(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0093709
(43) 공개일자 2018년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/42* (2014.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0020178
(22) 출원일자 2017년02월14일
심사청구일자 2017년02월14일

(71) 출원인
세방전지(주)
서울특별시 강남구 선릉로 433 (역삼동)
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
백동호
광주광역시 광산구 신가삼효로 14-7, 신가빌 302호 (신가동)
김태신
광주광역시 광산구 풍영로170번길 39-26, 506동 403호 (장덕동, 성덕마을 대방노블랜드5차)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈

전체 청구항 수 : 총 11 항

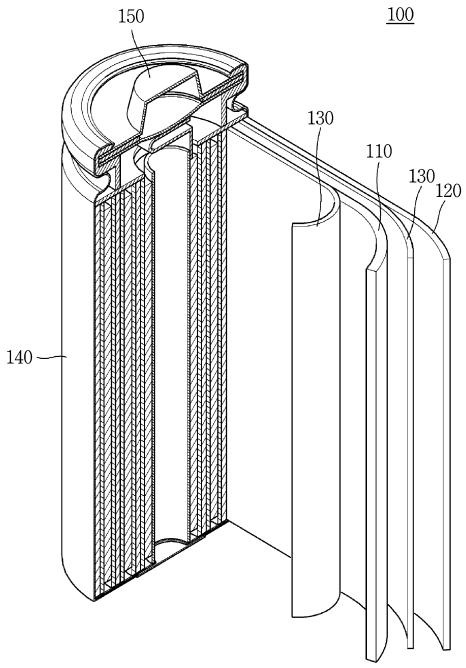
(54) 발명의 명칭 **포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액은 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함함에 따라, 고온에서도 안정하며 저항이 낮은 SEI 피막을 형성할

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



수 있는 전해액을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액을 포함하는 리튬이차전지는 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 무기나노입자를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극; 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극슬러리를 이용한 음극합제가 형성된 음극; 및 분리막;을 포함함에 따라, 고온에서도 안정하며 저항이 낮은 SEI 피막을 형성할 수 있을 뿐 아니라, 고온에서 양극으로부터 리튬이온의 과도한 용출을 방지할 수 있어 고온 특성이 향상된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자
김희중
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 114동 1601호 (상남동, 대동아파트)
이용민
대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96 (구암동)
유명현
대전광역시 유성구 농대로 55, G동 3호 (궁동, 대동빌리지)
박주남
대전광역시 대덕구 홍도로 123 (중리동)
이후길
대전광역시 중구 부용로 41번길 50, 102동 306호 (부사동, 참좋은도시형생활주택)
진다희
대전광역시 중구 태평로 89, 53동 113호 (태평동, 삼부아파트5단지)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전해액에서

상기 첨가제는 상기 용매 100 중량부를 기준으로 1 ~ 5 중량부로 포함되며, 상기 염은 상기 용매 1L 기준으로 0.5 ~ 2 mol로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는

상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 상기 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 프로필렌카보네이트(PC), 플루오로에틸렌카보네이트(FPC), 석시노니트릴(SN), 부틸렌카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 5

양극 활물질, 도전재, 바인더 및 무기나노입자를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극;

음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극슬러리를 이용한 음극합제가 형성된 음극;

리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 및

분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 양극슬러리는

상기 양극슬러리 총 중량 기준으로 상기 양극 활물질 70 ~ 95 중량%, 상기 도전재 1 ~ 10 중량%, 상기 바인더 3 ~ 15 중량% 및 상기 무기나노입자 0.1 ~ 5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 $LiFePO_4$(Lithium iron phosphate)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 무기나노입자는 Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_3, SnO_2, CeO_2, MgO, Ag_2S, As_2S_3, CdS, CuS, Cu_2S, FeS, FeS_2, HgS, MoS_2, Ni_3S_2, NiS, NiS_2, PbS, TiS_2, MnS, Sb_2S_3, AlF_3, MgF_2, CoF_3 및 NaF로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 무기나노입자는 입경이 10 ~ 1000 나노미터인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 전해액에서

상기 첨가제는 상기 용매 100 중량부를 기준으로 1 ~ 5 중량부로 포함되며, 상기 염은 상기 용매 1L 기준으로 0.5 ~ 2 mol로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 첨가제는

상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 상기 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대용 전자기기들의 사용이 증가하면서, 휴대용 전자기기들의 소형화, 경량화 및 박막화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 따라, 이들의 전원 공급 장치인 리튬이차전지 또한 소형이면서도 가볍고, 에너지 밀도가

높아 장시간의 충방전이 가능할 뿐 아니라 상온 내지 고온에서 우수한 성능을 가지는 것이 요구되고 있다.

[0003] 리튬이차전지는 전지의 용량과 전압을 결정하는 양극, 음극, 전해액, 분리막으로 구성되며, 양극 활물질은 주로 리튬을 함유한 금속산화물로 형성되어 리튬 이온을 공급한다. 또한, 리튬이차전지는 충전과 방전을 반복하는데, 양극의 리튬을 함유한 금속산화물이 전해액에서 리튬이온과 전자로 분리되고 분리된 리튬이온이 음극으로 이동하면서 충전이 이루어지며, 음극으로 이동한 리튬이온이 전해액을 통해 양극으로 이동하며 전자는 도선을 통해 양극으로 이동하면서 방전이 이루어진다. 특히, 상기와 같이 리튬이온이 음극에서 양극으로 이동하여 리튬이차전지가 방전되면서 전기에너지를 발생시킴으로써 전자기기들에 전원을 공급할 수 있다.

[0004] 한편, 상기와 같이 리튬이차전지가 충전되거나 방전되는 동안, 리튬을 함유한 금속산화물로 구성된 양극 활물질로부터 리튬이 계속해서 전해액으로 용출되는데, 이때, 리튬이 과도하게 용출되면서 양극의 구조가 균일하지 못하고, 리튬이온과 전해액의 부반응으로 인한 침전물, 부산물 등이 발생되어 전지의 성능 및 안정성이 저하되는 문제가 있었다. 또한, 음극의 표면에 형성되는 SEI(Solid Electroyte interface) 피막 형성 중 유기 용매의 분해로 인해 전지 내부에 가스가 발생되어, 전지가 팽창되거나 폭발하는 문제가 있었다.

[0005] 이에 따라, 대한민국 공개특허 제 10-2016-0024776호에서는 양극 활물질의 표면에 폴리이미드(PI) 및 카본블랙을 포함하는 나노 피막을 형성하여, 양극 활물질과 전해액의 직접적인 접촉을 방지하고, 부반응을 억제하여 리튬이차전지의 수명 특성을 향상시키고 있으나, 상기된 특허는 양극 활물질의 표면에 피막을 형성하여 전해액과의 부반응만을 억제시키고 있을 뿐, SEI 피막 형성 시 가스가 발생을 억제시키는 것과 55 ~ 60 ℃ 이상의 고온에서 전지의 저장 성능 및 수명 특성을 향상시키는 것에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.

[0006] 또한, 대한민국 공개특허 제 10-2015-0007145호에서는 화학식 1(미도시)로 표시되는 화합물인 전해질용 첨가제를 포함하여, 안정성 및 낮은 저항을 가지는 SEI 피막을 형성하고 있으나, 고온에서 전지의 용량 유지율이 떨어지는 문제가 있었다. 즉, 상온 뿐 아니라 고온에서도 양극으로부터 리튬이 과도하게 용출되는 것을 방지하여 안정적인 상태를 유지할 뿐 아니라 저항이 낮은 SEI 피막을 형성할 수 있는 리튬이차전지에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0024776호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2015-0007145호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 첫 번째 목적은 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함함으로써, 고온에서도 안정하며 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 안정한 SEI 피막을 형성할 수 있는 전해액을 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 두 번째 목적은 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 무기나노입자를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극; 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극슬러리를 이용한 음극합제가 형성된 음극; 및 분리막;을 포함함에 따라, 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 안정한 SEI 피막을 형성하면서도 고온에서 양극으로부터 전이금속이 과도하게 용출되는 것을 방지함으로써, 고온 특성이 현저히 향상된 리튬이차전지를 제공하는 데에 있다.

[0010] 본 발명의 목적은 상기된 바와 같은 기술적 과제로 한정되지 않으며, 이하의 설명으로부터 또 다른 기술적 과제가 도출될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 첫 번째 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium

tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액을 제공한다.

[0012] 상기 전해액에서 상기 첨가제는 상기 용매 100 중량부를 기준으로 1 ~ 5 중량부로 포함되며, 상기 염은 상기 용매 1L 기준으로 0.5 ~ 2 mol로 포함될 수 있다.

[0013] 상기 첨가제는 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 상기 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 프로필렌카보네이트(PC), 플루오로에틸렌카보네이트(FPC), 석시노니트릴(SN), 부틸렌카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 두 번째 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 무기나노입자를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극; 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극슬러리를 이용한 음극합제가 형성된 음극; 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 및 분리막을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0016] 상기 양극슬러리는 상기 양극슬러리 총 중량 기준으로 상기 양극 활물질 70 ~ 95 중량%, 상기 도전재 1 ~ 10 중량%, 상기 바인더 3 ~ 15 중량% 및 상기 무기나노입자 0.1 ~ 5 중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 양극 활물질은 $LiFePO_4$(Lithium iron phosphate)일 수 있다.

[0018] 상기 무기나노입자는 Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_3, SnO_2, CeO_2, MgO, Ag_2S, As_2S_3, CdS, CuS, Cu_2S, FeS, FeS_2, HgS, MoS_2, Ni_3S_2, NiS, NiS_2, PbS, TiS_2, MnS, Sb_2S_3, AlF_3, MgF_2, CoF_3 및 NaF로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 무기나노입자는 입경이 10 ~ 1000 나노미터일 수 있다.

[0020] 상기 전해액에서 상기 첨가제는 상기 용매 100 중량부를 기준으로 1 ~ 5 중량부로 포함되며, 상기 염은 상기 용매 1L 기준으로 0.5 ~ 2 mol로 포함될 수 있다.

[0021] 상기 첨가제는 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 상기 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 전해액은 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함함에 따라, 고온에서 안정하면서도 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 안정한 SEI 피막을 형성할 수 있는 전해액을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 적정 비율로 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 무기나노입자를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극; 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극슬러리를 이용한 음극합제가 형성된 음극; 및 분리막;을 포함함에 따라, 상온과 고온에서 안정하면서도 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있을 뿐 아니라, 고온에서 양극으로부터 전이금속이 과도하게 용출되는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 리튬이차전지의 고온 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지를 도시한 도면이다.

도 2는 도 1에 도시된 리튬이차전지 양극의 단면을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전해액을 구성하는 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 첨가제의 구조식을 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전해액을 구성하는 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate) 첨가제의 구조식을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본 발명의 명세서 및 청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정 해석되지 아니하며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0027] 본 발명의 명세서 전체에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 발명의 명세서 전체에 있어서, "A 및/또는 B"는, A 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지를 도시한 도면이며, 도 2는 도 1에 도시된 리튬이차전지의 양극의 단면을 도시한 도면이고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전해액을 구성하는 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 첨가제의 구조식을 도시한 도면이며, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전해액을 구성하는 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate) 첨가제의 구조식을 도시한 도면이다.

[0031] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하에서는 '포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액'을 '전해액'으로 간략하게 호칭할 수 있으며, '포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액을 포함하는 리튬이차전지'를 '리튬이차전지'로 간략하게 호칭할 수 있다.

[0033] (1)본 발명에서는 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액을 제공한다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액은 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하며, 이에 따라, 고온에서도 안정하며 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있는 전해액을 제공할 수 있다. 특히, 본 실시예의 전해액은 첨가제는 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함할 수 있다.

[0035] 본 실시예에 따른 전해액은 용매를 포함(청구항1)하며, 용매는 리튬이온의 이동을 돕는 염을 용해시키기 위해 사용되는 것으로서, 본 실시예에서 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 프로필렌카보네이트(PC), 플루오로에틸렌카보네이트(FPC), 석시노니트릴(SN), 부틸렌카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 이때, 바람직하게 본 실시예에 따른 전해액의 용매는 에틸렌카보네이트(EC) 30 ~ 40 부피%, 에틸메틸카보네이트(EMC) 50 ~ 60 부피%, 디에틸카보네이트(DEC) 5 ~ 13 부피%로 혼합된 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 에틸렌카보네이트(EC) 35 부피%, 에틸메틸카보네이트(EMC) 55 부피%, 디에틸카보네이트(DEC) 10 부피%로 혼합된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0037] 본 실시예에 따른 전해액은 첨가제를 포함하며, 본 실시예의 첨가제는 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함한다. 특히, 리튬 테트라플루오로포스페이트는 도 3에 도시된 구조일 수 있으며, 리튬 디플루오로비스포스페이트는 도 4에 도시된 구조를 가질 수 있다.

[0038] 일반적으로 리튬이차전에서는 양극으로부터 용출되어 음극으로 이동한 리튬이온과 음극의 탄소물질이 반응하여, 음극의 표면에 SEI(Solid electrolyte interface) 피막이 형성될 수 있다. 이러한, SEI 피막은 리튬이온과 음극 활물질 또는 음극의 탄소물질과의 부반응을 억제할 뿐 아니라 리튬이온을 선택적으로 통과시켜 음극으로 이동시킴으로써, 전지 내부의 흐름을 원활하게 하여 전지의 특성을 향상시킨다.

[0039] 한편, 전해액의 온도가 증가할수록 상기와 같은 특성이 저하될 뿐 아니라 SEI 피막 형성 시 가스가 발생되어 전지가 팽창하거나 폭발하는 문제가 있는데, 본 실시예에서는 상기와 같이 전해액의 첨가제로서 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 포함함에 따라, 상온 뿐 아니라 고온에서도 안정하며 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있다.

[0040] 본 실시예에서 전해액이 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제를 포함하면, SEI 피막 상에 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트로 이루어진 포스페이트층을 형성할 수 있다.

[0041] 즉, SEI 피막 상에 형성된 포스페이트층이 SEI 피막의 안정성을 향상시킴으로써 가스 발생 및 부반응을 억제할 수 있다. 이때, SEI 피막 상에 형성된 포스페이트층은 SEI 피막의 표면 내지 외측의 전체를 감싸도록 코팅된 형태일 수도 있으며, SEI 피막의 표면 내지 외측의 일부를 덮도록 코팅된 형태일 수 있다.

[0042] 또한, 도 3 및 도 4에 개시된 바와 같이, 리튬 테트라플루오로포스페이트과 리튬 디플루오로비스포스페이트는 반드시 플루오린(Fluorine)을 포함한다. 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트 또는 리튬 디플루오로비스포스페이트의 플루오린과 리튬이온은 반응하여 리튬플로라이드(LiF)를 생성하는데, 이러한 리튬플로라이드는 상기 포스페이트층에 포함되어 SEI 피막을 더욱 견고하게 하여, 상온 뿐 아니라 고온에서도 안정하며 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막의 형성을 돕는다. 이때, 리튬플로라이드는 상기 포스페이트층에 균일하게 분산된 형태일 수 있다.

[0043] 상기된 바와 같은 첨가제는 특히, 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함함에 따라, 상온 뿐 아니라 55 ~ 60 ℃ 이상의 고온에서도 상기와 같은 특성이 우수한 SEI 피막을 형성할 수 있다.

[0044] 본 실시예의 전해액의 첨가제는 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비, 바람직하게는 1 : 3 ~ 3 : 1의 중량비, 더욱 바람직하게는 1 : 2 ~ 2 : 1의 중량비, 가장 바람직하게는 1 : 1.5 ~ 1.5 ~ 1의 중량비로 포함할 수 있다.

[0045] 상기 첨가제가 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함하면, 상온 뿐 아니라 55 ~ 60 ℃의 고온에서도 안정하며 리튬이차전지 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막의 형성할 수 있어, 이를 포함하는 리튬이차전지의 고온 특성을 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 실시예의 전해액은 용매 100 중량부를 기준으로 상기 첨가제를 1 ~ 5 중량부, 바람직하게는 1 ~ 4 중량부, 더욱 바람직하게는 2 ~ 3 중량부로 포함할 수 있다. 만약, 본 실시예의 전해액이 용매 100 중량부를 기준으로 첨가제를 1 중량부 미만으로 포함할 경우에는, 포스페이트층이 얇거나 리튬플로라이드가 충분히 형성되지 못하게 될 수 있고, 이로 인해, 상온과 고온에서 SEI 피막이 붕괴되거나, 붕괴된 SEI 피막이 재형성되면서 리튬이차전지 내부의 저항이 증가하는 문제가 있을 수 있다. 반면, 본 실시예의 전해액이 용매 100 중량부를 기준으로 첨가제를 5 중량부를 초과하여 포함할 경우에는, SEI 피막 상에 형성된 포스페이트층의 두께가 두꺼워질 뿐 아니라 리튬플로라이드가 과도하게 형성되어 침전되거나 음극의 외측을 감싸 리튬이온 및 전지의 흐름을 방해하여 전지의 특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0047] 본 실시예에 따른 전해액은 염을 포함하며, 염은 양극으로부터 전해액으로 용출되어 형성된 리튬이온이 이동할 수 있는 이동통로와 같은 역할을 한다. 본 실시예의 염은 리튬염이며, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$, LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$, LiF, $LiNO_3$, $LiN(CN)_2$, $LiCF_3CF_3(CF_3)_2CO$, $LiCF_3CO_2$, LiSCN 및 이들의 혼합물 일 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 리튬이차전지에 적용될 수 있는 모든 종류의 리튬염이 적용될 수 있다. 또한, 상기에서 x 및 y는 자연수이다.

[0048] 본 실시예의 전해액은 용매 1L 기준으로 염을 0.5 ~ 2 mol 포함하며, 바람직하게는 0.7 ~ 1.5 mol, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 1.2 mol로 포함할 수 있다. 만약, 본 실시예의 전해액이 용매 1L 기준으로 염을 0.5 mol 미만으로 포함할 경우에는 리튬이온의 원활한 이동이 어려울 수 있으며, 전해액이 용매 1L 기준으로 염을 2 mol을 초과하

여 포함할 경우에는 전해액의 점도가 높아져 리튬이온의 원활한 이동이 어려울 수 있다.

[0051] (2)본 발명에서는 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0052] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지(100)는 도 1에 도시된 바와 같이, 양극 활물질(113), 도전재(119), 바인더(117) 및 무기나노입자(115)를 포함하는 양극 슬러리를 이용한 양극 합제(112)가 형성된 양극(110); 음극(120) 활물질 및 바인더(117)를 포함하는 음극(120)슬러리를 이용한 음극(120)합제가 형성된 음극(120); 상기 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하는 전해액; 및 분리막(130)을 포함한다.

[0053] 상기된 바와 같이, 본 실시예의 리튬이차전지(100)의 양극(110)은 무기나노입자(115)를 포함함에 따라 고온에서 양극 활물질(113)을 구성하는 리튬을 함유한 금속산화물이 전해액 내로 과도하게 용출되어 양극(110)의 구조가 무너지거나 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 실시예의 리튬이차전지(100)는 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 포함하는 전해액을 포함함에 따라, 상온 뿐 아니라 고온에서도 안정하며 리튬이차전지(100) 내부의 저항 증가를 억제할 수 있는 SEI 피막의 형성할 수 있어, 리튬이차전지(100)의 고온 특성이 향상될 수 있다.

[0054] 양극(110)은 양극기판(111) 상에 양극 활물질(113), 도전재(119), 바인더(117) 및 무기나노입자(115)를 포함하는 양극 슬러리를 이용한 양극 합제(112)가 형성된 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 양극(110)은 양극기판(111) 상에 양극 활물질(113), 도전재(119), 바인더(117) 및 무기나노입자(115)가 균일하게 혼합되어 있는 양극 슬러리가 경화된 양극 합제(112)가 형성된 형태이며, 양극기판(111)의 단면 또는 양면에 양극 합제(112)가 형성된 형태일 수 있다(미도시).

[0055] 본 실시예의 양극기판(111)은 리튬이차전지(100)의 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어, 양극기판(111)은 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 및 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리된 알루미늄이나 스테인레스 스틸이 사용될 수 있다. 한편, 본 실시예의 양극기판(111)의 표면은 매끄러울 수도 있으며, 양극기판(111)의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 합제(112)와의 접착력을 높일 수도 있다.

[0056] 이러한 본 실시예의 양극기판(111)은 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 형성될 수 있다. 또한, 상기와 같은 양극기판(111)의 두께는 1 ~ 500 마이크로미터, 5 ~ 300 마이크로미터, 바람직하게는 10 ~ 100 마이크로미터이 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0057] 도 2에 도시된 바와 같은 양극 합제(112)를 형성하기 위한, 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 활물질(113), 도전재(119), 바인더(117) 및 무기나노입자(115)를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질(113), 도전재(119), 바인더(117) 및 무기나노입자(115)의 균일한 혼합을 위해 별도의 용매가 추가로 포함될 수 있다.

[0058] 특히, 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 양극 활물질(113) 70 ~ 95 중량%, 도전재(119) 1 ~ 10 중량%, 바인더(117) 3 ~ 15 중량% 및 무기나노입자(115) 0.1 ~ 5 중량%를 포함함에 따라, 상온 뿐 아니라 고온에서 양극 활물질(113)을 구성하는 전이금속의 과도한 용출을 억제하여 양극(110)의 구조가 무너지거나 별도의 부반응을 방지함으로써, 본 실시예에 따른 양극(110)의 장기 안정성을 향상시킬 수 있다. 한편, 양극 합제(112)의 두께는 10 ~ 250 마이크로미터일 수 있다.

[0059] 양극 활물질(113)은 리튬이차전지(100)에 리튬을 제공하며, $LiFePO_4$, LiCoO2, LiNiO2, LiMnO2, Li2CuO2, 바나듐 산화물, 니켈 사이트형 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 복합 산화물 및 이들의 혼합물 뿐 아니라 공지된 리튬을 함유한 금속산화물이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 $LiFePO_4$(Lithium iron phosphate)을 양극 활물질(113)로 사용할 수 있다. 특히, 본 실시예에서는 양극 활물질(113)로서 $LiFePO_4$을 사용함에 따라, 더욱 우수한 장기 안정성 및 전지 효율을 가질 수 있다.

[0060] 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 양극 활물질(113)을 70 ~ 95 중량%, 바람직하게는 75 ~ 90 중량%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 90 중량%로 포함할 수 있다. 만약, 본 실시예의 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량 기준으로 양극 활물질(113)을 70 중량% 미만으로 포함할 경우에는 리튬이온이 충분히 형성되지 않아 리튬이차전지(100)의 용량이 줄어들고 효율이 낮은 문제가 있을 수 있으며, 양극 슬러리 총 중량 기준으로 양극

활물질(113)을 95 중량%를 초과하여 포함할 경우에는 양극 활물질에 비해 상대적으로 도전재(119)가 부족하여 전도성이 저하될 뿐 아니라 바인더(117)가 충분하지 못해 접착력이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0061] 무기나노입자(115)는 도 2에 도시된 바와 같이, 양극합제에서 양극 활물질(113) 사이사이에 균일하게 분산되어 있을 수 있으며, 무기나노입자(115)에 의해 양극 활물질(113)로부터 전이금속이 과도하게 용출되는 것이 방지할 뿐 아니라 전극의 젖음성이 향상되고, 전지 내부의 저항이 낮아져 장기 안정성이 향상될 수 있다. 상기 전이금속은 상기 리튬을 함유한 금속산화물의 Fe, Co, Ni, Mn, Cu 등 일 수 있다.

[0062] 상기의 무기나노입자(115)는 입경이 나노크기이면서 부도체이고, 열적으로 안정한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 무기나노입자(115)는 Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_3, SnO_2, CeO_2, MgO, Ag_2S, As_2S_3, CdS, CuS, Cu_2S, FeS, FeS_2, HgS, MoS_2, Ni_3S_2, NiS, NiS_2, PbS, TiS_2, MnS, Sb_2S_3, AlF_3, MgF_2, CoF_3 및 NaF로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0063] 특히, 상기의 무기나노입자(115)는 입경이 10 ~ 1000 나노미터, 바람직하게는 100 ~ 800 나노미터, 더욱 바람직하게는 300 ~ 500 나노미터일 수 있다.

[0064] 만약, 무기나노입자(115)의 입경이 10 나노미터 이하인 경우에는 크기가 미세하여 과량의 무기나노입자(115)가 필요로 하며, 무기나노입자(115)들이 서로 뭉쳐 덩어리를 형성하여 양극 활물질(113) 사이에 균일하지 분산되지 못하는 문제가 있을 수 있다. 반면, 무기나노입자(115)의 입경이 1000 나노미터를 초과할 경우에는 양극 합제(112) 내의 양극 활물질(113) 간의 사이에 균일하게 분산되어 있지 못해 전이금속의 용출을 방지하는 데에 어려움이 있을 뿐 아니라. 전극의 젖음성이 낮아져 리튬이차전지(100)의 내부 저항이 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[0065] 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 무기나노입자(115)를 0.1 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.1 ~ 4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 3 중량%로 포함할 수 있다.

[0066] 만약, 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량 기준으로 무기나노입자(115)를 0.1 중량% 미만으로 포함할 경우에는, 상기와 같은 무기나노입자(115)의 효과가 미미하여 양극 활물질(113)로부터 전이금속이 과도하게 방출될 수 있으며, 전극의 젖음성이 낮아 리튬이차전지(100) 내부의 저항이 증가되는 문제가 있을 수 있다. 반면, 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량기준으로 무기나노입자(115)를 5 중량%를 초과하여 포함할 경우에는, 부도체인 무기나노입자(115)가 저항체로 작용하여 전지의 전기화학 특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0067] 도전재(119)는 전자의 흐름을 돕는 것으로, 본 실시예에 따른 리튬이차전지(100)의 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 도전재(119)는 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0068] 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 도전재(119)를 1 ~ 10 중량%, 바람직하게는 2 ~ 9 중량%, 더욱 바람직하게는 3 ~ 8 중량%로 포함할 수 있다. 만약, 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량 기준으로 도전재(119)를 1 중량% 미만으로 포함할 경우 전자의 흐름을 돕는 효과가 미미할 수 있으며, 양극 슬러리 총 중량 기준으로 도전재(119)를 10 중량%를 초과하여 포함할 경우 전도성이 향상되나 이로 인한 전지 성능의 향상에는 한계가 있어 경제적이지 못할 뿐 아니라, 오히려 전지의 용량이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0069] 바인더(117)는 상기 양극 활물질(113), 무기나노입자(115), 도전재(119)의 결합을 도울 뿐 아니라 본 실시예의 양극 슬러리가 기판 상에 충분히 부착될 수 있도록 돕는 역할을 할 수 있다. 특히, 바인더(117)의 경화에 의해 양극 슬러리가 경화되면서 기판 상에 양극 합제(112)를 형성할 수 있다. 바인더(117)는 리튬이차전지(100)에 적용될 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 불소 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0070] 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 바인더(117)를 3 ~ 15 중량%, 바람직하게는 4 ~ 12 중량%, 더욱 바람직하게는 5 ~ 10 중량%를 포함할 수 있다.

[0071] 만약, 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량 기준으로 바인더(117)를 3 중량% 미만으로 포함할 경우에는 상기 양극 활물질(113), 무기나노입자(115) 및 도전제 간의 결합력이 저하될 뿐 아니라 균일하게 혼합되지 못하며, 양극 슬러리의 사용성이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 양극 슬러리 총 중량 기준으로 바인더(117)를 15 중량%를 초과하여 포함할 경우에는 양극 슬러리의 점도가 높아져 사용성이 저하될 뿐 아니라 바인더(117) 내에 상기의

양극 활물질(113), 무기나노입자(115), 도전재(119) 등이 균일하게 분산되어 있지 못하는 문제가 있을 수 있다. 이에 따라, 리튬이차전지(100)의 성능이 저하될 수 있다.

[0072] 용매는 상기 양극 활물질(113), 무기나노입자(115), 도전재(119) 및 바인더(117)의 균일한 혼합과 양극 슬러리의 점도 조절을 위해 사용되는 것이다. 용매는 리튬이차전지(100)에 적용될 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 이소프로필 알코올, N-메틸피릴리돈, 아세톤 등 일 수 있다.

[0073] 본 실시예에서 용매는 필요에 따라 추가적으로 사용될 수 있는 것이며, 양극 슬러리의 용매는 가열, 압착 등의 공정을 통해 양극 슬러리가 경화되어 양극 합제(112)가 되는 과정에서 증발될 수 있다. 한편, 양극 슬러리를 양극기판(111)에 도포 내지 코팅하는 방법은 당업계에 공지된 모든 방법이 적용될 수 있다.

[0074] 본 실시예의 양극 슬러리는 양극 슬러리 총 중량 기준으로 용매를 0.5 ~ 10 중량%로 포함할 수 있다. 만약, 양극 슬러리가 양극 슬러리 총 중량 기준으로 용매 0.5 중량% 미만을 포함할 경우에는 양극 슬러리의 점도가 높아 사용성이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 반면, 양극 슬러리 총 중량 기준으로 10 중량%를 초과하여 포함할 경우에는 점도가 지나치게 낮아져 사용성이 저하될 뿐 아니라 양극 활물질(113), 무기나노입자(115), 도전재(119) 간의 결합력이 저하되고, 양극 슬러리의 접착력이 저하되어 양극기판(111)으로부터 양극 합제(112)가 쉽게 분리되는 문제가 있었다.

[0075] 음극(120)은 음극(120)기판 상에 음극(120) 활물질 및 바인더를 포함하는 음극(120)슬러리를 이용한 음극(120) 합제가 형성된 것이다. 음극(120)의 단면(미도시)은 음극(120)기판 상에 음극(120) 활물질 및 바인더가 균일하게 혼합되어 있는 음극(120)슬러리가 경화된 음극(120)합제가 형성된 형태이며, 음극(120)기판의 단면 또는 양면에 음극(120)합제가 형성될 수 있다(미도시). 한편, 음극(120)합제의 두께는 10 ~ 250 마이크로미터일 수 있다.

[0076] 본 실시예의 음극(120)기판은 리튬이차전지(100)의 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 및 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리된 알루미늄이나 스테인레스 스틸이 사용될 수 있다. 한편, 본 실시예의 음극(120)기판의 표면은 매끄러울 수도 있으며, 음극(120)기판의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극(120)합제와의 접착력을 높일 수도 있다.

[0077] 이러한 본 실시예의 음극(120)기판은 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 형성될 수 있다. 또한, 상기와 같은 음극(120)기판의 두께는 1 ~ 500 마이크로미터, 5 ~ 300 마이크로미터, 바람직하게는 10 ~ 100 마이크로미터이 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0078] 음극(120) 활물질은 리튬이차전지(100)에 적용될 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 연화탄소, 경화탄소, 천연 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정치피계 탄소섬유 등을 포함하는 탄소재, 리튬 금속, 규소, 주석 및 이들의 혼합물 일 수 있다. 또한, 바인더(117)는 리튬이차전지(100)에 적용될 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 양극에 적용된 것과 동일할 수 있다. 또한, 음극(120)슬러리는 필요에 따라 추가적으로 용매를 사용할 수 있으며, 리튬이차전지(100)에 적용될 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 양극(110)에 적용된 것과 동일할 수 있다.

[0079] 전해액은 본 발명에 따른 포스페이트계 화합물을 포함하는 것으로, 전해액은 리튬 테트라플루오로포스페이트(Lithium tetrafluorophosphate) 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(Lithium difluorobisphosphate)를 포함하는 첨가제, 용매 및 염을 포함하며, 이에 따라, 고온에서도 안정하며 리튬이차전지(100) 내부의 저항 증가를 억제시킬 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있는 전해액을 제공할 수 있다.

[0080] 또한, 본 실시예의 전해액은 상기 첨가제를 용매 100 중량부 기준으로 1 ~ 5 중량부로 포함하며, 상기 염을 용매 1L 기준으로 0.5 ~ 2.0 mol로 포함할 수 있다. 특히, 본 실시예의 전해액은 첨가제를 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 5 ~ 5 : 1의 중량비로 포함함에 따라, 55 ~ 60 ℃의 고온에서도 안정하며, 리튬이차전지(100) 내부의 저항 증가를 억제시킬 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있는 SEI 피막을 형성할 수 있어 리튬이차전지(100)의 고온 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 본 발명(2)의 리튬이차전지(100)의 전해액은 상기의 본 발명(1)의 전해액과 동일하며, 본 발명(1)의 전해액의 내용을 모두 포함한다.

[0081] 분리막(130)은 음극(120)과 양극(110)을 물리적으로 분리하여 전자가 직접 흐르지 않도록 하고, 내부에 미세한 구멍을 통해 이온이 이동할 수 있게 하여 내부 흐름을 원활히 할 수 있다. 이러한, 분리막(130)은 리튬이차전지(100)에 적용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 이온 투과도가 높고, 전해액과의 친화도가 우수하며, 다공도가 높을 뿐 아니라 우수한 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막일 수 있다. 예를

들어, 분리막(130)은 다공성 고분자 필름, 다공성 부직포 등을 단층 또는 여러개 적층한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0082] 본 실시예의 리튬이차전지(100)는 상기와 같은 양극(110), 음극(120), 전해액 및 분리막(130)을 포함하며, 이로 인해 상온 뿐 아니라 55 ~ 60 ℃의 고온에서도 우수한 전지 효율을 가질 수 있다. 본 실시예의 리튬이차전지(100)는 양극(110)과 음극(120) 사이에 분리막(130)을 배치한 전극 조립체를 전지 용기(140)에 넣은 뒤, 전해질을 주입하고 봉입 부재(150)로 전지 용기(140)를 봉입함으로써 제조될 수도 있고, 양극(110)과 음극(120) 사이에 분리막(130)을 배치한 전극 조립체를 전해액에 함침시킨 뒤 이를 전지 용기(140)에 넣고 봉입 부재(150)로 전지 용기(140)를 봉입함으로써 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0083] 본 실시예의 리튬이차전지(100)의 크기, 형태, 외형의 색깔 또는 디자인 등은 제한되지 않으며, 본 실시예의 리튬이차전지(100)는 전원 공급으로 작동되는 모든 전자기기에 제한 없이 적용될 수 있다.

[0085] 이하 실시예, 비교예, 및 실험예를 통하여 본 발명의 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0087] **실시예**

[0088] **실시예 1**

[0089] 리튬이차전지는 알루미늄의 양극기판(두께:20 마이크로미터) 상에 $LiFePO_4$(양극 활물질) 84.5 g, 카본블랙(도전재) 6 g, 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더) 9 g 및 입경이 500 나노미터인 알루미나 입자 0.5 g를 포함하는 양극슬러리를 이용한 양극합제가 형성된 양극; 알루미늄의 음극기판(두께:20 마이크로미터) 상에 흑연(음극 활물질) 91 g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더) 9 g을 혼합한 음극슬러리를 이용한 음극;

[0090] 에틸렌카보네이트 350 mL, 에틸메틸카보네이트 550 mL 및 디에틸카보네이트 100 mL로 혼합된 용매 100 g, 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 1의 중량비로 포함하는 첨가제 3 g, $LiPF_6$(염) 1.15 M(mol/L)을 포함하는 전해액; 및 다공성 고분자 필름의 분리막으로 구성된다.

[0092] **실시예 2**

[0093] 리튬이차전지는 양극기판(알루미늄) 상에 $LiFePO_4$(양극 활물질) 94.5 g, 카본블랙(도전재) 2 g, 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더) 3 g 및 입경이 500 나노미터인 알루미나 입자 0.5 g을 포함하는 양극슬러리를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0094]

[0095] **실시예 3**

[0096] 에틸렌카보네이트 350 mL, 에틸메틸카보네이트 55 mL 및 디에틸카보네이트 10 mL로 혼합된 용매 100 g, 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 1의 중량비로 포함하는 첨가제 5 g, $LiPF_6$(염) 1.15 M을 포함하는 전해액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0098] **실시예 4 - 11**

[0099] 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트의 중량비가 하기의 표 1과 같으며, 나머지 조건은 실시예 1과 동일하다.

표 1

[0100]

	리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트(중량비)	
실시예 4	1	2
실시예 5	1	3
실시예 6	1	4
실시예 7	1	5
실시예 8	5	1
실시예 9	4	1
실시예 10	3	1
실시예 11	2	1

[0102] **비교예**

[0103] **비교예 1**

[0104] 입경이 500 나노미터인 알루미나 입자를 포함하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0106] **비교예 2**

[0107] 리튬이차전지는 양극기판(알루미늄) 상에 $LiFePO_4$(양극 활물질) 84.99 중량%, 카본블랙(도전재) 6 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더) 9 중량% 및 입경이 500 나노미터인 알루미나 입자 0.01 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0109] **비교예 3**

[0110] 리튬이차전지는 양극기판(알루미늄) 상에 $LiFePO_4$(양극 활물질) 75 중량%, 카본블랙(도전재) 6 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(바인더) 9 중량% 및 입경이 500 나노미터인 알루미나 입자 10 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0112] **비교예 4**

[0113] 50 나노미터인 알루미나 입자를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0115] **비교예 5**

[0116] 1500 나노미터인 알루미나 입자를 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0118] **비교예 6 - 8**

[0119] 하기의 표 2에 개시된 바와 같은 차이를 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

표 2

[0120]

전해액	용매(중량부)	첨가제(중량부)
비교예 6	100	X
비교예 7	100	0.1
비교예 8	100	10

[0122] **비교예 9**

[0123] 첨가제로 리튬 테트라플루오로포스페이트만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0125] **비교예 10**

[0126] 첨가제로 리튬 디플루오로비스포스페이트만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0128] **비교예 11**

[0129] 첨가제로 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 1 : 0.1의 중량비로 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0131] **비교예 12**

[0132] 첨가제로 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 0.05 : 2의 중량비로 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0134] **비교예 13**

[0135] 첨가제로 VC(Vinylene carbonate)를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0137] **비교예 14**

[0138] 첨가제로 플루오르에틸렌카보네이트를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0140] **비교예 15**

[0141] 첨가제로 리튬 비스(살리실라토)보레이트(LiBSB)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0143] **비교예 16**

[0144] 첨가제로 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 VC(Vinylene carbonate)를 1 : 1의 중량비로 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0146] **비교예 17**

[0147] 알루미나 입자(무기나노입자)와 첨가제(리튬 데트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트)를 사용하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 구성하였다.

[0149] **실험예**

[0150] **실험예 1 : 상온 용량 유지율**

[0151] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지를 상온(25℃)에서 0.5C로 3.6V/50mA 컷-오프 조건에서 충전 후 0.5C로 2.0V까지 방전하는 충방전 공정을 300회 반복하여 실시한 후에, 수명효율을 측정하여 그 결과를 하기의 표 3에 나타내었다.

표 3

[0153]

상온에서의 수명 효율(%)			
실시예 1	98.0	비교예 4	75.0
실시예 2	96.5	비교예 5	73.5
실시예 3	96.1	비교예 6	40.5
실시예 4	95.5	비교예 7	48.1
실시예 5	94.0	비교예 8	43.1
실시예 6	93.5	비교예 9	55.1
실시예 7	93.1	비교예 10	54.9
실시예 8	93.0	비교예 11	62.8
실시예 9	93.5	비교예 12	60.9
실시예 10	94.3	비교예 13	49.8
실시예 11	95.7	비교예 14	46.9
비교예 1	60.1	비교예 15	47.8
비교예 2	69.2	비교예 16	54.2
비교예 3	70.8	비교예 17	46.1

[0155] 상기 표 3을 보면, 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 상온에서의 수명 효율이 약 93 ~ 98 %로 매우 높은 반면에, 비교예 1 내지 17에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 상온에서의 수명 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 본 발명의 실시예에 따라, 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 포함하는 첨가제와 입경이 10 ~ 1000 나노미터인 무기나노입자를 포함하지 않는 비교예 17의 리튬이차전지의 경우 수명 효율이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0157] **실험예 2 : 고온 용량 유지율**

[0158] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지를 고온(60℃)에서 0.5C로 3.6V/50mA 컷-오프 조건에서 충전 후 0.5C로 2.0V까지 방전하는 충방전 공정을 300회 반복하여 실시한 후에, 수명효율을 측정하여 그 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

표 4

[0160]

고온(60℃)에서의 수명 효율(%)			
실시예 1	96.0	비교예 4	71.0
실시예 2	94.0	비교예 5	69.0
실시예 3	93.6	비교예 6	37.5
실시예 4	93.0	비교예 7	47.5
실시예 5	91.4	비교예 8	40.0
실시예 6	91.0	비교예 9	52.6
실시예 7	90.6	비교예 10	52.4
실시예 8	90.5	비교예 11	61
실시예 9	91	비교예 12	59.9
실시예 10	91.5	비교예 13	48
실시예 11	93.3	비교예 14	47.9

비교예 1	58.0	비교예 15	47.1
비교예 2	65.0	비교예 16	51.7
비교예 3	66.0	비교예 17	28.5

[0162] 상기 표 4을 보면, 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 상온에서의 수명 효율이 90 ~ 96 %로 매우 높은 반면에, 비교예 1 내지 17에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 상온에서의 수명 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 본 발명의 실시예에 따라, 리튬 테트라플루오로포스페이트 및 리튬 디플루오로비스포스페이트를 포함하는 첨가제와 입경이 10 ~ 1000 나노미터인 무기나노입자를 포함하지 않는 비교예 17의 리튬이차전지의 경우 수명 효율이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0164] **실험예 3 : 고온 저장 후 두께 증가율**

[0165] 상기 실시예 및 비교예에 따른 리튬이차전지를 하기 1)의 조건으로 1회, 2) 의 조건으로 3회, 3)의 조건으로 3회의 충방전을 실시하고, 리튬이차전지의 충전 상태를 50%로 설정한 뒤, 60 ℃의 오븐에서 약 30일간 저장한 후에 두께를 측정하여, 두께 증가율을 하기의 표 5에 나타내었다.

[0167] a) 0.1C로 3.6V 컷-오프 조건에서 충전 후, 0.1C로 2.0V까지 방전

[0168] b) 0.2C로 3.6V 컷-오프 조건에서 충전 후, 0.2C로 2.0V까지 방전

[0169] c) 0.5C로 3.6V 컷-오프 조건에서 충전 후, 0.5C로 2.0V까지 방전

표 5

[0171]

고온(60℃)에서의 두께 증가율(%)			
실시예 1	5.5	비교예 4	12.5
실시예 2	5.6	비교예 5	12.2
실시예 3	5.8	비교예 6	30
실시예 4	6.1	비교예 7	27.7
실시예 5	6.6	비교예 8	28.5
실시예 6	7.0	비교예 9	23.5
실시예 7	7.3	비교예 10	23.3
실시예 8	7.5	비교예 11	15.0
실시예 9	6.9	비교예 12	15.1
실시예 10	6.5	비교예 13	27.8
실시예 11	6.0	비교예 14	27.1
비교예 1	18.0	비교예 15	27.0
비교예 2	12.9	비교예 16	25.0
비교예 3	13.1	비교예 17	35.0

[0173] 상기 표 5를 보면, 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 고온에서의 두께 증가율이 5 ~ 7.5 %로 낮으나, 비교예 1 내지 17에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우 두께 증가율이 최대 35 % 인 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따르지 않는 비교에 1 내지 17의 경우 고온에서의 두께 증가율이 커 전지의 성능이 저하되는 문제가 있음을 알 수 있다.

[0175] **실험예 4 : 내부저항 측정**

[0176] 상기 실시예 및 비교예에 따른 리튬이차전지를 충전하기 전, 충전한 후, 고온 저장 전, 고온 저장한 후로 각각

나누어 미국 Freedom CAR Battery Test Manual에서 제안된 HPPC (Hybrid pulse power characteristics) 측정법을 이용하여, 내부저항을 측정하고, 이를 하기의 표 6 - 7에 개시하였다.

[0177] 상기 HPPC (Hybrid pulse power characteristics) 측정법은 5C 정전류로 10초간 방전한 다음, 40 초 휴지 시간 후, 3.75C 충전을 10초간 진행하는 펄스 형태이며, 얻어진 전압의 변화량을 옴의 법칙에 근거하여 저항을 계산한다.

표 6

[0179]

	초기 충전 전 (mΩ)	초기 충전 후 (mΩ)	고온 저장 후 (mΩ)
실시예 1	18.00	31.64	61.72
실시예 2	18.10	33.25	63.20
실시예 3	17.48	32.99	62.99
실시예 4	18.01	33.98	63.55
실시예 5	18.05	34.58	64.58
실시예 6	18.20	35.80	66.50
실시예 7	18.42	36.00	67.00
실시예 8	17.99	36.01	67.04
실시예 9	18.01	35.00	65.97
실시예 10	18.11	34.69	64.99
실시예 11	17.96	34.00	63.81

표 7

[0181]

	초기 충전 전 (mΩ)	초기 충전 후 (mΩ)	고온 저장 후 (mΩ)
비교예 1	18.11	50.00	92.55
비교예 2	18.01	47.81	87.00
비교예 3	18.38	47.01	86.54
비교예 4	18.22	46.22	83.66
비교예 5	17.99	46.51	84.01
비교예 6	18.01	60.2	115.47
비교예 7	18.03	58.01	107.00
비교예 8	17.99	58.00	106.99
비교예 9	18.06	53.50	96.80
비교예 10	18.05	54.00	97.00
비교예 11	18.33	49.30	90.10
비교예 12	18.21	49.43	90.38
비교예 13	18.00	57.80	105.34
비교예 14	18.03	57.99	105.21
비교예 15	18.01	58.04	106.88
비교예 16	17.95	57.00	100.56
비교예 17	17.86	61.30	126.97

[0183] 상기 표 6 - 7을 보면, 초기 충전 후와 고온 저장 후에서, 실시예 1 내지 11에 따라 제조된 리튬이차전지의 내부저항이 비교예 1 내지 17에 따라 제조된 리튬이차전지의 내부저항에 비해 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 특히, 표 7을 보면, 본 발명의 실시예에 따른 첨가제를 포함하지 않는 전해액의 경우 내부저항의 값이 초기에 비해 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 본 발명의 실시예에 따른 전해액 첨가제가 내부저항을 줄이는 역할을 하는 것임을 의미한다.

[0184] 전술한 바와 같이, 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술을 가진 자

는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0185] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0186] 100 : 리튬이차전지

110 : 양극

111 : 양극기판

112 : 양극 합제

113 : 양극 활물질

115 : 무기나노입자

117 : 바인더

119 : 도전재

120 : 음극

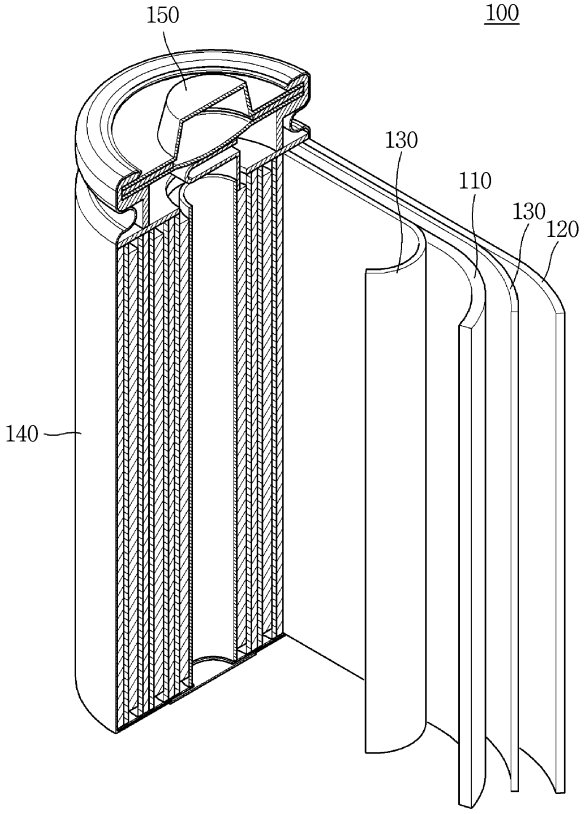
130 : 분리막

140 : 전지 용기

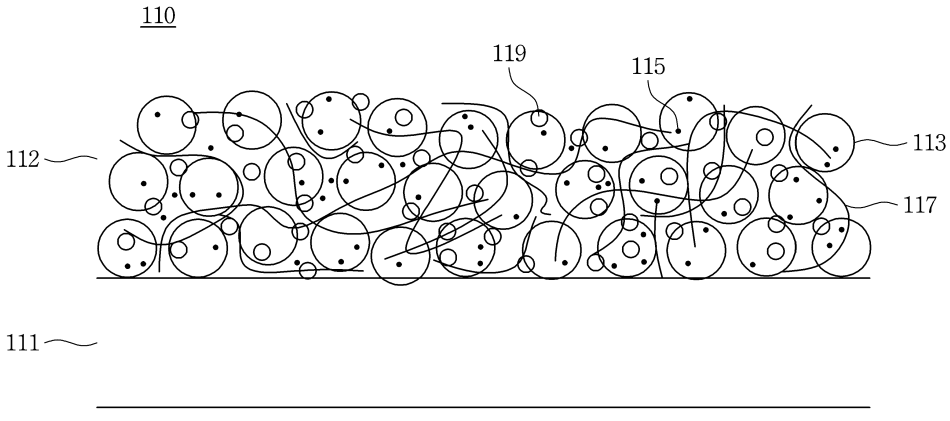
150 : 봉입 부재

도면

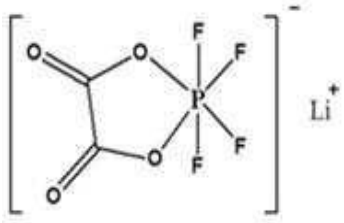
도면1



도면2



도면3



도면4

