



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월29일
 (11) 등록번호 10-1634749
 (24) 등록일자 2016년06월23일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01) (21) 출원번호 10-2014-0073441 (22) 출원일자 2014년06월17일 심사청구일자 2014년06월17일 (65) 공개번호 10-2014-0147038 (43) 공개일자 2014년12월29일 (30) 우선권주장 1020130069909 2013년06월18일 대한민국(KR) (56) 선행기술조사문헌 KR1020120068826 A* KR1020100056672 A* US20130022880 A1* *는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동) (72) 발명자 안경호 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 이정훈 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 (뒷면에 계속) (74) 대리인 손창규 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

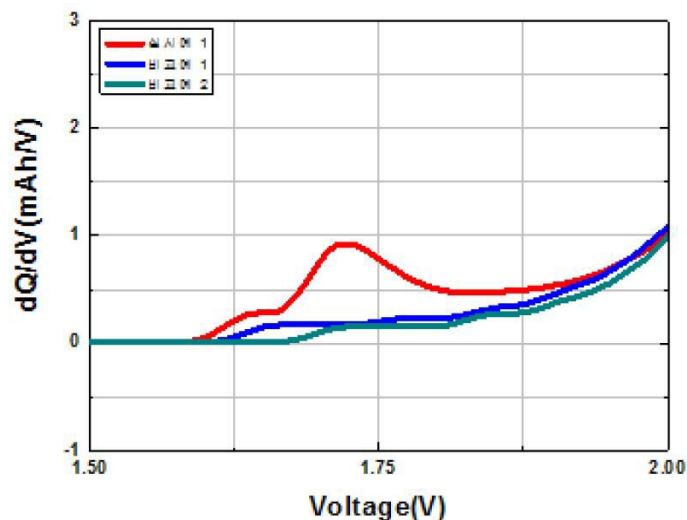
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **수명 특성이 향상된 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로서 포함하고, 상기 전해액은, 리튬염; 비수계 용매; 및 고온 저장시 가스의 발생을 억제하는 기능을 발휘할 수 있는 (a) 포스페이트(phosphate) 화합물, 저저항 SEI layer 형성을 통해 방전저항을 감소시킬 수 있는 (b) 설퍼네이트(sulfonate) 화합물, 또는 (a) 및 (b)의 혼합물; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

임영민

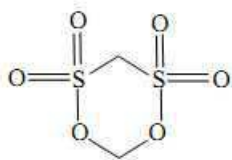
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서,
 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로서 포함하고,
 상기 전해액은,
 리튬염; 비수계 용매; 및
 저저항 SEI layer 형성을 통해 방전저항을 감소시킬 수 있는 (b) 설포네이트(sulfonate) 화합물, 또는 고온 저장시 가스의 발생을 억제하는 기능을 발휘할 수 있는 (a) 포스페이트(phosphate) 화합물 및 상기 화합물(b)의 혼합물;
 을 포함하고,
 상기 설포네이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 고리형 헤테로 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



(2).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이차전지의 작동 전위는 1.2 ~ 1.8V인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화합물(b), 또는 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물은 전지의 작동 전위에서 환원되어 상기 물질들의 화학 반응 결과물을 함유하는 부동태막을 음극 표면의 일부 또는 전부에 형성시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 부동태막은 고체 전해질 계면(SEI film: Solid Electrolyte Interface) 피막인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 화합물(b), 또는 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

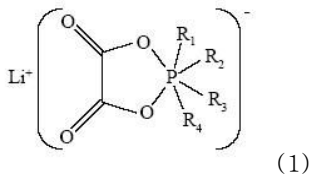
제 1 항에 있어서, 상기 화합물(b), 또는 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물은 화합물(a) 및 화합물(b)을 1:1 내지 1:5의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 포스페이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



상기 식에서,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환된 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 할로젠 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐기 또는 할로젠 치환된 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알콕시기가거나 또는 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 적어도 두 개가 서로 연결되어 옥살레이트기를 형성한다.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 포스페이트 화합물은 리튬 디플루오로비스(옥살라토)포스페이트(lithium difluorobis(oxalato)phosphate), 리튬 테트라플루오로(옥살라토)포스페이트(lithium tetrafluoro(oxalato)phosphate), 및 리튬 트리스(옥살라토)포스페이트(lithium tris(oxalato)phosphate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 전해액은 전자끄는 기가 치환된 락탐계 화합물, 실라잔계 화합물, 실릴 아미드계 화합물, 실론계 화합물, 하나 이상의 불포화기를 포함하는 실록산계 화합물, 및 비닐리덴 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 13

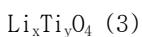
제 1 항에 있어서, 상기 비수계 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 비수계 용매는 선형 카보네이트와 환형 카보네이트의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 LTO는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



상기 식에서, 0.5 ≤ x ≤ 3, 1 ≤ y ≤ 2.5 이다.

청구항 16

제 1 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

청구항 17

제 16 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 18

제 17 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 발전요소로서 양극, 음극, 분리막 및 전해질에 일반적으로 다양한 첨가제를 포함하고 있다. 그러한 첨가제 중, 수명 향상용 전해액 첨가제는 전지의 초기 형성(formation) 과정에서 전극의 표면에 견고한 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 피막을 형성하거나 반복적인 충방전 과정에서 일부 손상된 SEI 막을 복구하는데 사용됨으로써 수명을 연장하는 효과를 나타낸다.

[0005] 이러한 SEI 막의 성질은 전해액에 포함된 용매의 종류나 첨가제 등의 특성에 따라 달라지며, 이온 및 전하 이동에 영향을 미쳐 전지의 성능 변화를 초래하는 주요 인자 중의 하나로 알려져 있다 (참조: Shoichiro Mori, Chemical properties of various organic electrolytes for lithium rechargeable batteries, J.Power Source (1997) Vol. 68).

[0006] 음극 활물질로서 탄소계 물질을 이용하는 경우에는 산화/환원 전위가 Li/Li⁺의 전위에 대하여 0.1V 정도로 낮은 바, 음극 표면에서 비수 전해액의 분해가 일어나 리튬과 반응하고, 상기 첨가제 역시 쉽게 반응하여 SEI 막을 형성한다.

[0007] 상기 SEI 막은 일단 형성되면 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시키게 된다. 이러한 이온 터널의 효과로 리튬 이온을 용매화(solventation)시켜, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기용매 분자, 예를 들어, 리튬염, EC, DMC 또는 DEC 등이 음극에 삽입되어 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 방지할 수 있다. 또한, 일단 SEI 막이 형성되면, 리튬 이온은 다시는 음극 활물질 또는 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되고, 상기 SEI 막 형성에 소모된 전하량은 비가역 용량으로 방전시 가역적으로 반응하지 않는 특성을 갖는다. 따라서, 더 이상의 전해액의 분해가 발생하지 않고 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되어 안정적인 충방전이 유지될 수 있다(J. Power Sources (1994) 51:79~104). 결론적으로, SEI 막이 일단 형성되면 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되며 전지의 수명 특성 또한 개선된다.

- [0008] 이에, 상기 SEI 막의 형성 및 복구를 통해 탄소계 음극의 열화를 최소화하는 다양한 전해액 첨가제들이 개시되어 있다.
- [0009] 한편, 최근 고속 충전이 가능한 전지에 대한 수요가 증가하면서 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 음극 활물질로 사용하는 것에 대한 관심이 증가하고 있다. 상기 LTO는 구조적으로 안정적이고 사이클 특성이 비교적 양호하다는 장점이 있으나, 이와 같이 주 활물질로서 LTO를 사용하는 음극재들은 촉매 작용에 의해 H₂와 같은 가스를 발생시키고 이로 인해 수명 열화가 나타나는 문제가 있다.
- [0010] 이러한 문제를 해결하기 위해 LTO 전극 표면에 상기 SEI 막을 형성시키려는 시도가 있었으나, 음극 활물질로서 LTO를 포함하는 리튬 이차전지는 음극의 산화/환원 전위가 Li/Li⁺의 전위에 대하여 1.5V 정도로서 상대적으로 높아 형성(formation) 과정에서 상기 첨가제에 의한 SEI 막의 형성이 어렵고, 이에 따라 계속적인 촉매 작용에 의한 H₂ 가스의 발생으로 전지 내압이 상승하여 전지의 수명 성능이 저하되는 문제를 해결하지 못하고 있다.
- [0011] 따라서, LTO를 음극 활물질로 사용하는 전지에서도 촉매 작용에 의한 가스 발생을 막고 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 필요성이 매우 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 음극 활물질로서 LTO를 포함하는 리튬 이차전지의 전해액에 특정 화합물을 포함시키는 경우, 높은 작동 전위에서도 SEI 막을 형성하기 위한 전기화학적 반응이 진행되어 소망하는 효과를 달성할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

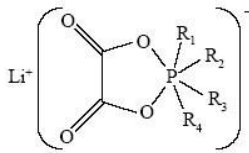
과제의 해결 수단

- [0014] 따라서, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로서 포함하고, 상기 전해액은, 리튬염; 비수계 용매; 및 고온 저장시 가스의 발생을 억제하는 기능을 발휘할 수 있는 (a) 포스페이트(phosphate) 화합물, 저저항 SEI layer 형성을 통해 방전저항을 감소시킬 수 있는 (b) 설포네이트(sulfonate) 화합물, 또는 상기 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물; 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 종래 탄소계 물질을 음극으로 사용하는 리튬 이차전지는 음극의 산화/환원 전위가 Li/Li⁺의 전위에 대하여 0.1V 정도로 낮아 전해액과 음극의 반응, 또는 초기 형성 과정에서 전해액 내 첨가제의 반응으로 SEI 막이 형성되고 또한 유지된다. 반면에, 본 발명과 같이 LTO를 음극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지는 구조적으로 안정하여 전해액 분해가 거의 발생하지 않고, 음극의 산화/환원 전위가 Li/Li⁺의 전위에 대하여 1.2V ~ 1.5V 정도로 상대적으로 높아, 종래 통상 사용되는 첨가제로는 SEI 층의 형성이 어려워 고온에서의 촉매 작용에 의한 가스 발생과 이로 인한 수명 특성 저하의 문제가 있었다.
- [0016] 이에 본 출원의 발명자들은, 심도 있는 연구 끝에 LTO를 음극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지의 작동 전위, 상세하게는 1.2V ~ 1.8V, 더욱 상세하게는 1.3V ~ 1.5V 내에서도 전기화학적 반응을 할 수 있는 물질을 밝혀내었다.
- [0017] 하나의 구체적인 예에서, 이러한 물질로서, 상기 (a) 포스페이트 화합물, (b) 설포네이트 화합물, 또는 상기 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물은 상기 이차전지의 작동 전위에서 환원되어 상기 물질들의 화학 반응 결과물을 함유하는 부동태막을 음극 표면의 일부 또는 전부에 형성시킬 수 있고, 상기 부동태막은 고체 전해질 계면(SEI film: Solid Electrolyte Interface) 피막일 수 있다.
- [0018] 상기 SEI 막은 전지의 초기 형성(formation) 과정이나, 상온 또는 고온에서의 에이징(aging) 과정을 통한 표면 반응으로 형성된다. 상기와 같이 SEI 막이 형성된 본 발명에 따른 이차전지는, 고온 보존시 가스 발생을 방지할 수 있으므로 전지의 안전성 및 성능 향상을 구현할 수 있다. 특히, 상기 (a) 포스페이트 화합물과 (b) 설포

네이트 화합물을 단독으로 혼합하는 것보다 함께 혼합하는 경우, 더욱 우수한 상승 효과를 나타낸다.

[0019] 구체적으로, 포스페이트 화합물은 LTO에 충전될 때 생성되는 Ti^{4+} 를 안정화시켜 전해액 분해 반응의 촉진을 억제할 수 있고, 설포네이트 화합물은 환원반응에 의하여 전극 표면에 존재하여, Li이 배위될 수 있는 site를 제공하여 전지의 저항을 감소시킬 수 있다. 따라서, 두 가지 화합물을 함께 혼합하는 경우에는, 전해액 분해 반응의 억제로 인해 가스의 발생을 줄일 수 있고, LTO의 높은 전위에서도 환원반응을 통해 저저항의 SEI layer를 음극에 형성함으로써 전지의 성능을 개선할 수 있으며, 상기 환원반응을 통하여 양극 표면 특성의 안정화에도 기여할 수 있다.

[0020] 하나의 구체적인 예에서, 상기 (a) 포스페이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.



(1)

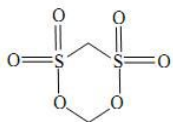
[0021] 상기 식에서,

[0022] R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환된 또는 비치환된 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 할로젠 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{10} 알케닐기, 또는 할로젠 치환된 또는 비치환된 C_1 내지 C_{10} 알콕시기이거나, 또는 R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 적어도 두 개가 서로 연결되어 옥살레이트기를 형성한다.

[0023] 상기에서 할로젠은 F 또는 Cl일 수 있고, 더욱 상세하게는 F일 수 있다.

[0024] 상기 포스페이트 화합물은, 구체적으로, 리튬 디플루오로비스(옥살라토)포스페이트 (lithium difluorobis(oxalato)phosphate), 리튬 테트라플루오로(옥살라토)포스페이트 (lithium tetrafluoro(oxalato)phosphate), 및 리튬 트리스(옥살라토)포스페이트 (lithium tris(oxalato)phosphate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상세하게는, 리튬 디플루오로비스옥살라토 포스페이트 또는 리튬 테트라플루오로 포스페이트일 수 있다.

[0025] 하나의 구체적인 예에서, 상기 (b) 설포네이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 고리형 헥테로 화합물일 수 있다.



(2)

[0026] 상기 화합물(a), 또는 화합물(b)가 단독으로 전해액에 포함되는 경우나, 화합물(a) 및 화합물(b)의 혼합물이 전해액에 포함되는 경우 모두, 그 함량은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 더욱 상세하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0027] 상기 화합물 또는 혼합물이 0.1 중량% 미만으로 포함되는 경우에는, 소망하는 SEI 막 형성이 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 반응하지 않고 남은 물질에 의한 성능 저하가 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

[0028] 또한, 상기 (a) 포스페이트 화합물과 (b) 설포네이트 화합물을 함께 혼합하는 경우에는 화합물(a) 및 화합물(b)을 1:1 내지 1:5의 중량비로 포함할 수 있고, 상기 범위로 혼합되는 경우에 전지의 성능을 극대화시킬 수 있는 성질의 SEI 막을 형성할 수 있다.

[0029] 상기 전해액에는 또한, 전자끄는 기가 치환된 락탐계 화합물, 실라잔계 화합물, 실릴 아마이드계 화합물, 실톤계 화합물, 하나 이상의 불포화기를 포함하는 실록산계 화합물, 및 비닐리덴 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이 더 포함될 수 있다.

[0030] 일반적으로 상기 락탐계 화합물은 낮은 산화/환원 전위를 가진다. 이는 상기 화합물 중 고리 내 질소원자의 큰 전자밀도에 기인하는 것으로 추정된다. 따라서, 락탐계 화합물의 질소 위치에 전자끄는 기(EWG)를 치환하여 질소원자의 전자밀도를 낮추는 경우 외부로부터 전자를 받아들이기는 더 쉬워지나 외부로 전자를 주기는 더 어려

워져, 상기 화합물의 산화/환원 전위가 높아질 수 있고 SEI 막 형성에 도움을 준다.

- [0033] 상기 실록산계 화합물은 -Si-O-Si- 결합 및 탄소-탄소 이중 결합을 적어도 하나 이상 포함하고 있는 물질이거나, 물 등 전해액 내의 불순물과의 반응을 통해 -Si-O-Si- 결합과 적어도 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하고 있는 물질일 수 있다. 상기 물질에서 탄소-탄소 이중 결합은 바람직하게는 2개 이상, 더욱 상세하게는 2 또는 3개일 수 있다. 이 경우, 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기와 리튬 이온을 전도할 수 있는 실록산 등을 포함하고 있어서, 가교 결합을 통해 SEI 막 형성에 도움을 준다.
- [0034] 그 밖의 물질들 역시, 견고하고 조밀한 SEI 막의 형성 및 복구, 전지의 열적 안정성 개선 등의 효과를 발휘하여 전지의 작동 상태를 최적화하는데 도움을 준다.
- [0035] 본 발명에서 전해액의 또 다른 구성 성분인 상기 리튬염은, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0036] 하나의 구체적인 예에서, 상기 비수계 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0037] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등의 선형 카보네이트; 및 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트가 사용될 수 있으며, 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C₂-C₂₀의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류(예를 들면 아세토니트릴 등), 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류, 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트 등의 설파이트류, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 등의 알콕시에탄류, 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드류 등이 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 비수계 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게
- [0039] 게는 널리 이해될 수 있다.
- [0040] 상기 카보네이트계 용매의 경우, 선형 카보네이트와 환형 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우, 선형 카보네이트와 환형 카보네이트가 약 1:1 내지 약 9:1의 부피비로 혼합될 때 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0041] 경우에 따라서는, 상기 전해액에 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PS(Propane Sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0042] 이하, 그 밖의 이차전지의 구성에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0043] 상기 음극은, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다.
- [0044] 상기 음극 활물질은, 앞서 살펴본 바와 같이, LTO를 포함할 수 있는데, 상기 LTO는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [0045] Li_xTi_yO₄(3)
- [0046] 상기 식에서, 0.5 ≤ x ≤ 3, 1 ≤ y ≤ 2.5 이다.

- [0047] 상세하게는, $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ 등 일 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 더욱 상세하게는, 충방전시 결정 구조의 변화가 적고 가역성이 우수한 스피넬 구조를 갖는 것으로서, $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 일 수 있다.
- [0048] 상기 음극 활물질로는 리튬 티타늄 산화물(LTO) 이외에 다른 활물질 역시 포함될 수 있는데, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 등이 포함될 수 있다. 이 경우, LTO의 함량은 전체 음극 활물질의 중량을 기준으로 예를 들어 40 내지 100%일 수 있다.
- [0049] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 도전체는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전체는 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, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 바인더는 활물질과 도전체 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 충진체는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0053] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전체, 바인더, 충진체 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0054] 상기 양극 활물질은, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 μm ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질

의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

- [0056] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 μm ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 μm ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 당업계에 공지되어 있는 통상적인 방법, 즉, 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 삽입하고 거기에 전해액을 투입하여 제조할 수 있다.
- [0058] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공하는 한편, 상기 전지팩을 포함하는 디바이스를 제공한다.
- [0059] 상기 디바이스는, 예를 들어, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0060] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 리튬 이차전지는 포스페이트 화합물, 셀포네이트 화합물, 또는 이들의 혼합물을 전해액의 구성 성분으로 사용함으로써, 높은 작동 전위를 갖는 LTO를 음극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지에서도 전극에 효과적인 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라 촉매 작용에 의한 가스 발생을 막을 수 있어 전지의 수명 특성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 실험에 1에 따른 각 첨가제가 전기화학적 반응을 일으키는 작동 전위를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하, 본 발명에 따른 실시예들을 참조하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] <실시예 1>

- [0064] 활물질($\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$), 도전재(Denka black), 바인더(PVdF)를 95: 2.5: 2.5 의 중량비로 NMP에 넣고 믹싱하여 음극 합체를 제조하고, 20 μm 두께의 구리 호일에 상기 음극 합체를 200 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

- [0065] 또한, 양극으로는 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 를 활물질로 사용하고 도전재(Denka black), 바인더(PVdF)를 각각 95: 2.5: 2.5 의 중량비로 NMP에 넣고 믹싱한 후 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 코팅하고, 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

- [0066] 이렇게 제조된 음극과 양극 사이에 폴리프로필렌으로 제조된 다공성 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하였다. 상기 전극조립체를 파우치형 케이스에 넣고 전극리드를 연결한 후, LiPF_6 1M, EC/EMC = 1:1 (부피%), 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트 (lithium difluorobisoxalatophosphate) 1 중량% 전해액을 주입한 다음, 밀봉하여 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0067] <실시예 2>

- [0068] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트 대신에 리튬 테트라플루오로옥살라토포스페이트(lithium

tetrafluorooxalatophosphate) 1 중량%를 포함하는 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0069] <실시예 3>

[0070] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트 대신에 화학식 2의 설포네이트 화합물 1 중량%를 포함하는 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0071] <실시예 4>

[0072] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트의 함량을 0.5 중량%로 줄이고, 화학식 2의 설포네이트 화합물을 0.5 중량% 첨가한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0073] <실시예 5>

[0074] 실시예 4에서 화학식 2의 설포네이트 화합물을 0.3 중량%로 줄이고, 1,3-propane sultone을 0.5 중량% 추가로 첨가한 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0075] <비교예 1>

[0076] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트를 전해액에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0077] <비교예 2>

[0078] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트 대신에 헥사메틸디실라잔 (HMDS) 1 중량%를 포함하는 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0079] <비교예 3>

[0080] 실시예 1에서 리튬 디플루오로비스옥살라토포스페이트 대신에 1,3-propane sultone 0.5 중량%를 포함하는 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 조립하였다.

[0081] <실험예 1>

[0082] 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 전지들의 전해액에 포함된 물질이 전지 구동 전위에서 전기화학적 반응이 진행되는지 여부를 확인하기 위하여 1.5 V 에서 2.0 V로 전압을 올리면서 그에 따른 환원 반응 양을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0083] 도 1을 참조하면, 실시예 1 전지의 경우 1.69 V에서 그 양이 최대를 나타내어 전기화학적 반응이 진행된 반면, 비교예 1 및 2의 전지의 경우 전기화학적 반응이 전혀 진행되지 않음을 알 수 있다.

[0084] 또한, 실시예 1 내지 5를 비교하여 보면, 포스페이트계 화합물과 설포네이트계 화합물을 함께 사용하는 경우, 하나의 화합물만을 사용하는 경우보다 전기화학적 반응이 현저히 잘 일어남을 확인할 수 있다. 이는 두 가지 화합물을 함께 혼합하는 경우, 포스페이트 첨가제가 gas 발생을 억제하고, 설포네이트 첨가제를 통하여 저저항의 SEI layer를 음극에 형성하기 때문이다.

[0085] <실험예 2>

[0086] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 전지들의 상온 방전 저항을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0087] <실험예 3>

[0088] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 전지들을 SOC 100% 상태로 60℃에서 2주 동안 저장한 후, 이들의 두께 증가를 측정하여 증가율 계산 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| | 상온방전저항 (mohm) | 60℃, 2주 저장 후 두께 증가율 (%) |
|-------|---------------|----------------------------|
| 실시예 1 | 50 | 110 |
| 실시예 2 | 52 | 115 |
| 실시예 3 | 43 | 123 |
| 실시예 4 | 45 | 111 |
| 실시예 5 | 46 | 112 |
| 비교예 1 | 56 | 160 |
| 비교예 2 | 58 | 170 |
| 비교예 3 | 55 | 155 |

[0090] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 5의 전지가 비교예 1 내지 3의 전지에 비하여 방전저항이 낮고, 두께 증가가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 이는 실시예 1 내지 5와 달리 비교예 1 내지 3의 전해액에서는 전기화학적 반응이 일어나지 않아 SEI 막이 형성되지 못하고 촉매 작용으로 인해 다량의 가스를 방출함에 따라 내압이 상승하여 수명 열화를 가져오기 때문이다.

[0091] 또한, 실시예 1 내지 5를 비교하면, 포스페이트계 화합물과 설포네이트계 화합물을 함께 사용하는 경우가 하나의 화합물만을 사용하는 경우보다 낮은 방전저항을 나타내고 상대적으로 적은 두께 증가를 가져옴을 알 수 있다. 이는 두 가지 화합물을 함께 사용하는 경우에 포스페이트 첨가제가 gas 발생을 억제하고, 설포네이트 첨가제를 통해 저저항 SEI layer를 만들 수 있기 때문인 것으로 추측된다.

[0092] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1

