



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0073314
(43) 공개일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/44 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0182069
(22) 출원일자 2015년12월18일
심사청구일자 2015년12월18일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
노현국
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

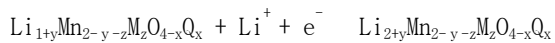
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지의 충방전 방법

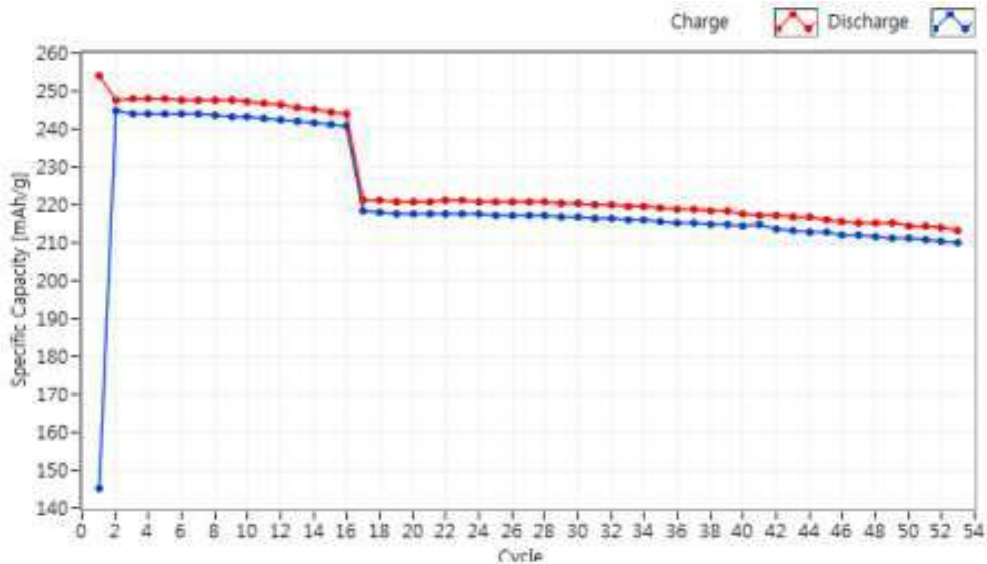
(57) 요약

리튬 이차 전지의 충방전 방법에 관한 것으로, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되, 하기 반응식 1이 진행되는 전압 구간에서 반응 용량이 60-140mAh/g이 될 때, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 올리는 것인 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공한다.

[반응식 1]



대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

전유주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김민호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A1003044

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구

연구과제명 선택적 용해와 GRAPHENE 밀착 코팅을 통한 고에너지 활물질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교

연구기간 2015.05.01~2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

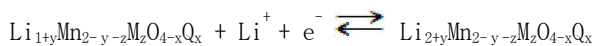
양극 활물질을 포함하는 양극;

음극; 및

전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되,

상기 반응식 1이 진행되는 전압 구간에서 반응 용량이 60-140mAh/g이 될 때, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 올리는 것인 리튬 이차 전지의 충방전 방법.

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.)

청구항 2

제 1항에서,

상기 충방전 방법에서, 상기 충방전은,

0.1C 내지 2C 조건 하에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 3

제 2항에서,

상기 충방전 방법은,

제1 전압 평탄부(Plateau), 및 제2 전압 평탄부(Plateau)가 나타나는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되,

상기 제1 전압 평탄부(Plateau)는, 2.80V 이상, 및 2.90V 이하에서 나타나는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 4

제 3항에서,

상기 충방전 방법은,

제1 전압 평탄부(Plateau), 및 제2 전압 평탄부(Plateau)가 나타나는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되,

상기 제2 전압 평탄부(Plateau)는, 2.15V 이상, 및 2.30V 이하에서 나타나는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 5

제 4항에서,

상기 충방전 방법에서,

0.1C 조건일 때,

초기 컷-오프 전압은 2.3V 미만이고,

상기 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 90mAh/g 이상, 및 140mAh/g 이하인 시점에서, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 6

제 5항에서,

상기 초기 컷-오프 전압은 2.0V 이상, 및 2.3V 미만 인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 7

제 5항에서,

제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 90mAh/g 이상, 및 140mAh/g 이하인 시점에서, 상기 컷-오프 전압을 2.4V 내지 2.8V 범위로 높이는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 8

제 1항에서,

충방전 사이클(cycle)에 따른 평균 용량 감소율(average capacity fade rate)이 0.50mAh/(g · cycle) 이하인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 9

제 1항에서,

상기 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

[화학식 1] $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-x}\text{Q}_x$

(상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.)

청구항 10

제 9항에서,

상기 양극 활물질은,

상기 화학식 1로 표시되는 스피넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)을 포함하는 복합체인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 11

제 10항에서,

상기 양극 활물질은,

LiMn_2O_4 인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

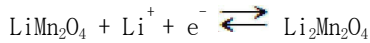
청구항 12

제 11항에서,

상기 반응식 1은, 하기 반응식 2인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

[반응식 2]



청구항 13

제 1항에서,

상기 전해질은,

비수성 유기 용매, 및 리튬염을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 14

제 13항에서,

상기 비수성 유기 용매는,

카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

청구항 15

제 13항에서,

상기 리튬염은,

LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합인 것인,

리튬 이차 전지의 충방전 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지의 충방전 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기 자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈수소 금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다. 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합

물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스핀넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂) 등이 사용되고 있다.

[0004] 이러한 리튬 망간 산화물 중에서 스핀넬계 LiMn₂O₄의 경우, 4V 영역(3.7 내지 4.3V)과 3V 영역(2.7 내지 3.1V)에서 비교적 평탄한 전위를 나타낸다. 그러나, 3V 영역에서는 사이클 및 저장 특성이 매우 떨어져서, 그 활용이 어려운 것으로 알려져 있다. 그 원인으로는 Jahn-Teller distortion의 상전이 현상에 의해 4V 영역에서 등축정 계상(cubic phase)의 단일상으로 존재하다가, 3V 영역에서는 등축정계상(cubic phase)과 정방정계상(tetragonal phase)의 복합상(two-phase)으로 변화되는 현상과, 망간의 전해액으로의 용출 현상 등을 들 수 있다.

[0005] 이러한 이유로 인해, 스핀넬계 리튬 망간 산화물의 3V 영역 활용시, 일반적으로는 실제 용량이 이론 용량보다 낮은 편이며, C-rate 특성도 낮은 편이다.

[0006] 이에, 3V 영역에서의 사이클 및 저장 특성을 향상시키기 위한 다각적인 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

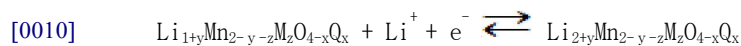
해결하려는 과제

[0007] 리튬 이차 전지의 높은 용량, 및 향상된 수명특성을 구현할 수 있는 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공하고 자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되, 하기 반응식 1이 진행되는 전압 구간에서 반응 용량이 60-140mAh/g이 될 때, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 올리는 것인 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공한다.

[0009] [반응식 1]



[0011] (상기 반응식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.)

[0012] 상기 충방전 방법에서, 상기 충방전은, 0.1C 내지 2C 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 충방전 방법은, 제1 전압 평탄부(Plateau), 및 제2 전압 평탄부(Plateau)가 나타나는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되, 상기 제1 전압 평탄부(Plateau)는, 2.80V 이상, 및 2.90V 이하에서 나타나는 것일 수 있다.

[0014] 상기 충방전 방법은, 제1 전압 평탄부(Plateau), 및 제2 전압 평탄부(Plateau)가 나타나는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되, 상기 제2 전압 평탄부(Plateau)는, 2.15V 이상, 및 2.30V 이하에서 나타나는 것일 수 있다.

[0015] 상기 충방전 방법에서, 0.1C 조건일 때, 초기 컷-오프 전압은 2.3V 미만이고,

[0016] 상기 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 90mAh/g 이상, 및 140mAh/g 이하인 시점에서, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 것일 수 있다.

[0017] 상기 초기 컷-오프 전압은 2.0V 이상, 및 2.3V 미만 인 것일 수 있다.

[0018] 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 90mAh/g 이상, 및 140mAh/g 이하인 시점에서, 상기 컷-오프 전압을 2.4V 내지 2.8V 범위로 높이는 것일 수 있다.

[0019] 충방전 사이클(cycle)에 따른 평균 용량 감소율(average capacity fade rate)이 0.50mAh/(g·cycle) 이하인 것일 수 있다.

[0020] 상기 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 스핀넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)를 포함하는 것일 수

있다.

[0021] [화학식 1] $Li_{1+y}Mn_{2-y-z}M_zO_{4-x}Q_x$

[0022] (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.)

[0023] 상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)을 포함하는 복합체인 것일 수 있다.

[0024] 상기 양극 활물질은, $LiMn_2O_4$ 인 것일 수 있다.

[0025] 상기 반응식 1은, 하기 반응식 2인 것일 수 있다.

[0026] [반응식 2]

[0027] $LiMn_2O_4 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_2Mn_2O_4$

[0028] 상기 전해질은, 비수성 유기 용매, 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 비수성 유기 용매는, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0030] 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; $LiBOB$), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 구현예는, 리튬 이차 전지의 높은 용량, 및 향상된 수명특성을 구현할 수 있는 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 충방전 방법에 따른 전압-용량 프로파일이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1의 충방전 방법에 따른 사이클-용량 프로파일이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1의 충방전 방법에 따른 전압-용량 프로파일이다.

도 4는 본 발명의 비교예 1의 충방전 방법에 따른 사이클-용량 프로파일이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2의 충방전 방법에 따른 전압-용량 프로파일이다.

도 6은 본 발명의 비교예 2의 충방전 방법에 따른 사이클-용량 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0035] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0036] 본 명세서에서 "A 내지 B"란, 별다른 정의가 없는 한, A 이상, 및 B 이하인 것을 의미 한다.

[0038] 본 발명의 일 구현예는, 고용량, 및 고수명의 전지 성능을 얻기 위한 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공한다.

- [0040] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예는, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 방법이되, 하기 반응식 1이 진행되는 전압 구간에서 반응 용량이 60-140 mAh/g이 될 때, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 올리는 것인 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 제공한다.
- [0041] [반응식 1]
- [0042]
$$\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-x}\text{Q}_x + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{2+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-x}\text{Q}_x$$
- [0043] 상기 반응식 1에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.
- [0045] 스피넬계 리튬 망간 산화물을 양극 활물질로 사용하는 경우, 일반적으로 전지의 충방전 시, 3V 이하의 전압 구간에서 전압 평탄부(Plateau)가 나타난다. 3V 이하의 전압 구간에서는 상기 반응식 1과 같은 3V-region 반응이 일어나는데, 본 발명의 실시예의 충방전 방법에 따른 전압-용량 프로파일인 도 1에서 알 수 있듯이, 약 2.9V 내외에서 제1 전압 평탄부가 나타나고, 약 2.3V 내외에서 제2 전압 평탄부가 나타난다.
- [0046] 이 중, 2.3V 내외에서 나타나는 제2 전압 평탄부는 재료 합성 과정에서 발생한 어떤 이유에서 생긴 과전압(over-potential)에 의해 낮은 전압에서 나타나는 것으로 추정되며, 초기 사이클 충방전 과정에서 2.9V 내외의 전압 평탄부로 전환되는 것으로 추정된다.
- [0047] 리튬 이차 전지의 충방전시, 리튬 대비 3V 영역, 및 4V 영역을 활용하면 약 200 mAh/g 이상의 고용량을 얻을 수 있다. 그러나, 높은 용량과 뛰어난 수명 특성을 동시에 얻기 위해서는 개선이 필요한 실정이다.
- [0048] 이에, 본 발명의 발명자들은, 상기 반응식 1이 진행되는 3V-region의 전압 구간에서 반응 용량이 60-140mAh/g이 될 때, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높임으로써 고용량을 유지함과 동시에, 향상된 수명 특성을 보이는 리튬 이차 전지의 충방전 방법을 개발한 것이다.
- [0049] 전지의 방전시, 초기 충방전이 진행됨에 따라(약 1 내지 15 사이클) 약 2.9V의 전압 구간에서 나타나는 제1 전압 평탄부의 반응 용량이 증가하고, 3V-region에서 과전압이 많이 걸리는 약 2.3V의 전압 내외의 제2 전압 평탄부가 제1 전압 평탄부로 전환된다. 이러한 점에 착안하여, 사이클 초반(약 1 내지 15 사이클) 동안에는 3V-region에서 과전압이 많이 걸리는 제2 전압 평탄부의 반응을 제1 전압 평탄부의 반응으로 전환(activation) 시키기 위해 초기 충방전 컷-오프 전압을 2.3V 미만으로 낮추고, 그 이후 사이클에서는 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 충방전 방법을 수행함으로써, 고용량을 유지함과 동시에 높은 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 사이클 초반(약 1 내지 15 사이클) 동안에는 3V-region에서 과전압이 많이 걸리는 제2 전압 평탄부의 반응을 1 전압 평탄부의 반응으로 전환(activation) 시키기 위해 초기 충방전 컷-오프 전압을 2.3V 미만으로 낮춤으로써 고용량이 확보될 수 있다. 또한, 그 이후 사이클에서는 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 충방전 방법을 수행함으로써, 높은 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0051] 이는, 후술되는 본 발명의 일 실시예의 전압-용량 프로파일인 도 1 및 사이클-용량 프로파일인 도 2를 통해서도 확인할 수 있다.
- [0052] 도 1에서 알 수 있듯이, 3V 영역 + 4V 영역인 4.2V-2.2V 영역에서 충방전 하였을 때 초기 사이클 결과(1 내지 14 사이클), 3V 영역에서 2.9V 전압 평탄부(plateau)와 2.3V 전압 평탄부(plateau)가 나타남을 알 수 있다. 또한, 사이클이 진행될수록 2.9V 전압 평탄부(plateau)는 늘어나고, 반면에, 2.3V 전압 평탄부(plateau)는 점점 감소함을 볼 수 있으며, 2.9V 전압 평탄부(plateau)의 증가 속도는 느려지다가 약 15번째 사이클에서는 그 증가가 거의 멈추는 것을 볼 수 있다. 또한, 도 2에서 알 수 있듯이, 이러한 초기 사이클에서 용량은 거의 유지되는 것을 알 수 있으며 4V 용량과 3V 용량 모두 유지됨을 알 수 있다.
- [0054] 이러한 리튬 이차 전지의 충방전 방법은, 다양한 율속 하에서 진행될 수 있으며, 구체적으로는 0.01C 내지 5C 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로는 0.1C 내지 5C 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다. 일반적으로 고율속일수록 약 2.9V에서 나타나는 제1 전압 평탄부의 반응 용량이 감소한다. 예를 들어, 0.1C에서 제1 전

압 평탄부의 반응용량이 약 140mAh/g일 수 있고, 2C에서 제1 전압 평탄부의 반응용량이 약 60mAh/g일 수 있다.

[0055] 또한, 율속의 변화에 따라 제1 전압 평탄부, 및 제2 전압 평탄부가 나타나는 전압이 달라질 수 있다.

[0056] 일반적으로 고율속일수록, 방전시, 제1 전압 평탄부가 나타나는 전압이 낮아지며, 예를 들어, 0.1C에서, 방전시, 제1 전압 평탄부의 전압이 약 2.90V일 수 있고, 2C에서 제1 전압 평탄부의 전압이 약 2.80V일 수 있다.

[0057] 일반적으로 고율속일수록 방전시, 제2 전압 평탄부가 나타나는 전압 또한 낮아지며, 예를 들어, 0.1C에서, 방전시, 제2 전압 평탄부의 전압이 약 2.30V일 수 있고, 2C에서 제 전압 평탄부의 전압이 약 2.15V일 수 있다.

[0059] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 충방전 방법은, 0.1C 조건일 때, 초기 컷-오프 전압은 2.3V 미만이고, 상기 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 90mAh/g 이상, 및 140mAh/g 이하인 시점에서, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 100mAh/g 이상, 및 120mAh/g 이하인 시점에서, 컷-오프 전압을 0.1V 이상 높이는 것일 수 있다.

[0060] 이러한 방법으로 충방전을 수행할 경우, 약 2.9V 전압에서 나타나는 제1 전압 평탄부에서의 반응 용량이 90 내지 140mAh/g인 지점에서, 약 2.3V 전압에서 나타나는 제2 전압 평탄부에서 일어나는 과전압이 많이 걸리는 반응의 상당 부분이 제1 전압 평탄부 반응으로 전환(activation)될 수 있다. 이러한 시점에서, 컷-오프 전압을 상기 0.1V 이상 높여, 제2 전압 평탄부의 전압보다 높은 전압으로 높임으로써, 고용량을 유지함과 동시에 높은 수명 특성을 확보할 수 있다. 수명 특성과 관련하여, 이러한 방법에 의한 충방전시 충방전 사이클(cycle)에 따른 평균 용량 감소율(average capacity fade rate)이 0.50 mAh/(g·cycle) 이하가 될 수 있다. 보다 구체적으로는 0.10mAh/(g·cycle) 이상, 및 0.40 mAh/(g·cycle) 이하가 될 수 있다.

[0062] 보다 구체적으로는, 상기 초기 컷-오프 전압은 2.0V 이상, 및 2.3V 미만인 것일 수 있다. 이는, 0.1C 조건에서 나타나는 제2 전압 평탄부의 전압과 유사하거나 그 아래의 범위이며, 초기 컷-오프 전압이 너무 낮은 경우 수명 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반면, 초기 컷-오프 전압이 너무 높은 경우 전환(activation)이 충분히 되지 않는 즉, 제 1 전압 평탄부 용량이 충분히 증가하지 않는 문제가 발생할 수 있다. 초기 컷-오프 전압은 보다 구체적으로 2.0V 이상, 및 2.3V 이하; 2.1V 이상, 및 2.3V 이하; 또는 2.2V 이상, 및 2.3V 이하;인 것일 수 있다.

[0064] 또한, 보다 구체적으로, 상기 제1 전압 평탄부(Plateau)에서의 반응 용량이 0.1C 에서 90-140mAh/g인 시점에서, 상기 컷-오프 전압을 2.4V 이상, 및 2.8V 이하의 범위로 높이는 것일 수 있다. 컷-오프 전압을 너무 조금 올리는 경우 사이클 (수명) 특성 개선이 미미한 문제가 발생할 수 있다. 컷-오프 전압을 너무 많이 올리는 경우 용량이 감소한 문제가 발생할 수 있다. 보다 구체적으로는, 2.4V 이상, 및 2.7V 이하; 2.4V 이상, 및 2.6V 이하; 2.4V 이상, 및 2.5V 이하; 2.5V 이상, 및 2.8V 이하; 또는 2.6V 이상, 및 2.8V 이하;의 범위로 높이는 것일 수 있다.

[0066] 상기 리튬 이차 전지의 충방전 방법에 있어서, 리튬 이차 전지의 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 스피넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)를 포함하는 것일 수 있다.

[0067] [화학식 1] $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-x}\text{Q}_x$

[0068] (상기 식에서, $0 \leq x \leq 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.34$, $0 \leq z \leq 1$ 이며, M은 Mg, Al, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, B, Ca, Nb, Mo, Sr, Sb, W, B, Ti, V, Zr 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소이며, Q는 N, F, S 및 Cl로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.)

[0069] 일반적으로 스피넬계 리튬 망간 산화물은, 4V 영역(3.7 내지 4.3V)에서 등축정계상(cubic phase)의 단일상으로 존재하다가, 3V 영역(2.5 내지 3.5V)에서 Mn^{3+} 가 과량 존재하여 Jahn-Teller distortion 효과에 의해 등축정계상(cubic phase)에서 정방정계상(tetragonal phase)으로 상전이 현상이 발생하면서, 충방전 특성이 크게 감소하게 된다.

- [0070] 상기 스피넬계 리튬망간산화물 중 대표적인 구조의 하나인 LiMn_2O_4 의 각 전압 대에서의 산화환원 반응은 다음과 같다.
- [0071] 4V 영역에서의 산화환원반응: $\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiMn}_2\text{O}_4$
- [0072] 3V 영역에서의 산화환원반응: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$
- [0073] 한편, 본 발명은 상기 스피넬계 리튬 망간 산화물에 흑연을 동시에 밀링함으로써, 흑연 또는 수층의 그래핀이 분쇄된 스피넬계 리튬 망간 산화물 입자 표면에 밀착 코팅됨으로써 특히 3V 영역의 반응 용량이 크게 향상될 수 있다.
- [0074] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬계 양극 활물질; 및 흑연(graphite)을 포함하는 복합체인 것일 수 있다.
- [0075] 상기 흑연은 천연 흑연이나 인조 흑연 등을 제한하지 아니한다.
- [0076] 상기 복합체를 형성하는 방법 중, 흑연을 리튬 망간 산화물의 입자 표면에 밀링(milling) 등의 방법으로 코팅하는 방법은 다양할 수 있으며, 하나의 바람직한 예에서 상기 흑연과 혼합한 혼합물을 스피넬계 리튬 망간 산화물과 고에너지 밀링(high energy milling) 또는 혼합(mixing)에 의한 건식법으로 달성될 수 있다.
- [0077] 또 다른 예로서 상기 리튬 망간 산화물을 용매에 분산 한 후 상기 흑연을 표면 코팅한 후 건조하여 용매를 회수하는 습식법으로도 코팅을 수행할 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은, LiMn_2O_4 인 것일 수 있으며, 이때 상기 반응식 1은, 하기 반응식 2인 것일 수 있다.
- [0080] [반응식 2] $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$
- [0082] 상기 리튬 이차 전지의 양극은, 상기 양극은 양극 활물질 이외에 양극 활물질이 도포되는 전류 집전체를 더 포함할 수 있다. 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 또한, 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 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.
- [0084] 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, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0086] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0087] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로락톤

(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 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 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

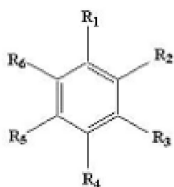
[0088] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0089] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0090] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0091] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0092] [화학식 1]



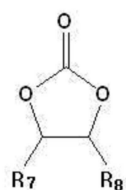
[0093]

[0094] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0095] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0096] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C1 내지 C5

의 플루오로알킬기이다.

[0100] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0101] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트 (lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0104] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0106] 제조예

[0108] 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4 , Aldrich) 5g 과 그라파이트(KS6 from TIMCAL) 0.4375g, 및 볼 6개 (지름=5 mm) 를 스테인리스 바이알에 넣고, 바이알 내부 가스 분위기를 아르곤(Ar)으로 치환 후, 고에너지 볼밀 장치(SPEX8000D)를 이용하여 볼 밀링을 6시간 동안 수행하였다. 얻어진 물질은 수 겹의 그래핀(graphene)이 나노 크기의 리튬 망간 산화물을 코팅하고 있는 형태의 복합체였다.

[0109] 이후, 상기 복합체 0.348g, 카본 블랙(Super P) 0.028g, PVDF 바인더 0.024g, NMP(용매) 1g을 혼합하여 전극 슬러리를 얻었다. 알루미늄 호일(Al foil)에 얻어진 전극 슬러리를 약 100 μm 두께로 코팅하고 건조하여 양극을 제조하였다.

[0110] 리튬 호일을 반대 전극(counter electrode)로, 상기 제조된 양극을 작동 전극(working electrode)으로, 다공성 폴리프로필렌막을 분리막으로, 1.0M LiPF_6 이 ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate (EC:EMC=33 : 67, volume %)에 포함된 용액을 전해액으로 사용하여, 2032 type의 반전지(half cell)를 제조하였다.

[0112] 실시예 및 비교예

[0114] 실시예 1

[0115] 상기 제조된 반전지에 대하여, 반복적으로 충방전을 수행하였다. 1~15 사이클은 4.2~2.2V, 그 이후 사이클은 4.2~2.4V에서 모두 0.1C에서 충방전 하였다. 1C rate는 220 mA/g 에 해당한다. 첫 사이클은 0.05C rate에서 충방전을 하였다.

[0116] 실시예 1의 전압-용량 프로파일을 도 1에, 사이클-용량 프로파일을 도 2에 나타내었다. 15 사이클 이후, 컷-오프 전압을 2.4V로 올린 결과, 수명 특성이 완전히 개선된 것을 볼 수 있으며 (average capacity fade rate: < 0.33 mAh/(gcycle)), 용량 또한 220mA/g의 고용량을 유지하는 것을 알 수 있었다. 이로부터 본 발명의 일 구현예에 따른 충방전 방법으로, 비교예에 비하여, 고용량과 고수명을 동시에 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 비교예 1

[0119] 전체 사이클을 4.2-2.2V로 돌린 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 실험 진행하였다.

[0120] 비교예 1의 전압-용량 프로파일을 도 3에, 사이클-용량 프로파일을 도 4에 나타내었다. 꽤 빠른 속도 (average capacity fade rate: 약 0.5 mAh/(gcycle)) 로 용량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

[0121] 이로부터, 실시예 1에 비해 수명 특성이 저조한 것을 알 수 있었다.

[0123] 비교예 2

[0124] 전체 사이클을 4.2-2.0V로 돌린 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 실험 진행하였다.

[0125] 비교예 2의 전압-용량 프로파일을 도 5에, 사이클-용량 프로파일을 도 6에 나타내었다. 비교예 1과 마찬가지로 꽤 빠른 속도 (average capacity fade rate: 약 0.66 mAh/(gcycle)) 로 용량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

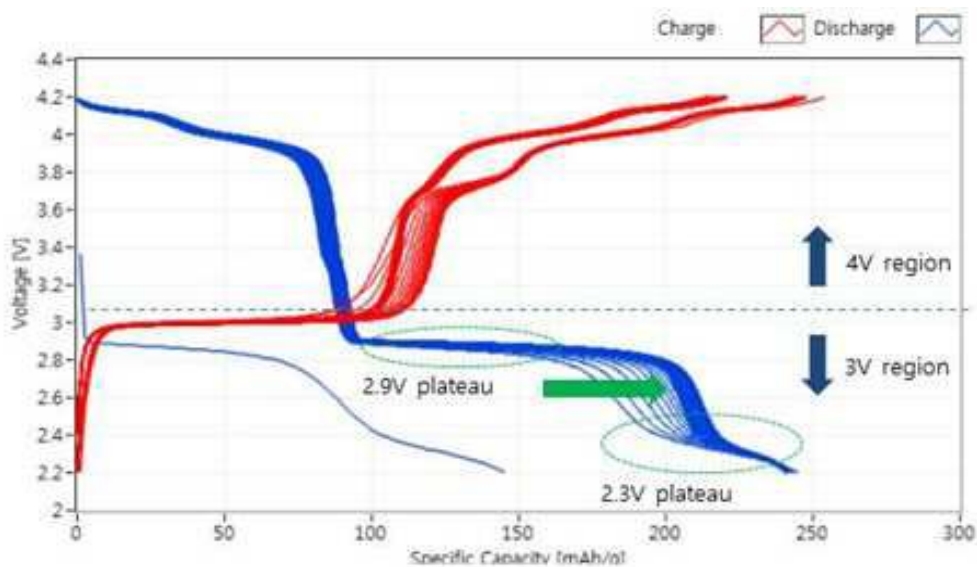
[0126] 이로부터, 실시예 1에 비해 수명 특성이 저조한 것을 알 수 있었다.

[0128] 컷-오프 전압이 2.0 내지 2.2V 로 낮으면 수명 특성이 안 좋은 것 (average capacity fade rate > 0.5 mAh/(gcycle)) 을 알 수 있는데, 이는 over-potential이 걸리는 2.3V 의 반응 영역을 계속 사용하기 때문으로 추정된다. 또한 컷-오프 전압 너무 낮으면, 부반응 등 다른 원인에 의해, 수명 특성이 저하되는 것으로 추정된다.

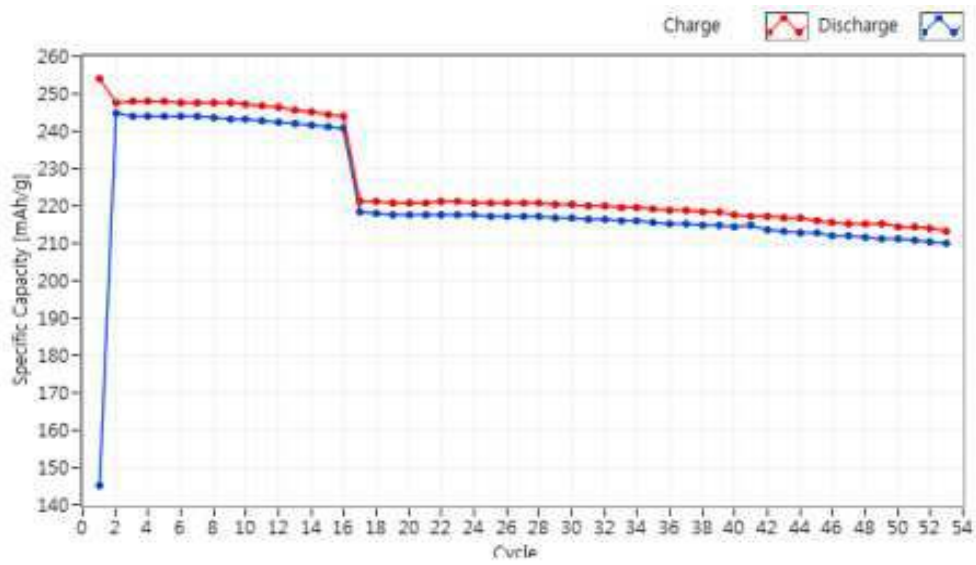
[0130] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

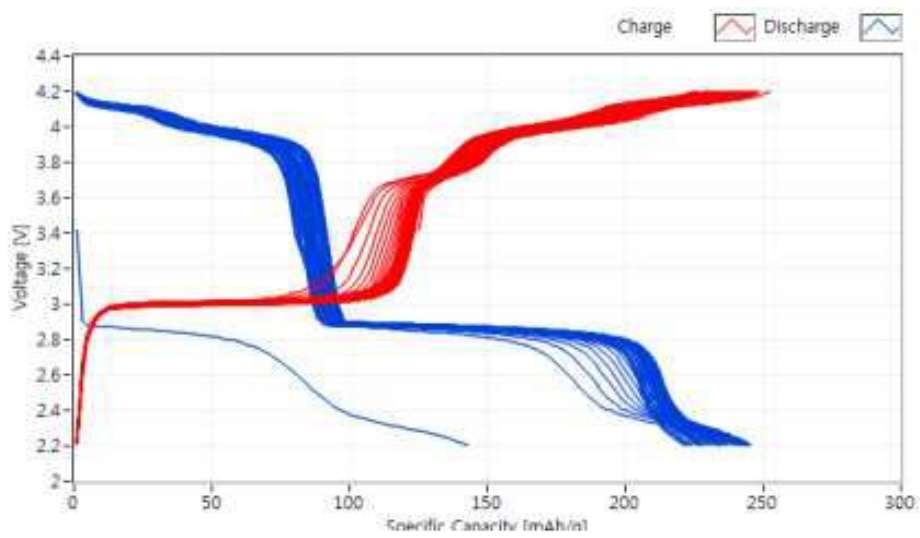
도면1



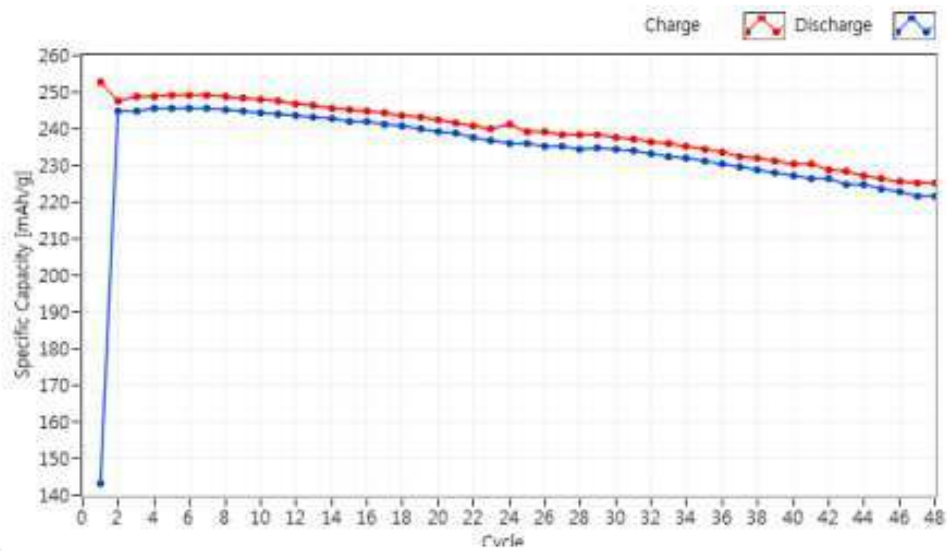
도면2



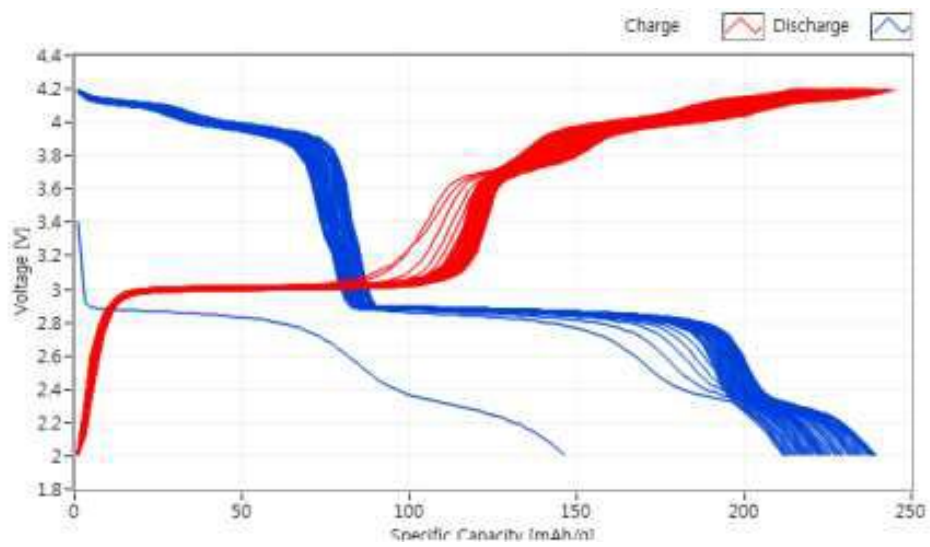
도면3



도면4



도면5



도면6

