

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 10/40

(45) 공고일자 2005년12월19일
(11) 등록번호 10-0537604
(24) 등록일자 2005년12월13일

(21) 출원번호 10-1999-0033108
(22) 출원일자 1999년08월12일

(65) 공개번호 10-2001-0017536
(43) 공개일자 2001년03월05일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 유효상
충청남도천안시성성동산24번지
노형곤
충청남도천안시성성동산24번지

(74) 대리인 리엔목특허법인

심사관 : 김성수

(54) 리튬 폴리머 전지용 전해액 및 이를 이용한 리튬 폴리머 전지

요약

리튬 폴리머 전지용 전해액 및 이를 이용한 리튬 폴리머 전지에 관하여 개시한다. 리튬 폴리머 전지용 전해액은 10 내지 50 중량%의 플루오로벤젠과, 40 내지 80 중량%의 카보네이트계 물질;을 포함하는 혼합유기용매; 및 1 내지 10 중량%의 안정화제;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 카보네이트계 물질은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 물질군 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 안정화제는 바이페닐, 메톡시티오펜 및 티오펜 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 전해액에 포함된 플루오로벤젠은 전지의 저온성능을 향상시키며, 상기 안정화제는 카보네이트계 유기용매로 이루어진 전해액 내에서 중합 반응을 유도하여 전해액의 저항값을 증가시킴으로써 전해액을 통과하는 전류의 흐름을 방해하여 과충전시 발생하는 전지 특성이 저하되는 것을 방지한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 폴리머 전지용 전해액 및 이를 이용한 리튬 폴리머 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 폴리머 전지의 안전성을 개선시킬 수 있는 리튬 폴리머 전지 전해액에 관한 것이다.

휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 갖는 전지의 필요성이 증대됨에 따라 리튬 폴리머 전지에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

리튬 폴리머 전지는 양극/전해액, 음극/전해액 등의 복합적인 전기 화학 반응에 의해서 전지 고유의 특성이 발현된다. 따라서, 리튬 폴리머 전지의 전해액은 전지 내부에서 일어나는 전기 화학 반응에서 가장 중요한 역할을 하는 구성요소이며, 전지의 성능을 좌우할 수 있는 중요한 하나의 요소임은 전지 기술에서는 자명한 사실이다.

리튬 폴리머 전지의 음극은 초기에는 리튬 금속재를 이용하여 제조되었으나, 이 경우에 덴트라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락으로 인한 전지의 폭발 위험성이 상존하고 있으므로, 이를 방지하기 위해 최근에는 음극 제조를 위해 종래에 사용되었던 리튬 금속재가 탄소재, 예컨대 인조흑연(MCF), 천연흑연(그래파이트) 등으로 대체되고 있다.

리튬 폴리머 전지의 양극은 리튬을 포함하는 혼합금속산화물, 예를 들면 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈산화물, 리튬니켈코발트산화물, 리튬망간산화물 등의 물질로 제조되고 있다.

현재까지 개발된 전해액으로는 다양한 종류가 있다. 초기의 전지 제조 기술에서 이용되었던 전해액은 단순히 리튬 이온을 이동시키는 매개체 정도의 기능으로도 충분하였다. 전지가 개발된 초기 단계에서 이용되었던 전해액들 대부분은 전지의 충/방전시 일부 내지는 전부가 분해된다. 전해액의 분해 현상은 전지의 성능 저하를 초래하는 한 원인이 되고 있다.

종래에는 전해액 분해 현상으로 인한 전지 성능 저하의 문제를 해결하기 위해 카보네이트계의 물질을 포함하는 전해액이 제시되었다. 그러나, 카보네이트계 물질은 발화성이 강한 유기용매이므로, 외부의 발화 요인 등에 취약한 문제가 있다. 따라서, 카보네이트계 물질과 인산계 물질을 포함하는 혼합유기용매가 전지의 전해액으로 채용되는 기술이 계속적으로 개발되었다. 그 결과, 혼합유기용매 전해액을 이용한 전지는 종래의 카보네이트계 물질만으로 이루어진 전해액을 이용하여 제조된 전지에 비하여 상대적으로 전지 내의 전해액 분해 반응을 억제시킬 수 있게 됨으로써 보다 안전성이 강화된 리튬 폴리머 전지를 제조할 수 있게 되었다.

그런데, 전술한 바와 같이 카보네이트계 용매와 인산계 용매를 혼합하여 제조된 혼합유기용매를 전해액으로 이용하는 방법은 카보네이트계 용매만을 이용하여 제조된 종래의 전해액에 비해 그 안전성은 개선 될 수 있기는 하지만, 리튬 폴리머 전지 내부에서의 전기화학적 충/방전시, 혼합유기용매 전해액의 인산계 성분이 쉽게 분해됨으로써, 전지의 비가역용량을 과도하게 증가되는 또다른 문제가 야기되었다. 전지의 비가역용량이 과도하게 증가되면, 전지의 기본적인 여러 특성이 크게 저하될 수 있다. 전지의 비가역용량은 충전량과 방전량 간의 차이를 전체 충전량의 백분율로 표현한 것으로서, 실질적으로는 전지의 비가역용량이 증가하게 되면 전지의 유효용량이 감소되는 문제점이 초래된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 종래 전해액 용매가 갖는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 전지의 저온 특성 개선 및 전지의 안전성을 도모함과 아울러 전지 내부에서 발생하는 충/방전시 전해액이 분해됨으로써 전지의 성능이 저하되는 문제를 해결하는 것을 기술적 과제로 하며, 리튬 폴리머 전지에 사용되는 안전성이 개선된 전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

전술한 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위한 리튬 폴리머 전지용 전해액은, 10 내지 50 중량%의 플루오로벤젠과, 40 내지 80 중량%의 카보네이트계 물질을 포함하는 혼합유기용매; 및 1 내지 10 중량%의 안정화제;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

전술한 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위한 리튬 폴리머 전지는 10 내지 50 중량%의 플루오로벤젠과, 40 내지 80 중량%의 카보네이트계 물질을 포함하는 혼합유기용매; 및 1 내지 10 중량%의 안정화제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다. 한편, 상기 안정화제는 전해액 내에 적은 양으로라도 반드시 존재하여야 하지만, 그 함량이 10%를 초과하는 경우에는 전지의 성능이 오히려 떨어질 수 있기 때문에 상기와 같은 적절한 수치한정은 필수적이다.

상기 본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지용 전해액 및 이를 이용한 리튬 폴리머 전지에 있어서, 상기 카보네이트계 물질은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 물질군 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 안정화제는 바이페닐, 메톡시티오펜 및 티오펜 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것이 바람직하다.

상기 전해액 중의 플루오로벤젠은 전지의 저온성능을 향상시키며, 전지의 수명의 안정화를 이루기 위해 사용되는 물질이다.

상기 안정화제는 상기 플루오로벤젠과 카보네이트계 물질을 포함하는 혼합유기용매 내에서, 전지 전압이 6볼트 정도인 조건에서 중합 반응을 유도시켜 전해액의 저항값이 증가되도록 한다. 따라서, 전해액을 통과하는 전류의 흐름이 방해되어 고율 과충전시 발생하는 전지 특성이 열화되는 문제를 해결할 수 있다. 즉, 상기 티오펜이나 바이페닐 등의 안정화제는 6볼트 이상에서 중합 반응이 일어나게 되며, 따라서 전해액 내에서 울리고며 내지는 폴리머가 형성되어 전류의 흐름을 방지할 수 있다.

이하, 본 발명에 따른 실시예와 이에 대비되는 비교예를 들어 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

실시예 1

에틸렌카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합용매인 카보네이트계 물질과 플루오로벤젠을 포함하는 혼합유기용매를 준비하였다. 이때, 상기 혼합유기용매에서 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 플루오로벤젠의 중량비를 3:4:5로 조성하였다. 한편, 상기 혼합유기용매의 안정화제로 상기 혼합유기용매에 대해 5중량%의 메톡시티오펜을 첨가하였다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 전지를 제조하였으며, 이때 전지의 양극은 활물질인 리튬니켈코발트망간산화물을 이용하여 제조하였고, 전지의 음극은 인조흑연(MCF)를 이용하여 제조하였다.

전술한 바에 따라 제조된 전해액을 이용하여 제조된 전지의 여러 가지 특성에 대해 다음의 (1) 내지 (4)에 기술된 각각의 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

(1) 전지에 대한 수명특성 평가방법

통상적으로 전지의 수명특성은 1C에서 500사이클 충방전을 행한 후에 전지의 용량을 측정하였다. 이때, 전지의 용량이 초기 용량의 70%이상인 경우에는 우수한 것으로 본다.

(2) 전지의 용량 평가방법

전지를 완전히 제조한 후, 1사이클에서의 초기 방전용량과 비가역용량을 측정하였다.

(3) 전지의 안전성 평가방법

전지의 안전성 평가실에서 8대의 안전성 테스터를 이용하여 과충전과 고율과충전 테스트를 실행하였다. 전지로 상용화할 수 있는 지에 대한 합격 내지는 불합격 여부를 판정한다.

(4) 전지의 저온특성 평가방법

극한 조건인 영하 20℃로 유지된 챔버 내에서 방전시의 용량을 측정하여 통상적인 실험실 조건에서의 전지의 방전 용량을 비교하였다.

실시예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 혼합유기용매에 대해 5중량%의 바이페닐을 안정화제로 첨가하여 전해액을 제조하였다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 제조된 전지의 여러 가지 특성에 대해 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 3

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 혼합유기용매에 대해 2.5 중량%의 티오펜 및 2.5중량%의 바이페닐을 안정화제로 첨가하여 전지를 제조하였다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 제조된 전지의 여러 가지 특성에 대해 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 1

에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트의 중량비가 3:4:3으로 제조된 혼합유기용매를 리튬 폴리머 전지의 전해액으로 이용하여 전지를 제조하였다. 이는 상기 실시예 1 내지 3과 달리 혼합유기용매에 플루오로벤젠 및 안정화제를 첨가하지 않은 전해액을 이용하여 전지를 제조하는 종래의 방법에 따른 것이다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 완성된 전지의 여러 가지 특성을, 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 2

에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 플루오로벤젠의 중량비가 3:4:3으로 제조된 혼합유기용매를 리튬 폴리머 전지의 전해액으로 이용하여 전지를 제조하였다. 이는 상기 실시예 1 내지 3과 달리 혼합유기용매에 별도의 안정화제를 첨가하지 않은 전해액을 이용하여 전지를 제조하는 종래의 방법에 따른 것이다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 완성된 전지의 여러 가지 특성을 평가하기 위해, 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 3

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 혼합유기용매에 대해 0.5중량%의 메톡시티오펜을 상기 혼합유기용매의 안정화제로 첨가하여 전해액을 제조하였다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 제조된 전지의 여러 가지 특성에 대해 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 4

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 혼합유기용매에 대해 12중량%의 메톡시티오펜을 상기 혼합유기용매의 안정화제로 첨가하여 전해액을 제조하였다. 그 결과 제조된 전해액을 이용하여 제조된 전지의 여러 가지 특성에 대해 상기 실시예 1에 기재된 평가방법에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구 분	수 명 (%)	용 량		안 전 성		저온특성 (%) (-20℃하)
		초기방전용량	비가역용량 (%)	과충전 (1C)	고율과충전	
실시예 1	85	2150	8	****	****	70
실시예 2	84	2090	12	****	****	65
실시예 3	89	2120	14	****	****	73
비교예 1	90	2100	9	**	**	83
비교예 2	92	2130	11	***	**	80
비교예 3	88	2140	13	***	**	65
비교예 4	85	2080	12	**	***	60

상기 표 1에 따르면, 전지의 수명 특성, 용량 및 저온특성에서는 본 발명에 따른 실시예는 비교예와 큰 차이없는 제품의 성능을 보유하고 있음을 알 수 있다. 한편, 본 발명에서 주안점을 둔 전지의 안전성 측면에서는 그 합격 및 불합격여부를 판정하는 기준으로 별표(*)의 개수로 표현하였다. 전지의 안전성 테스트를 수행한 결과 그 안전성에 대한 별표(*) 2개 미만인 경우는 제품으로서 하자가 있는 불합격 대상이며, 별표(*) 2개 이상인 경우는 제품으로서 합격 판정을 받은 것이다. 한편, 합격 받은 것이라 해도, 제품의 안전성 면에서 그 정도의 차이가 있으므로 그 등급을 매기면, 별표(*) 2개인 경우는 양호, 3개인 경우는 매우 양호, 4개 이상인 경우에는 최상으로 구분할 수 있으며, 상기 표 1에 따르면, 실시예 1 내지 실시예 3의 경우는 모두 종래의 비교예에 비해 개선된 안전성을 가짐을 알 수 있다.

이상, 실시예를 들어 설명한 본 발명은 당해 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니되며, 단지 본 발명의 용이한 이해를 목적으로 개시한 것에 불과함은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자에게 자명하다. 따라서, 본 발명의 범위에는 상기 실시예에서 언급된 내용의 다양한 변형물까지도 포함된다.

발명의 효과

본 발명에 따른 리튬 폴리머 전지용 전해액을 이용하여 리튬 폴리머 전지를 제조하는 경우에는 전지의 양호한 저온특성을 확보할 수 있으며, 전지의 안전성과 전지의 충방전시 전지 내부에서의 전해액 성분의 분해반응에 의해 비가역용량이 증대됨으로써 초래되는 전지 특성 열화의 문제를 해결할 수 있다. 즉, 본 발명에서와 같이 저온특성 개선제인 플루오로벤젠과 카보네이트계 유기용매를 포함하는 혼합유기용매에 소정의 안정화제를 첨가하면, 상기 첨가된 안정화제가 상기 혼합유기용매 내에서 중합반응을 유도하여 전지의 안전성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

10 내지 50 중량%의 플루오로벤젠과, 40 내지 80 중량%의 카보네이트계 물질;을 포함하는 혼합유기용매; 및

1 내지 10 중량%의 안정화제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지의 전해액.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 카보네이트계 물질은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 물질군 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지 전해액.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 안정화제는 바이페닐, 메톡시티오펜 및 티오펜 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지 전해액.

청구항 4.

전해액을 포함하여 제조된 리튬 폴리머 전지에 있어서,

상기 전해액은 10 내지 50 중량%의 플루오로벤젠과, 40 내지 80 중량%의 카보네이트계 물질;을 포함하는 혼합유기용매; 및

1 내지 10 중량%의 안정화제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 카보네이트계 물질은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 물질군 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지.

청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 안정화제는 바이페닐, 메톡시티오펜 및 티오펜 중 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전지.