

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(45) 공고일자 2005년05월17일
(11) 등록번호 10-0490626
(24) 등록일자 2005년05월11일

(21) 출원번호 10-2002-0084987
(22) 출원일자 2002년12월27일

(65) 공개번호 10-2004-0058634
(43) 공개일자 2004년07월05일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 노형근
경기도수원시팔달구영통동롯데아파트944동615호
송의환
경기도수원시권선구곡반정동580번지삼성래미안101동101호

(74) 대리인 유미특허법인

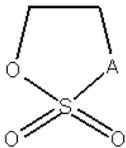
심사관 : 김준학

(54) 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 전해액은 비수성 유기 용매, 상기 비수성 유기 용매 중량의 0.01 내지 10 중량%의 하기 화학식 1의 티올레인 계열 화합물 및 리튬염을 포함한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 O 또는 NR이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)

상술한 바와 같이, 본 발명의 티올레인 계열 화합물을 사용한 전해액은 용량 및 사이클 수명 특성은 유지하면서, 고온 스웰링 억제 효과는 우수함을 알 수 있다.

대표도

도 1

색인어

티올레인, 스웰링, 전해액, 리튬이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 방전 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용량 및 사이클 수명 특성이 우수하고, 고온 스웰링 현상을 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 첨단 전자 산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 탄소(결정질 또는 비정질) 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 각형의 이차 전지를 제조하게 된다.

리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충·방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다.

리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬-전이 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li₂CO₃, LiO, LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 필름은 충·방전중 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 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 일단 SEI 필름이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 필름과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충·방전을 유지할 수 있도록 한다(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

그러나 박형의 각형 전지에서는 SEI 필름 형성 반응중 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기 용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H₂, CO, CO₂, CH₄, CH₂, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆ 등이 될 수 있다. 전지 내부의 가스 발생으로 인하여 충전시 전지의 두께가 팽창되고, 충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의하여 패시베이션 층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 또한 계속적인 가스의 발생으로 인하여 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 내압의 증가는 각형 전지와 리튬 폴리머 전지(PLI)인 파우치 전지가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극군내 극판간 밀착성에서 국부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안정성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.

상기 문제점을 해결하기 위한 방법으로 전해액에 첨가제를 주입하여 SEI 형성 반응을 변화시키는 방법이 알려져 있다. 그런 화합물로 카보네이트계 화합물이 미국 특허 제 5,626,981 호 및 일본 특허 공개 2002-15769 호에 기술되어 있다.

이와 같이 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 소량의 유기물을 첨가함으로써 SEI 필름과 같은 음극 표면에 적절한 피막 형성을 유도하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 첨가되는 화합물은 고유의 전기화학적 특성에 따라 초기 충전시 음극인 카본과 상호작용하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하며, 그 결과로 전자내 이온 이동성이 저하되고, 전지내부에 기체를 발생시키며, 내압을 상승시킴으로써 오히려 전지의 저장성과 안정성, 수명 성능 및 용량을 악화시키는 문제점이 있었다.

또한, 최근에 설펜계 유기 화합물을 전해액에 첨가하는 방법이 제시되었다(국내 특허 공개 2000-81253 호). 그러나 상기 설펜계 유기 화합물은 스웰링 억제 효과는 우수한 반면, 용량 저하 및 사이클 수명 특성이 저하됨에 따라 스웰링 억제가 반드시 요구되는 각형 전지에서는 적절하게 사용할 수 있으나, 스웰링 억제 효과가 다소 적어도 무방한 파우치 전지에서는 용량 저하 및 사이클 수명 특성 저하로 인한 문제점을 해결하여야 하는 문제가 여전히 남아있다.

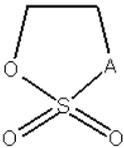
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 각형 전지나 파우치 전지에 적합하며, 용량 및 수명 특성 저하없이 고온에서 전지의 스웰링 현상을 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비수성 유기 용매; 상기 비수성 유기 용매 중량의 0.01 내지 10 중량%의 하기 화학식 1의 티올레인 계열 화합물; 및 리튬염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 O 또는 NR이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)

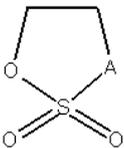
본 발명은 또한 상기 전해액, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 우수한 용량 및 사이클 수명 특성을 나타내면서, 고온에서 전지의 스웰링 현상을 잘 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액에 관한 것이다.

본 발명의 전해액은 종래 전해액에 하기 화학식 1의 티올레인(thiolane) 계열 화합물을 더욱 첨가하여 제조된 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 O 또는 NR이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)

본 발명의 전해액에서 상기 티올레인 계열 화합물의 함량은 비수성 유기 용매 중량의 0.01 내지 10 중량%가 바람직하다. 티올레인 계열 화합물의 함량이 0.01 중량% 미만일 경우에는 티올레인을 첨가함에 따른 용량 및 사이클 수명 특성이 저하되지 않으면서 스웰링 발생 억제 효과를 효과적으로 얻을 수 없다. 티올레인 계열 화합물의 함량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 경제적인 면과 화성시 가스 발생량을 고려할 경우 바람직하지 않다.

상기 티올레인 계열 화합물에서, O=S=O 결합 구조는 고온 스웰링 발생을 억제할 수 있으며, O-S-O 또는 O-S-NCH₃ 구조는 용량 및 사이클 수명 특성을 유지할 수 있게 해준다.

본 발명의 전해액은 유기 용매를 포함한다. 이러한 유기 용매로는 고리 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 하나 이상 사용할 수 있다. 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다. 상기 고리 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고리 카보네이트를 사용할 수 있으며, 상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 메틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 선형 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 에스테르로는 γ-부티로락톤 등을 사용할 수 있다. 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤 등을 사용할 수 있다.

아울러, 본 발명의 전해액은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(CF₃SO₃Li), 및 리튬 헥사플루오로아세네이트(LiAsF₆)중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 이들은 유기 용매에 용해되며, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진한다.

상기 본 발명의 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 양극 및 음극을 포함한다.

상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이금속 산화물을 사용한다.

상기 음극은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질을 사용한다.

상기 양극 및 음극 활물질을 적당한 두께와 길이로 박판의 집전체에 각각 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 본 발명의 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 수지가 사용될 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

LiCoO_2 양극 활물질 94 중량%, 슈퍼-P 도전재 3 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 3 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 양극 활물질 슬러리를 Al-포일 전류 집전체에 도포하고 건조하여, 폭 4.9cm, 두께 $147\mu\text{m}$ 의 양극을 제조하였다.

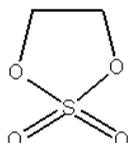
PHS(일본 카본사) 음극 활물질 89.8 중량%, 옥살산 첨가제 0.2 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 10 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 음극 활물질 슬러리를 Cu-포일에 도포하고 건조하여 폭 5.1cm, 두께 $178\mu\text{m}$ 의 음극을 제조하였다.

상기 양극, 음극, 폴리에틸렌 필름으로 제조된 세퍼레이터(Asahi사, 폭 5.35cm, 두께 $18\mu\text{m}$) 및 전해액을 이용하여, 이론 용량 640mAh의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 플루오로벤젠이 30:55:10:5의 부피 비율로 혼합된 혼합 용매에 LiPF_6 를 1.15M 용해시키고, 여기에 하기 화학식 1a의 1,3,2-디옥사티올레인 2,2-디옥사이드를 상기 용매 중량의 3 중량%의 양으로 첨가하여 제조된 것을 사용하였다.

[화학식 1a]



(비교예 1)

1,3,2-디옥사티올레인 2,2-디옥사이드를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 2)

1,3,2-디옥사티올레인 2,2-디옥사이드 대신 비닐 설펜 0.5 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 0.1C, 0.5C, 1C 및 2C로 충방전하여 IR2 값, 충전 용량, 방전 용량, 0.5C, 1C 및 2C 방전 용량과 표준%를 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서, IR2 값은 전지를化成 후 4.2V 만충전 상태에서 측정된 저항값을 나타내며, 충전 및 방전 용량은 표준 충전량과 표준 방전량으로化成 후에 0.5C 충전 및 0.2C 방전하여 측정된 값을 나타낸다. 또한, 0.5C, 1C 및 2C는 각각 2시간, 1시간 및 30분간 방전한 후 용량을 나타내며 고율일수록 방전 용량을 작아진다. 표준%는 측정된 용량값의 표준 방전량에 대한 % 값을 나타낸다.

표 1.

	IR2 ($\text{m}\Omega$)	충전 (mAh/g)	방전 (mAh/g)	효율 (%)	0.5C		1C		2C	
					방전 (mAh/g)	표준%	방전 (mAh/g)	표준%	방전 (mAh/g)	표준%

실시에 1	42.30	672	672	100	662	98	652	97	637	95
	42.60	672	672	100	662	99	651	97	638	95
	42.45	672	672	100	662	98	652	97	637	95
비교예 1	43.10	646	638	99	633	99	628	98	612	96
	42.90	649	641	99	636	99	631	98	614	96
	43.00	648	639	99	634	99	629	98	613	96
비교예 2	43.70	610	574	94	547	95	531	92	538	94
	43.20	611	574	94	545	95	530	92	537	93
	43.45	610	574	94	546	95	531	92	537	94

상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 전지는 충방전 용량이 비교예 1 및 2에 비해 다소 높으며 특히 효율이 100%로 매우 우수함을 알 수 있다. 또한 0.5C, 1C 및 2C 방전 용량도 비교예 1 및 2에 비하여 높음을 알 수 있다.

또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 전지를 90℃에서 4시간 동안 방치시, 초기 두께, 최종 두께 및 두께 증가%를 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2.

	초기 두께 [μm]	최종 두께 [μm]	두께 증가 [%]
비교예 1	4.15	5.25	23
비교예 2	4.15	4.51	9
실시예 1	4.15	4.55	10

상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 2보다 두께 증가가 매우 적음에 따라 고온 스웰링 현상을 잘 방지하였음을 알 수 있고, 이 결과는 비닐 셀폰을 사용한 비교예 2와 비슷함을 알 수 있다.

또한, 비닐 셀폰을 사용한 비교예 2보다 용량 및 사이클 수명 특성이 우수함을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 2의 전지를 25℃에서 0.5C로 4.2V까지 정전류 정전압 충전을 실시하여 20mA에서 컷-오프(cut-off)하고, 방전을 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C로 방전하여 2.75V에서 컷-오프하였다. 이 충방전을 하면서 측정된 방전 용량 및 사이클 수명 특성 결과를 도 1 및 2에 각각 나타내었다.

도 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 리튬 이차 전지가 비교예 2의 전지보다 방전 용량이 높고, 또한, 도 2에 나타난 것과 같이, 사이클 수명 특성도 우수함을 알 수 있다.

상기 표 1 및 도 1 내지 2에 나타난 결과에 따라, 티올레인 계열 화합물을 사용한 실시예 1의 전지는 고온 스웰링 발생 억제 효과는 비닐 셀폰을 사용한 비교예 2의 전지와 유사하면서, 방전 용량 및 사이클 수명 특성은 비닐 셀폰을 사용한 전지에 비해 우수함을 알 수 있다. 따라서, 티올레인 계열 화합물을 보다 파우치 전지에 보다 효과적으로 이용할 수 있음을 예측할 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 티올레인 계열 화합물을 사용한 전해액은 용량 및 사이클 수명 특성은 유지하면서, 고온 스웰링 억제 효과는 우수함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

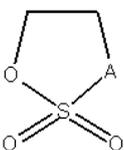
비수성 유기 용매;

상기 비수성 유기 용매 중량의 0.01 내지 10 중량%의 하기 화학식 1의 티올레인 계열 화합물; 및

리튬염

을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 NR이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 비수성 유기 용매는 고리 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_6 및 LiClO_4 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

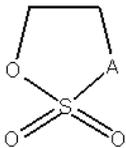
청구항 4.

비수성 유기 용매; 상기 비수성 유기 용매 중량의 0.01 내지 10 중량%의 하기 화학식 1의 티올레인 계열 화합물; 및 리튬염을 포함하는 전해액;

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 NR이고, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다)

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 탄소 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 탄소계 음극 활물질인 리튬 이차 전지.

청구항 6.

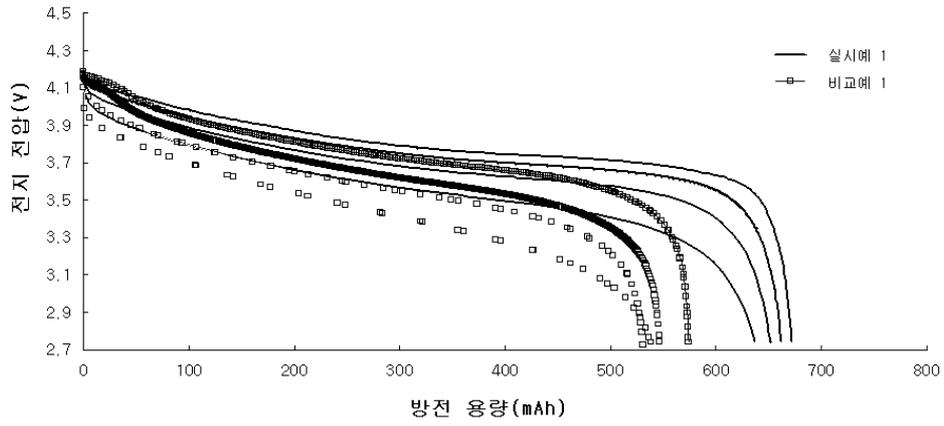
제 4 항에 있어서, 상기 비수성 유기 용매는 고리 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 리튬 이차 전지.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_6 및 LiClO_4 으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

도면

도면1



도면2

