



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월27일
(11) 등록번호 10-1751574
(24) 등록일자 2017년06월21일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/485$ (2010.01) $C01D\ 15/00$ (2006.01)
 $C01G\ 23/00$ (2006.01) $H01M\ 10/0525$ (2010.01)
 $H01M\ 4/36$ (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0131018
 (22) 출원일자 2014년09월30일
 심사청구일자 2015년12월30일
 (65) 공개번호 10-2016-0038339
 (43) 공개일자 2016년04월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120071448 A*
 KR1020110080827 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 송준혁
 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
 술연구원)
 김은경
 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
 술연구원)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인태평양</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극, 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

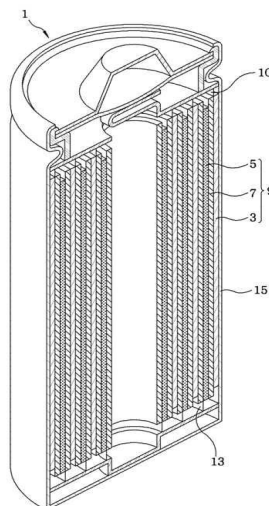
본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어, 그리고 상기 코어의 표면에 위치하며, 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함하는 코팅층을 포함함으로써, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서 x 및 y는 명세서 중에서 정의한 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우상욱

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

박성빈

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

김예리

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

정주호

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하고, O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층이 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[화학식 1]



(단, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 를 나타낸다)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 리튬티탄산화물이 스피넬형 구조를 갖는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산무수물이 분자내 1 내지 3의 카르복실기를 포함하는 카르복실산의 무수물인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅층이 코어 100중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

하기 화학식 1의 리튬티탄산화물 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800℃에서 소성하여 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계; 그리고

상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액으로 처리한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리 흡착시키는 단계

를 포함하는 제1항의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기산이 분자내 카르복실기를 1 내지 3개 포함하는 카르복실산인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기산이 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 건조가 60 내지 130℃에서의 진공 건조에 의해 실시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며,

상기 음극 활물질이 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하고, O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층이 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스 발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지(예를 들면, 리튬 이온 전지), 니켈 수소 전지 그 외의 이차 전지는, 차량 탑재용 전원, 또는 노트북 등의 휴대 단말기의 전원으로서 중요성이 높아지고 있다. 특히, 경량으로 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 리튬 이차 전지는 차량 탑재용 고출력 전원으로서 바람직하게 이용될 수 있어서, 향후 계속적인 수요 증대가 전망되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과

음극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.

[0004] 구체적으로, 리튬 이차 전지에 있어서 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 $-0.2V$ 로 낮아, 흑연을 음극 활물질로 사용한 전지는 $3.6V$ 의 높은 방전 전압을 나타낼 뿐만 아니라, 리튬 이차 전지의 에너지 밀도 면에서도 이점을 제공하며, 뛰어난 가역성으로 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 $2.2g/cc$)가 낮아 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮고, 또 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 스웰링 발생 및 이에 따른 용량 저하의 문제가 있었다.

[0005] 이 같은 탄소계 음극 활물질의 문제점을 해결하기 위해, 흑연 대비 용량이 매우 높은 Si계 음극활물질, 그리고 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물, 리튬티탄계 산화물 등과 같은 산화물의 음극 활물질이 개발, 연구되고 있다.

[0006] 그러나, 고용량의 Si계 음극소재는 충방전시 극심한 부피 변화가 수반되며 이로 인해 입자의 쪼개짐이 발생하여 수명 특성이 불량하다는 단점이 있다.

[0007] 또, 산화물 음극의 경우 만족할만한 전지 성능을 나타내지 못하여 그에 대한 연구가 계속 진행 중에 있다. 그 중에서도 리튬티탄산화물(이하 'LTO'라 한다)은 전해액과의 반응성이 적어 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)층을 형성시키지 않아 비가역 반응 측면에서 유리하여, 매우 안정적인 수명특성을 갖는다. 또, 리튬(Li) 이온의 삽입 및 탈리 과정에서 우수한 가역성으로 고속 충방전이 유리하다. 그러나, 수분 함유량이 많아 수분과 이로 인한 가스 발생에 의해 전지 성능의 열화가 발생하는 문제점이 있다.

[0008] 이에 따라 LTO계 음극 활물질 자체의 수분으로 인한 가스 발생 및 전지 성능의 열화를 억제할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제 2008-0018737호(공개일: 2008.02.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 음극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 음극 활물질을 포함하여 개선된 전지 성능을 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $Li_xTi_yO_4$

[0015] (단, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 를 나타낸다)

[0016] 상기 음극 활물질에 있어서, 코어는 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함할 수 있다.

- [0017] 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물은 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다.
- [0018] 그리고, 상기 산무수물은 카르복실산무수물, 말레익산무수물 및 아세트산무수물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0019] 또, 상기 코팅층은 코어 100중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법은, 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800℃에서 소성하여 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계; 그리고 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액으로 처리한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리 흡착시키는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 제조방법에 있어서, 상기 유기산은 분자내 카르복실기를 1 내지 3개 포함하는 카르복실산일 수 있다.
- [0022] 또, 상기 유기산은 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세트아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여, 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [0024] 상기 건조는 60 내지 130℃에서의 진공 건조에 의해 실시될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함한다.
- [0026] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차 전지의 본 발명의 실험예 3에 따른 입출력 특성 측정 실험결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0030] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 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.
- [0031] 본 발명은 음극 활물질의 제조시, 표면작용기를 갖도록 전처리한 LTO계 음극활물질을 말레산 등의 유기산 함유 용액에 침지 후 건조하여, LTO 표면에 상기 유기산을 산무수물 형태로 물리 흡착(physisorption) 시킴으로써, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지

성능을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

[0032] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.

[0033] [화학식 1]

[0034] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$

[0035] (상기 화학식 1에서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)

[0036] 보다 구체적으로, 상기 음극활물질에 있어서, 코어는 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다. 이때, 상기 화학식 1에서 상기 산소의 몰수가 4로 고정되어 표시되어 있으나, 상기 화학식 1은 이에 한정되지 않고, 상기 화학식 1의 각 원자의 몰수 비율을 만족하는 범위 내에서 상기 몰수의 배수 형태로 표시될 수도 있다. 즉, 상기 화학식 1에서 산소의 몰수가 12인 경우 상기 화학식 1은 $\text{Li}_{3x}\text{Ti}_{3y}\text{O}_{12}$ 로 표시될 수도 있다. 상기 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 은 음극 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)막이 과도하게 두껍게 형성되는 것을 방지하며 열 폭주 인자를 제어함으로써 전지의 전기화학적 특성 및 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한, Li 이온의 출입이 원활하여 빠른 충방전 특성을 전지에 부여할 수 있다.

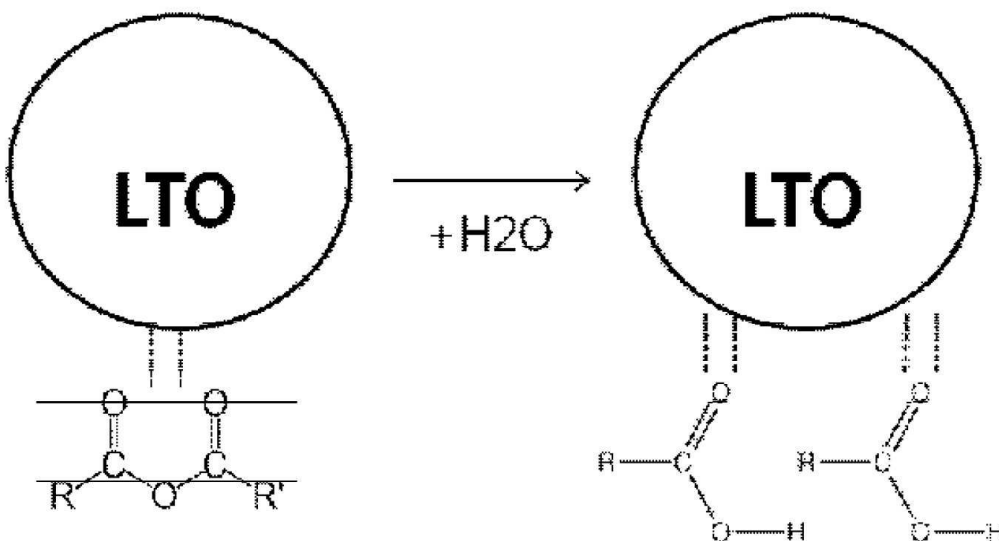
[0037] 상기 코어는 음극활물질의 제조 과정에서 산무수물의 물리 흡착이 가능하도록 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함한다.

[0038] 그리고, 상기한 리튬티탄산화물을 포함하는 코어는 활물질의 비표면적 및 음극 합제 밀도를 고려할 때, 3 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균입자 직경을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0039] 또, 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.

[0040] 상기 산무수물은 유기산, 구체적으로 분자내 1 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산으로부터 유래된 것으로, 코어 표면에 물리 흡착되어 존재하다가, 산화, 환원반응 중에 수분이 발생하게 되면, 우선적으로 수분과 반응하여 산 형태로 변화하게 된다. 이와 같이 활물질의 표면에서 수분이 발생하는 즉시 반응하기 때문에 전지 전체의 수분에 의한 부반응 및 가스발생을 억제할 수 있다.

[0041] [반응식 1]



[0042]

[0043] 상기 산무수물은 음극 활물질의 제조시 사용한 유기산의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 구체적으로는 카르복실 산무수물, 말레인산무수물 및 아세트산무수물로 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- [0044] 음극 활물질에 있어서 산무수물을 포함하는 코팅층의 함량은 코어 100중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 코팅층의 함량이 0.5중량부 미만이면, 코어에 대한 완전한 코팅이 어려워 코어를 구성하는 리튬티탄산화물이 외부로 노출됨으로써 수분 발생에 따른 부반응 및 그에 따른 가스 발생의 우려가 있고, 코팅층의 함량이 3 중량부를 초과할 경우 코팅층의 두께가 두꺼워져 전지 초기효율 감소 및 성능 저하의 우려가 있다. 또, 코팅층 형성에 따른 개선효과의 현저함을 고려할 때, 상기 코팅층은 코어 100중량부에 대하여 1 내지 2 중량부로 포함되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800℃에서 소성하여 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계(단계 1); 그리고 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액에 침지한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리 흡착시키는 단계(단계 2)를 포함하는, 상기한 음극활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0046] 이하 각 단계별로 설명하면, 단계 1은 상기 O^- 및 CO_2^- 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 제조하는 단계이다.
- [0047] 상기 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 제조하기 위해서는, 리튬과 티탄의 원자비에 따라($Li_4Ti_5O_{12}$ 의 경우 리튬 4: 티탄 5), 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합하고, 교반 및 건조시켜 전구체를 제조한 후 이를 소성하여 제조할 수 있다. 상기 리튬 소스는 수산화 리튬, 탄산 리튬 및 산화 리튬과 같은 리튬염을 물에 용해시킨 용액이고, 상기 티타늄 소스는 산화 티탄 등이다.
- [0048] 상기 리튬티탄산화물 제조시 상기 리튬 소스와 상기 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800℃에서 소성하여 상기 리튬 소스를 첨가할 때 생성되는 O^- 및 CO_2^- 중에서 선택된 표면작용기를 갖는 코어를 제조할 수 있다.
- [0049] 단계 2는 상기 표면작용기를 갖는 코어 표면에 상기 유기산의 산무수물을 물리 흡착시키는 단계이다.
- [0050] 상세하게는 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액에 침지한 후 60℃ 이상, 혹은 60 내지 130℃에서의 진공 건조하여 상기 유기산을 산무수물의 형태로 코어 표면에 물리 흡착시킨다.
- [0051] 이때 상기 유기산은 분자내 1 이상, 혹은 1 내지 3개의 카르복실기를 포함하는 유기산일 수 있다. 구체적으로는 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 등의 모노 카르복실산(carboxylic acid); 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid) 등의 다가 카르복실산일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도, 아세트산 또는 말레산이 개선효과의 현저함 면에서 보다 바람직할 수 있다.
- [0052] 상기 표면처리된 코어에 대한 유기산 처리를 위해 상기 유기산은 물 등에 용해된 용액상으로 사용되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 유기산은 본 발명에 따른 효과를 나타낼 수 있는, 최종 제조되는 음극 활물질에서의 산무수물의 함량 등을 고려할 때, 리튬티탄산화물 1몰에 대하여 산무수물을 0.1 내지 3몰의 비로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이에 따라, 상기 유기산을 포함하는 용액은 상기 유기산을 0.1 내지 2 몰의 농도로 포함하는 것이 바람직하다. 이를 고려할때, 상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여 0.5 내지 3 중량 %로 포함될 수 있다.
- [0053] 또, 상기 표면처리된 코어에 대한 유기산 처리는, 침지, 분무, 도포 등의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 이중에서도 코어에 대한 표면처리능 및 공정 용이성을 고려할 때 침지에 의한 유기산 처리가 보다 바람직할 수 있다.
- [0054] 이어서, 유기산 처리 후 건조는 60 내지 130℃에서의 진공 건조에 의해 실시될 수 있다. 건조시 온도가 60℃ 미만이면 유기산의 형태로 코어 표면에 존재하여 무수물의 형태로 존재하지 않을 우려가 있고, 건조시 온도가 130℃를 초과하면 상기 산무수물과 리튬티탄산화물이 화학적으로 반응하여 효과적으로 수분흡습을 하지 못할 수 있다.
- [0055] 상기와 같은 제조방법의 결과로, 상기 화학식 1의 LTO를 포함하는 코어 표면에 유기산이 산무수물의 형태로 물

리 흡착되게 된다. 이와 같이 산무수물이 물리 흡착된 경우는 산무수물을 코어와 단순 혼합하여 음극을 제조하거나, 산무수물 자체로 코어 표면을 표면처리하여 음극 활물질을 제조하는 경우와 비교하여 코어 표면에 산무수물이 균일하게 존재하여 수분이 LTO와 반응하기 전에 우선적으로 수분을 흡습할 수 있다는 차이가 있으며, 이러한 차이로 인해 전지의 수명 및 Rate특성 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 또, 상기와 같이 산무수물의 형태로 LTO계 코어를 표면처리하는 경우, 산 또는 그 염의 형태로 표면처리하는 경우에 비해 표면 잔유물 측면에서 무수물이 훨씬 깨끗하기 때문에 부반응 저하 측면에서 보다 유리하다.

- [0056] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 따라 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0057] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지는 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기한 바와 동일하다.
- [0058] 상기 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.
- [0059] 도 1은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)의 분해 사시도이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(1)는 음극(3), 양극(5), 상기 음극(3) 및 양극(5) 사이에 세퍼레이터(7)를 배치하여 전극 조립체(9)를 제조하고, 이를 케이스(15)에 위치시키고 전해질(도시하지 않음)을 주입하여 상기 음극(3), 상기 양극(5) 및 상기 세퍼레이터(7)가 전해질에 함침되도록 함으로써 제조할 수 있다.
- [0061] 상기 음극(3) 및 양극(5)에는 전지 작동시 발생하는 전류를 집전하기 위한 도전성 리드 부재(10, 13)가 각기 부착될 수 있고, 상기 리드 부재(10, 13)는 각각 양극(5) 및 음극(3)에서 발생한 전류를 양극 단자 및 음극 단자로 유도할 수 있다.
- [0062] 상기 음극(3)은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 음극 활물질은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0064] 상기 바인더는 전극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 전극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 용매의 바람직한 예로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 집전체는 구리, 알루미늄, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속일 수 있고, 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전제로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다.
- [0067] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 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.
- [0068] 상기 제조된 음극 활물질층 형성용 조성물을 상기 집전체 도포하는 방법으로는 재료의 특성 등을 감안하여 공지 방법 중에서 선택하거나 새로운 적절한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는, 분배와 분산 과정을 하나의 공정으로 실행하는 방법을 사용할 수도 있다. 이 밖에도, 다이캐스팅(die casting), 콤마코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 사

용할 수도 있다.

- [0069] 상기 양극(5)은 상기 음극(3)과 마찬가지로 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 알루미늄 포일 등의 양극 전류 집전체에 도포한 후 압연하여 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 금속 집전체상에 라미네이션하여 양극판을 제조하는 것도 가능하다.
- [0070] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 도전재 및 바인더는 앞서 음극에서 설명한 바와 동일하다.
- [0072] 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는 에스테르 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 방향족 탄화수소 용매, 알콕시알칸 용매, 카보네이트 용매 등을 사용할 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 에스테르 용매의 구체적인 예로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 디메틸아세테이트(dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methyl propionate), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), γ -발레로락톤(γ -valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), γ -카프로락톤(γ -caprolactone), δ -발레로락톤(δ -valerolactone), 또는 ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 에테르계 용매의 구체적인 예로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라글라이름(tetraglyme), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 케톤계 용매의 구체적인 예로는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 아이오도벤젠(iodobenzene), 톨루엔(toluene), 플루오로톨루엔(fluorotoluene), 또는 자일렌(xylene) 등을 들 수 있다. 상기 알콕시알칸 용매로는 디메톡시에탄(dimethoxy ethane) 또는 디에톡시에탄(diethoxy ethane) 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 카보네이트 용매의 구체적인 예로는 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 디프로필카보네이트(dipropylcarbonate, DPC), 메틸프로필카보네이트(methylpropylcarbonate, MPC), 에틸프로필카보네이트(ethylpropylcarbonate, EPC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌카보네이트(butylenes carbonate, BC), 또는 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등을 들 수 있다.
- [0078] 삭제
- [0079] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지(1)에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (단, a 및 b는 자연수, 바람직하게는 $1 \leq a \leq 20$ 이고, $1 \leq b \leq 20$ 임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 리튬염을 전해질에 용해시키면, 상기 리튬염은 리튬 이차 전지(1) 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하

고, 양극(5)과 음극(3) 간의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.6mol% 미만인 경우 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2mol%를 초과하는 경우 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다. 이와 같은 전해질의 전도도 및 리튬 이온의 이동성을 고려하면, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에서 대략 0.7mol% 내지 1.6mol%로 조절되는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0081] 상기 전해질은 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해질에 사용될 수 있는 첨가제(이하, '기타 첨가제'라 함)를 더 포함할 수 있다.

[0082] 상기 기타 첨가제의 구체적인 예로는 비닐렌카보네이트(vinylencarbonate, VC), 메탈플루오라이드(metal fluoride, 예를 들면, LiF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆, WF₆, CoF₂, CoF₃, CrF₂, CsF, ErF₃, PF₃, PbF₃, PbF₄, ThF₄, TaF₅, SeF₆ 등), 글루타노나이트릴(glutaronitrile, GN), 숙시노나이트릴(succinonitrile, SN), 아디포나이트릴(adiponitrile, AN), 3,3'-티오디프로피오나이트릴(3,3'-thiodipropionitrile, TPN), 비닐에틸렌카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 디플루오로에틸렌카보네이트(difluoroethylenecarbonate), 플루오로디메틸카보네이트(fluorodimethylcarbonate), 플루오로에틸메틸카보네이트(fluoroethylmethylcarbonate), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 디플루오로(옥살레이트) 보레이트(Lithium difluoro (oxalate) borate, LiDFOB), 리튬(말로네이트 옥살레이트)보레이트(Lithium (malonato oxalato) borate, LiMOB) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 포함할 수 있다. 상기 기타 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0083] 상기 세퍼레이터(7)로는 통상 리튬 이차 전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 본 실시예에서는 원통형 리튬 이차 전지(1)를 예로 들어 설명하였으나, 본 발명의 기술이 원통형 리튬 이차 전지(1)로 한정되는 것은 아니며, 전지로서 작동할 수 있으면 어떠한 형상으로도 가능할 수 있다.

[0085] 상기와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 방전용량, 사이클 수명 특성 및 율특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 빠른 충전 속도가 요구되는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 기기나, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 전기 자동차 분야, 그리고 중대형 에너지 저장 시스템에 유용하다.

[0086] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0087] [제조예: 음극활물질의 제조]

[0088] 리튬염인 수산화 리튬을 물에 용해시킨 용액(리튬 소스)에 산화 티타늄을 물에 용해시킨 용액(티타늄 소스)을 4:5의 비율로 투입하였다. 상기 용해액을 교반 및 건조시켜 전구체를 제조한 후 이를 750℃에서 소성하여 O⁻ 및 CO₂⁻를 포함하는 표면작용기를 갖는 리튬티탄산화물(Li₄Ti₅O₁₂)을 포함하는 코어를 제조하였다. 상기 Li₄Ti₅O₁₂ 분말은 평균 입자크기가 8μm였다.

[0089] 상기 표면작용기를 갖는 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 2 중량%의 아세트산 수용액에 1시간 동안 침지한 후 꺼내어 80℃에서 6시간동안 진공 건조하여 음극활물질을 제조하였다.

[0090] [실시예: 리튬 이차 전지의 제조]

[0091] 상기 제조예에서 제조한 음극 활물질과, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 92:4:4의 비율로 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극 활물질층을 형성하였다.

[0092] 대극으로는 Li 메탈을 이용하였다.

[0093] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[0094] [비교예 1: 리튬 이차 전지의 제조]

[0095] 음극활물질로서 표면처리되지 않은 Li₄Ti₅O₁₂ 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0096] [비교예 2: 리튬 이차 전지의 제조]

[0097] 음극활물질로서 Li₄Ti₅O₁₂ 분말과 아세트산무수물분말, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 91.5:0.5:4:4의 비율로 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극 활물질층을 형성하였다.

[0098] 상기에서 제조한 음극을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0099] [실험예 1: 음극 활물질의 특성 평가]

[0100] 상기 제조예 및 비교예 1에서 아세트산 수용액에 침지한 후 80℃ 진공건조 후의 음극활물질에 대하여 전위차 적정기(pH titration 방법, Model: Metrohm 736 GP Titrino)와 FT-IR을 이용하여 상기 실시예 및 비교예 1에서 사용된 음극활물질의 잔류 LiOH와 Li₂CO₃의 양을 측정하였다. 측정된 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

잔류량(ppm)	LiOH	Li ₂ CO ₃	Total
실시예	436	1412	1848
비교예 1	524	1631	2155

[0102] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예는 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 1848ppm이 검출된 반면, 표면처리되지 않은 음극활물질을 사용한 비교예 1은 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 2155ppm이 검출되었다. 즉, 표면처리된 음극활물질을 사용하는 실시예의 경우 음극활물질 표면에서의 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 감소한 것을 확인하였다.

[0103] [실험예 2: 음극 활물질의 특성 평가]

[0104] 상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차 전지의 충,방전시 발생하는 수분량을 알아보기 위하

여 Karl Fischer 측정법을 이용하여 잔존 수분량을 측정하였다.

표 2

잔류량(ppm)	수분량
실시예	658
비교예 1	1847
비교예 2	941

상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 표면에 아세트산 무수물이 표면처리 되어있는 실시예의 경우 잔류 수분이 표면처리 되어있지 않은 비교예 1 및 산무수물을 코어와 단순 혼합한 비교예 2에 비해 적은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 표면에 산무수물이 효과적으로 수분을 흡습하는 것을 알 수 있었다.

[실험예 3: 리튬 이차 전지의 입출력 특성 측정]

상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 리튬 이차 전지의 입출력 특성을 측정하였다.

상세하게는, 상기 실시예에서 제조한 리튬 이차 전지 코인 형태의 반전지에 대해 각각 상온 조건(25℃)에서 3.0V 내지 5mV 범위 내에서 각기 0.1C, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C의 전류밀도로 충,방전 테스트를 실시하였다.

그 결과로서, 상온(25℃)에서의 C-rate에 따른 용량 유지율을 도 2에 나타내었다. 첫 번째 사이클에서는 용량이 동일하였으나, 여섯 번째 사이클에서 실시예의 용량 유지율은 80%가 유지된 반면 비교예 1 및 2의 용량 유지율은 두 번째 사이클부터 가파르게 떨어지며 여섯 번째 사이클에서는 75%에 그쳤다.

실험결과, 실시예의 전지는 비교예 1 및 2의 전지에 비해 현저히 우수한 입출력 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

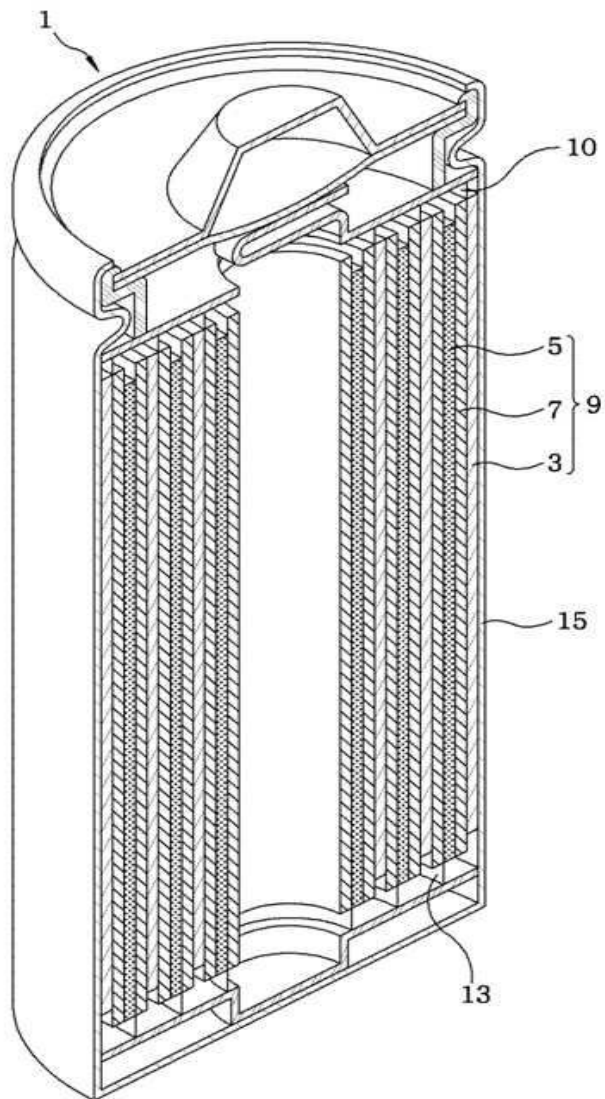
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

- 1: 리튬 이차 전지
- 3: 음극
- 5: 양극
- 7: 세퍼레이터
- 9: 전극 조립체
- 10, 13: 리드 부재
- 15: 케이스

도면

도면1



도면2

