



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월04일
 (11) 등록번호 10-0881637
 (24) 등록일자 2009년01월28일

(51) Int. Cl.⁹
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0039137
 (22) 출원일자 2006년05월01일
 심사청구일자 2007년05월02일
 (65) 공개번호 10-2007-0106821
 (43) 공개일자 2007년11월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP06302315 A*
 KR1019990033387 A*
 KR1020040060944 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20
 (72) 발명자
김지현
 경기도 용인시 구성읍 마북리 솔내마을 현대홈타운아파트 114동704호
노석명
 경기도 고양시 일산구 대화동 건영빌라 1307동 103호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
손창규

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박진

(54) 저온 출력 특성이 개선된 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄소계 음극 활물질을 포함하고 있는 리튬 이차전지용 음극 합제에 특정한 리튬 금속 산화물 및/또는 리튬 금속 황화물이 소정량으로 포함되어 있어서, 저온에서의 출력 특성이 우수하여 상온에서 뿐만 아니라 저온에서도 고출력을 제공하여야 하는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 전원으로 사용될 수 있는 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

(72) 발명자
신영준
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 106동 10
2호

황선정
부산광역시 수영구 광안2동 136-17번지 7동 1반

특허청구의 범위

청구항 1

양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성된 리튬 이차전지로서,

상기 양극은 양극 활물질로서 리튬 망간 산화물과 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물의 혼합물을 포함하고 있고;

상기 음극은 탄소계 음극 활물질을 포함하는 음극 합제로 이루어져 있으며;

상기 음극 합제에는 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물과 하기 화학식 2의 리튬 금속 황화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물이 음극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



상기 식에서,

M 은 각각 독립적으로 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 또는 Zr 이고;

x, y, z, x', y' 및 z' 는 M의 산화수(oxidation number)에 따라 결정된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 결정질 탄소와 비정질 탄소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 혼합물은 하드 카본과 흑연의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 리튬 금속 산화물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTi_2O_4 또는 그것의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 2의 리튬 금속 황화물은 LiTiS_2 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 화합물의 함량은 음극 합제 전체 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 음극 합제에는 도전제 및 결합제(바인더)가 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 전지는 저온 출력 특성이 요구되는 전기자동차 또는 하이브리드 전기자동차의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 저온 출력 특성이 개선된 리튬 이차전지, 더욱 상세하게는, 음극 활물질에 특정한 리튬 금속 산화물 및/또는 리튬 금속 황화물을 소정량으로 포함함으로써, 저온에서의 출력 특성이 우수하여 상온에서 뿐만 아니라 저온에서도 고휘력을 제공하여야 하는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 전원으로 사용될 수 있는 리튬 이차전지를 제공한다.
- <2> 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- <3> 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- <4> 리튬 이차전지는 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극 활물질로는 주로 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 복합 산화물 등이 사용되고 있으며, 음극 산화물로는 주로 탄소계 물질이 사용되고 있다.
- <5> 이러한 리튬 이차전지를 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로 사용하기 위해서는, 휴대폰, 노트북, PDA 등에서 보다 가혹한 조건에서 작동할 수 있는 성능이 요구된다. 예를 들어, 차량은 겨울철과 같이 낮은 기온에서도 작동될 수 있어야 하므로, 상기와 같은 동력원으로서의 요건들의 대표적인 예로는 저온에서의 우수한 출력 특성을 들 수 있다. 저온에서 충분한 출력을 제공하지 못할 경우에는 동력 시스템의 구동이 원활하지 못하게 되고, 시동에 필요한 최소한의 출력에도 미치지 못할 경우에는 차량 운행 자체가 불가능할 수 있다.
- <6> 리튬 이차전지의 저온 출력 특성의 향상은 주로 전해액과 음극 재료에 대한 개선을 통해 시도되고 있다. 그 중 음극 재료의 개선과 관련하여, 종래기술 중에는, 출력 특성을 개선하기 위하여 음극 활물질의 표면에 도전성 금속 등을 도핑하여 이온과 전자의 이동을 용이하게 하는 기술과, 음극 활물질로서 탄소계 물질 대신에 레이트 특성(rate property)이 우수한 활물질로 대체하는 기술 등이 제시되어 있다. 그러나, 음극 활물질의 표면을 금속으로 도핑하는 기술은 양산과정에서 소망하는 수준의 도핑을 얻기가 어렵다는 근본적인 문제점을 가지고 있고, 레이트 특성이 우수한 음극 활물질을 사용하는 기술은 저온 특성에 대한 향상의 대가로서 고온 특성 및 전지 용량의 감소가 초래된다는 문제점을 가지고 있다.
- <7> 따라서, 고온 특성과 전지 용량 감소를 실질적으로 초래하지 않으면서 용이한 방법으로 저온 출력 특성의 향상을 이룰 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어 온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- <9> 구체적으로, 본 발명의 첫 번째 목적은 전지의 고온 특성과 용량의 저하를 최소화하면서 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있고 용이한 방법으로 제조할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 합체를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 두 번째 목적은 상기 음극 합체를 포함함으로써, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등과

같이 가혹한 조건, 특히, 저온에서의 사용시에도 우수한 출력을 제공할 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<11> 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 음극 합제는, 탄소계 음극 활물질을 포함하고 있는 리튬 이차전지용 음극 합제로서, 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물과 하기 화학식 2의 리튬 금속 황화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물을 음극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 포함하는 것으로 구성되어 있다:

<12> [화학식 1]



<14> [화학식 2]



<16> 상기 식에서,

<17> M 은 각각 독립적으로 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 또는 Zr 이고;

<18> x, y, z, x', y' 및 z' 는 M의 산화수(oxidation number)에 따라 결정된다.

<19> 따라서, 본 발명에 따른 음극 합제는 종래의 탄소계 활물질-함유 음극 합제에 첨가제로서 상기 화학식 1의 리튬 금속 산화물 및/또는 화학식 2의 리튬 금속 황화물을 소정량으로 포함함으로써, 전지의 고온 특성 및 용량을 실질적으로 저하시킴이 없이 저온 특성을 향상시킬 수 있다.

<20> 리튬 이차전지와 관련한 일부 선행기술 중에는 본 발명에 따른 첨가물 중에서 일부 물질을 음극 재료에 사용하는 기술이 알려져 있다.

<21> 예를 들어, 일본 특허출원공개 제2005-317509호에는 음극 활물질로서 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 사용하고 도전체로서 흑연화된 기상 성장 탄소섬유를 사용하는 리튬 이차전지가 개시되어 있다. 일본 특허출원공개 제2005-142047호에는 음극 활물질로서 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 사용하는 전지에서 양극 활물질로서 니켈과 코발트 원소를 1 : 1 비율로 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 사용하는 기술이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허출원공개 제1998-188980호에는 용량 및 작동 전압을 크게 함으로써 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위하여, 게르마늄, 주석, 납 등을 주성분으로 포함하는 리튬 함유 복합 산화물과 리튬 화합물의 혼합물을 음극 활물질로서 사용하는 기술이 개시되어 있다.

<22> 상기 선행기술들이 리튬 티타늄 산화물 등을 리튬 이차전지에 사용하는 예를 개시하고는 있지만, 충방전 사이클 특성 등을 향상시키기 위하여 탄소계 음극 활물질의 대체 물질로서 리튬 티타늄 산화물 등을 사용하고 있고, 더욱이 이들 산화물들이 탄소계 활물질-함유 음극 합제에 첨가제로서 사용되었을 때 리튬 이차전지의 저온 출력 특성이 향상될 수 있음을 교시 내지 암시하고 있지는 않다.

<23> 따라서, 탄소계 활물질을 함유하는 음극 합제에서 상기 화학식 1의 리튬 금속 산화물 및/또는 화학식 2의 리튬 금속 황화물을 소정량으로 첨가하여 리튬 이차전지의 저온 출력 특성을 향상시키는 본 발명의 기술은 종래기술에서는 전혀 확인할 수 없는 새로운 기술이다.

<24> 본 발명의 음극 합제는, 앞서 설명한 바와 같이, 탄소계 활물질을 음극 활물질로서 사용하고 있다.

<25> 리튬 이차전지에서 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질은, 거의 흑연화된 층상 결정 구조(graphene structure; 탄소의 6각형 벌집 모양 평면이 층상으로 배열된 구조)를 갖는 이흑연화 탄소(soft carbon)와, 이런 구조들이 비결정성 부분들과 혼합되어 있는 난흑연화 탄소(hard carbon)로 분류되며, 천연흑연과 같이 층상 결정구조가 완전히 이루어진 경우를 흑연(graphite)으로 따로 분류하기도 한다. 따라서, 탄소계 음극 활물질은 결정질 탄소로서의 흑연 및 이흑연화 탄소와 비결정질 탄소로서의 난흑연화 탄소로 분류할 수 있으며, 본 발명에서는 이들 다양한 탄소들이 모두 사용될 수 있다. 바람직하게는 결정질 탄소와 비결정질 탄소의 혼합물이 사용될 수 있는 바, 결정질 탄소와 비결정질 탄소의 혼합물은 그 혼합비에 따라 적용분야(Application)에서 요구되는 충/방전 파워 비율의 설계에 유리하고, 연료 게이지(Fuel gauge) 측정에 유리하고, 높은 수명 특성(Calendar life)을 달성할 수 있기 때문에 본 발명의 음극 활물질로서 바람직하다. 그 중 바람직한 음극 활물질의 예로는

하드 카본과 흑연의 혼합물을 들 수 있다.

- <26> 본 발명의 음극 합제에서 저온 출력 특성 향상을 위해 첨가되는 상기 화학식 1과 2의 리튬 금속 산화물 및 황화물은, 리튬 금속 기준전극에 대해 0 V 이상 2 V 미만으로 전위가 형성되는 물질로서, 저온에서 순간적으로 과위를 가할 때, 상기 물질 내부로 리튬 이온이 삽입 및 탈리되는 반응을 일으켜 탄소계 음극 활물질에서 구현할 수 없는 순간 출력을 실현할 수 있다. 따라서, 리튬 이차전지를 전원으로 사용하는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에서, 예를 들어, 저온에서 시동을 걸 때, 1 ~ 20 초간의 순간적인 동작 시 소망하는 출력을 제공할 수 있다.
- <27> 상기 화학식 1의 리튬 금속 산화물의 바람직한 예로는, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTi_2O_4 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- <28> 또한, 상기 화학식 2의 리튬 금속 황화물의 바람직한 예로는 LiTiS_2 를 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- <29> 이들 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 황화물들은 상기 예시적인 물질 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 황화물의 혼합물로서 사용될 수도 있다.
- <30> 상기 리튬 금속 산화물 및/또는 리튬 금속 황화물의 함량은, 앞서 설명한 바와 같이, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%이며, 상기 함량이 너무 적은 경우에는 소망하는 수준으로 전지의 저온 출력 특성의 향상을 기대하기 어렵고, 반대로 함량이 너무 큰 경우에는 전지의 고온 특성과 용량의 감소가 현저하게 나타나므로 바람직하지 않다. 더욱 바람직한 함량은 5 내지 30 중량%이다.
- <31> 음극 합제에는 일반적으로 소정량의 도전제, 결합제(바인더) 등이 첨가되며, 경우에 따라서는 충전제가 더 포함되기도 한다.
- <32> 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 향상시키는 작용을 하며, 전극 활물질을 포함하는 전극 합제 전체 중량을 기준으로 통상적으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- <33> 상기 결합제는 전극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 전극 활물질의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 전극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 결합제의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- <34> 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- <35> 그러나, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서 기타 성분들이 추가될 수도 있으며, 이들은 모두 본 발명의 범주에 속하는 것으로 해석되어야 한다.
- <36> 본 발명은 또한 상기 음극 합제로 제조된 음극과, 양극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성된 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- <37> 일반적으로 음극은 활물질, 도전제, 결합제 등의 음극 합제를 NMP 등의 용매에 첨가하여 슬러리 형태로 제조한 후, 이를 집전체 상에 도포하여 건조 및 프레스함으로써 제조한다.
- <38> 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한

요철을 형성하여 음극 활물질 등의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

<39> 상기 양극은, 음극과 마찬가지로, 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 결합제 등의 양극 합제를 슬러리의 형태로 도포한 후 건조 및 프레스하여 제조된다.

<40> 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<41> 그 중에서도, 안전성이 우수하고 저렴하며 출력이 우수한 LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물과, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 등의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물이 더욱 바람직하다.

<42> 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 음극 집전체에서와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질 등의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

<43> 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

<44> 리튬염 함유 비수계 전해질은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 전해액으로는 비수계 액상 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

<45> 상기 비수계 액상 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 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.

<46> 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

<47> 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

<48> 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

<49> 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포

스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유헤, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여 하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

<50> 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고출력 대용량의 전지 또는 전지팩용 단위전지로서 바람직하게 사용될 수 있고, 특히, 저온에서도 고출력을 필요로 하는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등과 같은 차량용 전원으로 사용될 수 있다.

<51> 이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

<52> [실시예 1]

<53> 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합물(중량비 = 9 : 1), 도전제로서 슈퍼 P(Super P), 및 결합제로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 중량비 85 : 10 : 5로 용매(N-메틸피롤리돈)와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이러한 슬러리를 알루미늄 호일에 균일하게 도포하고, 130°C 대류식 오븐에서 건조한 뒤 프레싱하여 양극을 제조하였다.

<54> 음극 활물질로서 하드 카본과 흑연의 혼합물(중량비 = 9 : 1), 도전제로서 슈퍼 P, 결합제로서 폴리비닐리덴플루오라이드, 및 저온 출력 특성 향상용 첨가제로서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 중량비 75 : 15 : 5 : 5로 용매(N-메틸 피롤리돈)와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이러한 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 130°C 대류식 오븐에서 건조한 뒤 프레싱하여 음극을 제조하였다.

<55> 리튬 비수계 전해질은 PC/DMC (부피비=70:30)의 혼합용매에 LiPF_6 을 1 M 농도로 첨가하여 제조하였다.

<56> 분리막으로서 다공성 폴리에틸렌 필름(Celgard™)을 상기에서 제조된 양극과 음극에 개재하고, 아르곤 분위기의 드라이 박스(dry box) 안에서, 상기에서 제조된 리튬 비수계 전해질을 부가하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

<57> [실시예 2]

<58> 음극 제조시 첨가제로서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 30 중량%로 첨가하였고, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 첨가제의 중량비가 50 : 15 : 5 : 30인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

<59> [실시예 3]

<60> 음극 제조시 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 대신에 LiTiS_2 를 동량 첨가하였다는 점을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

<61> [실시예 4]

<62> 음극 제조시 첨가제로서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 대신에 LiTi_2O_4 를 15 중량%로 첨가하였고, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 첨가제의 중량비가 65 : 15 : 5 : 15인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

<63> [비교예 1]

<64> 음극 제조시 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 첨가하지 않고 음극 활물질, 도전제 및 결합제를 90 : 5 : 5 중량비로 하였다 는 점을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

<65> [실험예 1]

<66> 상기 실시예 1 ~ 4와 비교예 1에서 각각 제조된 전지들에 대해 -30°C의 조건으로, SOC 50에서 10C-rate 의 전류로 각각 5 초간 방전하여 전압 강하(voltage drop)를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<67> <표 1>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
Voltage Drop	1.65 V	1.50 V	1.72 V	1.75 V	1.9 V

<68>

<69>

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 전지들은 저온에서의 낮은 전압 강하에 의해 출력이 우수함을 알 수 있다. 반면에, 비교예 1의 전지는 저온에서의 출력이 실시예 1 내지 4의 전지보다 크게 떨어짐을 알 수 있다.

발명의 효과

<70>

이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 음극 합제와 이를 포함하는 리튬 이차전지는 저온에서의 출력 특성이 우수하여 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등과 같이 가혹한 조건하에서 작동되어야 하는 중대형 전지 시스템에 바람직하게 사용될 수 있다.

<71>

본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.