



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0110995
 (43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525*
 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569*
 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0035567
 (22) 출원일자 2016년03월24일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
안유하
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내

이혜진
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내

이철행
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 i) 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 테트라비닐실란(tetravinylsilane, TV S)을 포함하는 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

본 발명의 비수성 전해액은, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 및 상온 출력 특성을 개선할 수 있을 뿐 아니라, 고온 및 상온 사이클 특성, 및 고온 저장 후 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

i) 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 테트라비닐실란(tetravinylsilane, TVS)을 포함하는 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 프로필렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트의 혼합비는 1:0.1 내지 2 중량비인 비수성 전해액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함하는 비수성 전해액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서 1:1 내지 9인 비수성 전해액.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서 1:6 내지 9인 비수성 전해액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.1 mol/l 내지 2 mol/l 인 비수성 전해액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 프로필렌 카보네이트의 함량은 비수성 유기용매 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 60 중량부인 비수성 전해액.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 프로필렌 카보네이트의 함량은 비수성 유기용매 100 중량부를 기준으로 10 중량부 내지 40 중량부인 비수

성 전해액.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 테트라비닐실란의 함량은 상기 비수 전해액 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 3 중량%인 비수성 전해액.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 비스 플루오로 설펜 이미드 및 상기 테트라비닐실란은 1 : 0.01 내지 1의 중량비인 비수성 전해액.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 에틸 프로피오네이트(Ethyl propionate; EP), 메틸프로피오네이트(Methyl propionate; MP), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 비수성 전해액.

청구항 12

제 3 항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 $\text{LiC}_4\text{B}_8\text{O}_8$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 비수성 전해액.

청구항 13

양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

제 1 항의 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 망간 스피넬(spinel)계 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물인 리튬 이차전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 이차전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 산화물을 포함하는 리튬 이차전지.

[화학식 2]



(상기 식에서, $0.55 \leq a \leq 0.65$, $0.18 \leq b \leq 0.22$, $0.18 \leq c \leq 0.22$, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, 및 $x+a+b+c=1$ 이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI) 및 테트라비닐실란(tetravinylsilane, TVS)을 포함하는 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차전지를 제조한다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 양극의 리튬 금속 산화물로부터 리튬 이온이 음극의 흑연 전극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , $LiOH$ 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 막이라고 하는데, 충전 초기에 형성된 SEI 막은 충방전 중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션(co-intercalation)되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다.

[0005] 따라서, 리튬 이차전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차전지의 음극에 견고한 SEI 막을 형성하여야만 한다. SEI 막은 최초 충전시 일단 형성되고 나면 이후 전지 사용에 의한 충방전 반복시 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 전해액과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널(Ion Tunnel)로서의 역할을 수행하게 된다.

[0006] 현재까지 비수성 전해액에 있어, 다양한 비수성 유기 용매가 사용되어 왔으며, 이중 비수성 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트가 사용되고 있으나, 이는 흑연 재료와 비가역적인 분해 반응을 일으킬 수 있는 문제점이 있었다. 이를 대체하기 위해 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate; EC)를 기본으로 포함하여 이/삼 성분계 비수성 유기 용매가 사용되어 왔다. 그러나, 에틸렌 카보네이트는 녹는점이 높아서 사용 온도가 제한되어 있고, 저온에 있어서 상당한 전지 성능 저하를 가져올 수 있는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 2009-0030237 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 저온 및 상온 출력 특성을 개선할 수 있을 뿐 아니라, 리튬 이차전지의 초기 저항 감소와 함께, 상온 및 고온 사이클 특성, 및 고온 저장 후 용량 특성을 향상시킬 수 있는 비수성 전해액, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 해결하고자 하는 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 i) 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 테트라비닐실란(tetravinylsilane, TVS)을 포함하는 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

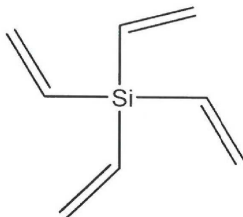
[0011] 본 발명의 비수성 전해액은, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 및 상온 출력 특성을 개선할 수 있을 뿐 아니라, 리튬 이차전지의 초기 저항 감소와 함께, 고온 및 상온 사이클 특성, 및 고온 저장 후 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

[0014] 본 발명의 비수성 전해액은 i) 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 ii) 리튬비스플루오로설포닐이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 하기 화학식 1로 표시되는 테트라비닐실란(tetravinylsilane, TVS)을 포함하는 전해액 첨가제를 포함한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 본 발명의 일례에 따르면, 비수성 유기 용매인 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 비율을 조절함으로써 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸렌 카보네이트(EC) 각각을 사용할 때 발생하는 문제점을 해결하고, 이들 각각의 용매의 장점을 살려 비수성 유기 용매의 혼용에 의한 시너지 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 이들 혼합 비수성 유기 용매 하에 리튬비스플루오로설포닐이미드를 포함하므로, 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시킴으로써 저온 및 상온 출력 특성은 물론, 45°C 이상의 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지하여 리튬 이차전지의 용량 특성을 동시에 향상시킬 수 있고, 또한 테트라비닐실란을 포함하므로, 상기 테트라비닐실란이 전지의 초기 활성화 시 분해되어 음극의 상기 SEI 막의 형성에 참여하여 견고한 피막을 형성하는데 도움을 주어 저온 저항을 감소시킴과 함께, 고온에서의 셀 성능을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0018] 일반적으로, 비수성 전해액에 사용되는 비수성 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)는 탄소 재료와의 친화성이

우수한 특성으로 리튬 이차전지에 주로 사용되어 왔다. 그러나, EC를 너무 많이 사용하는 경우, EC 분해로 인해 CO₂ 가스(gas)가 발생하므로 이차전지의 성능에 악영향을 줄 수 있을 뿐 아니라, 고용점 특성으로 인하여 저온 특성이 좋지 못하고, 전도도가 낮은 관계로 고출력 특성이 낮은 문제점이 있다.

- [0019] 이에 반해, 프로필렌 카보네이트를 포함하는 비수성 전해액은 우수한 저온 특성과 고전도도로 인한 고출력 특성을 갖는 특징이 있다. 그러나, 프로필렌 카보네이트는 흑연 재료와 비가역적인 분해 반응을 일으키는 관계로 흑연과의 사용에 있어 제한되는 문제점이 있다. 또한, 전극 두께에 따라 고온 사이클 시에 프로필렌 카보네이트에 의한 전극 탈리(exfoliation) 현상으로 리튬 이차전지의 용량 저하가 발생하는 문제가 있었다.
- [0020] 특히, 비수성 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트를 LiPF₆ 등의 리튬염과 함께 사용할 경우, 프로필렌 카보네이트는 탄소 전극을 사용하는 리튬 이차전지에서 SEI 피막을 형성하는 과정, 및 프로필렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 탄소층 사이에 삽입되는 과정에서 막대한 용량의 비가역 반응이 발생할 수 있다. 이는 사이클 특성 등 전지의 성능이 저하되는 문제를 야기할 수 있다.
- [0021] 또한, 프로필렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 음극을 구성하는 탄소층에 삽입될 때, 탄소 표면층의 박리(exfoliation)가 진행될 수 있다. 이러한 박리는 탄소층 사이에서 용매가 분해될 때 발생하는 기체가 탄소층 사이에 큰 뒤튕림을 유발함으로써 발생될 수 있다. 이와 같은 표면층의 박리와 전해액의 분해는 계속적으로 진행될 수 있으며, 이로 인하여 프로필렌 카보네이트 전해액을 탄소계 음극재와 병용하는 경우 효과적인 SEI 막이 생성되지 않아 리튬 이온이 삽입되지 않을 수 있다.
- [0022] 이에, 본 발명에서는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 문제점을 극복하고, 상기 장점을 최대한 살리도록 하기 위해, 비수성 유기 용매로 기존의 에틸렌 카보네이트에 프로필렌 카보네이트의 양을 적정 조성으로 혼용함으로써, 비수성 전해액의 전도도 특성을 향상하여 리튬 이차전지의 출력 특성을 개선하고, 저온 특성을 개선하여 탄소층과의 전기 화학적 친화성도 우수한 비수성 전해액을 제공할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에서는 상기 프로필렌 카보네이트와 LiPF₆ 등의 리튬염을 함께 사용할 경우의 상기와 같은 문제점을 리튬비스플루오로설포닐이미드를 사용하여 이들을 조합함으로써 해결할 수 있는 것이다.
- [0024] 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 리튬염으로서 비수성 전해액에 첨가되어, 음극에 견고하고 안정한 SEI 막을 형성함으로써 저온 출력 특성을 개선시키는 물론, 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 양극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 비수성 유기 용매로서 상기 프로필렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트(EC) 용매의 혼합비는 저온 및 상온 출력, 및 고온 저장 후 용량 특성을 모두 향상시키는데 중요한 영향을 미칠 수 있다.
- [0026] 상기 프로필렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합비는 예를 들어 1:0.1 내지 1:2 중량비, 바람직하게는 1:0.3 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:0.4 내지 1:0.9일 수 있고, 상기 혼합비의 범위를 만족하는 경우 두 비수성 유기 용매의 혼용에 의한 시너지 효과가 발현될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르는 비수성 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트는 비수성 유기 용매 100 중량부를 기준으로 5 중량부 내지 60 중량부, 구체적으로는 10 중량부 내지 40 중량부 포함될 수 있다. 상기 프로필렌 카보네이트의 함량이 5 중량부보다 적으면 고온 사이클 시 양극 표면의 분해로 인해 가스가 지속적으로 발생되어 전지의 두께가 증가되는 스웰링 현상이 발생할 수 있고, 60 중량부를 초과할 경우 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 막을 형성시키기 어려우며, 고온 특성이 저하될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 프로필렌 카보네이트의 사용량 내에서 에틸렌 카보네이트를 상기 혼합비의 범위 내에서 적절히 조절함으로써, 본 발명의 리튬 이차전지의 저온 및 상온 출력 특성뿐 아니라, 고온 저장 후 용량 특성 등에 있어 최적의 효과를 달성할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트 외에 비수성 전해액에 더 포함될 수 있는 비수성 유기 용매로는, 전지의 충전 과정에서의 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라 비수성 전해액에 더 포함될 수 있는 비수성 유기 용매로는, 예컨대 에틸 프로피오네이트(Ethyl propionate; EP), 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate; MP), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필

카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [0032] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드는 비수성 전해액 중의 농도가 0.1 mol/l 내지 2 mol/l 일 수 있고, 구체적으로 0.5 mol/l 내지 1.5 mol/l 일 수 있다. 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 0.1 mol/l 보다 적으면 전지의 저온 출력 개선 및 고온 사이클 특성의 개선의 효과가 미미할 수 있고, 상기 리튬비스플루오로설포닐이미드의 농도가 2 mol/l 를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있다.
- [0033] 이러한 부반응을 더욱 방지하기 위해, 본 발명의 비수성 전해액은 리튬염을 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 리튬염을 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, CF₃SO₃Li, LiC(CF₃SO₂)₃ 및 LiC₄BO₈으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0034] 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로 1:1 내지 1:9일 수 있다. 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비가 상기 몰비의 범위를 벗어날 경우, 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생하여 스웰링(swelling) 현상이 일어날 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비는 몰비로서, 1:6 내지 1:9일 수 있다. 예컨대, 상기 리튬염과 리튬비스플루오로설포닐이미드의 혼합비가 몰비로 1:6 이상일 경우, 리튬 이온 전지에서 SEI 피막을 형성하는 과정, 및 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트에 의하여 용매화된 리튬 이온이 음극 사이에 삽입되는 과정에서 막대한 용량의 비가역 반응이 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 음극 표면층(예를 들어, 탄소 표면층)의 박리와 전해액의 분해를 억제하여, 이차전지의 저온 출력 개선, 고온 저장 후, 사이클 특성 및 용량 특성의 개선 효과를 발휘할 수 있다.
- [0036] 상기 테트라비닐실란의 함량은 상기 비수 전해액 총 중량을 기준으로 0.01 내지 3 중량%일 수 있고, 구체적으로 0.05 내지 2 중량%일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.1 내지 1.5 중량%일 수 있다.
- [0037] 상기 테트라비닐실란의 함량이 0.01 중량% 이상일 경우, 테트라비닐실란의 첨가로 인한 적절한 효과를 기대할 수 있으며, 상기 테트라비닐실란의 함량이 3 중량% 이하일 경우, 저온 저항을 감소시키면서, 적절한 정도의 고온 저장 특성 및 고온 사이클 특성의 상승 효과를 발휘하면서도 전지의 비가역 용량을 증가시키는 등의 문제를 방지할 수 있다.
- [0038] 상기 테트라비닐실란의 함량은 리튬 비스 플루오로 설포닐 이미드의 첨가량에 따라 조절 가능하며, 따라서 상기 리튬 비스 플루오로 설포닐 이미드 및 테트라비닐실란은 1:0.001 내지 1:1의 중량비로 사용될 수 있고, 구체적으로 1:0.002 내지 0.5의 중량비로 사용될 수 있으며, 더욱 구체적으로 1:0.01 내지 1:0.3의 중량비로 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 리튬 비스 플루오로 설포닐 이미드와 상기 테트라비닐실란이 1:0.001 내지 1:1의 중량비로 사용될 경우, 상기 리튬 비스 플루오로 설포닐 이미드 첨가에 따라 발생될 수 있는 리튬 이차전지의 상온에서의 전지 충방전시 전해액 내의 부반응을 상기 테트라비닐실란이 적절히 억제할 수 있다.
- [0040] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터; 및 상기 비수성 전해액을 포함할 수 있다.
- [0041] 여기서, 상기 양극 활물질은 망간 스피넬(spinel)계 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(여기에서, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1), LiNi_{1-y}Co_yO₂, LiCo_{1-y}Mn_yO₂, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ (여기에서, 0 ≤ y < 1), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄(0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2), LiMn_{2-z}Ni_zO₄, LiMn_{2-z}Co_zO₄(여기서, 0 < z < 2)일 수 있다.
- [0042] 특히, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 산화물을 포함할 수 있다.
- [0043] [화학식 2]

- [0044] $Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_c)O_2$
- [0045] 상기 식에서, $0.55 \leq a \leq 0.65$, $0.18 \leq b \leq 0.22$, $0.18 \leq c \leq 0.22$, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, 및 $x+a+b+c=1$ 이다.
- [0046] 한편, 상기 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는 결정질 탄소로 천연흑연과 인조흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소일 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극 또는 음극은, 예를 들어 양극 또는 음극 집전체 상에 양극 또는 음극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 소정의 용매와 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 이 슬러리를 집전체 상에 도포한 후 건조하여 제조될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 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.
- [0049] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0050] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 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. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 양극 또는 음극 슬러리에 사용되는 상기 도전제는 통상적으로 양극 또는 음극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 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, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0052] 상기 바인더는 양극 또는 음극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 또는 음극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 용매의 바람직한 예로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등을 들 수 있으며, 건조 과정에서 제거된다.
- [0054] 상기 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다

수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0057] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0059] **실시예**

[0060] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0062] **실시예 1**

[0063] [비수성 전해액의 제조]

[0064] 프로필렌 카보네이트(PC):에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC) 2:1:7(부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매 및 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 0.1 mol/l 를 첨가하고, 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.9 mol/l 및 테트라비닐실란 0.2 중량%를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0066] [리튬 이차전지의 제조]

[0067] 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 의 혼합물 96 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 2 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0068] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께 10 μm 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0069] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[0071] **실시예 2**

[0072] LiPF_6 0.17 mol/l 및 리튬비스플루오로설포닐이미드 0.83 mol/l (약 1:5의 몰비율)로 그 양을 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0074] **실시예 3**

[0075] 상기 테트라비닐실란을 0.5 중량%로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0077] **비교예 1**

[0078] LiFSI 및 테트라비닐실란을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬

이차전지를 제조하였다.

[0080] **비교예 2**

[0081] LiFSI를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0083] **비교예 3**

[0084] 테트라비닐실란을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0086] **비교예 4**

[0087] 상기 양극활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0089] **비교예 5**

[0090] 상기 양극활물질로서 LiCoO_2 를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수성 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0092] **실험예 1**

[0093] <고온 저장 후 용량 측정>

[0094] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 상온에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2 V/38 mA 까지 1 C으로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5 V까지 2 C으로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하여 0주차의 용량으로 하였다. 그 다음, 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 60°C에서 12주간 보관 후, 상온에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2 V/38 mA까지 1 C으로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 2.5 V까지 2 C으로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하여 12주 후의 용량으로 하였다.

[0095] 고온 저장 후의 용량을 12주 후의 용량/0주차의 용량 X 100으로 계산하여 % 값으로 하기 표 1에 나타내었다.

[0097] **실험예 2**

[0098] <고온 저장 후 출력 측정>

[0099] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 상온에서 SOC(충전 심도) 50에서 5 C으로 10초간 방전 하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하여 그 출력을 0주차의 출력으로 하였다. 그 다음, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 60°C에서 12주간 보관 후, 상온에서 SOC(충전 심도) 50%에서 5 C으로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하여 그 출력을 12주 후의 출력으로 하였다.

[0100] 고온 저장 후의 출력을 12주 후의 출력/0주차의 출력 X 100으로 계산하여 % 값으로 하기 표 1에 나타내었다.

[0102] **실험예 3**

[0103] <전지 두께 증가율 측정>

[0104] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지의 두께를 측정하고, 60°C에서 12주간 보관 후의 두께를 측정해서, 전지 두께 증가율을 (16주 후의 두께/0주차의 두께 X 100)-100으로 계산하여 % 값으로 하기 표 1에 나

타내었다.

[0106] **실험예 4**

[0107] <저온 출력 특성>

[0108] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 -30℃에서 0.5 C으로 SOC(충전 심도) 50에서 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 계산하였다. 비교예 5의 이차전지의 값을 기준으로 하여 (측정 대상 이차전지의 출력/비교예 5의 이차전지의 출력 X 100)-100으로 계산하여 % 값으로 하기 표 1에 나타내었다.

[0110] **실험예 5**

[0111] <상온 출력 특성>

[0112] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5의 리튬 이차전지를 상온(25℃)에서 0.5 C으로 SOC(충전 심도) 50에서 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 상온 출력을 계산하였다. 비교예 5의 이차전지의 값을 기준으로 하여 (측정 대상 이차전지의 출력/비교예 5의 이차전지의 출력 X 100)-100으로 계산하여 % 값으로 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0113]

	LiPF ₆ :LiFSI	첨가제 (중량%)	고온저장특성 (%)			출력 (%) (비교예 5 대비)	
			용량	출력	전지두께 증가	저온	상온
실시예 1	1:9	0.2	93.5	96.5	11.0	6.5	15.1
실시예 2	1:5	0.2	93.1	96.1	10.6	5.2	8.2
실시예 3	1:9	0.5	94.5	97.8	8.2	3.9	12.2
비교예 1	1:0	0	81.2	85.7	25.9	-10.1	-11.0
비교예 2	1:0	0.2	83.9	86.3	17.5	-9.2	-7.1
비교예 3	1:9	0	88.5	88.8	23.7	0	0
비교예 4	1:9	0.2	89.1	89.9	18.0	0.3	10.7
비교예 5	1:9	0.2	87.9	87.9	19.1	-0.2	7.5

[0114] 상기 표 1을 참조하면, 전해액 첨가제로서 LiFSI 및 테트라비닐실란을 포함하는 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지는 고온 저장 특성이 우수하고, 저온 및 상온 출력 특성이 우수하였다. 이에 비해, LiFSI 및 테트라비닐실란 중 어느 하나를 포함하지 않는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차전지는 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지에 비해, 고온 저장 특성, 및 저온 및 상온 출력 특성이 뒤떨어졌다.

[0115] 한편, 비교예 4 및 5의 전지는 전해액 첨가제로서 LiFSI 및 테트라비닐실란을 포함하여 비교예 1 내지 3의 전지에 비해 고온 저장 특성, 또는 저온 및 상온 출력 특성 중 일부 특성이 우수하였다. 다만, 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지와 같이 상기 특성이 모두 우수하지는 못하였으며, 이를 통해 특정 조성을 갖는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물을 양극 활물질로 사용하였을 경우, 더욱 효과적임을 확인할 수 있었다.