



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월12일
 (11) 등록번호 10-0987377
 (24) 등록일자 2010년10월06일

(51) Int. Cl.

H01M 10/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0076712
 (22) 출원일자 2003년10월31일
 심사청구일자 2008년07월04일
 (65) 공개번호 10-2005-0041513
 (43) 공개일자 2005년05월04일

(56) 선행기술조사문헌
 JP2001052682 A
 JP10270072 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

장근영

서울특별시강동구명일2동우성아파트9-703

(74) 대리인

리엔텍특허법인, 이해영

심사관 : 조수익

(54) 리튬 전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비수계 용매와 리튬염으로 이루어진 전해액을 주입하는 리튬 전지의 제조방법을 제공하며, 상기 제조 방법은 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 고함량의 에틸렌 카보네이트를 포함하는 제1전해액을 주입하는 단계, 예비충전하는 단계, 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 저함량의 에틸렌 카보네이트를 포함하는 제2전해액을 주입하는 단계, 상기 결과물로부터 가스를 제거하는 단계 및 만충전을 실시하는 단계를 포함하며, 상기 단계들에 따라 전지내에 주입된 전해액이 에틸렌카보네이트 8 ~ 15체적부, γ -부티로락톤 10 ~ 35체적부, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸 부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트 30 ~ 65체적부, 및 플루오로벤젠 8 ~ 15체적부를 포함하는 혼합용매 및 상기 혼합용매 100체적부를 기준으로 비닐렌 카보네이트 0.5 내지 9.0 체적부를 포함한다. 본 발명에 따르면, 에틸렌 카보네이트의 함량을 15체적부 이하로 저함량으로 포함하는 비수계 용매를 사용하면서도 초기 충방전 특성, 충방전 수명특성, 고온방지 안정성 및 저온 방전특성이 우수한 리튬 전지를 제조할 수 있게 된다.

특허청구의 범위

청구항 1

비수계 용매와 리튬염으로 이루어진 전해액을 주입하는 리튬 전지의 제조방법에 있어서,

캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌 카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠을 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 15 내지 24 체적부인 제1전해액을 주입하는 단계;

예비충전하는 단계;

캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌 카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠을 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 1 내지 6 체적부인 제2전해액을 주입하는 단계;

상기 결과물로부터 가스를 제거하는 단계; 및

만충전을 실시하는 단계를 포함하며,

상기 단계들에 따라 전지내에 주입된 전해액이 에틸렌카보네이트 8 ~ 15체적부, γ -부티로락톤 10 ~ 35체적부, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트 30 ~ 65체적부, 및 플루오로벤젠 8 ~ 15 체적부를 포함하는 혼합용매 및 상기 혼합용매 100 체적부를 기준으로 비닐렌 카보네이트 0.5 내지 9.0 체적부를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합용매는 프로필렌카보네이트, 1,2-부틸렌카보네이트, 2,3-부틸렌카보네이트, 1,2-펜텐 카보네이트, 및 2,3-펜텐카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 8 ~ 15체적부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비닐렌 카보네이트의 함량은 상기 혼합용매 100 체적부를 기준으로 1 내지 3 체적부인 것을 특징으로 하는 리튬 전지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiAsF_6 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전해액의 농도는 0.8 ~ 2.5 M인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본원 발명은 리튬 전지의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 에틸렌 카보네이트를 15체적부 이하의 저

함량으로 포함하는 비수계 용매를 사용하여 충방전 수명특성, 고온방치 안정성 및 저온 방전특성이 개선된 리튬 전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 리튬 전지의 초기 충전시 리튬 금속 산화물 등의 캐소드 활물질로부터 나온 리튬 이온은 그래파이트 등의 애노드 활물질로 이동하여, 애노드 활물질의 층간에 삽입된다. 이 때, 리튬은 반응성이 강하므로 그래파이트 등의 애노드 활물질 표면에서 전해액과 애노드 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , $LiOH$ 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 그래파이트 등의 애노드 활물질의 표면에 일종의 SEI (Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하게 된다.

[0003] SEI 필름은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온 만을 통과시킨다. SEI 필름은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기용매 분자가 애노드 활물질의 층간에 삽입되어 애노드 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 애노드 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되어 안정적인 충방전이 유지된다.

[0004] 그러나, 박형의 각형 전지에서는, 상술한 SEI 형성 반응 중에 카보네이트계 용매의 분해로부터 발생하는 CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 등의 기체로 인하여 충전시 전지 두께가 팽창하는 문제가 발생한다(C. R. Yang, Y. Y. Wang and C. C. Wan, J. Power Sources, pages 66 ~ 70, Vol. 72, 1998). 또한, 만충전 상태에서 고온 방치시 시간이 경과함에 따라서, SEI 필름이 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 노출된 애노드 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이 때의 지속적인 기체 발생으로 인하여 전지의 내압이 상승하게 되며, 그 결과 각형 전지와 파우치 전지의 경우, 전지의 두께가 증가하여 핸드폰 및 노트북 등의 셋트에서 문제를 유발한다. 즉, 고온 방치 안전성이 불량하다.

[0005] 이와 같은 전지의 내압 상승을 억제하기 위하여 전해액에 첨가제를 넣어 SEI 필름 형성 반응의 양상을 변화시키려는 연구가 진행되어 왔다. 예를 들면, 일본특허공개공보 평07-176323호는 CO_2 가 첨가된 전해액을 개시한다. 일본특허공개공보 평07-320779호에서는 전해액에 설과이드계 화합물을 첨가하여 전해액 분해를 억제하는 기술을 개시하고 있다. 일본특허공개공보 평 09-73918호는 디페닐 피크릴히드라질(DPPH)을 첨가하여 전지의 고온 방치 안정성을 향상시키는 기술을 개시한다. 일본특허공개공보 평 08-321313호는 전해액에 특정 화합물을 첨가하여 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 기술을 개시한다.

[0006] 그러나, 지금까지 알려진 바로는 전지 성능 향상을 위하여 특정 화합물을 전해액에 첨가할 경우, 일부 항목의 성능은 향상되지만, 다른 항목의 성능은 감소되는 경우가 많았다.

[0007] 한편, 종래의 리튬 전지에 사용되는 전해액에 포함된 비수계 용매는 고유전율을 갖는 환상 카보네이트 화합물로서 다량의 에틸렌 카보네이트를 사용하고 이에 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 저점도의 선상 카보네이트 화합물이 적당량 혼합된 혼합용매가 주로 사용되고 있다. 예를 들면, 미국특허 US 5,686,138호는 에틸렌 카보네이트 20 ~ 80체적%를 포함하는 비수계 용매를 사용하는 리튬 이차 전지를 개시한다. 그러나, 이와 같이 에틸렌 카보네이트를 다량 포함하는 리튬 전지는 SEI 피막이 불안정하여 상기한 전지의 내압 상승 문제가 더 두드러진다. 또한 에틸렌 카보네이트는 어는 점이 $37\sim 39^\circ C$ 로 낮아서 실온에서 고체상태이기 때문에 저온에서의 이온전도도가 낮아서 에틸렌 카보네이트를 다량함유하는 비수계 용매를 사용하는 리튬 전지는 저온에서의 방전특성이 불량한 문제점도 있다.

[0008] 따라서, 종래 리튬 전지분야의 전해액에 사용되고 있는 비수계 혼합용매의 조성을 변화시킴으로써 효과적인 충방전 수명특성 뿐만 아니라 효과적인 고온방치 안정성, 효과적인 저온 방전특성을 발휘할 수 있는 리튬 전지의 개발이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0009] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 충방전 수명특성, 고온방치 안정성 및 저온 방전특성이 향상된 리튬 전지의 제조방법을 제공하는것이다.

발명의 구성 및 작용

[0010] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

[0011] 비수계 용매와 리튬염으로 이루어진 전해액을 주입하는 리튬 전지의 제조방법에 있어서,

[0012] 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌

카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠을 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 15 내지 24 체적부인 제1전해액을 주입하는 단계;

- [0013] 예비충전하는 단계;
- [0014] 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌 카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠을 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 1 내지 6 체적부인 제2전해액을 주입하는 단계;
- [0015] 상기 결과물로부터 가스를 제거하는 단계; 및
- [0016] 만충전을 실시하는 단계를 포함하며,
- [0017] 상기 단계들에 따라 전지내에 주입된 전해액이 에틸렌카보네이트 8 ~ 15체적부, γ -부티로락톤 10 ~ 35체적부, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트 30 ~ 65체적부, 및 플루오로벤젠 8 ~ 15체적부를 포함하는 혼합용매 및 상기 혼합용매 100체적부를 기준으로 비닐렌 카보네이트 0.5 내지 9.0 체적부를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0019] 리튬 전지의 화성 충전시 SEI(Solid Electrolyte Interface) 피막은 충전 초기에 완성된다. 전해액의 분해 반응을 통하여 생성된 SEI 피막은 리튬 이온의 이동만 허용하고 추가적인 전해액의 분해반응을 억제함으로써 리튬 전지가 수명과 전지 특성을 제대로 발휘할 수 있도록 한다. 본 발명에서는 이를 위하여 화성 충전을 실시하기 전에 SEI 피막의 특성 향상에 도움이 되는 조성의 제1전해액을 주입하고, 예비충전을 실시한 후, 저온 특성 개선 등과 같은 목적에 맞는 조성의 제2전해액을 선정하여 주입한다.
- [0020] 본 발명의 리튬 전지의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0021] 먼저, 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 개재하여 전지 조립체를 제작한다.
- [0022] 상기 캐소드는 캐소드 활물질층이 알루미늄 또는 알루미늄계 합금으로 이루어진 박막과 같은 집전체상에 적층되어 있는 구조로 이루어져 있다. 캐소드 활물질층에서 캐소드 활물질 및 도전제 입자는 결합제에 의하여 캐소드 극판상에 적층되어 있다. 캐소드 활물질은 리튬을 삽입 및 탈삽입할 수 있는 기능이 있어야 하는데, 바람직하게는 조성식 Li_xMO_2 또는 $Li_yM_2O_4$ (여기서, M은 전이원소이고, $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 2$)이며, 더욱 바람직하게는 상기 캐소드 활물질은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, $LiCrO_2$, 및 $LiMn_2O_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상이다. 이 밖에 설퍼 또는 설퍼 함유 화합물도 캐소드 활물질로서 사용될 수 있다. 캐소드 활물질층에 사용되는 도전제 입자는 애노드 활물질의 경우와 같이 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 및 케텐블랙으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다. 결합제로서는 애노드 활물질층의 경우와 같이 PVDF, 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, SBR(스티렌-부타디엔 러버) 등이 바람직하다. 캐소드 활물질층에서 캐소드 활물질과 결합제의 혼합 중량비는 90:10 내지 98:2인 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 애노드는 애노드 활물질층이 구리박막과 같은 애노드 극판상에 적층되어 있는 구조로 이루어져 있다. 애노드 활물질층에서 애노드 활물질은 결합제에 의하여 애노드 극판상에 적층되어 있다. 애노드 활물질로서는 결정성 탄소, 비결정성 탄소, 결정성 그래파이트, 비결정성 그래파이트, 또는 이들의 조합 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 결합제로서는 PVDF, 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, SBR(스티렌-부타디엔 러버) 등이 바람직하다. 애노드 활물질층에서 애노드 활물질과 결합제의 혼합중량비는 90:10 내지 98:2인 것이 바람직하다. 여기에서 애노드 활물질의 상대적인 중량비가 90 미만이면 전지의 방전용량이 불충분하고, 결합제의 상대적인 중량비가 2 미만이면 애노드 활물질층의 애노드 극판과의 접착력이 불충분하다. 한편, 애노드 활물질층은 필요에 따라 전도성을 향상시키기 위하여 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케텐 블랙과 같은 도전성입자를 통상적인 함량으로 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리비닐리덴플루오라이드 세퍼레이터,

비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 공중합체 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌의 2층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 3층 세퍼레이터, 또는 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌의 3층 세퍼레이터 등의 폴리올레핀계 세퍼레이터, 불소화 폴리올레핀계 세퍼레이터, 또는 불소수지계 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

[0025] 상기 전지 조립체내에 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌 카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠를 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 15 내지 24 체적부, 특히 약 20 체적부인 제1전해액을 주입한다.

[0026] 이어서, 상기 결과물의 예비충전(precharging)을 실시한다.

[0027] 예비충전이 끝난 후, 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스내에 에틸렌 카보네이트와, γ -부티로락톤과, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트와, 플루오로벤젠를 포함하는 혼합용매, 비닐렌 카보네이트 및 리튬염을 포함하며, 상기 에틸렌 카보네이트의 함량이 혼합용매 100 체적부를 기준으로 하여 1 내지 6 체적부, 특히 약 5 중량부인 제2전해액을 주입한다.

[0028] 이어서, 가스 제거 공정을 실시하고 나서, 만충전을 실시한다.

[0029] 그 결과, 전지 조립체내에 주입된 최종적인 전해액은, 에틸렌카보네이트 8 ~ 15체적부, γ -부티로락톤 10 ~ 35 체적부, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트 30 ~ 65체적부, 및 플루오로벤젠 8 ~ 15체적부를 포함하는 혼합용매 및 상기 혼합용매 100체적부를 기준으로 비닐렌 카보네이트 0.5 내지 9.0 체적부로 이루어져 있다. 경우에 따라서는 상기 전해액은 비닐 설펜, 이소옥사졸 또는 이들의 혼합물 0.05 내지 5 체적부를 더 포함하기도 한다. 이 물질들은 비닐 카보네이트의 포함에 의한 리튬 전지의 고온 방치시의 스웰링 정도가 커지는 현상을 바로 잡을 수 있게 된다.

[0030] 상기한 바와 같이, 본원발명에 따른 리튬전지의 비수계 용매는 에틸렌 카보네이트의 함량이 15 체적부 이하로서, 종래의 본 기술분야에서 사용되고 있는 비수계 용매의 조성과는 매우 다른 것이다. 그러면서도, 본원 발명의 리튬전지는 상업적으로 생산될 수 있는 리튬 전지에 요구되는 제특성을 만족시킬 수 있다. 구체적으로, 본원 발명의 리튬 전지에 사용되는 비수계용매는, 고유전율 특성을 갖는 에틸렌카보네이트 및 γ -부티로락톤과 저점도 특성을 갖는 선상 카보네이트 화합물과, 플루오로벤젠이 적절한 비율로 혼합된 혼합용매에, 비닐렌 카보네이트 단독, 또는 비닐렌 카보네이트와 비닐 설펜, 이소옥사졸 또는 이들의 혼합물이 혼합된 것이다. 이와 같은 구성의 본원발명의 비수계용매를 사용하는 본원 발명의 리튬 전지는 효과적인 충방전 수명특성 뿐만 아니라 효과적인 고온방치 안정성 및 효과적인 저온 방전특성을 갖는다.

[0031] 본 발명의 전해액을 구성하는 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiAsF_6 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 전해액은 바람직하게는 0.8 ~ 2.5 M 농도의 범위로 사용될 수 있다.

[0032] 본 발명의 전해액에 있어서, 에틸렌 카보네이트는 유전율이 크기 때문에 리튬 전지의 비수계 용매 시스템의 유전율을 일정 크기 이상으로 확보하기 위하여 통상적으로 유기용매 100 체적%를 기준으로 하여 20 ~ 80체적%의 고함량으로 사용되어 왔다. 그러나, 에틸렌 카보네이트는 어는 점이 37 ~ 39℃으로 높기 때문에 상기와 같이 고함량으로 포함되면 전해액의 저온에서의 이온전도도가 불량해져서 저온에서의 방전특성이 불량해질 염려가 있다. 따라서 본원발명의 비수계 용매 시스템은 8 ~ 15체적부의 저함량의 에틸렌 카보네이트만을 포함한다. 바람직하게는, 에틸렌 카보네이트의 함량은 10 ~ 15체적부이다. 이와 같이 감소된 에틸렌 카보네이트로 인하여 비수계 용매 시스템의 유전율이 작아지는 것을 보충하기 위하여 본원 발명의 비수계 용매 시스템은 비교적 큰 유전율을 갖는 γ -부티로락톤을 10 ~ 35체적부, 바람직하게는 15 ~ 25체적부 포함한다. γ -부티로락톤은 어는 점이 -45℃로 낮기 때문에 에틸렌 카보네이트에 비하여 저온에서의 이온전도도가 크고 고온에서 장기간 방치시의 전지 스웰링 현상을 완화시킬 수 있고, 에틸렌 카보네이트에 비하여 저점도이다.

- [0033] 본원 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지에 사용되는 비수계 용매는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸부틸 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 선상 카보네이트 30 ~ 65체적부를 포함한다.
- [0034] 본원 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지에 사용되는 비수계 용매는 플로오로 벤젠을 8 ~ 15체적부 포함한다.
- [0035] 본원 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지에 사용되는 비수계 용매는, 또한 상술한 바와 같이, 상기 혼합용매 100 체적부를 기준으로 비닐렌 카보네이트 0.5 내지 9.0 체적부를 포함한다. 바람직하게는, 비닐렌 카보네이트의 함량은 상기 혼합용매 100 체적부를 기준으로 1 내지 3 체적부이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 체적부이다. 본원발명의 비수계 용매 시스템에 비닐렌 카보네이트가 첨가되면, 에틸렌 카보네이트 함량의 감소 및 γ -부티로락톤의 고함량에 따른 불량한 전지의 수명특성을 개선할 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트의 함량이 0.5 체적부 미만이면 비닐렌 카보네이트의 첨가효과를 실질적으로 발휘할 수 없고, 9.0체적부를 초과하면 고온 장기 방치시의 전지 스웰링 정도가 허용범위를 초과하는 문제가 발생한다.
- [0036] 본 발명에서 예비충전은, 0.1-0.5C 조건으로 실시하고, 만충전은 0.2-1.0C 특히 0.5C/4.2V 조건에서 실시하고, 일실시에에 의하면, 20mAh 컷오프한다.
- [0037] 본원 발명에 따른 리튬 전지의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 코인 타입, 버튼 타입, 각형 타입, 원통형 타입, 파우치 타입 등 여러가지 공지의 형상을 취할 수 있다.
- [0038] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 실시예 1
- [0040] 캐소드 활물질인 LiCoO₂ 92g, 결합제인 폴리비닐리덴플루오라이드(이하, "PVDF"라 함) 4g, 및 도전제인 카본 블랙(Super-P) 4g을 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolydone) 23g에 부가하고, 이 결과물을 약 5시간 동안 볼밀링하여 캐소드 활물질 조성물을 형성하였다.
- [0041] 상기 캐소드 활물질 조성물을 150 μ m 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 20 μ m이고 폭이 42.5cm인 알루미늄 박막상에 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 캐소드 전극판을 제조하였다.
- [0042] 한편, 애노드 활물질인 결정성 인조 흑연(제조회사;일본카본 상품명:P15B)92g 및 결합제인 PVDF 8g을 N-메틸-2-피롤리돈 50g에 부가하고, 이를 약 5시간 동안 볼밀링하여 애노드 활물질 조성물을 제조하였다.
- [0043] 상기 애노드 활물질 조성물을 145 μ m 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 15 μ m이고 폭이 44cm인 구리 박막상에 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 애노드 전극판을 만들었다.
- [0044] 이와 같이 제조된 캐소드 전극판, 애노드 전극판의 사이에 두께 25 μ m의 PE재질의 세퍼레이터(제조회사: Celgard, 상품명:MQA44B)을 배치하고, 이 결과물을 권취, 압축하여 34mm x 50mm x 4.2mm 규격의 각형 캔에 삽입하였다.
- [0045] 이와 별도로, 에틸렌 카보네이트(EC) : 감마-부티로락톤(GBL) : 에틸메틸 카보네이트(EMC) : 플루오로벤젠(FB) = 20:10:30의 체적비로 혼합된 혼합용매 100ml에 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고 LiPF₆를 1.0M의 농도로 용해시켜 비수계 제1전해액을 제조하였다. 그리고 에틸렌 카보네이트(EC) : 감마-부티로락톤(GBL) : 에틸메틸 카보네이트(EMC) : 플루오로벤젠(FB) = 5:10:30:10의 체적비로 혼합된 혼합용매 100ml에 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고 LiPF₆를 1.0M의 농도로 용해시켜 비수계 제2전해액을 주입하였다.
- [0046] 상기 각형 캔에 상기 과정에 따라 얻은 제1전해액을 주입한 다음, 예비충전을 실시하였다. 이어서, 상기 제2전해액을 주입한 다음, 가스를 제거하고, 만충전을 실시하여 각형 리튬 전지를 제조하였다.
- [0047] 상기 실시예 1에 따라 제조된 각형 리튬 전지에 있어서, 초기 충방전 특성을 조사하였다.
- [0048] 측정 결과, 실시예 1의 각형 리튬 전지의 초기 충방전 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0049] 또한, 상기 실시예 1에 따라 제조된 리튬 전지에 있어서, 충방전 수명 특성, 고온 방전 특성, 저온 방전 특성을 조사하였다. 여기에서 충방전 수명 특성은 각형 전지를 공칭 용량(nominal capacity) 780 mAh에서 160mA의 전류로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 2시간 30분 동안 충전하고 30분 동안 방치한 후, 160mA의 전류로 3.0V까지 정전류(CC)의 조건에서 방전하였다. 이러한 과정을 반복하여 충방전 수명특성을 측정하였다. 이때 모든 측정은 25 $^{\circ}$ C에서 이루어졌다. 그리고 고온 방전 특성은 실시예 1의 각형 전지를 공칭 용량(nominal capacity) 780 mAh에서 160mA의 전류로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 2시간 30분 동안 충전하고 30분동안 방치한 후 85 $^{\circ}$ C

의 고온 챔버내에 방치하고 시간 경과에 따른 전지 두께 변화를 관찰하였다. 그리고 저온 방전 특성은 실시예 1의 각형 전지를 공칭 용량(nominal capacity) 780 mAh에서 160mA의 전류로 4.2V까지 정전류-정전압 조건으로 3시간 동안 충전하고 25℃에서 30분 동안 방치한 후, 160mA의 전류로 3.0V까지 정전류(CC)의 조건에서 -20℃ 챔버내에서 방전하여 저온 방전 특성을 측정한다.

[0050] 측정 결과, 실시예 1의 각형 리튬 전지는 충방전 수명 특성, 고온 방치 특성, 저온 방전 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따르면, 에틸렌 카보네이트의 함량을 15체적부 이하로 저함량으로 포함하는 비수계 용매를 사용하면 서로 초기 충방전 특성, 충방전 수명특성, 고온방치 안정성 및 저온 방전특성이 우수한 리튬 전지를 제조할 수 있게 된다.