



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063270
(43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0169449
(22) 출원일자 2015년11월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
한송이
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
이혁무
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
오송택
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

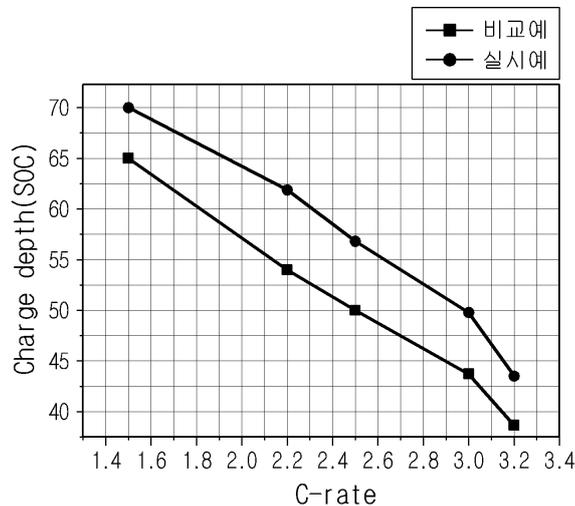
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **고속 충전 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 고속 충전 특성이 향상된 고로딩 리튬 이온 이차 전지에 대한 것이다. 본 발명에 따른 이차 전지는 전해액의 점도와 이온 전도도를 소정의 범위로 제어함으로써 고로딩 전지에서 저항, 특히 음극의 계면 저항이 낮고 충전 심도가 높아 급속충전 특성이 우수하다. 또한, 저항이 낮아 고 C-레이트 충전시에도 음극 표면에 리튬 플레이트링이 최소화되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2/1072 (2013.01)
H01M 2/166 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

각각 하나 이상의 음극, 양극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 전해액;을 포함하며,
상기 음극과 양극은 분리막에 의해 전기적으로 절연되어 있고,
상기 전해액은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고,
상기 전해액은 25℃에서 점도가 2.5cp~5.0cp이고, 이온 전도도가 7.0 내지 10.0 mS/cm인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전해액은 25℃에서 점도가 3.0cp~4.5cp인 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 전해액은 25℃에서 점도가 이온 전도도가 8.0 내지 9.0 mS/cm인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 전지는 1.5C로 정전류/정전압 방식으로 충전시 SOC(state of charge) 70%까지 도달하는 데 걸리는 시간이 30분 이내인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 전지는 구동 전압이 2.2V 내지 4.5V인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 양극은 전극 활물질의 로딩량이 단위 전극 면적을 기준으로 하여 3.0mAh/cm^2 내지 4.8mAh/cm^2 이며, 양극과 음극의 대향비(N/P ratio)는 105 내지 120인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해액 중 리튬염이 1.0M 내지 2 M 농도로 포함되는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해액 중 리튬염이 1.1M 내지 1.5M 농도로 포함되는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 프로필렌카보네이트 (PC), 에틸렌카보네이트 (EC), 디에틸카보네이트 (DEC), 디메틸카보네이트 (DMC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 메틸프로필렌카보네이트, 디프로필카보네이트 (DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 설포란, 감마 부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란, 플루오로에틸렌 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤, 프로판 설통, 에틸렌 설파이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 이미다졸륨계 이온성 액체, 암모늄계 이온성 액체, 피롤리디움계 이온성 액체, 피리디니움계 이온성 액체 및 포스포늄계 이온성 액체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 음이온이 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CH_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_6)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 분리막은 분리막 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 내열 세라믹층을 포함하며,

여기에서 상기 분리막 기재는 고분자 부직포 및/또는 다공성 고분자 필름을 포함하는 것이며,

상기 내열 세라믹층은 무기물 입자들과 고분자 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에서 유래된 미세 기공을 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 바인더 고분자는 입자상 고분자 중합체를 포함하는 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 음극은 음극 합제를 포함하며, 상기 음극 합제는 음극 활물질, 음극 바인더 수지 및 음극 도전제가 포함된 혼합물인 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 음극 활물질은 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함하는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 16

제14항에 있어서,
상기 음극 도전제는 카본 블랙을 포함하며, 상기 카본 블랙은 입경(D₅₀) d1 10~100nm인 1차 입자가 응집된 응집체를 포함하고, 상기 응집체는 입경(D₅₀) 이 100 내지 1000nm인 것인 리튬 이온 이차 전지.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 음극은 기공의 장경이 0.5 μ m 내지 3 μ m 인 기공이 음극 내 기공 전체 부피 100% 대비 20% 이상인 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는 전지 모듈.

청구항 19

제18항에 따른 전지 모듈을 포함하는 디바이스이며, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬 이온 이차 전지에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 고속 충전 특성이 향상된 고로딩 리튬 이온 이차 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기가 발달함에 따라 그 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는, 하이브리드 전기자동차(HEV), 전기자동차(EV)의 동력원으로서 이차 전지의 사용이 현실화되고 있다. 그에 따라, 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차 전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력을 가지는 리튬 이차 전지에 대한 수요가 높아지는 추세이다.
- [0005] 전기자동차 등에 사용되는 리튬 이차 전지는 고에너지 밀도와 단시간에 고출력을 발휘할 수 있는 특성을 가져야 함과 아울러 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차 전지보다 월등히 우수한 출력 특성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.
- [0006] 특히 급속 충전은 특히 음극의 특성에 의존하는 경향이 있다. 따라서 음극이 과충전 방지, 음극의 저항을 감소시키고 충전 심도를 높여 음극 표면에서 발생하는 리튬 금속의 석출을 방지할 필요가 있다. 이와 같이 급속 충전 환경에서 음극 특성 저하를 방지하기 하고 활물질 내 리튬 이온의 확산이 촉진되도록 하기 위한 전해액의 개발이 요구된다.
- [0008] 특히, 리튬 이차전지의 경우, 그 명칭에서 알 수 있듯이 Li를 이용하는 전지로서, 에너지 밀도가 높고 가볍지만, 덴드라이트를 쉽게 형성할 수 있어 위험하다는 단점이 있다. 구체적으로, 충전시 양극에서 나온 Li 이온이 음극으로 들어가는 과정을 통하여 전기의 저장에 일어나게 된다. 이 과정에서 충전 초기 양극에서 나온 Li 이온이 전해액을 통하여 음극으로 들어가며 각 물질들 사이의 계면에서 분극현상이 발생하게 되고, 과전압으로 이어지게 된다. 이때, 흐르는 전류량 대비 이동할 수 있는 이온이 부족하면, 과전압에 의해서 리튬 이온이 석출되게 된다. 상기 리튬 석출은 리튬 이온의 이동뿐만 아니라 전기 저항에 의해서도 발생하게 되며, 이온의 이동의 경우 전극의 투과성(porosity) 등과도 밀접하게 관련된다. 투과성이 높아질수록 Li 이온의 이동도는 커지게 되지만, 전기적 접촉면이 낮아지게 되므로 적절히 조절하는 것이 필요하나 매우 어려운 실정이며, 특히 높은 투과성은 당연히 낮은 에너지 밀도로 이어지는 문제점도 내포하고 있다. 이에 처음 상업화에 시도된 음극으로 Li-metal을 이용한 이차전지는 안전성 문제로 실패하고 말았다.
- [0009] 또한, 한 번 석출된 리튬 금속주변으로 부반응에 의하여 더 많은 부산물이 집적되고, 사이클(cycle) 성능 저하는 물론 심할 경우 분리막을 뚫고 지나가 미세 쇼트(short)를 일으켜 폭발 등으로 진행될 수 있다.
- [0010] 이에 많은 연구자들이 이러한 리튬 플레이팅을 억제하기 위한 방법을 고안하고 있으나, 점점 더 높은 에너지 밀도를 요구하고 있는 현 실정에서 아직까지 만족할 만한 성과들을 거두지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 리튬 이온 이차 전지, 특히 고로딩의 이차 전지에서 리튬 이온에 대한 음극의 계면 저항을 감소시키고 충전 심도를 높여 전지의 급속 충전 특성을 개선하는 것이다. 또한 본 발명은 전지의 급속 충전시 대전류에 대해 이온 전도가 원활하고 이에 음극 표면의 리튬 플레이팅(lithium plating)이 최소화될 수 있는 리튬 이온 이차 전지를 제공하고자 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 리튬 이온 이차 전지에 대한 것이다. 본 발명의 제1 측면은 리튬 이온 전지에 대한 것으로서, 상기 전지는 각각 하나 이상의 음극, 양극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체; 및 전해액;을 포함하며, 상기 음극과 양극은 분리막에 의해 전기적으로 절연되어 있고, 상기 전해액은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고, 상기 전해액은 25℃에서 점도가 2.5cp~5.0cp이고, 이온 전도도가 7.0 내지 10.0 mS/cm인 것이다.

- [0016] 또한, 본 발명의 제2 측면은 제1 측면에 있어서, 전해액이 25℃에서 점도가 3.0cp~4.5cp인 전지이다.
- [0018] 본 발명의 제3 측면은, 제1 또는 제2 측면에 있어서, 전해액이 25℃에서 점도가 이온 전도도가 8.0 내지 9.0 mS/cm인 것이다.
- [0020] 본 발명의 제4 측면은, 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 1.5C로 정전류/정전압 방식으로 충전시 SOC(state of charge) 70%까지 도달하는 데 걸리는 시간이 30분 이내인 전지인 것이다.
- [0022] 본 발명의 제5 측면은, 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 구동 전압이 2.2V 내지 4.5V인 것인 리튬 이온 이차 전지인 것이다.
- [0024] 본 발명의 제6 측면은, 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 양극이 전극 활물질의 로딩량이 단위 전극 면적을 기준으로 하여 3.0mAh/cm² 내지 4.8mAh/cm²이며, 양극과 음극의 대향비(N/P ratio)는 105 내지 120인 것이다.
- [0026] 본 발명의 제7 측면은, 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염이 1.0M 내지 2 M 농도로 포함되는 것이다.
- [0028] 본 발명의 제8 측면은, 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염이 1.1M 내지 1.5M 농도로 포함되는 것이다.
- [0030] 본 발명의 제9 측면은, 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 용매가 프로필렌카보네이트 (PC), 에틸렌카보네이트 (EC), 디에틸카보네이트 (DEC), 디메틸카보네이트 (DMC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 메틸프로필렌카보네이트, 디프로필카보네이트 (DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 설포란, 감마 부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란, 플루오로에틸렌 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤, 프로판 설통, 에틸렌 설파이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.
- [0032] 본 발명의 제10 측면은, 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 용매가 이미다졸륨계 이온성 액체, 암모늄계 이온성 액체, 피롤리디움계 이온성 액체, 피리디니움계 이온성 액체 및 포스포늄계 이온성 액체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.
- [0033] 본 발명의 제11 측면은, 제1 내지 제10 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬염의 음이온이 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CH₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₆)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.
- [0035] 또한 본 발명의 제12 측면은 제1 내지 제11 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리막은 분리막 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 내열 세라믹층을 포함하며, 여기에서 상기 분리막 기재는 고분자 부직포 및/또는 다공성 고분자 필름을 포함하는 것이며, 상기 내열 세라믹층은 무기물 입자들과 고분자 고분자의 혼합

물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에서 유래된 미세 기공을 포함하는 것이다.

[0037] 본 발명의 제13 측면은, 제12 측면에 있어서, 상기 바인더 고분자는 입자상 고분자 중합체를 포함하는 것이다.

[0039] 본 발명의 제14 측면은 제1 내지 제13 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 음극은 음극 합체를 포함하며, 상기 음극 합체는 음극 활물질, 음극 바인더 수지 및 음극 도전재가 포함된 혼합물인 것이다.

[0041] 본 발명의 제15 측면은, 제14 측면에 있어서, 상기 음극 활물질은 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함하는 것이다.

[0043] 본 발명의 제16 측면은, 제14 측면에 있어서, 상기 음극 도전재는 카본 블랙을 포함하며, 상기 카본 블랙은 입경(D₅₀) d1 10~100nm인 1차 입자가 응집된 응집체를 포함하고, 상기 응집체는 입경(D₅₀) 이 100 내지 1000nm인 것이다.

[0045] 본 발명의 제17 측면은 제1 내지 제16 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 음극은 기공의 장경이 0.5 μ m 내지 3 μ m 인 기공이 음극 내 기공 전체 부피 100% 대비 20% 이상인 것이다.

[0047] 또한 본 발명의 제18 측면은 본 발명의 제1 측면 내지 제17 측면 중 어느 하나에 따른 이차 전지를 포함하는 전지 모듈이며, 제19 측면은 상기 전지 모듈을 포함하는 디바이스이며, 여기에서 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템인 것이다.

발명의 효과

[0049] 본 발명에 따른 이차 전지는 전해액의 점도와 이온 전도도를 소정의 범위로 제어함으로써 고로딩 전지에서 저항, 특히 음극의 계면 저항이 낮고 충전 심도가 높아 급속충전 특성이 우수하다. 또한, 저항이 낮아 고 C-레이트 충전시에도 음극 표면에 리튬 플레이팅이 최소화되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지에서 C-레이트 변화에 따른 충전 심도를 비교하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지에서 EIS 실험을 통한 Nyquist plot를 비교하여 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 따른 전지의 음극 프로파일을 비교하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의

기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0054] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지에 대한 것이다. 상기 리튬 이온 이차 전지는 특정 점도 및 이온 전도도 범위에 속하는 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 것으로서 음극의 저항 특성이 개선되고 충전 심도가 높은 특징이 있다.

[0055] 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는 음극, 양극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체;와 전해액을 포함한다.

[0056] 상기 전극 조립체는 각각 하나 이상의 음극, 양극 및 분리막을 포함할 수 있으며, 음극과 양극은 분리막에 의해 전기적으로 절연된다.

[0057] 한편, 상기 전해액은 유기 용매 및 리튬염을 포함하되, 25℃에서 점도가 2.5cp~5.0cp이고, 이온 전도도가 7.0 내지 10.0 mS/cm인 것을 특징으로 한다.

[0059] 이하 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0061] 1. 전해액

[0062] 1.1 점도 및 이온전도도

[0063] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 전해액은 유기 용매 및 리튬염을 포함하는 것으로서, 상기 전해액은 25℃에서 점도가 2.5cp~5.0cp, 또는 3.0cp~4.5cp인 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 전해액은 이온 전도도가 7.0 내지 10.0 mS/cm 또는 8.0 내지 9.0 mS/cm /cm인 것을 특징으로 한다.

[0065] 이차 전지의 분리막은 전해액에 충분히 함침되어야 이온의 의동에 의한 충방전이 가능하다. 통상적으로 분리막은 폴리올레핀계 다공성 필름이나 부직포가 사용되는데 특히 다공성 필름은 기공의 크기가 나노미터 수준으로 매우 미세하므로 이의 함침성을 높이기 위해서는 낮은 전해액 점도가 요구된다. 그러나, 저점도의 유기 용매를 사용하게 되면 누수가 쉽고 휘발성이 매우 강하여 증발될 우려가 있다. 반면 점도가 낮은 용매를 사용하여 전해액의 점도를 낮추게 되면 전해액의 유전율 상수가 저하되어 리튬염의 해리가 어렵기 때문에 이온 전도도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0066] 특히, 급속 충전이 요구되는 이차 전지에서 이온 전도도가 저하되는 경우에는 흐르는 전류량 대비 이온이 부족하여 음극에서 과전압이 발생하게 되고 이로 인해 음극 표면에서의 리튬 플레이팅이 악화될 수 있다.

[0068] 본 발명은 전해액의 점도 및 이온전도도를 상술한 범위로 제어함으로써 전극과 분리막에 대한 전해액 함침성을 개선함과 동시에 이온 전도도를 적절한 수준으로 유지하도록 하였다. 특히 음극의 과전압을 감소시키고 활물질 내 리튬 이온의 확산을 촉진하여 충전 심도를 개선함으로써 급속 충전시 리튬 플레이팅이 최소화되도록 한다.

[0070] 1.2 유기 용매

[0071] 본 발명에 있어서 상기 전해액은 유기 용매를 포함한다. 상기 유기 용매는 전술한 전해액의 점도 및 이온 전도도 범위를 나타낼 수 있는 것이면 통상적으로 사용되는 것들이 제한없이 사용될 수 있다. 상기 유기 용매는 구체적으로 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필렌카보네이트, 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 설포란, 감마 부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란, 플루오로에틸렌 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤, 프로판 설통, 에틸렌 설파이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트, 플루오로 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 유전율이 높아 전해질 내에서 리튬염을 잘 해리시키기 때문에 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 상기

고리형 카보네이트 용매에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율을 갖는 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합함으로써 이온 전도도를 조절하는 것이 가능하다. 상기 유기 용매는 전체 전해액 함량 중 10~90 중량%로 함유된다.

[0073] 한편, 상기 유기 용매는 소망하는 정도의 점도 및 이온 전도도를 나타내도록 하기 위해 이온성 액체를 더 포함할 수 있으며, 상기 이온성 액체는 이미다졸륨계 이온성 액체, 암모늄계 이온성 액체, 피롤리디늄계 이온성 액체, 피리디니움계 이온성 액체 및 포스포늄계 이온성 액체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[0075] 1.3 리튬염

[0076] 구체적으로, 본 발명의 전해액에 있어서, 상기 이온화 가능한 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 리튬염의 음이온으로는 예를 들어 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CH_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_6)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 전해액 100중량% 대비 1.0 내지 2.0M 농도, 또는 1.1M 내지 1.5M 농도로 포함되는 것이다. 리튬염 첨가량이 증가함에 따라 점도는 증가하는 경향을 보이며, 이온 전도도는 증가하다가 감소하는 추이를 보인다. 본 발명에 따른 전해액은 전술한 범위의 리튬염 함유량에서 이온 전도도가 우수한 측면이 있으며, 이에 따라 저항 감소 및 급속 충전 특성 개선의 효과를 기대할 수 있다.

[0080] 2. 전극 조립체

[0081] 본 발명에 따른 전극 조립체는 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 것이다.

[0083] 2.1 양극

[0084] 양극은 금속 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 포함한다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 도전제 및 전극 바인더 수지를 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 양극은 리튬 함유 전이금속 산화물이 포함될 수 있다. 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은, 예를 들면 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-y}Co_yO_2$, $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$, $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0=y=1$), $Li(Ni_aMn_bCo_c)O_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$, $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ ($0 < z < 2$), $LiCoPO_4$ 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물 외에 황화물 (sulfide), 셀렌화물 (selenide) 및 할로젠화물 (halide) 등도 사용될 수 있다.

[0087] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 양극은 로딩량이 단위 전극 면적을 기준으로 하여 $3.0Ah/cm^2$ 내지 $4.8Ah/cm^2$ 인 것이며, 이때 양극과 음극의 대향비(N/P ratio)는 105 내지 120인 것이다.

[0089] 한편, 양극에 포함되는 도전제는 상기 음극 도전제의 내용을 참조할 수 있다.

- [0091] 2.2 음극
- [0092] 음극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측면에 코팅된 음극 합제를 포함하며 상기 음극 합제는 음극 활물질, 음극 도전재 및 음극 바인더 수지를 포함한다.
- [0094] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 음극 활물질은 탄소재를 포함한다. 상기 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화 탄소 (soft carbon) 및 경화 탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 인조 흑연, 키시 흑연 (kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소 섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.
- [0096] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 도전재는 카본블랙을 포함한다. 상기 카본 블랙은 입경 (D_{50})이 10~100nm인 1차 입자가 응집된 응집체를 포함하는 것으로서, 상기 응집체는 입경(D_{50}) 이 100 내지 1000nm인 것이다.
- [0097] 상기 응집체의 입경(D_{50})이 100 내지 1000nm의 범위에 속하는 경우에는 음극 내 도전재의 분산도가 향상되어 리튬 이온의 이동이 촉진되므로 음극의 과전압을 해소하여 리튬 플레이팅이 방지되는 효과가 있다.
- [0098] 상기 음극 도전재는 음극의 도전성을 향상시키기 위해 전극 합제에 첨가된다. 그러나, 도전재는 소수성 (hydrophobic)을 갖는 물질이어서 젖음성(wettability)이 낮고, 도전재 입자간 잘 응집되는 응집성이 커서, 활물질이나 바인더 고분자와 균일하게 분산되어 혼합되기가 어렵다. 또한, 절연체인 바인더 고분자의 내부로 침투될 수 없으므로 전기 전도도를 향상시키는 데 한계가 있다. 최근 전기화학소자 마켓(market)에서 증가하고 있는 고용량/저저항 전기화학소자에 대한 요구에 따라 도전재의 미립화 니즈(needs)가 증가하고 있다. 이러한 도전재의 미립화 니즈로 인해 도전재 크기가 나노미터 단위로 더욱 작아짐에 따라 도전재의 응집 특성이 더욱 증가하여 전극 활물질 및 바인더 고분자와 균일한 분산을 이루는 것이 어려워졌다.
- [0099] 따라서, 도전재가 전극 합제 내에서 균일한 분산상을 나타내도록 하기 위해 하기와 같은 방법으로 전극 슬러리를 준비할 수 있다:
- [0101] 1) 전극 바인더와 용매를 1차 고전단 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계
- [0102] 2) 상기 슬러리에 도전재를 첨가하며 2차 고전단 혼합을 실시하는 단계; 및
- [0103] 3) 수득된 슬러리에 전극 활물질을 첨가하여 분산시켜서 전극합제 슬러리를 수득하는 단계.
- [0105] 상기 1차 고전단 혼합 및 2차 고전단 혼합은 각각 독립적으로 비즈밀(beads mil), 클리어 믹서(clear mixer), 마이크로플루다이저(microfluidizer), 필 믹서(Fil mixer) 또는 플레너터리 디스퍼시브 믹서(planetary dispersive mixer)에 의해 실시될 수 있다.
- [0106] 상기 1차 고전단 혼합 및 2차 고전단 혼합은 각각 독립적으로 20,000 내지 40,000 rpm 범위에서 시행될 수 있으며, 상기 2차 고전단 혼합 공정 후의 슬러리는 20 mV 내지 100 mV 범위의 제타전위 절대값을 가질 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 양태에 따르면, 도전재가 활물질 사이에 균일하게 분산됨에 따라 음극의 저저항이 가능하게 된다. 또한, 음극 활물질로 고용량 활물질을 사용하는 경우, 저저항 및 고용량 특성을 갖는 전기화학소자가 수득될 수 있다.
- [0108] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 음극은 기공의 장경이 0.5 μ m 내지 3 μ m 인 기공이 음극 내 기공 전체 부피 100% 대비 20% 이상 또는 27% 이상일 수 있다. 전술한 범위의 음극 기공의 분포는 리튬 이온의 음극 투과성을 높일 수 있어 상기 전술한 효과를 극대화하는데 기여한다.

- [0110] 2.3 분리막
- [0111] 본 발명에 있어서, 분리막은 다공성 막으로서 음극 및 양극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서도 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 전기화학소자의 분리막 소재로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다.
- [0112] 상기 분리막은 분리막 기재로서 고분자 수지를 포함하는 다공성 필름 및/또는 부직포를 포함할 수 있으며, 상기 고분자 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 등과 같은 고분자 화합물이 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합된 것일 수 있다.
- [0113] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 적어도 일측 표면에 내열 세라믹층이 형성될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 내열 세라믹층은 무기물 입자와 고분자 바인더 수지의 혼합물이 포함된 것으로서, 상기 고분자 바인더에 의해 서로 연결 및 고정되어 있는 것이다. 이와 같이 분리막의 표면이 무기물 입자로 피복됨으로써 분리막의 내열성이 향상되는 한편, 무기물 입자들간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에서 유리된 미세 기공에 의해 분리막의 통기도 저하가 방지된다.
- [0114] 본원 발명에 있어서, 내열 세라믹층에 포함되는 무기물 입자는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 상기 무기물 입자로는 예를 들어 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC, TiO₂등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나 특별히 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 상기 바인더 고분자는 무기물 입자 간 및/또는 무기물 입자와 분리막을 결합할 수 있는 성분으로 전기화학소자의 구동 전압에서 전기화학적으로 안정한 것이면 어느 것이나 사용이 가능하다.
- [0116] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 분리막의 통기도 특성 향상을 위해 상기 바인더 고분자는 입자상 고분자 중합체를 포함할 수 있다.
- [0118] 3. 리튬 이온 이차 전지
- [0119] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이온 이차 전지는 고속 충전 특성이 향상된 특징을 갖는다. 본 명세서에서 고속 충전은 2.2V 내지 4.5V, 또는 2.5V 내지 4.25V의 구동 전압을 갖는 전지에 대해 1C-rate 이상 또는 1.5C-rate 이상의 대전류로 충전하는 방식을 의미한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전지는 구동 전압 4.25V에서 1.5C의 정전류/정전압 방식으로 충전시 SOC(state of charge) 70%까지 도달하는 데 걸리는 시간이 30분 이내인 것이다. 또한, 본 발명에 있어서 상기 전지는 상기 조건에 따른 고속 충전시 리튬 플레이팅이 7% 정도 억제되는 것이다. 리튬 플레이팅이 발생하는 지점에 대해서는 급속 충전시의 음극 프로파일을 분석하여 확인할 수 있다. 삼전극 시스템을 통해 충전시의 음극 프로파일을 별도로 추출한 뒤 SOC에 대한 전위 값으로 표현된 그래프를 미분하면 기울기가 급격히 변하는 구간을 찾을 수 있는데 이 때의 SOC 값이 리튬 플레이팅이 시작되는 지점이다. 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 전지의 음극 프로파일을 비교하여 나타낸 것으로서 본 발명에 따른 실시예의 전지가 비교예의 전지에 비해 충전 심도가 7% 정도 깊어져 리튬 플레이팅이 억제되는 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 이차 전지를 포함하는 전지 모듈 및 상기 전지 모듈을 포함하는 디바이스를 제공한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템일 수 있다.
- [0123] 한편, 본 발명에 있어서 상기 전극 조립체 및 전해액에 대한 설명 중 본 명세서에 기술되지 않은 내용에 대해서는 본 발명이 속하는 기술분야에서 사용하는 통상의 방식이 적용될 수 있다.

[0125] 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.

[0127] **실시예**

[0128] 실시예

[0129] 1. 전지의 제조

[0130] 인조 흑연, 카본 블랙, CMC, SBR을 95.8:1:1.2:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 14 μ m의 두께로 구리 호일(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(pressing)하여 음극을 제조하였다. 상기 카본 블랙은 1차 입자의 입경이 35nm이며 응집체의 입경은 100 내지 300nm 였다. 또한, 상기 음극은 기공의 장경이 0.5 μ m 내지 3 μ m인 기공의 부피가 28%였다.

[0131] LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 카본 블랙을 96:2:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 60 μ m의 두께로 알루미늄 박막에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 양극의 로딩량은 3.3mAh/cm²이고, NP ratio는 108로 하였다.

[0133] 전해액은 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 3:7의 vol%비율로 혼합하고 여기에 LiPF₆을 1.3M 농도로 첨가하였다. 또한, 비닐렌카보네이트, 프로판 설펜, 에틸렌 설펜을 전해액 총량 대비 각각 0.2 중량%로 첨가하였다. 상기 전해액의 이온 전도도는 8.98mS/cm 이고, 점도는 4.25cp 였다. 상기에서 제조된 음극, 양극 및 전해액을 이용하여 1100mAh 용량의 전지를 제조하였다. 분리막으로는 celgard2320을 사용하였다.

[0135] **비교예**

[0136] 전해액으로는 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 3:7의 vol%비율로 혼합하고 여기에 LiPF₆을 0.8M 농도로 첨가한 것으로서, 이온 전도도는 8.2mS/cm 이고, 점도는 2.4cp 인 것을 사용하고, 카본 블랙은 입경이 1.2 μ m 내지 1.5 μ m인 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0138] 2. 실험 결과

[0139] 1) 충전 속도 비교

[0140] 4.25V를 충전 종지전압으로 하고 CC 모드로 하기 표 1의 c-rate로 충전하였다.

표 1

[0141]

실시예	C-rate
1	1.5
2	2.2
3	2.5
4	3.0
5	3.2

[0142] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지에서 C-레이트 변화에 따른 충전 심도를 비교하여 나타낸 것이다. 이에 따르면 각 C-레이트 충전에서 실시예의 전지가 비교예의 전지에 비해 빠른 시간 내에 동일 SOC에 도달하는 것이 확인되었다.

[0144] 2) 임피던스 측정

[0145] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전지를 4.25V까지 충전한 후 이후 주파수 3kHz에서 100mHz까지 작은 전압 (10mV)을 인가하고 전류 응답을 측정하였으며, Nyquist plot으로 비교하였다. 도 2를 참조하면 Nyquist plot을 나타낸 그래프로 이를 참조하면 실시예의 전지는 전해액의 이온 전도도 개선으로 비교예의 전지에 비해 임피던스가 감소함을 확인하였다.

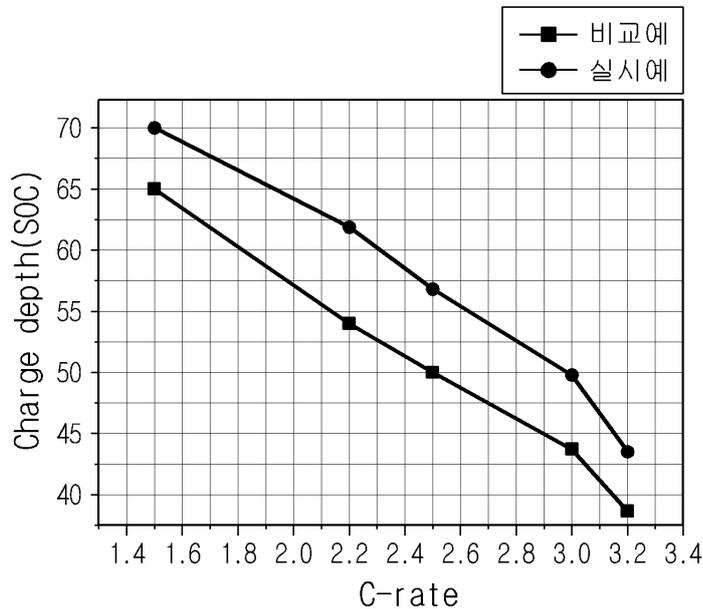
[0147] 3) 리튬 플레이팅 억제 효과

[0148] 도 3은 실시예 및 비교예의 전지에 대한 음극 프로파일을 분석한 것이다. 음극 프로파일은 삼전극 시스템을 통해 충전시의 음극 프로파일(1.5C 충전)을 별도로 추출한 뒤 SOC에 대한 전위 값으로 표현된 그래프를 미분하여 확인하였다. 도 3에서 A는 실시예 전지, B는 비교예 전지에서 기울기가 변화되는 지점으로 실시예에 따른 전지가 비교예에 따른 전지에 비해 충전 심도가 7% 정도 깊어져 리튬 플레이팅이 억제되는 효과가 있음을 알 수 있다.

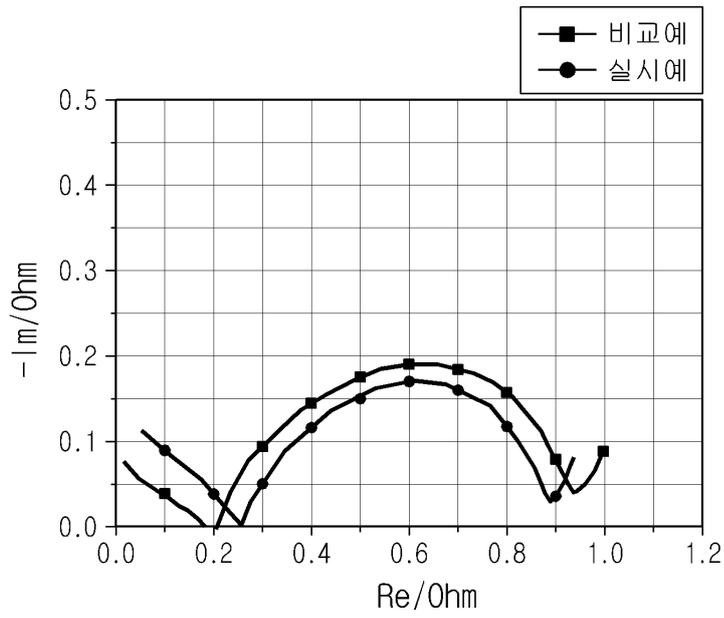
[0150] 결과적으로 본원 발명에 따른 전지는 리튬 플레이팅 억제에 효과적이며, 급속 충전 특성이 개선되는 효과를 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

