



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월08일
 (11) 등록번호 10-1997746
 (24) 등록일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/44 (2006.01) H01M 10/42 (2014.01)
 H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
 H02J 7/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 10/44 (2013.01)
 H01M 10/425 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0135884
 (22) 출원일자 2015년09월24일
 심사청구일자 2018년03월28일
 (65) 공개번호 10-2017-0036556
 (43) 공개일자 2017년04월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120010061 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
 (72) 발명자
조용희
 서울특별시 서초구 바우포로 91, 110동 806호 (양재동, 우성아파트)
부성운
 경기도 용인시 수지구 죽전로 244, 106동 1401호 (죽전동, 현대1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 전지 팩 및 이의 충/방전 제어 방법

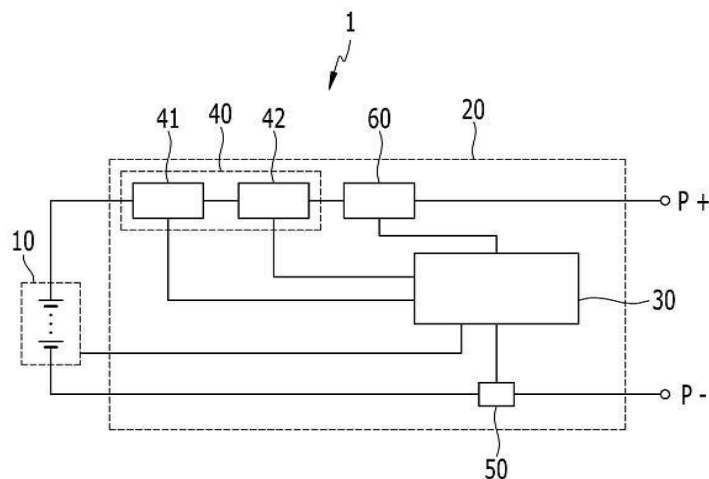
(57) 요약

실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체 상기 전지 조립체에 전기적으로 연결되는 회로 기관 및 상기 전지 조립체를 외부 전원 또는 외부 부하와 전기적으로 연결하기 위한 외부 단자를 포함하고,

상기 회로 기관은 상기 전지 조립체를 충전 및 방전하기 위한 충/방전 소자 및 상기 전지 조립체 및 상기 충/방전 소자와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체의 충전 및 방전을 제어하기 위한 충/방전 제어부를 포함하고,

상기 충/방전 제어부의 방전 컷-오프(cut-off) 전압은 방전 시 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x 값이 약 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된 전지 팩이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H02J 7/0029 (2013.01)

H01M 2010/4271 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

정창훈

서울특별시 영등포구 가마산로79길 19, 103동 200
2호 (신길동, 신길자이)

조은석

경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2403동 903호
(백현마을모아미래도아파트)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004228030 A

JP04911835 B2

KR1020150057731 A

KR1020120101971 A

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체 상기 전지 조립체에 전기적으로 연결되는 회로 기관 및 상기 전지 조립체를 외부 전원 또는 외부 부하와 전기적으로 연결하기 위한 외부 단자를 포함하고,

상기 회로 기관은 상기 전지 조립체를 충전 및 방전하기 위한 충/방전 소자 및 상기 전지 조립체 및 상기 충/방전 소자와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체의 충전 및 방전을 제어하기 위한 충/방전 제어부를 포함하고,

상기 충/방전 제어부의 방전 컷-오프(cut-off) 전압은 방전 시 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x 값이 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된 전지 팩.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값은 하기 수학적 식 1에 따라 결정되는 전지 팩:

[수학적 식 1]

$$x = A_1 - A_2/e^{kD}$$

상기 수학적 식 1에서,

x는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론 값이고,

A₁은 1.14 내지 1.35의 범위에 있는 상수이고,

A₂는 11.93 내지 12.13의 범위에 있는 상수이고,

k는 1.88 내지 2.08의 범위에 있는 상수이고,

D는 상기 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 크기를 의미한다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 수학적 식 1에서, A₁은 1.19 내지 1.29의 범위에 있는 상수이고,

A₂는 11.98 내지 12.08의 범위에 있는 상수이고,

k는 1.93 내지 2.03의 범위에 있는 상수인 것인 전지 팩.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 수학적 식 1에서 유효 평균 입경의 크기(D)는 1 내지 5 마이크로미터의 범위에 있는 전지 팩.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 방전 컷-오프 전압은 하기 수학적 식 2에 의하여 결정되는 방전 용량이 얻어질 때의 전압으로 결정되는 전지

팩:

[수학식 2]

$$\frac{x_0 - x}{x_0} \times C_{init}$$

상기 수학식 2에서,

x_0 는 충전시 리튬 실리사이드(Li_xSi)에 존재하는 리튬의 화학양론적 최대값이고 x 는 방전 컷-오프시의 리튬 실리사이드의 x 값이고 C_{init} 는 첫번째 방전 시의 방전 용량이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 회로 기판은, 상기 충/방전 제어부와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체와 상기 외부 단자의 전기적인 연결을 조절하기 위한 스위칭 소자를 더 포함하는 전지 팩.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 회로 기판은, 상기 충/방전 제어부와 전기적으로 연결되는 전류 측정 소자를 더 포함하는 전지 팩.

청구항 8

실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체를 충전하고,

상기 전지 조립체의 전압이 충/방전 제어부의 미리 설정된 방전 컷-오프 전압에 도달할 때까지 방전하는 공정을 포함하고

상기 방전 컷-오프 전압은 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x 값이 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된

전지 팩의 충/방전 제어방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x 값은 하기 수학식 1에 따라 결정되는 전지 팩의 충/방전 제어방법:

[수학식 1]

$$x = A_1 - A_2/e^{kD}$$

상기 수학식 1에서,

x 는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론 값이고,

A_1 은 1.14 내지 1.35의 범위에 있는 상수이고,

A_2 는 11.93 내지 12.13의 범위에 있는 상수이고,

k 는 1.88 내지 2.08의 범위에 있는 상수이고,

D 는 상기 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 크기를 의미한다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 수학식 1에서, A_1 은 1.19 내지 1.29의 범위에 있는 상수이고,

A_2 는 11.98 내지 12.08의 범위에 있는 상수이고,

k 는 1.93 내지 2.03의 범위에 있는 상수인 것인 전지 팩의 충/방전 제어방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 수학식 1에서 유효 평균 입경의 크기(D)는 1 내지 5 마이크로미터의 범위에 있는 전지 팩의 충/방전 제어 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 방전 컷-오프 전압은 하기 수학식 2에 의하여 결정되는 방전 용량이 얻어질 때의 전압으로 결정되는 전지 팩의 충/방전 제어방법:

[수학식 2]

$$\frac{x_0 - x}{x_0} \times C_{init}$$

상기 수학식 2에서,

x_0 는 충전시 리튬 실리사이드(Li_xSi)에 존재하는 리튬의 화학양론적 최대값이고 x 는 방전 컷-오프시의 리튬 실리사이드의 x 값이고 C_{init} 는 첫번째 방전 시의 방전 용량이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지의 용량과 수명을 모두 향상시킬 수 있는 전지 팩 및 그의 충/방전 제어 방법을 제공한다.

배경 기술

[0002] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0003] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극 활물질과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해질 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조한다.

[0004] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$), $LiMnO_2$ 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0005] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2 V로 낮아, 이를 음극 활물질로 사용한 전지는 3.6 V의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 이점을 제공하며 또한 뛰어난 가역성으로 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 극판의 단위 질량당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮은 문제점이 있다.

[0006] 최근에는 흑연 활물질을 대체하기 위한 고용량 음극 활물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이 중 하나는 실리콘, 실리콘계 합금 등의 실리콘계 활물질을 이용하는 것이다. 실리콘계 활물질의 용량은 탄소계에 비하여 매우 크지만 충/방전 시 리튬과의 반응에 의한 부피 변화로 균열이 발생하고 실리콘 활물질 입자가 파괴되므로 충/방

전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 수명이 열화되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 일 구현예는 실리콘계 활물질을 사용하면서도 사이클 수명 특성을 확보하기 위한 전지 팩을 제공한다.
- [0008] 다른 구현예는 상기 전지 팩의 충/방전 제어방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일 구현예는 실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체 상기 전지 조립체에 전기적으로 연결되는 회로 기판 및 상기 전지 조립체를 외부 전원 또는 외부 부하와 전기적으로 연결하기 위한 외부 단자를 포함하고,
- [0010] 상기 회로 기판은 상기 전지 조립체를 충전 및 방전하기 위한 충/방전 소자 및 상기 전지 조립체 및 상기 충/방전 소자와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체의 충전 및 방전을 제어하기 위한 충/방전 제어부를 포함하고,
- [0011] 상기 충/방전 제어부의 방전 컷-오프(cut-off) 전압은 방전 시 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 약 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된 전지 팩이 제공된다.
- [0012] 상기 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값은 하기 수학적 식 1에 따라 결정될 수 있다.

[0013] [수학적 식 1]

[0014]
$$x = A_1 - A_2/e^{kD}$$

[0015] 상기 수학적 식 1에서,

[0016] x는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론 값이고,

[0017] A₁은 1.14 내지 1.35의 범위에 있는 상수이고,

[0018] A₂는 11.93 내지 12.13의 범위에 있는 상수이고,

[0019] k는 1.88 내지 2.08의 범위에 있는 상수이고,

[0020] D는 상기 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 크기를 의미한다.

[0021] 상기 수학적 식 1에서, A₁은 1.19 내지 1.29의 범위에 있는 상수이고,

[0022] A₂는 11.98 내지 12.08의 범위에 있는 상수이고,

[0023] k는 1.93 내지 2.03의 범위에 있는 상수일 수 있다.

[0024] 상기 수학적 식 1에서 유효 평균 입경의 크기(D)는 약 1 내지 5 마이크로미터의 범위에 있을 수 있다.

[0025] 상기 방전 컷-오프 전압은 하기 수학적 식 2에 의하여 결정되는 방전 용량이 얻어질 때의 전압으로 결정될 수 있다.

[0026] [수학적 식 2]

[0027]
$$\frac{x_0 - x}{x_0} \times C_{init}$$

[0028] 상기 수학적 식 2에서,

[0029] x₀는 충전시 리튬 실리사이드(Li_xSi)에 존재하는 리튬의 화학양론적 최대값이고 x는 방전 컷-오프시의 리튬 실리사이드의 x값이고 C_{init}는 첫번째 방전 시의 방전 용량이다.

[0030] 상기 회로 기판은, 상기 충/방전 제어부와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체와 상기 외부 단자의 전기적인 연결을 조절하기 위한 스위칭 소자를 더 포함할 수 있다.

[0031] 상기 회로 기판은, 상기 충/방전 제어부와 전기적으로 연결되는 전류 측정 소자를 더 포함할 수 있다.

[0032] 다른 구현에는 실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체를 충전하고,

[0033] 상기 전지 조립체의 전압이 충/방전 제어부의 미리 설정된 방전 컷-오프 전압에 도달할 때까지 방전하는 공정을 포함하고

[0034] 상기 방전 컷-오프 전압은 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된

[0035] 전지 팩의 충/방전 제어방법을 제공한다.

[0036] 상기 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값은 하기 수학적 식 1에 따라 결정될 수 있다.

[0037] [수학적 식 1]

$$x = A_1 - A_2/e^{kD}$$

[0039] 상기 수학적 식 1에서,

[0040] x는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론 값이고,

[0041] A₁은 1.14 내지 1.35의 범위에 있는 상수이고,

[0042] A₂는 11.93 내지 12.13의 범위에 있는 상수이고,

[0043] k는 1.88 내지 2.08의 범위에 있는 상수이고,

[0044] D는 상기 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 크기를 의미한다.

[0045] 상기 수학적 식 1에서, A₁은 1.19 내지 1.29의 범위에 있는 상수이고,

[0046] A₂는 11.98 내지 12.08의 범위에 있는 상수이고,

[0047] k는 1.93 내지 2.03의 범위에 있는 상수일 수 있다.

[0048] 상기 수학적 식 1에서 유효 평균 입경의 크기(D)는 약 1 내지 5 마이크로미터의 범위에 있을 수 있다.

[0049] 상기 방전 컷-오프 전압은 하기 수학적 식 2에 의하여 결정되는 방전 용량이 얻어질 때의 전압으로 설정될 수 있다.

[0050] [수학적 식 2]

$$\frac{x_0 - x}{x_0} \times C_{init}$$

[0052] 상기 수학적 식 2에서,

[0053] x₀는 충전시 리튬 실리사이드(Li_xSi)에 존재하는 리튬의 화학양론적 최대값이고 x는 방전 컷-오프시의 리튬 실리사이드의 x값이고 C_{init}는 첫번째 방전 시의 방전 용량이다.

발명의 효과

[0054] 실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 사용하여 고용량 전지를 제공하면서 전지의 방전 컷-오프 전압을 제어하여 실리콘계 음극 활물질의 크랙 발생을 억제함으로써 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 일 구현예에 따른 전지 팩을 개략적으로 도시한 블록도이다.
- 도 2는 수학적 식을 산출하기 위한 그래프를 도시한 도면이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 따라 테스트 셀을 충/방전한 결과 얻어진 방전용량을 도시한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 따라 테스트 셀을 충/방전한 결과 얻어진 쿨롱효율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현 예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0057] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [0058] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0059] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 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.
- [0060] 일 구현 예에 따르면, 실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택되는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하는 전지 조립체 상기 전지 조립체에 전기적으로 연결되는 회로 기판 및 상기 전지 조립체를 외부 전원 또는 외부 부하와 전기적으로 연결하기 위한 외부 단자를 포함하는 전지 팩이 제공된다. 상기 회로 기판은 상기 전지 조립체를 충전 및 방전하기 위한 충/방전 소자 및 상기 전지 조립체 및 상기 충/방전 소자와 전기적으로 연결되고 상기 전지 조립체의 충전 및 방전을 제어하기 위한 충/방전 제어부를 포함한다. 상기 충/방전 제어부의 방전 컷-오프(cut-off) 전압은 방전 시 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 약 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된다.
- [0061] 상기 전지 조립체의 방전 컷-오프 전압을 일정 범위로 제어하여 실리콘계 음극 활물질의 크랙을 방지하고 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0062] 상기 전지 조립체를 구성하는 리튬 이차 전지는 충전시 양극 활물질에 존재하는 리튬 이온이 음극으로 이동하고, 방전 시 음극 활물질에 존재하는 리튬 이온이 다시 양극으로 이동된다. 실리콘계 음극 활물질은 종래의 탄소계 물질에 비하여 리튬이 많이 들어갈 수 있기 때문에 용량이 높다는 장점이 있다.
- [0063] 리튬 이온이 실리콘계 음극 활물질에 들어가면서 다이아몬드 구조의 결정성 실리콘은 표면에서부터 비정질 Li_xSi(a-Li_xSi) 상으로 변한다. 따라서 코어부분은 결정성 실리콘이고, 껍질(shell)부분은 비정질 a-Li_xSi인 두 가지 상(two-phase 상태)이 존재한다. 또한 리튬이 들어가면서 a-Li_xSi 상을 포함하는 껍질 부분은 부피팽창을 하게 되고 이 때문에 크랙(crack)이 생길 수 있다. 구형의 실리콘계 음극 활물질의 입자사이즈를 약 100 nm 이상 약 150 nm이하로 조절하여 크랙이 생기지 않게 하는 방법이 알려져 있지만 입자사이즈를 작게 만드는 경우 비용이 증가할 뿐 아니라 실리콘계 음극 활물질이 부피 팽창할 수 있는 입자 사이의 빈 공간이 줄어들게 되고, 실리콘계 음극 활물질 표면에 형성되는 SEI((solid electrolyte inter-phase) 층도 상대적으로 많은 비율로 형성되어 리튬 이온이나 전자의 이동성을 감소시킬 수 있다.
- [0064] 또한 방전 시 리튬 이온이 탈리되면서도 실리콘계 음극 활물질의 표면에 크랙이 생길 수 있다. 방전 시 표면에서부터 리튬이 빠져나가고, 코어부분에서 껍질부분으로 리튬이 확산해 나간다. 이 때 코어부분과 껍질부분에 상이한 리튬 농도 때문에 껍질부분에 인장 스트레인(tensile strain)이 걸린다. 이 스트레인으로 인하여 실리콘계 음극 활물질에 크랙이 생기게 된다. 이러한 크랙 발생은 충/방전 사이클이 진행되면서 용량을 감소시켜 수명

특성을 저하시킬 수 있다.

- [0065] 따라서 방전 시 실리콘계 음극 활물질의 리튬 농도가 크랙이 발생되지 않는 범위 내로 제어될 수 있도록 전지 조립체의 방전 컷-오프 전압을 설정한 전지 팩을 제공한다.
- [0066] 상기 전지 팩의 구성을 도 1을 참조하여 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 전지 팩을 개략적으로 도시한 블록도이다.
- [0067] 도 1을 참고하면, 전지 팩(1)은 전지 조립체(10), 회로 기판(20) 및 외부 단자(P+, P-)를 포함한다. 전지 조립체(10)는 충전 및 방전이 가능한 적어도 하나의 리튬 이차 전지를 포함하고, 회로 기판(20) 및 외부 단자와 전기적으로 연결된다.
- [0068] 상기 리튬 이차 전지는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함한다. 상기 실리콘계 음극 활물질은 실리콘(Si), 실리콘-탄소 복합체 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0069] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이테이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [0070] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0071] 외부 단자는 양극 단자(P+)와 음극 단자(P-)를 포함하여, 전지 조립체(10)의 충전 및 방전 과정에서 이를 외부 전원 또는 외부 부하와 연결시켜주는 역할을 한다. 일반적으로, 외부 단자가 외부 전원과 연결되는 경우에는 전지 조립체(10)의 충전이 이루어지고, 외부 단자가 외부 부하와 연결되는 경우에는 전지 조립체(10)의 방전이 이루어지게 된다.
- [0072] 상기 회로 기판(20)은 충전/방전 제어부(30), 충전/방전 소자(40), 전압 측정 소자(50) 및 스위칭 소자(60)를 포함하여, 전지 조립체(10)에 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 약 1.25 이하가 될 때의 전압을 인지하여 방전을 중단시키는 역할을 한다.
- [0073] 회로 기판(20)의 충전/방전 소자(40)는 전지 조립체(10)와 연결되고, 충전 FET(Field Effect Transistor)(41) 및 방전 FET(42)를 포함하여, 충전 FET(41)가 구동되는 경우에는 충전이 수행되고, 방전 FET(42)가 구동되는 경우에는 방전이 수행되도록 한다. 충전/방전 소자(40)는 충전/방전 제어부(30)와도 연결되는데, 충전/방전 제어부(30)의 제어에 의해 충전 FET(41) 또는 방전 FET(42) 중 어느 하나가 구동되어 전지 조립체(10)의 충전 또는 방전이 수행된다.
- [0074] 회로 기판(20)의 전압 측정 소자(50)는 저항 센서를 포함하고, 전지 조립체(10)와 연결되어 전지 조립체(10)에 흐르는 전압을 감지한다. 상기 전압 측정 소자(50)를 통하여 전지 조립체(10)에 미리 설정된 기준값 이상의 전압이 감지되면, 전압 측정 소자(50)는 전지 조립체(10)의 방전이 중단되도록 중지 신호가 충전/방전 제어부(30)로 전달되고, 중지 신호는 충전/방전 제어부(30)를 통해 스위칭 소자(60)로 전달된다. 상기 설정된 전압 기준값은 방전 컷-오프 전압으로 음극 내에 존재하는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정된 값이다.
- [0075] 회로 기판(20)의 스위칭 소자(60)는 전지 조립체(10)와 외부 단자 사이의 전기적 연결의 온/오프(on/off)를 조절할 수 있는 장치이다. 상기와 같이 충전 및 방전의 중지 신호가 충전/방전 제어부(30)를 거쳐 전달되면 스위칭 소자(60)가 오프되고, 이에 따라 전지 조립체(10)와 외부 전원 또는 외부 부하와의 연결이 차단되어 전지 조립체(10)의 충전 및 방전이 중단된다.
- [0076] 상기 회로 기판은, 상기 충전/방전 제어부와 전기적으로 연결되는 전류 측정 소자를 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 전류 측정 소자는 상기 전지 조립체가 충전 또는 방전되는 과정에서 상기 전지 조립체의 전류를 감지하여, 상기 전지 조립체의 방전 중지 신호를 상기 충전/방전 제어부를 통해 상기 스위칭 소자로 전달할 수 있다.
- [0077] 상기 전지 팩(1)의 방전 컷-오프 전압을 리튬 이차 전지의 충전시 형성된 음극 내의 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이 약 1.25 이하가 될 때의 전압으로 설정함으로써 전지의 수명 특성이 향상되도록 방전을 제어할 수 있다. 이러한 방전 컷-오프 전압 제어는 다음 사이클의 충전이 시작되기 전 방전 말기 쪽에서 컷-오프 전압을 제어하

는 것이다.

[0078] 상기 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값은 하기 수학적 식 1에 따라 결정될 수 있다.

[0079] [수학적 식 1]

$$x = A_1 - A_2/e^{kD}$$

[0081] 상기 수학적 식 1에서,

[0082] x는 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론 값이고,

[0083] A₁은 1.14 내지 1.35의 범위에 있는 상수이고,

[0084] A₂는 11.93 내지 12.13의 범위에 있는 상수이고,

[0085] k는 1.88 내지 2.08의 범위에 있는 상수이고,

[0086] D는 상기 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 크기(effective average particle size)를 의미한다.

[0087] 상기 수학적 식 1에서, A₁은 1.19 내지 1.29의 범위에 있는 상수이고,

[0088] A₂는 11.98 내지 12.08의 범위에 있는 상수이고,

[0089] k는 1.93 내지 2.03의 범위에 있는 상수일 수 있다.

[0090] 상기 수학적 식 1에서, 유효 평균 입경의 크기(D)는 약 1 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터의 범위에 있을 수 있다. 실리콘계 음극 활물질의 유효 평균 입경의 크기가 상기 범위 내에 있는 경우 방전 시 실리콘계 음극 활물질이 부피 팽창할 수 있는 입자 사이의 공간을 충분히 확보할 수 있다.

[0091] 상기 방전 컷-오프 전압은 하기 수학적 식 2에 의하여 결정되는 방전 용량이 얻어질 때의 전압으로 결정될 수 있다.

[0092] [수학적 식 2]

$$\frac{x_0 - x}{x_0} \times C_{init}$$

[0094] 상기 수학적 식 2에서,

[0095] x₀는 충전시 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 리튬의 화학양론적 최대값이고 x는 방전 컷-오프시의 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 x값이고 C_{init}는 첫번째 방전 시의 방전 용량이다. 상기 x₀는 완전 리튬화된(fully lithiated) 리튬 실리사이드의 x값으로 3.75일 수 있다.

[0096] 상기 수학적 식 1의 산출과정을 도 2를 참고하여 설명한다.

[0097] 도 2에 도시된 바와 같이 DFT(density functional theory)에 의해 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 크랙이 발생하는 인장 스트레인을 계산하여 얻은 값을 보정하여 제1 그래프를 얻고 연속체 시뮬레이션 기반의 거시적 기계적 모델링 (Macroscopic mechanical modeling, Abacus 시뮬레이션 프로그램 사용)을 이용하여 구 모양(spherical shape)의 실리콘계 음극 활물질의 방전 시 표면에 걸리는 스트레인을 실리콘계 음극 활물질의 유효 평균 입경의 크기 별로 계산하여 각 유효 평균 입경의 크기에 대한 제2 그래프를 얻고 상기 제1 그래프와 제2 그래프가 서로 만나는 지점의 x값을 결정하고 상기 x값과 실리콘계 음극 활물질의 방전 시의 유효 평균 입경의 함수로 플롯하여 상기 수학적 식 1의 관계식을 얻는다. 도 2에는 예시적으로 실리콘계 음극 활물질의 유효 평균 입경의 크기가 1 μm, 1.5 μm, 2 μm 및 5 μm인 경우의 연속체 시뮬레이션 기반의 거시적 기계적 모델링 결과를 도시한다.

[0098] 상기 DFT(density functional theory)에 의해 얻어진 리튬 실리사이드(Li_xSi)의 크랙이 발생하는 인장 스트레인은 하기 수학적 식 1-1을 통하여 보정한다.

41: 충전 FET

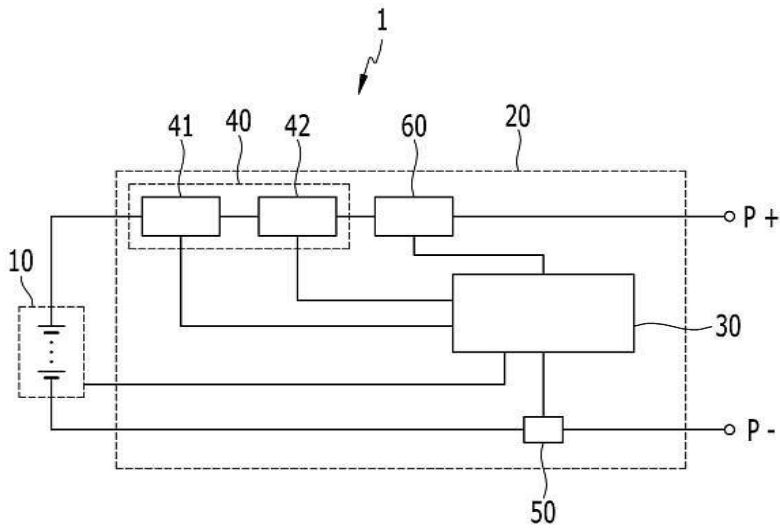
42: 방전 FET

50: 전압 측정 소자

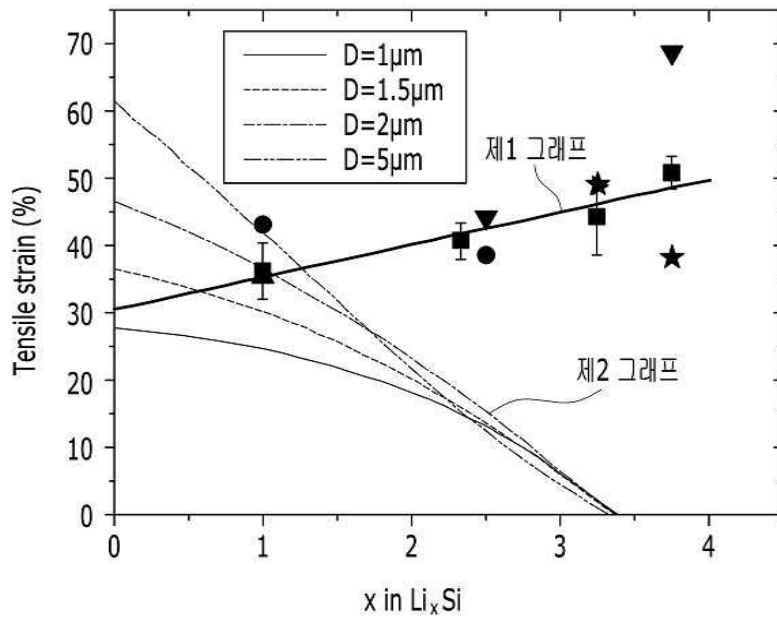
60: 스위칭 소자

도면

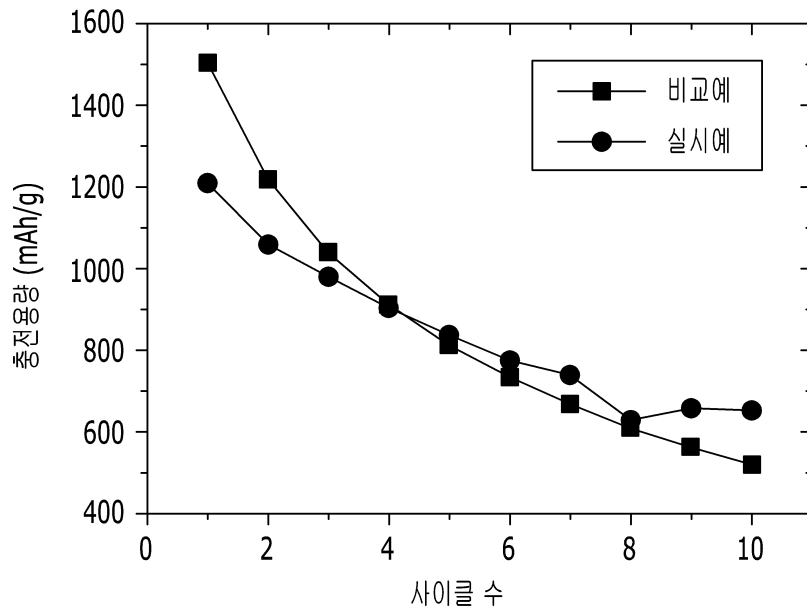
도면1



도면2



도면3



도면4

