



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0102916
(43) 공개일자 2015년09월09일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0566</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 2/10</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 4/58</i> (2015.01)</p> <p>(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
 <i>H01M 10/0566</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0118933(분할)
 (22) 출원일자 2015년08월24일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2013-0142887
 원출원일자 2013년11월22일
 심사청구일자 2013년11월22일</p> <p>(30) 우선권주장
 1020120133863 2012년11월23일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자
 윤유림
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 윤승재
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 손창규</p> |
|---|---|

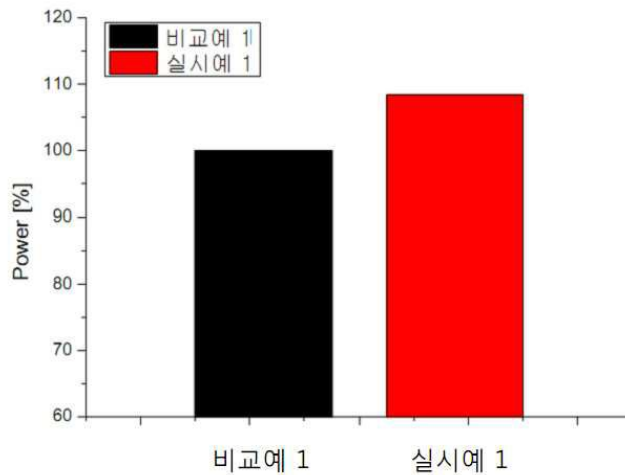
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬염 및 비수계 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 리튬염은 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐) 이미드), 또는 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐) 이미드) 및 LiPF₆ (리튬 헥사플루오로 포스페이트)을 포함하고, 상기 비수계 용매는 에테르계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전해액, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

대표도 - 도2



- (52) CPC특허분류(Coo. C1.)
 - H01M 10/0569* (2013.01)
 - H01M 2/1072* (2013.01)
 - H01M 4/366* (2013.01)
 - H01M 4/5825* (2013.01)
 - H01M 2220/10* (2013.01)
 - H01M 2220/20* (2013.01)
 - Y02E 60/122* (2013.01)

- (72) 발명자

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정근창

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정종모

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

채종현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최영근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최영철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

특허청구의 범위

청구항 1

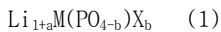
양극, 음극, 및, 리튬염 및 비수계 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 리튬염은 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐) 이미드), 또는 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐) 이미드) 및 LiPF₆ (리튬 헥사플루오로 포스페이트)을 포함하고, 상기 비수계 용매는 에테르계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 포함하며,

상기 LiFSI의 몰 농도는 전해액 내에서 0.5 내지 1 M이고, 상기 에테르계 용매 : 환형 카보네이트계 용매는 전해액 전체 부피비를 기준으로 20 : 80 내지 80 : 20이며,

상기 양극은 양극 활물질로서 하기 화학식 1의 리튬 금속 인산화물을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로서 비정질 카본을 포함하며,

상기 LiFSI의 함량은 리튬염 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이상 100 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



상기 식에서, M은 제 2 내지 12 족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상이고; X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, 및 $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 에테르계 용매는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르, 디메톡시에탄 및 디부틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

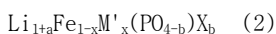
제 1 항에 있어서, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌카보네이트, 2,3-부틸렌카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 및 2,3-펜틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 용매는 추가로 선형 카보네이트를 포함하고, 상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸 프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며, 환형 카보네이트와 선형 카보네이트는 카보네이트계 용매 부피비를 기준으로 1 : 4 내지 4 : 1의 비율로 혼합비를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 금속 인산화물은 하기 화학식 2의 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:



상기 식에서,

M'은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상이고,

X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며,

$-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물은 LiFePO_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물은 전도성 카본으로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 비정질 카본은 하드 카본, 또는 소프트 카본, 또는 하드 카본 및 소프트 카본인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

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

청구항 10

제 9 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 11

제 10 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 디바이스는 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.

[0003] 특히, 하이브리드 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 출력 특성이 필연적으로 요구된다.

[0004] 이와 관련하여, 종래의 리튬 이차전지는 양극에 층상 구조(layered structure)의 리튬 코발트 복합산화물을 사용하고 음극에 흑연계 재료를 사용하는 것이 일반적이지만, LiCoO_2 의 경우 에너지 밀도 및 고온 특성이 좋은 장점을 갖는 반면에, 출력특성이 나쁘므로, 발진과 급가속 등에 일시적으로 요구되는 높은 출력을 전지로부터 얻기 때문에 고효율을 요하는 하이브리드 전기자동차(HEV)용으로 적합하지 못하고, LiNiO_2 은 그것의 제조방법에 따른 특성상, 합리적인 비용으로 실제 양산공정에 적용하기에 어려움이 있으며, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간산화물은 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 이에, 최근 리튬 전이금속 포스페이트 물질을 양극 활물질로서 이용하는 방법이 연구되고 있다. 리튬 전이금속 포스페이트 물질은 크게 나시콘(Nasicon) 구조인 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 올리빈(Olivine) 구조의 LiMPO_4 로 구분되고, 기존의 LiCoO_2 에 비해서 고온 안정성이 우수한 물질로 연구되고 있다.

- [0006] 음극 활물질로는 표준 수소 전극 전위에 대해 약 -3V의 매우 낮은 방전 전위를 가지며, 흑연판 층(graphene layer)의 일축 배향성으로 인해 매우 가역적인 충방전 거동을 보이며, 그로 인해 우수한 전극 수명 특성(cycle life)을 보이는 탄소계 활물질이 주로 사용되고 있다.
- [0007] 한편, 리튬 이차전지는 음극과 양극 사이에 다공성 고분자 분리막을 위치시키고, LiPF₆ 등의 리튬염을 함유한 비수성 전해액을 넣어서 제조하게 된다. 충전시에는 양극활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극의 탄소 층으로 삽입이 되고, 방전시에는 반대로 탄소 층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입이 되며, 비수성 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온이 이동하는 매질의 역할을 한다. 이러한 리튬 이차전지는 기본적으로 전지의 작동 전압 범위에서 안정해야 하고, 충분히 빠른 속도로 이온을 전달할 수 있는 능력을 가져야 한다.
- [0008] 상기 비수성 전해액으로 종래 카보네이트계 용매를 사용하였으나, 카르보네이트 용매는 점도가 커져서 이온 전도도가 작아지는 문제점이 있었고, 또한, 일부 화합물을 전해액 첨가제로 사용하는 경우, 전지의 일부 성능은 향상되지만 오히려 다른 성능을 감소시키는 경우가 많았다.
- [0009] 따라서, 우수한 출력 및 수명 특성을 나타내는 리튬 이차전지용 전해액에 대한 구체적인 연구가 필요한 실정이다.

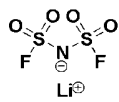
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드), 또는 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드) 및 LiPF₆ (리튬 헥사플루오로 포스페이트)을 포함하는 리튬염과 에테르계 용매를 포함하는 비수계 용매로 이루어지는 이차전지용 전해액을 사용하는 경우, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0012] 따라서, 본 발명은, 리튬염 및 비수계 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 리튬염은 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드), 또는 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드) 및 LiPF₆ (리튬 헥사플루오로 포스페이트)을 포함하고, 상기 비수계 용매는 에테르계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전해액을 제공한다.
- [0013] 일반적으로, 카르보네이트 용매는 점도가 커서 이온 전도도가 작은 문제점이 있다. 반면에, 본 발명의 LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드)은 하기 구조식에서 볼 수 있듯이, 설포닐 이미드 그룹(sulfonyl imide group)이 계면 저항을 낮출 수 있어서 이를 포함하는 리튬 이차전지는 상온에서만 아니라 저온에서도 출력 특성이 향상될 수 있다.



- [0014] LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드)
- [0015] 이러한 LiFSI은 리튬 이차전지용 전해액의 리튬염으로 단독으로 사용될 수 있으나, LiPF₆와 함께 사용하는 경우 효과가 극대화될 수 있다.
- [0016] 상기 LiFSI와 LiPF₆가 함께 사용되는 경우 LiFSI의 함량은 리튬염 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이상 100 중량% 미만일 수 있고, 상세하게는 50 중량% 이상 100 중량% 미만일 수 있다. 상기 LiFSI의 함량이 지나치게 적을 경우 저항 감소에 의한 출력 특성 효과를 기대할 수 없어 바람직하지 않다.
- [0017] 상기 LiFSI의 몰 농도는 전해액 내에서 0.1 내지 2 M일 수 있고, 상세하게는 0.3 내지 1.5 M일 수 있다. LiFSI의 몰 농도가 지나치게 작을 경우 저항 감소에 의한 출력 특성 효과를 얻을 수 없고, 지나치게 높을 경우, 전해액의 점도가 커질 수 있어, 역시 출력 특성 및 수명 특성 향상 효과를 기대할 수 없어 바람직하지 않다.

- [0018] 이 경우 LiPF_6 의 몰 농도는 전해액 내에서 0.01 내지 1M일 수 있다.
- [0019] 상기 에테르계 용매는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르, 디메톡시에탄 및 디부틸에테르 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상세하게는 디메틸에테르 또는 디메톡시에탄 일 수 있다.
- [0020] 상기 전해액은, 추가로 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.
- [0021] 이 경우, 에테르계 용매와 카보네이트계 용매는 전해액 전체 부피비를 기준으로 10 : 90 내지 90 : 10 일 수 있고, 상세하게는, 20 : 80 내지 80 : 20일 수 있다. 카보네이트계 용매 함량이 지나치게 많을 경우, 점도가 큰 카보네이트계 용매로 인하여 전해액의 이온 전도도가 떨어질 수 있어 바람직하지 않으며, 카보네이트계 용매 함량이 지나치게 적을 경우 리튬염이 전해액에 잘 용해되지 않아 이온 해리도가 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.
- [0022] 상기 카보네이트계 용매는 예를 들어, 환형 카보네이트일 수 있고, 이러한 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌카보네이트, 2,3-부틸렌카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 및 2,3-펜틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 카보네이트계 용매는 추가로 선형 카보네이트를 포함할 수 있고, 이러한 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸 프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, 이 경우 환형 카보네이트와 선형 카보네이트는 카보네이트계 용매 부피비를 기준으로 1 : 4 내지 4 : 1 비율로 혼합비를 가질 수 있다.
- [0024] 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 것으로 구성되어 있는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0025] 상기 리튬 이차전지는, (i) 양극 활물질로서 하기 화학식 1의 리튬 금속 인산화물을 포함하는 양극; 및
- [0026] $\text{Li}_{1+a}\text{M}(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$ (1)
- [0027] 상기 식에서, M은 제 2 내지 12 족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상이고; X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, 및 $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [0028] (ii) 음극 활물질로서 비정질 카본을 포함하는 음극;을 포함할 수 있다.
- [0029] 상세하게는, 상기 리튬 금속 인산화물은 하기 화학식 2의 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물일 수 있다.
- [0030] $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}'_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$ (2)
- [0031] 상기 식에서, M'은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [0032] 상기 a, b 및 x의 값이 상기 범위를 벗어나는 경우에는, 도전성이 저하되거나, 상기 리튬 철 인산화물이 올리빈 구조를 유지할 수 없게 되고, 레이트 특성이 악화되거나 용량이 저하될 우려가 있다.
- [0033] 더욱 상세하게는, 상기 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물은 LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Co})\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{PO}_4$ 등을 들 수 있고, 좀더 상세하게는 LiFePO_4 일 수 있다.
- [0034] 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질로 LiFePO_4 를 적용하고 음극 활물질로 비정질 카본을 적용하여 LiFePO_4 의 낮은 전자 전도성으로 발생할 수 있는 내부 저항 증가 문제를 해결할 수 있으면서도, 우수한 고온 안정성 및 출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0035] 더욱이, 본 발명에 따른 소정의 전해액을 함께 적용하는 경우, 카보네이트계 용매를 사용한 경우와 비교하여 우수한 상온 및 저온 출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0036] 상기 리튬 금속 인산화물은 1차 입자 및/또는 1차 입자들이 물리적으로 응집된 2 차 입자로 이루어질 수 있다.
- [0037] 이러한 1차 입자의 평균 입경은 1 나노미터 내지 300 나노미터이고, 2차 입자의 평균 입경은 1 마이크로미터 내지 40 마이크로미터일 수 있으며, 상세하게는 상기 1차 입자의 평균 입경은 10 나노미터 내지 100 나노미터이고, 2차 입자의 평균 입경은 2 마이크로미터 내지 30 마이크로미터일 수 있고, 더욱 상세하게는 2차

입자의 평균 입경은 3 마이크로미터 내지 15 마이크로미터일 수 있다.

- [0038] 상기 1차 입자의 평균 입경이 지나치게 크면 소망하는 이온 전도도 향상을 발휘할 수 없고, 지나치게 작으면, 전지 제조 공정이 용이하지 않으며, 또한, 상기 2차 입자의 평균 입경이 지나치게 크면, 부피 밀도가 저하되고, 지나치게 작으면 공정 효율성을 발휘할 수 없으므로, 바람직하지 않다.
- [0039] 이러한 2차 입자의 비표면적(BET)은 3 내지 40 m²/g일 수 있다.
- [0040] 상기 올리빈 결정 구조의 리튬 철 인산화물은 전자 전도성을 높이기 위하여 예를 들어, 전도성 카본으로 피복할 수 있고, 이 경우 전도성 카본의 함량은 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 상세하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 전도성 카본의 양이 지나치게 많을 경우, 상대적으로 리튬 금속 인산화물의 양이 감소하여 전지 제반 특성이 감소하며, 지나치게 적을 경우, 전자 전도성 향상 효과를 발휘할 수 없으므로 바람직하지 않다.
- [0041] 상기 전도성 카본은 1차 입자, 2차 입자 각각의 표면에 도포될 수 있으며 예를 들어 1차 입자의 표면을 0.1 나노미터 내지 100 나노미터의 두께로 코팅하고, 2차입자의 표면을 1 나노미터 내지 300 나노미터의 두께로 코팅할 수 있다. 전도성 카본이 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 1.5 중량% 코팅된 1차 입자의 경우, 카본 코팅 층의 두께는 약 0.1 나노미터 내지 2.0 나노미터일 수 있다.
- [0042] 본 발명에서 상기 비정질 카본은 결정질 흑연을 제외한 탄소계 화합물로, 예를 들어, 하드 카본 및/또는 소프트 카본일 수 있다. 결정질 흑연을 사용할 경우 전해액 분해가 일어날 수 있어 바람직하지 않다.
- [0043] 상기 비정질 카본은 섭씨 1800도 이하의 온도에서 열처리하는 과정을 포함하여 제조될 수 있으며, 예를 들어 하드 카본은 페놀수지 또는 퓨란수지를 열분해하여 제조되며, 소프트 카본은 코크스, 니들 코크스 또는 피치(Pitch)를 탄화하여 제조될 수 있다.
- [0044] 이러한 비정질 카본을 적용한 음극의 XRD 스펙트럼을 도 1에 나타냈다.
- [0045] 이하 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 구성을 설명한다.
- [0046] 리튬 이차전지는 양극 집전체 상에 상기와 같은 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조 및 프레스하여 제조되는 양극과, 동일한 방법을 사용하여 제조되는 음극을 포함하며, 이 경우, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가기도 한다.
- [0047] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 마이크로미터 내지 500 마이크로미터의 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 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0048] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 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, 퍼네이스 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.
- [0049] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 50 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.
- [0050] 상기 충전제는 양극의 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.
- [0051] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 마이크로미터 내지 500 마이크로미터의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집

전체는, 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, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0052] 이러한 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어질 수 있다.

[0053] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 마이크로미터 내지 10 마이크로미터이고, 두께는 일반적으로 5 마이크로미터 내지 300 마이크로미터이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 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.

[0054] 상기 리튬염 함유 전해액은 앞서 설명한 비수계 유기용매 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 추가적으로, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 포함될 수 있지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0057] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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, 사업화 탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sulfone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0058] 본 발명은 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈과 이러한 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

[0059] 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[0060] 상기 디바이스의 예로는 전기 자동차, 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차일 수 있으나, 본 발명에 따른 이차전지는 우수한 상온 및 저온 출력 특성을 나타내므로, 상세하게는 하이브리드 전기자동차에 바람직하게 사용될 수 있다.

[0061] 또한, 최근에는 사용하지 않는 전력을 물리적 또는 화학적 에너지로 바꾸어 저장해 두었다가 필요한 때 전기에너지로 사용할 수 있게 하는 전력저장 장치에 리튬 이차전지를 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

발명의 효과

[0062] 상기에서 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지는 LiFSI을 포함하는 리튬염과 에테르계 용매를 포함하는 비수계 용매로 이루어지는 이차전지용 전해액을 사용하여, 이온 전도도를 높일 수 있으므로, 우수한 상온 및 저온 출력 특성과, 향상된 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0063] 올리빈 결정구조의 리튬 철 인산화물 및 비정질 카본과 함께 사용하는 경우 전지 내부 저항이 감소할 수 있어, 수명 특성 및 출력 특성이 더욱 향상되어, 하이브리드 전기 자동차용으로 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0064] 도 1은 본 발명의 비정질 카본을 적용한 음극의 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이다;
- 도 2는 실험예 1에서 리튬 이차전지들의 상온 출력 특성을 나타낸 그래프이다;
- 도 3은 실험예 2에서 리튬 이차전지들의 저온 저항을 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 측정하여 나타낸 그래프이다;
- 도 4는 실험예 3에서 리튬 이차전지들의 저온 출력 특성을 나타낸 그래프이다;
- 도 5는 실험예 4에서 리튬 이차전지들의 용량 보전을 및 저항증가율을 나타낸 그래프이다; 및
- 도 6은 실험예 5에서 리튬 이차전지들의 상온 저항을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0065] <실시예 1>
- [0066] 양극 활물질로서 LiFePO₄ 86 중량%, Super-P(도전재) 8 중량% 및 PVdF(바인더) 6 중량%를 NMP에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 이를 알루미늄 호일의 일면에 코팅, 건조 및 압착하여 양극을 제조하였다.
- [0067] 음극 활물질로서 소프트 카본 93.5 중량%, Super-P(도전재) 2 중량% 및 SBR(바인더) 3 중량%, 증점제 1.5 중량%를 용제인 H₂O에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하고, 구리 호일의 일면에 코팅, 건조, 및 압착하여 음극을 제조하였다.
- [0068] 분리막으로 셀가드TM를 사용하여 상기 양극과 음극을 적층함으로써 전극조립체를 제조한 후, 에틸렌 카보네이트와 디메톡시에탄이 부피비를 기준으로 2 : 8의 혼합 용매에 리튬염으로 0.1 M의 LiPF₆와 0.9 M의 LiFSI포함하고 있는 리튬 비수계 전해액을 첨가하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0069] <실시예 2>
- [0070] 실시예 1에서 리튬염으로 1 M의 LiFSI 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0071] <실시예 3>
- [0072] 실시예 1에서 리튬염으로 0.5 M의 LiPF₆와 0.5 M의 LiFSI 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0073] <비교예 1>
- [0074] 리튬염으로 1 M의 LiPF₆를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0075] <실험예 1>
- [0076] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이차전지의 상온 출력 특성을 측정하여 하기 도 2에 나타내었다.
- [0077] 각각의 셀은 HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) TEST를 통해서 각 SOC별 저항을 구하고, SOC 50%에서의 출력을 비교하였다.
- [0078] 도 2에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지는 비교예 1의 전지에 비하여 상온 출력 특성이 높은 것을 알 수 있다.
- [0079] <실험예 2>
- [0080] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이차전지를 섭씨 -30도의 저온에서 AC 임피던스를 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)로 측정하여 하기 도 3에 나타내었다.
- [0081] 각각의 셀은 상온에서 SOC 50%에 맞춰진 상태에서 섭씨 -30도의 저온으로 온도를 내린 후, AC 임피던스를 측정하여 비교하였다.
- [0082] 도 3에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지는 비교예 1의 전지에 비하여 저온 저항 특성이 높은 것을 알

수 있다.

[0083] <실험예 3>

[0084] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이차전지의 저온 출력 특성을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0085] 각각의 셀은 상온에서 SOC 50%에 맞춰진 상태에서 섭씨 -30도의 저온으로 온도를 내린 후, 일정한 전압 (120m A)으로 10초 동안 방전하여 출력을 비교하였다.

[0086] 도 4에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지는 비교예 1의 전지에 비하여 저온 출력 특성이 높은 것을 알 수 있다.

[0087] <실험예 4>

[0088] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이차전지의 고온 내구성을 측정하여 도 5에 나타내었다.

[0089] 각각의 셀은 상온에서 SOC 50%에 맞춰진 상태에서 섭씨 60도 저장 챔버에 1주일씩 보관 후, 상온 HPPC TEST를 진행하였으며, 도5는 10주 저장 후, 상온 HPPC TEST에 의한 용량 보전율 및 저항 증가율을 나타내었다.

[0090] 도 5에 따르면, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지는 비교예 1의 전지에 비하여 고온 내구성이 높은 것을 알 수 있다.

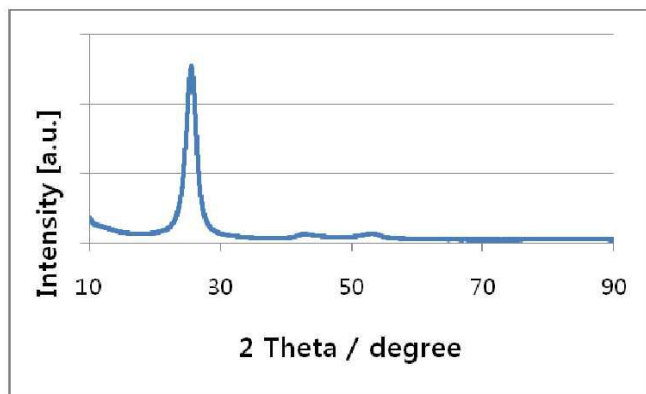
[0091] <실험예 5>

[0092] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지의 상온에서 저항을 측정하여 도 6에 나타내었다.

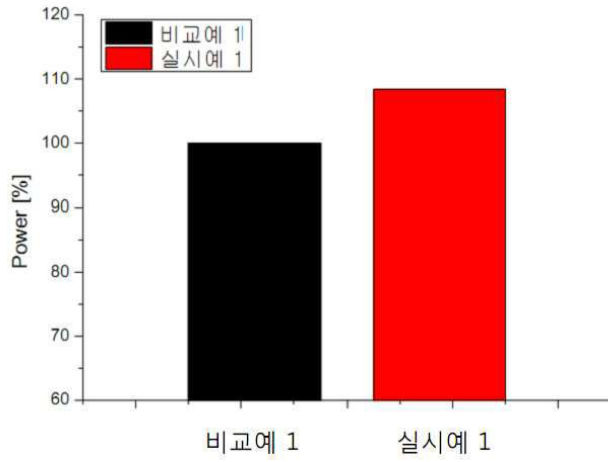
[0093] 도 6에 따르면, 리튬염으로 사용한 LiFSI의 몰 농도가 증가할수록 상온에서 저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 LiFSI로 인한 저항 감소로 출력 특성이 향상되는 것을 뒷받침해 주는 결과이다.

도면

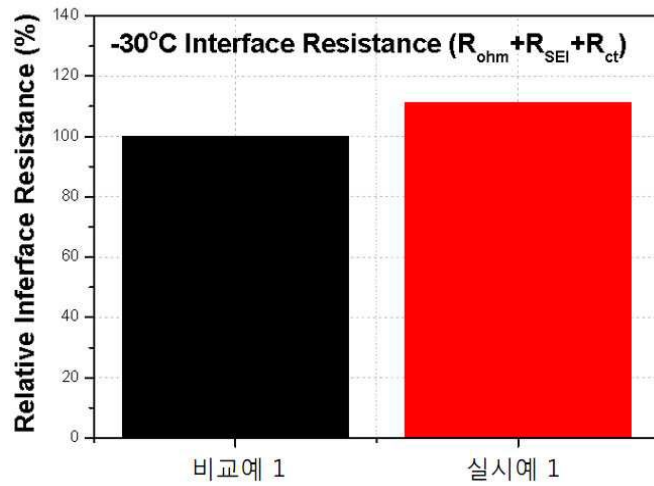
도면1



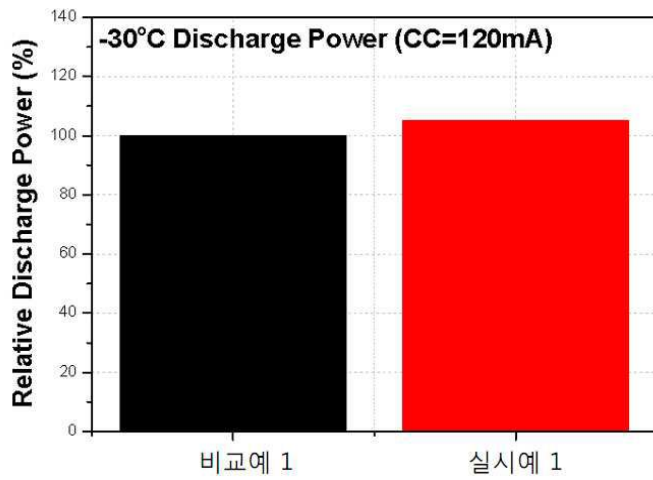
도면2



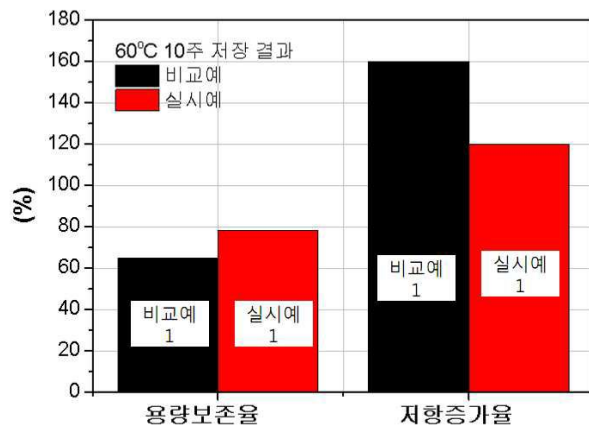
도면3



도면4



도면5



도면6

