

청구항 1.

에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하는 비수성 유기 용매, 피로카보네이트계 첨가제, 및 리튬염을 포함하는 전해질;

결정질계 탄소 코어 및 상기 결정질계 탄소 코어를 둘러싸는 비정질계 탄소 셸을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하며,

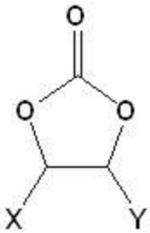
상기 에틸렌카보네이트계 화합물은 전해질 총 중량에 대하여 15 내지 40중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 카보네이트계 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X와 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 X와 Y중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.)

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 비수계 유기용매는 선형 카보네이트계 화합물을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 에틸렌 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물은 1:1 내지 1:9의 부피비로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

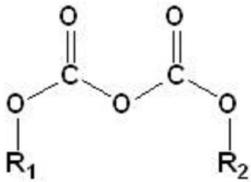
상기 선형 카보네이트계 화합물은 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트로, 에틸 부틸레이트, 메틸 부틸레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 피로카보네이트계 첨가제는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이다.)

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 피로카보네이트계 첨가제는 디메틸피로카보네이트, 디에틸피로카보네이트, 메틸에틸피로카보네이트, 메틸프로필피로카보네이트, 메틸부틸피로카보네이트, 메틸데실피로카보네이트, 에틸도데실피로카보네이트, 에틸세틸피로카보네이트, 디-2-에틸헥실피로카보네이트, 디-tert-부틸 피로카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 피로카보네이트계 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , 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 및 리튬 비스옥살레이트 보레이트(Lithium bis(oxalato) borate) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 결정질계 탄소 코어는 천연 흑연 또는 인조 흑연인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 음극 활물질은 결정질계 탄소 및 비정질계 탄소 전구체를 혼합하여 화학 결합시키고, 상기 화학 결합 반응에 참여하지 않은 잔존의 비정질계 탄소 전구체를 제거한 후 상기 화학 결합으로 얻어진 흑연 및 비정질계 탄소 전구체의 결합체를 열처리하는 공정에 의해 제조되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기 비정질계 탄소 전구체는 폴리이미드 수지, 폴란 수지, 페놀 수지, 폴리비닐알코올 수지, 셀룰로오스 수지, 에폭시 수지 및 폴리스티렌 수지를 포함하는 하드 카본 전구체; 및 석유계 피치, 석탄계 피치 및 저분자량의 중질유를 포함하는 소프트 카본 전구체로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 14.

제 12 항에 있어서,

상기 열처리 공정은 700 내지 1400℃에서 실시되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 15.

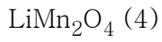
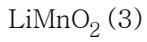
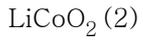
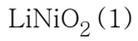
제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물, 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것인 리튬 이차 전지.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 식 1 내지 18의 구조를 갖는 양극 형성용 리튬 함유 화합물로부터 선택된 1종 이상의 것인 리튬 이차 전지.



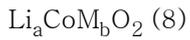
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



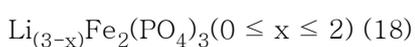
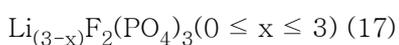
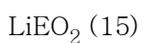
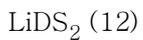
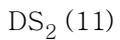
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식 1 내지 18에 있어서, B는 Co 또는 Mn이고; D는 Ti 또는 Mo이며; E는 Cr, V, Fe, Sc, 및 Y로 이루어진 군에서 선택되고; F는 V, Cr, Mn, Co, Ni, 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되며; 그리고, M은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 저온에서의 저항이 감소되어 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 또한 안전성이 우수하고 경제성이 우수한 전지에 대해서도 집중적으로 연구되고 있다.

일반적으로 전지는 1회용으로 사용하는 1차 전지와 재충전하여 사용할 수 있는 2차 전지로 나눌 수 있다. 상기 1차 전지로는 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지, 산화은 전지 등이 있으며, 2차 전지로는 납축전지, Ni-MH(니켈 금속하이드라이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 리튬-설퍼(sulfur) 전지 등이 있다.

이러한 전지들은 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 전지의 용량, 수명, 전력량과 같은 전지의 성능 및 안전성과 신뢰성을 좌우하는 요소는 양극과 음극의 전기 화학 반응에 참여하는 활물질의 전기화학적 특성과 열적 안정성이다. 따라서 이러한 양극이나 음극 활물질의 전기화학적 특성과 열적 안정성을 개선하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 전지 활물질 중에서 리튬은 단위 질량당 전기 용량이 커서 고용량 전지를 제공할 수 있으며, 전기 음성도가 커서 고전압 전지를 제공할 수 있다. 그러나 리튬 금속 자체로는 안전성을 확보하는 데 문제가 있어 리튬 금속 또는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션(intercalation), 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 전지의 활물질로 사용하는 전지가 활발히 연구되고 있다.

이러한 전지중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

상기 전해액으로는 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 프로필렌 카보네이트 등의 높은 유전성을 갖는 환상 카보네이트, 디에틸 프로필렌 카보네이트, 메틸에틸 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 등의 저점성 선상 카보네이트 및 이들의 혼합 용매가 사용되고 있다.

그러나, 이러한 전해액은 전기적으로 활성인 전극 표면에서 분해되기 쉽고, 그 분해액이 전지의 내부 저항을 증가시키며, 이에 따라 전지의 충방전 특성이 저하되고 전지의 수명이 단축되는 문제가 있었다. 이에 따라 따라서, 전지의 부하 특성, 저온 특성 충방전 사이클 특성, 고온 보존 특성 등이 뛰어난 비수 전해액에 대한 연구가 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 개선된 저온 특성을 갖는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전해질, 음극 및 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

상기 전해질은 리튬염, 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하는 비수성 유기 용매, 및 피로카보네이트계 첨가제를 포함한다. 상기 음극은 결정질계 탄소 코어 및 상기 결정질계 탄소 코어를 둘러싸는 비정질계 탄소 셸을 포함하는 음극 활물질을 포함하며, 또한 상기 양극은 양극 활물질을 포함한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

대형 전지의 상용화를 위해서는 수명 특성과 함께 저온에서의 출력을 향상시키는 것이 중요하다. 특히 에틸렌카보네이트를 기본으로 하는 전해액 시스템을 사용하는 리튬 이차 전지의 경우 저온에서의 출력이 극히 낮다는 문제가 있다. 저온에서의 출력은 전해액의 이온 전도도 보다는 에틸렌카보네이트의 분해에 의해 극판 표면에 형성되는 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층에 의해 영향을 받는다.

이에 대해 본 발명에서는 리튬 이차 전지의 전해액에 첨가제로서 피로카보네이트계 화합물을 사용함으로써 극판 표면에 형성되는 SEI층의 저온에서의 저항을 감소시킬 수 있었다. 또한 전해질과 접촉하는 음극 활물질의 표면부, 즉 셀 부분에 비정질계 탄소를 포함함으로써 전해질과의 반응 방지하여 음극의 비가역 용량을 감소시켜 전지의 고용량화를 가능하게 할 수 있었다.

즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는,

리튬염, 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하는 비수성 유기 용매, 피로카보네이트계의 첨가제를 포함하는 전해질;

결정질계 탄소 코어 및 상기 결정질계 탄소 코어를 둘러싸는 비정질계 탄소 셸을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극

을 포함한다.

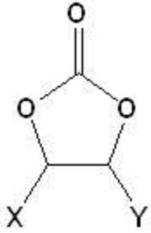
상기 전해질은 리튬염, 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하는 비수성 유기용매, 및 피로카보네이트계 첨가제를 포함한다.

상기 리튬염은, 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 한다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_xF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 리튬 비스옥살레이트 보레이트(Lithium bis(oxalato) borate) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 들 수 있다. 상기 리튬염은 0.1 내지 2M 농도 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.1M 미만이면, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

상기 비수성 유기 용매는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하며, 바람직하게는 하기 화학식 1의 에틸렌 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 포함할 수 있다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X와 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 X와 Y중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다. 상기 할로알킬기는 플루오로알킬이 바람직하다.

보다 바람직하게는, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디클로로에틸렌카보네이트, 브로모에틸렌카보네이트, 디브로모에틸렌카보네이트, 니트로에틸렌카보네이트, 시아노에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 플루오로에틸렌카보네이트를 사용할 수 있다.

상기 에틸렌 카보네이트계 화합물은 전해질 총 중량에 대하여 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 양으로 포함된다. 에틸렌 카보네이트계 화합물의 첨가량이 10 중량% 미만이면, 음극 표면에서의 피막 형성이 불충분하여 수명 특성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 또한 에틸렌 카보네이트계 화합물의 첨가량이 60 중량%를 초과하면 전해질의 점도가 증대되어 수명 특성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

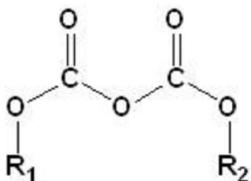
상기 비수성 유기 용매는 또한 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물과 함께 선형 카보네이트계 화합물을 더 포함할 수도 있다. 상기 선형 카보네이트로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트로, 에틸 부틸레이트, 메틸 부틸레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.

상기 선형 카보네이트계 화합물을 더 포함할 경우, 에틸렌 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물은 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

상기 피로카보네이트계 첨가제는 에틸렌 카보네이트계 비수성 유기용매보다 먼저 환원 분해하여 음극 표면에 SEI 층을 형성하는 역할을 하는 것으로, 상기 피로카보네이트계 첨가제에 의해 형성된 SEI 층은 에틸렌카보네이트계 비수성 유기 용매의 분해에 의해 형성되는 SEI층보다 저온에서 보다 감소된 저항을 나타낸다.

이와 같은 피로카보네이트계 첨가제의 구체적인 예로는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 16의 알킬기이다.

구체적으로는 디메틸피로카보네이트, 디에틸피로카보네이트, 메틸에틸피로카보네이트, 메틸프로필피로카보네이트, 메틸부틸피로카보네이트, 메틸데실피로카보네이트, 에틸도데실피로카보네이트, 에틸세틸피로카보네이트, 디-2-에틸헥실피로카보네이트, 디-*tert*-부틸 피로카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

보다 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R_1 및 R_2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬기인, 디메틸피로카보네이트, 디에틸피로카보네이트, 또는 메틸에틸피로카보네이트 등을 사용할 수 있다.

상기 피로카보네이트계 첨가제는 상기 전해질 총 중량에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3중량%의 양으로 포함된다. 피로카보네이트계 첨가제의 함량이 0.01중량% 미만이면, 충분한 저온에서의 저항 감소 효과를 얻기 어렵고, 또한 5중량%를 초과하면 피로카보네이트계 첨가제의 자체 분해에 의해 생성되는 CO_2 가 악영향을 미쳐 전지 용량이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

상기 전해질은 피로카보네이트계 첨가제외에도 통상적으로 전지 특성 향상을 위하여 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 음극은 결정질계 탄소 코어, 및 상기 결정질계 탄소 코어를 둘러싸는 비정질계 탄소 셸을 포함하는 음극 활물질을 포함한다.

상기와 같은 구조를 갖는 음극 활물질은 결정질계 탄소 및 비정질계 탄소 전구체를 혼합하여 화학 결합시키고, 상기 화학 결합 반응에 참여하지 않은 잔존의 비정질계 탄소 전구체를 제거한 후 상기 화학 결합으로 얻어진 흑연 및 비정질계 탄소 전구체의 결합체를 열처리하는 공정에 의해 제조될 수 있다.

이때 상기 결정질계 탄소로는 천연 흑연 또는 인조 흑연을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 천연 흑연을 사용할 수 있다. 또한 그 형상에 따라 구형 흑연, 판상 흑연 또는 섬유형 흑연 등을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 구형 흑연을 사용할 수 있다. 상기 결정질계 탄소 물질을 선택시, 이들 물질의 종류 또는 첫 번째 사이클의 충방전 효율에 관계없이 고용량, 고에너지 밀도를 나타내는 탄소 물질을 선택하는 것이 바람직하다.

또한 상기 비정질계 탄소 전구체로는 하드 카본 전구체 또는 소프트 카본 전구체를 사용할 수 있다. 상기 하드 카본 전구체로는 폴리이미드 수지, 퓨란 수지, 페놀 수지, 폴리비닐알코올 수지, 셀룰로오스 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지 등을 들 수 있으며, 상기 소프트 카본 전구체로는 석유계 찌꺼기, 석탄계 찌꺼기, 저분자량의 중질유 등의 오일계 원료를 들 수 있다.

보다 상세하게는 비정질계 탄소 전구체를 테트라하이드로퓨란 등의 유기 용매, 메탄올 등의 알콜 또는 수용액 등에 녹여서 용액을 제조한 후 이 용액에 결정질계 탄소를 혼합하여 환류(reflux) 반응시킨다. 다음으로 상기 환류 반응후 화학 결합에 참여하지 않은 잔존의 비정질계 탄소 전구체는 환류반응시킨 용액을 여과함으로써 분말상의 음극 활물질 전구체를 얻는다. 마지막으로 상기 분말상으로 얻은 음극 활물질 전구체를 700 내지 1400℃ 에서 열처리함으로써 결정질계 탄소 코어와 비정질계 탄소 셸로 이루어진 음극 활물질을 얻을 수 있다.

상기 음극 활물질에 있어서, 결정질계 탄소 코어는 5 내지 30 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 25 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 평균 입자 크기가 5 μm 미만인 경우, 최종적으로 수득되는 활물질의 크기도 작아지므로 연속적인 충방전시 부반응이 발생할 확률이 크고, 또한 평균 입자 크기가 30 μm 초과인 경우, 최종적으로 수득되는 활물질의 크기도 커지므로 극판 제조시 충전 밀도를 높이는 데 한계가 있다.

본 발명자들은 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction) 및 아르곤 이온 레이저 라만 분광법(argon ion laser Raman spectroscopy)으로 상기 음극 활물질의 코어 부분의 특성을 측정한 결과, 상기 결정질계 탄소의 (002) 플레인의 층간 거리(d_{002})는 3.35 내지 3.42Å인 것이 바람직하며, 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트라(argon ion laser Raman spectra)에서 1580 cm^{-1} 에서의 피크 값(peak value)에 대한 1360 cm^{-1} 에서의 피크 값의 비율(I_{1360}/I_{1580})은 0.05 내지 0.4인 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

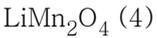
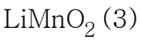
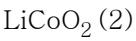
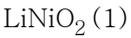
또한, 비정질계 탄소 셸은 10 내지 3000Å의 평균 두께를 갖는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 2000Å이다. 상기 셸의 두께가 10Å미만인 경우, 비정질계 탄소 층의 두께가 충분하지 않으므로 결정질계 탄소 코어와 비수성 유기 용매가 반응하여 전지 용량 저하를 초래할 수 있다. 또한 상기 셸의 두께가 3000Å 초과인 경우, 상대적으로 결정질계 탄소 코어 부분의 비율이 작아지므로 이 활물질을 채용하는 전지의 전압 평탄성이 저하될 우려가 있다.

또한, X-선 회절 분석법 및 아르곤 이온 레이저 라만 분광법으로 상기 음극 활물질의 표면 부분의 특성을 측정한 결과, 상기 비정질계 탄소 셸의 (002) 플레인의 층간 거리(d_{002})는 3.34 내지 3.80Å인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3.34

내지 3.70Å이라는 것을 알 수 있었다. 또한 아르곤 이온 레이저 라만 스펙트라(argon ion laser Raman spectra)에서 1580cm^{-1} 에서의 피크 값(peak value)에 대한 1360cm^{-1} 에서의 피크 값의 비율(I_{1360}/I_{1580})은 0.3 내지 1.5인 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

상기 음극은 상기 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 슬러리 타입의 조성물을 제조한 후, 이 조성물을 구리 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

상기 양극은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 양극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 코발트, 망간, 니켈로부터 선택되는 적어도 1종과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 하기 식 1 내지 18의 구조를 갖는 양극 형성용 리튬 함유 화합물로부터 선택된 1종 이상의 것이다:



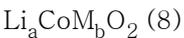
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)



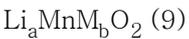
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



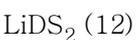
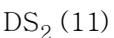
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)

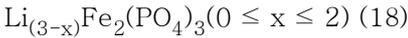
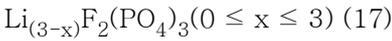
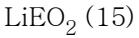
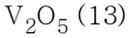


(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)





(상기 식 1 내지 18에 있어서, B는 Co 또는 Mn이고; D는 Ti 또는 Mo이며; E는 Cr, V, Fe, Sc, 및 Y로 이루어진 군에서 선택되고; F는 V, Cr, Mn, Co, Ni, 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되며; 그리고, M은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.)

또한, 상기 외에 무기 유황(S_8 , elemental sulfur) 및 황계 화합물을 사용할 수도 있으며, 상기 황계 화합물로는 Li_2S_n ($n \geq 1$), 캐소라이트(catholyte)에 용해된 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$) 등을 사용할 수 있다.

상기 양극 역시 음극과 마찬가지로 상기 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 슬러리 타입의 조성물을 제조한 후, 이 조성물을 알루미늄 등의 양극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 전해질에 한정되지 않고, 필요에 따라 다른 부재 등을 포함하여도 좋으며, 예를 들면, 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터를 포함하여도 좋다. 상기 세퍼레이터로는 예를 들면, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지로 이루어진 미세 다공질막이 바람직하다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타낸 단면도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 리튬 이차 전지(3)는 양극(5), 음극(6) 및 상기 양극(5)과 음극(6) 사이에 존재하는 세퍼레이터(7)를 포함하는 전극조립체(4)를 케이스(8)에 넣은 다음, 케이스(8)의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트(11) 및 가스켓(12)으로 밀봉하여 조립하여 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 피로카보네이트계 화합물을 사용함으로써 극판 표면에 형성되는 SEI의 저온에서의 저항을 감소시켜 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있으며, 또한 전해질과 접촉하는 음극 활물질의 표면부, 즉 셀 부분을 비정질계 탄소를 사용함으로써 활물질과 전해질과의 반응을 방지하여 음극의 비가역 용량을 감소시켜 전지의 고용량화를 가능하게 할 수 있다.

이에 따라 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 고출력 전지에 적합하여, 이외에도 각종 전자제품의 전원으로 사용될 수 있다. 예를 들어 휴대용 전화기, 핸드폰, 게임기, 휴대용 텔레비전, 노트북 컴퓨터, 계산기 등에 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

비정질계 탄소 전구체인 폐놀 수지 20g을 유기 용매인 테트라하이드로퓨란에 녹여서 20% 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액에 결정질계 탄소인 천연 흑연 분말 100g을 혼합하였다. 이 혼합 용액을 환류 반응시킨 후 여과하여 분말상의 음극 활물질 전구체를 얻었다. 이 음극 활물질 전구체를 1000°C에서 2시간 동안 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다.

이후 상기 제조된 음극 활물질 90g, 바인더로서 8% 농도의 폴리비닐리덴 플루오라이드10g 및 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이를 폭이 5.1cm, 두께가 178 μ m인 구리 호일상의 집전체에 도포한 다음, 이를 건조 및 압연하고 소정 치수로 절단하여 음극을 제조하였다.

LiCoO₂ 양극 활물질 94g, 슈퍼-P 도전재 3g 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더 3g을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 폭이 4.9cm, 두께가 147 μ m인 Al-호일에 도포하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정치수로 절단하여 양극을 제조하였다.

제조된 양극 및 음극 사이에 폴리에틸렌 필름으로 제조된 세퍼레이터를 배치하고 이를 와인딩하여 전극 조립체를 만들었다. 이 전극 조립체를 전지 케이스 내에 넣은 다음, 액체 전해액을 감압하여 주입하여 전지를 완성하였다. 이때 전해액으로는 1.15M LiPF₆ 및 디메틸피로카보네이트 1중량%가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(3:7 부피비)를 사용하였다.

[비교예 1]

비정질계 탄소 전구체인 페놀 수지 20g을 유기 용매인 테트라하이드로퓨란에 녹여서 20% 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액에 결정질계 탄소인 천연 흑연 분말 100g을 혼합하였다. 이 혼합 용액을 환류 반응시킨 후 여과하여 분말상의 음극 활물질 전구체를 얻었다. 이 음극 활물질 전구체를 1000℃에서 2시간 동안 열처리하여 음극 활물질을 제조하였다.

이후 상기 제조된 음극 활물질 90g, 바인더로서 8% 농도의 폴리비닐리덴 플루오라이드10g 및 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이를 폭이 5.1cm, 두께가 178 μ m인 구리 호일상의 집전체에 도포한 다음, 이를 건조 및 압연하고 소정 치수로 절단하여 음극을 제조하였다.

LiCoO₂ 양극 활물질 94g, 슈퍼-P 도전재 3g 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더 3g을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 폭이 4.9cm, 두께가 147 μ m인 Al-호일에 도포하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 양극을 제조하였다.

제조된 양극 및 음극 사이에 폴리에틸렌 필름으로 제조된 세퍼레이터를 배치하고 이를 와인딩하여 전극 조립체를 만들었다. 이 전극 조립체를 전지 케이스 내에 넣은 다음, 액체 전해액을 감압하여 주입하여 전지를 완성하였다. 이때 전해액으로는 1.15M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(30:70 부피비)를 사용하였다.

[실시예 2 내지 4 및 비교예 2 내지 5]

하기 표 1에 나타난 바와 같이 리튬 이차 전지의 구성 물질 및 그 함량을 다양하게 변화시켜 리튬 이차 전지를 제조하였다.

하기 표 1에서 EC는 에틸렌카보네이트, DMC는 디메틸카보네이트, DMFC는 디메틸피로카보네이트, FEC는 플루오로에틸렌카보네이트 및 MCF는 메조 카본 파이버의 약어이다.

[표 1]

	음극활물질	비수성 유기용매(부피비)		전해염	피로 카보네이트계 화합물(중량%)
실시예 1	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	DMFC (1중량%)
실시예 2	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	DMFC (3중량%)
실시예 3	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	DMFC (5중량%)
실시예 4	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	에틸메틸피로카보네이트 (3중량%)

실시예 5	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	디에틸피로카보네이트(3중량%)
비교예 1	결정질계 탄소 코어: 천연 흑연 비정질계 탄소 전구체: 페놀 수지	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	-
비교예 2	MCF	EC (3)	DMC (7)	LiPF ₆ 1.15M	DMFC (1중량%)

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에 따른 리튬 이차 전지를 SOC 60% 상태에서 -30℃ 온도 조건에서 1MHz에서부터 10MHz까지 스캔하면서 전지의 AC 임피던스를 측정하였다. 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2의 그래프에서 X축과의 교차점은 전지의 Ohm 저항을 의미하고, 뒷 부분의 반원(half circle)은 극판 표면에 형성되는 SEI에 의한 저항을 의미한다. 즉 반원의 지름이 작을수록 SEI에 의해 유발되는 저항의 크기가 작다는 것을 의미한다.

도 2에 나타난 바와 같이, 피로카보네이트를 포함하고 있는 실시예 1 내지 3의 리튬 이차 전지는 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 비하여 현저히 감소된 전하 이동 저항을 나타내었다. 또한 피로카보네이트를 각각 3중량% 및 5중량% 포함하고 있는 실시예 2 및 3의 리튬 이차 전지가 1중량%로 포함하고 있는 실시예 1의 리튬 이차 전지에 비해 우수한 저항 감소 효과를 나타내는 것으로부터, 피로카보네이트계 첨가제의 함량이 증가함에 따라 보다 우수한 저항 감소 효과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 저온에서의 저항이 감소되어 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있으며, 또한 음극 활물질과 전해질과의 반응을 방지하여 음극의 비가역 용량을 감소시켜 전지의 고용량화가 가능하다.

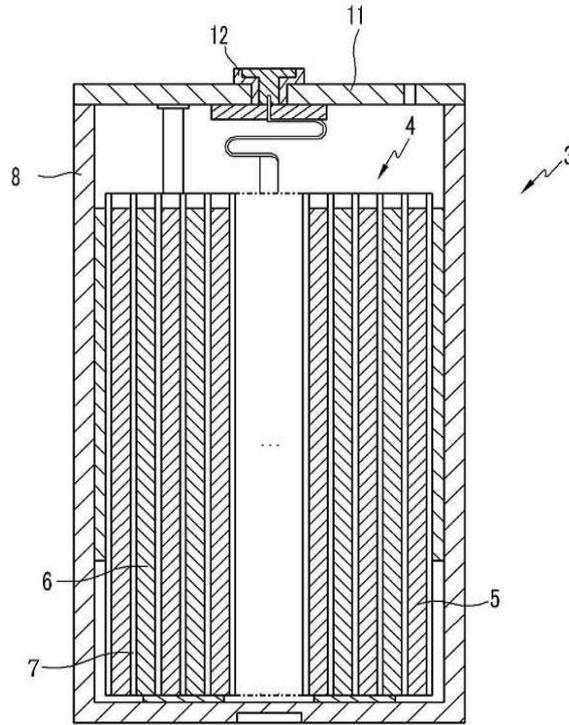
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에 따른 리튬 이차 전지의 저온 저항 감소 효과를 나타낸 도면.

도면

도면1



도면2

