(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월20일
(11) 등록번호 10-1175134
(24) 등록일자 2012년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0064035
(22) 출원일자 2012년06월15일
심사청구일자 2012년06월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004303567 A

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
고장면
대전광역시 유성구 덕명동 하우스토리 101-1802
염철기
충청북도 음성군 대소면 미곡리 30-1
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

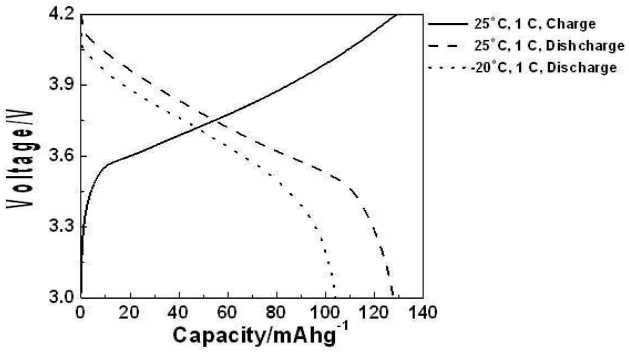
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 **실리콘 화합물을 포함하는 전해질 조성물 및 이를 함유하는 리튬 전지**

(57) 요 약

본 발명은 실리콘 화합물을 포함하는 전해질 및 이를 함유하는 리튬 전지를 제공하는 것으로, 본 발명에 따른 전해질을 함유하는 리튬 전지는 상온뿐만 아니라 매우 우수한 저온 및 고온 특성을 나타낸다.

대 표 도 - 도1

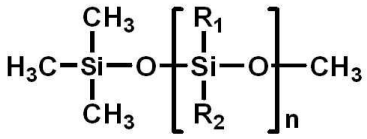


특허청구의 범위

청구항 1

비수계 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물에서 선택되는 하나이상의 실리콘 화합물을 포함하는 전해질.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, 메틸기, 페닐기, 트리프로로프로필기, (C1-C10)알킬, (C6-C20)아릴에서 선택되며,

n은 1 내지 2,000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 폴리디메틸 실리콘, 폴리메틸페닐 실리콘, 폴리디페닐 실리콘, 폴리메틸하이드로겐 실리콘, 폴리메칠에틸 실리콘 및 폴리디에틸 실리콘에서 선택되는 하나이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 3

제 1항에 있어서,

실리콘 화합물은 점도가 0.5 ~ 1× 10^6cSt인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 전해액 총중량에 대하여 각각 1 ~ 15중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 5

제 1항에 있어서,

리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl 및 LiI로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 6

제 1항에 있어서,

리튬염은 0.8 ~ 1.5M의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 7

제 1항에 있어서,

비수계 용매는 선형 카보네이트계 용매, 환형 카보네이트계 용매 또는 이들의 혼합용매에서 선택되는 것을 특징

으로 하는 전해질.

청구항 8

제 6항에 있어서,

선형 카보네이트 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 메틸프로필카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상이며,

환형 카보네이트 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오르에틸렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 9

제 6항에 있어서,

비수계 용매는 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 부피비가 1:1 ~ 1:5인 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 10

양극; 음극; 및 제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 전해질을 포함하는 리튬전지

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리콘 화합물을 포함하는 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비수계 용매, 리튬염 및 실리콘 화합물을 포함하는 전해질과 이러한 전해질을 함유하는 리튬 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 정보 통신기기 및 전기자동차 산업의 급속한 발전과 더불어 태양전지가 생산한 전기에너지를 저장하기 위한 대용량 전기에너지 저장 장치에 관한 필요에 부응하는 고성능 이차전지의 수요가 급격히 증대하고 있으며, 미래 화학연료고갈에 대한 유일한 대안으로 부각되고 있다.

[0003] 이러한 요구를 가장 잘 만족시키는 전지가 리튬 전지이다. 리튬 전지의 특성 및 안전성은 유기용매의 조성물인 전해액의 특성에 크게 의존한다. 지금까지 리튬전지에 채용해온 유기액체 전해질 조성물은 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 및 디에톡시에탄(diethoxyethane) 등이 적절한 비율로 혼합되어 유기전해질 조성물이 리튬 전지에 사용되어 왔다.

[0004] 이들 가운데 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)는 유전상수가 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 장점이 있으나 점도가 높은 단점이 있어, 이에 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 및 디에틸카보네이트(diethyl carbonate)와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 높은 이온전도도를 갖는 전해액을 제조하여 리튬 전지에 사용하여 왔다.

[0005] 그러나 지금까지 리튬 전지에 채용해온 전해액 조성물은 상온 영역에서는 우수한 전지의 특성을 발현하나 온도가 0 ℃ 이하로 낮아지면 이온전도도가 급격히 저하되어 전지의 출력특성이 급격히 저하되는 현상을 보이는 단점이 있다. 이러한 특성은 혹한기에 전기자동차의 구동을 저해하는 가장 큰 요소가 되고 있어 전기자동차의 넓은 지역의 범용사용에 장애요인이 되고 있으며, 특히 대용량 전기에너지 저장장치로서 리튬 전지의 성능을 혹한기에는 크게 저하시키는 단점이 있다.

[0006] 또한 온도가 약 70 ℃ 이상으로 높아지면 유기용매를 이용한 전해질 조성물은 휘발하는 특성이 있어 전지의 안전

성에 매우 나쁜 영향을 미치는 치명적인 단점이 있다.

[0007] 이러한 문제점을 개선하기 위한 일례로 한국공개특허공보 제 2012-0011328호를 들 수 있으나 여전히 고온 또는 저온에서의 안정성과 우수한 전기특성을 갖는 전해질에 대한 연구가 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제 2012-0011328호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 비수계 용매, 리튬염 및 실리콘 화합물을 포함하는 전해질을 제공한다.

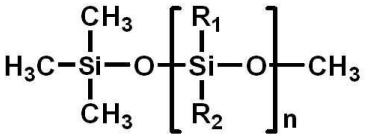
[0010] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 저온, 상온 및 고온에서 전지특성이 향상된 전해질을 제공한다.

[0012] 본 발명의 전해질은 비수계 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 선택되는 하나이상의 실리콘 화합물을 포함한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, (C6-C20)아릴에서 선택되며,

[0017] n은 1 내지 2,000의 정수이다.]

[0018] 보다 구체적으로 상기 화학식 1은 폴리디메틸 실리콘, 폴리메틸페닐 실리콘, 폴리디페닐 실리콘, 폴리메틸하이드로겐 실리콘, 폴리디에틸 실리콘, 폴리메틸에틸실리콘일 수 있으며, 상기 화학식 1은 전해액 총중량에 대하여 각각 1 ~ 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 화합물은 점도가 상온에서 0.5 ~ 1× 10^6cSt일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl 및 LiI로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나이상일 수 있으며, 0.8 ~ 1.5 M의 농도로 존재할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수계 용매는 선형 카보네이트계 용매, 환형 카보네이트계 용매 또는 이들의 혼합용매에서 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로, 선형 카보네이트 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 메틸프로필카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상이며,

[0022] 환형 카보네이트 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오르에틸렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 따른 비수계 용매는 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 부피비가 1:1 ~ 1:5

일 수 있다.

[0024] 또한 본 발명은 양극; 음극; 및 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 전해질은 상온에서 뿐만 아니라 고온 및 저온에서도 탁월한 내열성과 내한성을 가지고 있는 실리콘 화합물을 포함함으로 본 발명에 따른 전해질을 함유하는 리튬 전지는 -20 °C의 저온, 상온 및 70 °C의 고온에서도 전지의 특성이 매우 우수하게 충방전 특성이 유지된다.

[0026] 또한 본 발명에 따른 전해질은 이에 포함된 실리콘 화합물이 뛰어난 내열성을 가짐으로써 고온에서도 유기용매의 비점을 상승시켜 고온안정성 및 수명 특성을 높일 뿐만 아니라, 실리콘 화합물의 비용이 저렴하여 원가절감에 매우 효과적이다.

[0027] 또한 본 발명에 따른 전해질을 함유하는 리튬 전지는 우수한 안정성과 높은 전지특성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 실시예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 상온 및 저온에서 충방전 특성을 나타내는 그래프이며,

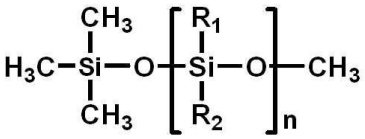
도 2는 비교예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 방전 특성을 나타낸 그래프이며,

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 저온에서 고율방전특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 비수계 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상의 실리콘 화합물을 포함하는 전해질을 제공한다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] [상기 화학식 1에서,

[0033] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, (C6-C20)아릴에서 선택되며,

[0034] n은 1 내지 2,000의 정수이다.]

[0035] 본 발명의 전해질은 상온은 물론이고, 저온 및 고온에서 우수한 내한성, 내열성, 내산화안정성, 전기특성 및 안정성을 가진다.

[0036] 상기의 실리콘화합물은 리튬전지의 전해질로 사용되는 카보네이트계 용매와 매우 잘 혼합되는 특성이 있어 유기전해질 조성물 제조에 핵심 성분으로 사용될 수 있다.

[0037] 즉, 본 발명의 전해질에 포함된 실리콘 화합물은 무색무취한 액체로서 250 °C의 고온에서도 장기간 휘발하지 않고, 열에 의해 산화되지 않아 매우 안정하여 이를 포함한 유기전해질의 고온특성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0038] 또한 본 발명의 전해질에 포함된 실리콘 화합물은 -50 °C 이하까지 얼지 않고 유동성을 가지고 있어, 저온에서도 얼지 않는 내한성이 매우 뛰어나, -20 °C 이하에서도 높은 이온전도도를 유지함으로 이를 포함한 유기전해질를 채용한 리튬전지의 전지특성을 향상시킬 수 있다. 즉 저온에서 고온에 이르기까지 매우 우수한 전지성능을 나타내는 리튬 전지의 실현이 가능하게 된다.

[0039] 나아가, 본 발명의 실리콘 화합물은 저온에서 고온까지 넓은 온도 범위에서 점도 변화가 거의 없기 때문에 이를 포함하는 전해질은 낮은 온도부터 고온까지 높은 이온전도도를 나타내는 특징을 가지고 있으며, 10% 이하의 알카리 용액이나 30% 이하의 산용액에서도 화학반응이 없어, 화학적으로 매우 안정하여 전지의 구성 물질인 집

전체(알루미늄, 구리)나 활물질, 유기용매, 리튬 염 등과 부반응이 전혀 없어 안정성이 매우 우수하다.

[0040] 다시말해, 본 발명의 전해질 조성물은 상기와 같은 특성을 가지는 실리콘 화합물을 포함하여 안정성과 전지특성이 매우 우수하다.

[0041] 보다 구체적으로 본 발명의 실리콘 화합물인 상기 화학식 1은 폴리디메틸 실리콘, 폴리메틸페닐 실리콘, 폴리디페닐 실리콘, 폴리메틸하이드로겐 실리콘, 폴리메틸에틸 실리콘, 폴리디에틸 실리콘 가운데 선택되는 하나이상의 화합물일 수 있으며, 상기 화학식 1은 전해액 총중량에 대하여 각각 1 ~ 15중량%로 포함될 수 있으며 높은 이온전도도를 가지기 위해서 보다 바람직하게는 5 ~ 10 중량%일 수 있다.

[0042] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 선형실리콘 화합물은 점도가 상온에서 0.5 ~ 1× 10^6cSt일 수 있다. 1×10^6cSt 이상이면 실리콘 화합물이 점도가 상승하여 전해질의 이온전도도 저하의 원인이 되며, 0.5cSt이하의 값을 가지면 유기용매을 휘발성을 억제하기 어려워 전해질의 안정성을 저하시킬 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl 및 LiI로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나이상일 수 있으며, 본 발명의 실리콘 화합물과의 바람직한 조합으로 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$일 수 있으며 0.8 ~ 1.5 M의 농도로 존재할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질은 염첨가제로서 이온성 액체를 더 포함할 수 있다. 상기 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어져 있는 이온성 염(ionic salts 또는 molten salts)이다. 소금과 같이 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 화합물은 통상 800 ℃이상의 고온에서 녹는 것과 달리, 100 ℃이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온성 염을 이온성 액체라고 한다. 특히, 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라고 한다. 이온성 액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온 전도도를 지니고 있다. 또한, 극성이 커서 무기 및 유기 금속 화합물을 잘 용해시키고 넓은 온도 범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 가지고 있어 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용되고 있다.

[0045] 즉, 상기 이온성 액체는 음이온과 양이온 간의 조합으로 형성된다.

[0046] 상기 음이온으로는 BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, NO_3^-, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$, $C_3F_7CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, $(CN)_2N^-$ 등을 들 수 있다. 상기 음이온은 2종류 이상을 포함할 수 있다.

[0047] 구체적으로, 상기 음이온은 비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 트리스(트리플루오로메틸설포닐메타이드), 트리플루오로메탄설폰이미드, 트리플루오로메틸설폰이미드, 트리플루오로메틸설포네이트, 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로 포스페이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 음이온일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수계 용매는 선형 카보네이트계 용매, 환형 카보네이트계 용매 또는 이들의 혼합용매에서 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로, 선형 카보네이트 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 메틸프로필카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상이며,

[0049] 환형 카보네이트 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 및 플루오르에틸렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일실시예에 따른 비수계 용매는 선형 카보네이트 용매 : 환형 카보네이트 용매의 부피비가 1:1 ~ 1:5일 수 있으며, 본 발명의 실리콘 화합물과의 조합에서 바람직하게는 1:1 ~1:2일 수 있다.

[0051] 또한 본 발명은 양극; 음극; 및 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬 전지는 리튬 원소 또는 리튬이온을 활물질로 사용하여 제조된 전지 모두를 의미하며, 구체적으로 리튬 이온이 인터갈레이션이 가능한 금속산화물과 탄소를 양극과 음극으로 채용한 리튬이온전지와 황원소와 리튬금속을 양극과 음극으로 채용한 리튬 황전전지, 그리고 리튬금속을 음극으로 채용한 리튬 전지 모두를 포함한다. 보다 구체적으로 양극활물질로 리튬 인터칼레이션 화합물을 사용하는 리튬이온 전지 뿐 아니라 황계열 화합물을 양극

활물질로 채용한 리튬-황 전지도 포함한다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 집전체 및 상기 집전체상에 형성되어 있는 양극 활물질층을 포함한다. 집전체는 통상의 집전체로 사용가능한 물질이 사용되며, 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재등을 포함할 수 있다.

[0053] 양극 활물질로는 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$ 또는 $LiNi_1$-xyCoxMyO_2($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg 또는 La) 등의 리튬금속산화물 또는 리튬 칼코게나이드 화합물과 같은 리튬 인터칼레이션 화합물을 사용할 수 있으며, 황-황 결합을 갖는 황계열 화합물도 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않고 리튬이온 전지에서 양전극 활물질로서 사용 가능한 임의의 물질을 모두 사용할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 집전체 및 상기 집전체상에 형성되어 있는 음극 활물질층을 포함한다. 집전체로 구리등의 금속이 사용될 수 있으며, 음극 활물질은 탄소, 탄소복합체 리튬금속, 리튬 합금 및 탄소-금속복합체등을 사용할 수 있으며, 기타 이에 제한되지 않고 이차전지에서 음극 활물질로서 사용가능한 임의의 물질을 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 및 음극중 하나 또는 양극과 음극 모두는 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더는 통상의 당업자에 의해 사용될 수 있는 것이면 모두 가능하며 그 일례로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 물질; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명의 구체적인 시험 실시예를 참고하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0059] [실시예 1]

[0060] 먼저 $LiPF_6$가 1.0M로 용해된 에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트(EC:DMC) = 1:1인 혼합 비수계 용매에 실리콘 화합물로 폴리디메틸실리콘 10중량%(중합도가 2인 점도 0.65 cSt)를 첨가하여 리튬전지용 전해질을 제조하였다.

[0061] 양전극 활물질로서 $LiCoO_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 카본블랙을 (92/4/4)의 중량비로 혼합한 다음, 용매 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양전극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 ㎛의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양전극을 제조하였다.

[0062] 음전극 활물질로서 천연흑연과 도전제인 카본블랙, 그리고 바인더로서 PVDF를 90:5:5의 중량비로 혼합한 다음, 용매 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 음전극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 12㎛의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음전극을 제조하였다.

[0063] 이렇게 제조된 양전극과 음전극을 두께 18 ㎛의 다공성 폴리에틸렌 재질의 분리막을 사용해 리튬이온 전지를 제조한 후 30㎜× 48㎜× 6㎜인 Pouch에 넣고 먼저 제조한 전해질을 주입한 후 진공 밀봉하였다.

[0064] 도 1은 실시예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 상온 및 저온에서 충방전 특성을 나타내는 그래프로, 25 °C 상온에서는 1C 충전, 1C 방전 곡선을 비교하여 보면 약 130 mAh/g의 충방전 용량을 나타내며, 약 100% 쿨롱효율을 보이며 -20 °C 에서도 상온 방전용량의 71.7%의 방전용량을 나타낸다.

[0065] 반면 비교예 1은 -20 ℃ 에서 상온 방전용량의 24.1%의 방전용량을 나타낸다.

[0066] 따라서 이러한 결과를 비교예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 방전 특성을 나타낸 도 2의 그래프와 대비하여 보면 실시예 1의 리튬이온 전지가 매우 우수한 방전용량을 나타낸 것으로, 실시예 1에 전해질에 포함된 실리콘 화합물이 리튬 전지의 저온 특성을 크게 향상시키는 것을 알 수 있다. 이러한 효과는 실리콘 화합물의 저점도, 고내한 특성에 기인하는 것으로 예상할 수 있다.

[0067] 도 3에 -20 ℃에서 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 고율충방전 속도인 3C에서 방전용량을 비교한 것으로서, 실시예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 방전용량이 매우 우수한 것을 알 수 있다.

[0068] 또한 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1에서 제조된 리튬이온 전지의 상온(25℃) 및 저온(-25℃)에서의 전기 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0069]

	25 ℃ 방전용량/mAh/g	- 25 ℃ 방전용량/mAh/g
실시예 1	136	97
실시예 2	135	97
실시예 3	135	99
실시예 4	136	95
실시예 5	136	97
실시예 6	136	96
실시예 7	135	98
실시예 8	136	97
실시예 9	135	96
비교예 1	135	32

[0070] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실리콘 화합물이 첨가된 전해질을 함유한 리튬 전지는 낮은 온도(-25℃)에서도 매우 높은 방전용량을 가짐을 알 수 있다.

[0071] [실시예 2]

[0072] 실리콘 화합물로 점도가 0.65 cSt인 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 100 cSt인 폴리디메틸실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0073] [실시예 3]

[0074] 실리콘 화합물로 점도가 0.65 cSt인 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 1000 cSt인 폴리디메틸실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0075] [실시예 4]

[0076] 실리콘 화합물로 점도가 0.65 cSt인 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 1만 cSt인 폴리디메틸실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0077] [실시예 5]

[0078] 실리콘 화합물로 점도가 0.65 cSt인 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 10만 cSt인 폴리디메틸실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0079] [실시예 6]

[0080] 실리콘 화합물로 점도가 0.65 cSt인 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 100만 cSt인 폴리디메틸실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0081] [실시예 7]

[0082] 실리콘 화합물로 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 0.65 cSt인 폴리메틸페닐실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0083] [실시예 8]

[0084] 실리콘 화합물로 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 100 cSt인 폴리메틸페닐실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0085] [실시예 9]

[0086] 실리콘 화합물로 폴리디메틸실리콘 대신 점도가 1000 cSt인 폴리메틸페닐실리콘을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0087] [비교예 1]

[0088] 실시예 1에서 실리콘 화합물로 폴리디메틸실리콘을 첨가하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전해질을 제조하여 리튬이온 전지를 제조하였다.

[0089] [실시예 10]

[0090] 실시예 1에서와 같이 실리콘화합물을 포함한 전해질을 채용하여 제조한 리튬이온 전지를 상온과 고온인 70 °C에서 충방전 사이클 수명을 측정하여 표 2에 나타내었다.

[0091] [비교예 2]

[0092] 비교예 1에서와 같이 실리콘화합물을 포함하지 않는 전해질을 채용하여 제조한 리튬이온 전지를 상온 및 고온인 70 °C 에서 충방전 사이클 수명을 측정하여 표 2에 나타내었다.

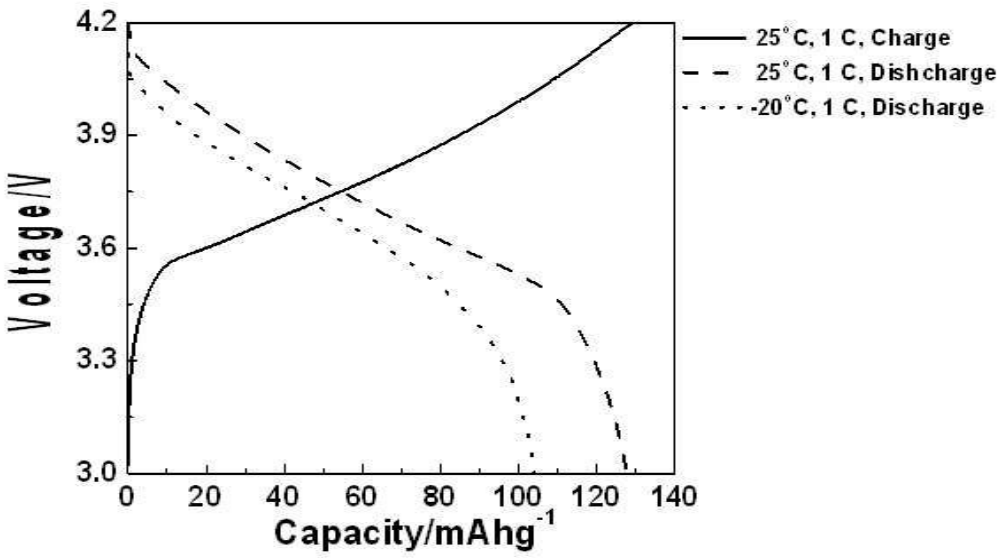
표 2

[0093]

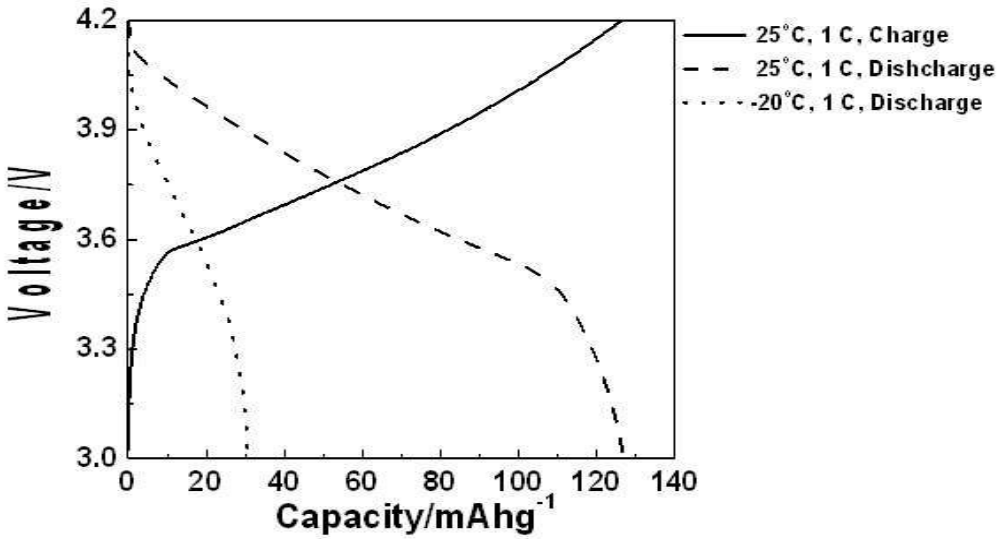
	초기방전용량 유지율/% 25 °C, 100사이클	초기방전용량 유지율/% 70 °C, 100사이클
실시예 10	96	94
비교예 2	95	55

도면

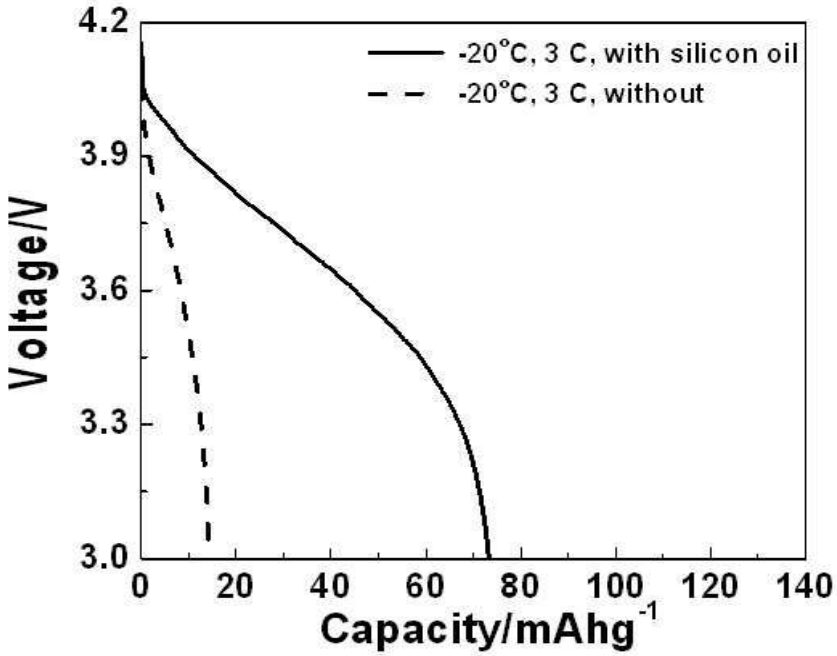
도면1



도면2


4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
Voltage/V
0
20
40
60
80
100
120
140
Capacity/mAhg-1
25°C, 1 C, Charge
25°C, 1 C, Dishcharge
-20°C, 1 C, Discharge

도면3


4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
Voltage/V
0
20
40
60
80
100
120
140
Capacity/mAhg-1
-20°C, 3 C, with silicon oil
-20°C, 3 C, without