



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0113215
(43) 공개일자 2009년10월29일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01) C07D 327/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0035879

(22) 출원일자 2009년04월24일

심사청구일자 2009년04월24일

(30) 우선권주장

1020080038767 2008년04월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

박소영

경기도 성남시 분당구 서현동 시범 한양아파트
324동 701호

강희경

충청남도 천안시 동남구 청수동 261 청솔LG-SK
102-1103

배준성

대전광역시 유성구 전민동 삼성푸른아파트 112동
402호

(74) 대리인

특허법인필엔은지

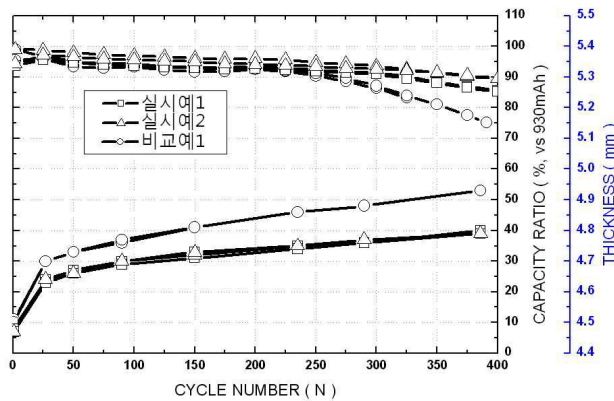
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 함유한 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 함유한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따라 리튬염, 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, 상기 비수 전해액100 중량부에 대하여, 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 스티렌계 화합물 1 ~ 5 중량부; 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물 1 ~ 5 중량부; 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물 5 ~ 10 중량부; 및 디니트릴계 화합물 1 ~ 5 중량부를 포함한다. 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 전지의 음극 표면에 형성되는 고체 전해질 계면막의 안정성을 향상시키고 따라서 전지의 상온 사이클 성능 및 고온 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

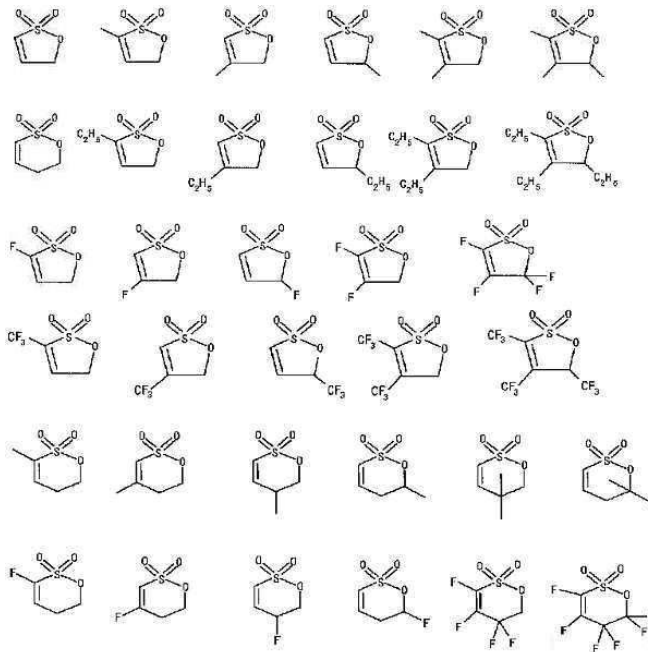
청구항 1

리튬염, 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서,
 상기 비수 전해액 100 중량부에 대하여,
 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물 1 ~ 5 중량부;
 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물 1 ~ 5 중량부;
 할로겐으로 치환된 환상 카보네이트 화합물 5 ~ 10 중량부; 및
 디니트릴계 화합물 1 ~ 5 중량부
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물은 하기 화학식1로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물은 (1,3-(1-프로펜)술통인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물은 4-에테닐-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-5-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-5-에틸-1,3-디옥소란-2-온 및 4-에테닐-5-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온으로 이루어진 군

에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 할로겐으로 치환된 환상 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 디니트릴계 화합물은 하기 화학식2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 2]



상기 화학식2에서, R은 $-(CH_2)_n-$ 이고 n은 1~10인 정수이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, CF_3SO_3Li 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 테트라하이드로 푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 9

리튬 함유 산화물로 된 양극, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 비수 전해액은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 함유한 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 특히 사이클 성능 및 과충전 안정성이 우수한 비수 전해액 및 이를 함유한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화되고 있다. 그 결과, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한

요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬 이차전지는 캐소드, 애노드 및 캐소드와 애노드 사이에 리튬 이온의 이동 경로를 제공하는 전해질과 세퍼레이터로 구성되는 전지로서, 리튬 이온이 상기 캐소드 및 애노드에서 흡장 및 방출될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기에너지를 생성한다.

- <3> 리튬 이차전지에 사용되는 비수 전해액은 일반적으로 전해액 용매와 전해질염을 포함한다. 그러나, 상기 전해액 용매는 전지의 충방전 중 전극 표면에서 분해되거나, 탄소재 음극 층간에 코인터칼레이션(co-intercalation)되어 음극 구조를 붕괴시켜, 전지의 안정성을 저해할 수 있다.
- <4> 상기 문제들은 전지의 초기 충전 시 전해액 용매의 환원에 의해 음극 표면에 형성된 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI)막에 의해서 해결될 수 있는 것으로 알려졌다. 하지만 일반적으로 상기 SEI막은 음극의 지속적인 보호막으로서의 역할을 수행하기에 불충분하며, 결국 전지가 충방전을 반복하게 되면 수명 및 성능이 저하되게 된다. 특히, 종래의 리튬 이차전지의 SEI막은 열적으로 안정하지 못하여, 전지가 고온 하에서 작동되거나 방치되는 경우, 시간 경과에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 붕괴되기 쉽다. 따라서, 고온 하에서는 전지 성능이 더욱 떨어지게 되고, 특히 SEI막의 붕괴, 전해액 분해 등에 의해 CO₂ 등의 가스가 계속적으로 발생하여, 전지의 내압 및 두께가 증가된다.
- <5> 또한, 종래에는 과충전 방지제로 시클로헥실벤젠 또는 비페닐을 주로 사용하였는데, 시클로헥실벤젠 또는 비페닐은 과충전을 방지하는 반면 전지의 용량 감소 및 상온 성능을 저하시키는 원인이 된다.
- <6> 진술한 문제점들을 해결하기 위하여 일본공개특허 제1996-45545호에서는 음극 표면에 SEI막을 형성할 수 있는 전해액 첨가제로서, 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 사용하는 방법이 제시되었다. 그러나, VC는 고온 사이클이나 고온 보존 시 양극에서 쉽게 분해하여 가스를 발생시켜 전지의 성능 및 안전성을 저해하는 문제가 있다.
- <7> 또한, 일본공개특허 제2002-329528호에서는 불포화 술포계 화합물을 이용하여 고온에서의 가스발생을 억제하고자 하였다. 일본공개특허 제2001-006729호에서는 비닐기를 포함하는 카보네이트계 화합물을 사용하여 고온 보존 특성을 향상시키고자 하였다. 하지만, 여전히 SEI막이 견고하지 못하여 종래의 문제를 충분히 해결하지 못하고 있다.

발명의 내용

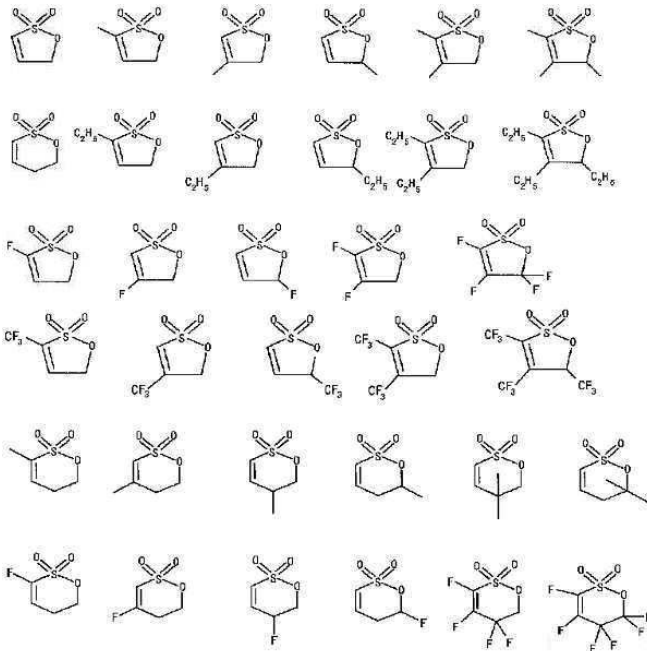
해결 하고자하는 과제

- <8> 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 리튬 이차전지의 과충전 안정성을 우수하게 유지하면서도, 음극 표면에 형성되는 고체 전해질 계면막의 안정성을 향상시키고 양극에서의 전이금속의 용출을 방지하여, 전지의 상온 사이클 성능 및 고온 사이클 성능이 향상될 수 있는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <9> 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따라 리튬염, 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, 상기 비수 전해액100 중량부에 대하여, 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술포계 화합물 1 ~ 5 중량부; 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물 1 ~ 5 중량부; 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물 5 ~ 10 중량부; 및 디니트릴계 화합물 1 ~ 5 중량부를 포함한다.
- <10> 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술포계 화합물, 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물, 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물 및 디니트릴계 화합물을 각각 특정 함량으로 포함함으로써 당업자가 예측할 수 있는 정도를 넘어서는 현저한 시너지 효과를 나타낸다. 즉, 본 발명의 비수 전해액은 과충전 안전성을 우수하게 유지하면서도 종래의 리튬 이차전지의 비수 전해액보다 더 우수한 SEI막의 안정성을 제공하며, 이로 인해 전지의 사이클 성능이 상당히 개선된다.
- <11> 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 전술한 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술포계 화합물은 하기 화학식1로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다:

화학식 1



<12>

<13> 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 전술한 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물의 구체적인 예는 4-에테닐-1,3-디옥소란-2-온(비닐에틸렌 카보네이트)(4-ethenyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-4-메틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-methyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-4-에틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-ethyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-4-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-n-propyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-5-메틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-methyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-5-에틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-ethyl-1,3-dioxolane-2-on) 및 4-에테닐-5-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-n-propyl-1,3-dioxolane-2-on)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

<14> 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 전술한 할로겐으로 치환된 환상 카보네이트 화합물의 구체적인 예는 플루오로에틸렌 카보네이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<15> 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 전술한 디니트릴계 화합물은 예를 들면 하기 화학식2로 표시될 수 있다:

화학식 2



<16>

<17> 상기 화학식2에서, R은 $-(CH_2)_n-$ 이고 n은 1~10인 정수일 수 있다.

<18> 전술한 리튬이차전지용 비수 전해액은 리튬 이차전지의 제조에 사용될 수 있다.

효과

<19> 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 종래의 비수 전해액에 비하여, 과충전 안정성이 저하되지 않으면서도, 충방전이 반복되어도 쉽게 붕괴되지 않으며 열적으로 안정하고 견고한 SEI막을 음극에 형성하여 전지의 수명을 향상시키고 전지의 용량 감소도 적다. 또한, 양극에 보호막을 형성하여 양극으로부터 전이금속의 용출을 억제하여 전해액과 양극의 부반응 및 가스 발생을 방지함으로써 고온 특성을 개선시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<20> 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 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 개

념으로 해석되어야만 한다.

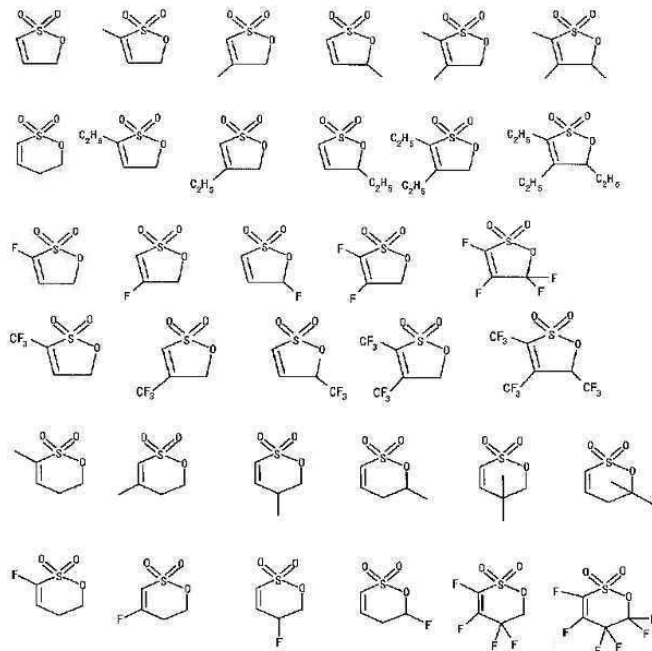
<21> 전술한 바와 같이, 리튬 이차전지용 비수 전해액은 통상적으로 리튬염 및 유기용매를 구비한다. 본 발명의 발명자들은 비닐렌 카보네이트, 불포화 술통계 화합물 또는 비닐기를 포함하는 카보네이트계 화합물 등을 각각 사용하는 종래의 비수 전해액을 함유하는 리튬 이차전지의 경우에, 음극 표면 상에 형성되는 SEI막이 다공성이며 조밀하지 못하여, 반복되는 충방전 과정에서 쉽게 붕괴되어 전지 성능이 열화되는 것을 알아냈다.

<22> 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 전술한 바와 같이 첨가제로서 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물, 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물, 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물 및 디니트릴계 화합물을 현저한 시너지 효과를 갖도록 각각 특정 함량으로 포함하는 것을 특징으로 한다.

<23> 본 발명의 비수 전해액에 함유되는 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물 및 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물은 전해액 용매 보다 더 빨리 전기적으로 환원되면서 교차 및/또는 반복 중합하여 보다 견고한 SEI막을 형성할 수 있다. 이러한 과정을 통하여 음극 표면에 형성된 SEI막은 견고하며 조밀하여, 충방전이 반복되어도 쉽게 붕괴되지 않으므로 전지의 수명을 향상시키고, 용량 감소를 방지할 수 있다.

<24> 본 발명에 따른 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물은 고온에서 가스발생을 억제할 수 있다. 바람직하게는, 환상 구조 내에 이중 결합을 갖는 술통계 화합물이면 본 발명이 목적하는 효과를 나타낼 수 있다. 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 포함되는 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물의 예시는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다:

<25> [화학식 1]



<26>

<27> 전술한 본 발명에 따른 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물의 더 바람직한 예시는 1,3-(1-프로펜)술통일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

<28> 본 발명의 비수 전해액에 함유되는 환상 내에 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 술통계 화합물은 비수 전해액 100 중량부 대비 1 ~ 5 중량부가 포함된다. 상기 함량이 1 중량부 미만이면 상온 및 고온 성능이 저하되고, 5 중량부를 초과하면 형성되는 SEI막이 오히려 저항으로 작용하게 되어 전지의 용량이 저하된다.

<29> 또한, 본 발명에 따른 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물은 고온 보존 특성이 우수하다. 본 발명에 따른 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물에 있어서, 환상 카보네이트에는 특별한 제한이 없으나, 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트가 바람직한 예시가 될 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물의 구체적인 예시는 4-에테닐-1,3-디옥소란-2-온(또는 비닐에틸렌 카보네이트)(4-ethenyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-4-메틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-methyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-

4-에틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-ethyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-4-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-4-n-propyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-5-메틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-methyl-1,3-dioxolane-2-on), 4-에테닐-5-에틸-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-ethyl-1,3-dioxolane-2-on) 및 4-에테닐-5-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온(4-ethenyl-5-n-propyl-1,3-dioxolane-2-on)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- <30> 본 발명의 비수 전해액에 함유되는 비닐기를 갖는 환상 카보네이트 화합물은 비수 전해액 100 중량부 대비 1 ~ 5 중량부가 포함된다. 상기 함량이 1 중량부 미만이면 상온 또는 고온성능이 저하되고, 5 중량부를 초과하면 양극과 반응이 증가하여 셀 두께가 증가된다.
- <31> 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물은 전지의 부품 현상을 방지할 수 있다. 환상 카보네이트가 할로젠으로 치환된 화합물이면 본 발명에서 제한없이 사용될 수 있다. 여기에서, 환상 카보네이트에는 특별한 제한이 없으나, 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트가 바람직한 예시가 될 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물의 구체적인 예시는 플루오로에틸렌 카보네이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <32> 본 발명에 따른 할로젠으로 치환된 환상 카보네이트 화합물은 비수 전해액 100 중량부 대비 5 ~ 10 중량부가 포함된다. 상기 함량이 5 중량부 미만이면 전지의 부품 현상 억제 성능이 저하되어 열적 안정성 및 수명성능이 저하되고, 10 중량부를 초과하면 전지의 용량이 저하된다.
- <33> 또한, 본 발명에 따른 디니트릴계 화합물은 화합물 내에 존재하는 강한 극성의 니트릴기가 고온에서 양극 표면과 강하게 결합하여 착물을 형성하게 된다. 이 형성된 착물은 양극 표면의 활성 부위를 차단시키는 보호막으로 작용하여 충방전 진행 시 전이금속의 일부가 용출되어 음극에 석출되는 것을 막을 수 있고, 전해액과 양극 사이에서 발생하는 부반응 및 가스 발생을 억제하기 때문에 고온 성능 특성을 개선시킬 수 있다.
- <34> 본 발명에 따른 디니트릴계 화합물은 디니트릴기를 갖는 화합물이면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 디니트릴계 화합물은 하기 화학식2로 표시될 수 있다:

<35> [화학식 2]



- <36>
- <37> 상기 화학식2에서, R은 $-(\text{CH}_2)_n-$ 이고 n은 1~10인 정수일 수 있다.
- <38> 본 발명에 따른 디니트릴계 화합물은 비수 전해액 100 중량부 대비 1 ~ 5 중량부가 포함된다. 상기 함량이 1 중량부 미만이면 고온 수명 성능과 안정성이 저하되고, 5 중량부를 초과하면 양극과 부반응이 증가되어 기체발생이 많아지게 되어 전지 두께가 증가된다.
- <39> 전술한 본 발명의 비수 전해액에 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 있다.
- <40> 전술한 본 발명의 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- <41> 전술한 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루

어진 전극 구조체에 주입하여 리튬 이차전지로 제조된다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

<42> 구체적인 예로, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

<43> 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

<44> 또한, 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.

<45> 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

<46> 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.

<47> **실시예 1**

<48> 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC):디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC):프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)=2:7:1의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 용액을 제조한 후, 비수 전해액 100 중량부에 대하여 1,3-(1-프로펜)술폰(PRS) 1 중량부, 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 1 중량부, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 5.38 중량부, 및 숙시노니트릴(succinonitrile, SN) 1 중량부를 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.

<49> **실시예 2**

<50> 디에틸 카보네이트 대신 디에틸 카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 1:1 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

<51> **비교예 1**

<52> 본 발명에 따른 첨가제 없이 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC):디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC):프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)=2:7:1의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 용액을 비수 전해액으로서 제조하였다.

<53> **비교예 2**

<54> 숙시노니트릴을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

<55> **비교예 3**

<56> 1,3-(1-프로펜)술폰(PRS)을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

<57> **사이클 성능 측정**

<58> 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~3에 따라 제조된 비수 전해액을 포함하고 양극으로 LiCoO_2 , 음극으로 인조 흑연을 사용하여 통상적인 방법으로 리튬 이차전지를 원통형으로 제조하였다. 제조된 전지들을 23°C 및 45°C에서 400회 충방전한 후, 초기용량대비 용량 변화 및 두께 변화를 측정하였으며, 용량 변화 및 두께 변화에 대하여 23°C에서 측정한 데이터는 도 1에, 45°C에서 측정한 데이터는 도 2에서 그래프로 나타내었다.

<59> 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 사이클이 진행될수록 본 발명에 따른 비수 전해액을 구비한 전지의 용량 유지 성능 및 두께 변화율이 우수하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

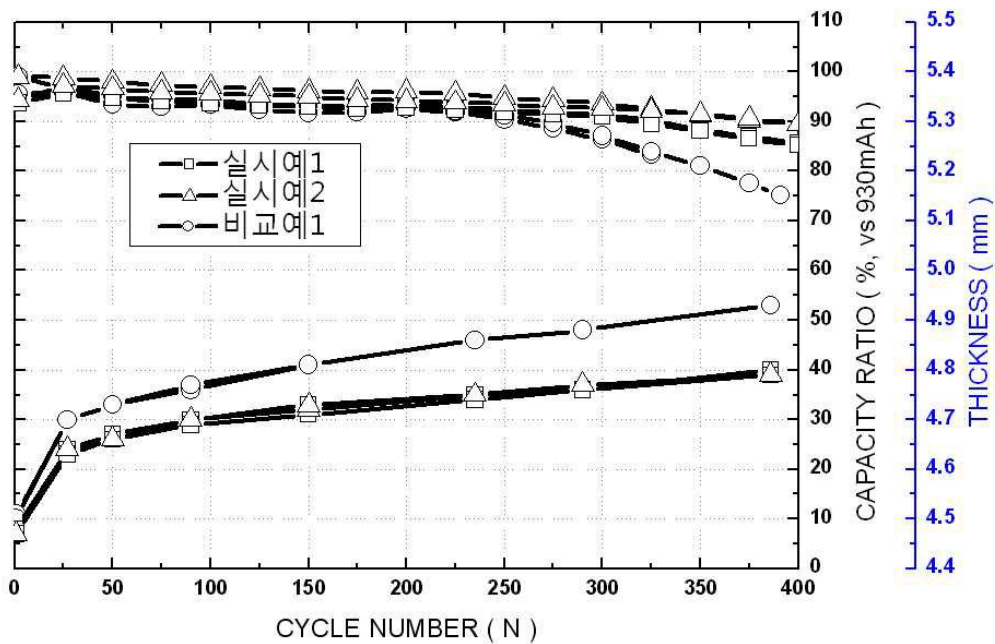
도면의 간단한 설명

<60> 도 1은 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지의 23°C에서 충방전 사이클에 따른 용량 변화(상단 그래프) 및 두께 변화(하단 그래프)를 측정하여 도시한 그래프이다.

<61> 도 2는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~3의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지의 45°C에서 충방전 사이클에 따른 용량 변화(상단 그래프) 및 두께 변화(하단 그래프)를 측정하여 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

