의 제조 및 활성화**

[0164] 리튬 이차전지 제조시 양극 활물질 및 양극 첨가제의 함량을 변경한 것을 제외하곤, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0165] 그리고, 제조된 리튬 이차전지를 대상으로 활성화 단계를 수행하였다.

[0167] 실시예 및 비교예에서 제조한 양극의 조성을 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0168]

	양극 제조용 슬러리의 조성(중량부)				
	양극 활물질 ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$)	양극 첨가제 (Li_6CoO_4)	(양극활물질: 양극 첨가제)	바인더 (PVdF)	도전재 (카본블랙)
실시예 1	95.0	0.9	99.15:0.85	1.6	2.5
실시예 2	94.3	1.6	98.5:1.5	1.6	2.5
비교예 1	95.9		-	1.6	2.5

비교예 2	95.6	0.3	99.7:0.3	1.6	2.5
비교예 3	89.6	6.3	94:6	1.6	2.5

[0170] **실험예.**

[0171] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0173] 가. 활성화 공정 시 발생된 가스의 성분 및 함량 분석

[0174] 실시예와 비교예에 따른 리튬 이차전지의 활성화 공정(formation) 시 내부에서 발생되는 각 가스의 성분과 함량을 분석하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0175]

단위(㎖)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
수소 (H_2)	7.4	9.7	4.1	5.2	10.2
일산화탄소 (CO)	7.2	18	3.2	5.0	25.8
이산화탄소 (CO_2)	9.5	45	1.4	2.5	80.1
메탄 (CH_4)	2.8	3.9	0.6	1.0	4.5
아세틸렌 (C_2H_2)	0	0	0	0	0
에텐 (C_2H_4)	36	44	28	32	46
에탄 (C_2H_6)	1.2	1.7	0.5	1.0	2.5
프로펜 (C_3H_6)	0.3	0.2	0.5	0.4	0.1
프로판 (C_3H_8)	0	0	0	0	0
총 가스 발생량 (㎖)	64.4	122.5	38.3	47.1	169.2
셀 용량 (Ah)	80.31	79.63	77.87	78.39	88.22
셀 용량에 대한 가스 발생량 (㎖/Ah)	0.80	1.54	0.49	0.60	1.92

[0176] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지는 양극 첨가제를 함유하지 않는 리튬 이차전지 대비 가스 발생량이 높았다. 특히, 셀 용량에 대한 가스 발생량(㎖/Ah)은 양극 첨가제의 함유량이 많을수록 높은 것을 알 수 있다.

[0178] 실시예와 비교예에 따른 리튬 이차전지의 활성화 공정(formation) 시 내부에서 발생되는 일산화탄소 및 이산화탄소의 함량을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0179]

단위(㎖)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
일산화탄소 (CO)	7.2	18	3.2	5.0	25.8
이산화탄소 (CO_2)	9.5	45	1.4	2.5	80.1
탄화수소(CO&CO_2)의 가스 발생량	16.7	63	4.6	7.5	105.9
셀 용량 (Ah)	80.31	79.63	77.87	78.39	80.22
셀 용량에 대한 CO 및 CO_2의 가스 발생량 (㎖/Ah)	0.21	0.79	0.06	0.09	1.32
A_{LCO}/A_0	3.5	13.17	-	1.5	22.0

[0180] 상기 표 3을 참고하면, 양극 첨가제를 함유하는 리튬 이차전지는 양극 첨가제를 함유하지 않는 리튬 이차전지 대비 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 발생량이 높았다. 특히, 상기 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 발생량

은 양극 첨가제의 함유량이 많을수록 높은 것을 알 수 있다.

[0181] 앞서 활성화 공정 시 발생된 가스 중 일산화탄소 및 이산화탄소를 제외한 수소 및 탄화 수소의 함량을 아래의 표 4에 나타내었다.

표 4

[0182]

단위(㎖)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
수소 (H_2)	7.4	9.7	4.1	5.2	10.2
메탄 (CH_4)	2.8	3.9	0.6	1.0	4.5
에텐 (C_2H_2)	0	0	0	0	0
에탄 (C_2H_4)	36	44	28	32	46
에탄 (C_2H_6)	1.2	1.7	0.5	1.0	2.5
프로펜 (C_3H_6)	0.3	0.2	0.5	0.4	0.1
프로판 (C_3H_8)	0	0	0	0	0
수소 및 탄화수소의 가스 발생량	47.7	59.5	33.7	39.6	63.3
총 가스 발생량	64.4	122.5	38.3	47.1	169.2
총 가스 발생량에 대한 수소 및 탄화수소의 가스 발생량	0.74	0.49	0.87	0.84	0.37

[0183] 상기 표 4를 참고하면, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따라 활성화 공정시 발생되는 총 가스 발생량은 증가하였으나, 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 활성화 공정시 발생되는 총 가스량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량 비율이 저감된 것으로 확인되었다. 특히, 실시예 2는 총 가스 발생량에 대한 수소 및 탄화수소의 가스 발생량이 0.49로 확인되었다.

[0184] 실시예 및 비교예의 조건에 따라 활성화된 리튬 이차전지들은 가스 성분 및 함량 분석을 통해 A_{LCO}/A_0 값이 3.0 이상으로 만족하는 것으로 확인되었다.

[0185] 한편, 비교예 3의 활성화된 리튬 이차전지는 총 가스 발생량이 169.2(㎖)로 너무 높아 전극 조립체의 부피 팽창 등을 유발하여, 전지 성능의 저하를 초래할 것으로 판단되었다.

[0187] 아울러, 실시예와 비교예에 따른 리튬 이차전지의 활성화 공정(formation) 시 내부에서 발생되는 프로펜 및 프로판의 함량을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0188]

단위(㎖)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
프로펜 (C_3H_6)	0.3	0.2	0.5	0.4	0.1
프로판 (C_3H_8)	0	0	0	0	0
C_3H_6 및 C_3H_8의 가스 발생량	0.3	0.2	0.5	0.4	0.1
셀 용량 (Ah)	80.31	79.63	77.87	78.39	80.22
셀 용량에 대한 C_3H_6 및 C_3H_8의 가스 발생량 (㎖/Ah)	0.004	0.003	0.006	0.005	0.001
B_{LCO}/B_0	0.67	0.5	-	0.83	0.16

[0189] 실시예 및 비교예의 조건에 따라 활성화된 리튬 이차전지들은 가스 성분 및 함량 분석을 통해, 하기 식 3을 0.8 이하로 만족하는 것으로 확인되었다.

[0191] <u>사이클 수명 성능 평가</u>

[0192] 실시예와 비교예에서 활성화된 리튬 이차전지를 2V로 방전 (C-rate=0.1C)하고, 이후 대상으로 25℃에서 충전 종지 전압 4.25V, 방전 종지 전압 2.5V, 0.5C/0.5C 조건으로 100회 충방전(n=100)을 실시하면서 용량 유지율

(Capacity Retention[%])을 측정하였다. 이때, 상기 용량 유지율은 하기 식 1을 이용하여 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다:

[0193] [식 1]

[0194] 용량 유지율(%) = (n회 충방전 시 방전용량/1회 충방전 시 방전용량)×100

표 6

[0195]

	초기 충전용량[mAh/g]	100회 충방전 후 용량 유지율[%]
실시예 1	712	98%
실시예 2	721	97%
비교예 1	709	89%
비교예 2	706	92%
비교예 3	692	94%

[0196] 상기 표 6을 참고하면, 실시예에 따라 활성화된 리튬 이차전지들은 초기 충전 용량이 710mAh/g 이상이고, 100회 충방전 후의 용량 유지율이 97% 이상인데 반해, 비교예에 따라 활성화된 리튬 이차전지들은 초기 충전 용량 및 100회 충방전 후 용량 유지율이 실시예의 리튬 이차전지들보다 낮은 것으로 확인되었다.

[0198] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 비가역 첨가제로서 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제의 함유량이 많을수록 일산화탄소 및 이산화탄소의 가스 발생량은 높으나, 일산화탄소 및 이산화탄소의 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 활성화 공정시 발생되는 총 가스량에 대한 수소 및 탄화수소의 함량을 저감 시킨 것으로 확인되었다. 이에 따른 본 발명의 리튬 이차전지는 안전성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 용이하게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0200] 이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0201] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.