



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월18일
(11) 등록번호 10-0898291
(24) 등록일자 2009년05월12일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0092763

(22) 출원일자 2007년09월12일

심사청구일자 2007년09월12일

(65) 공개번호 10-2009-0027498

(43) 공개일자 2009년03월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR100759410 B1

KR1020060041828 A

KR1020060050745 A

WO2006115681 A2

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 673-7

(72) 발명자

박수영

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

최남순

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

심사관 : 조준배

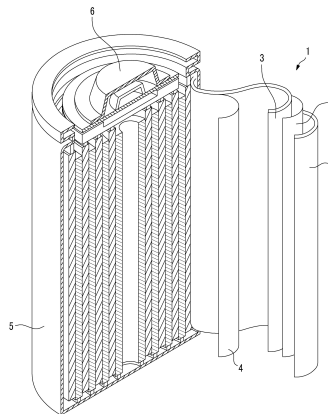
(54) 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 비수성 유기용매, 리튬염을 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 리튬염은 LiPF_6 를 포함하는 제1 리튬염 0.7 내지 1.2M; 및 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , LiClO_4 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염 0.3 내지 0.8M을 포함하는 것인 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명의 리튬 이차 전지는 제1 리튬염과 제2 리튬염을 포함한 리튬염 전해질을 사용하여 충분한 리튬을 제공함으로써 고용량 리튬-바나듐계 산화물 전지의 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

류경한

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

이두경

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김성수

서울특별시 중로구 동숭동 199-14 청기와빌라 403호

특허청구의 범위

청구항 1

리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극;

리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

비수성 유기용매;

리튬염을 포함하는 전해질을 포함하고,

상기 리튬염은 LiPF_6 를 포함하는 제1 리튬염 0.7 내지 1.2M; 및 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , LiClO_4 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염 0.3 내지 0.8M을 포함하는 것인

리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염은 0.8 내지 1.2M로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 리튬염은 0.3 내지 0.7M로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 리튬염은 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염은 LiPF_6 이고, 제2 리튬염은 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 인 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 리튬염과 제2 리튬염의 혼합비율이 1:0.2 내지 1:1.2 몰비인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬염은 제1 리튬염인 LiPF_6 와 제2 리튬염인 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 와 1:0.25 내지 1:1.14의 몰비로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬-바나듐계 산화물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 식에서, $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이며, M은 Al, Cr, Mo, Ti, W, Zr, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다)

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비수성 유기용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전해질은 에틸렌카보네이트계 화합물, 및 에테르계 화합물을 모두 포함하는 첨가제를 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

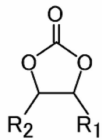
상기 첨가제는 비수성 유기용매 100중량부에 대하여 에틸렌카보네이트계 화합물 1 내지 7중량부, 및 에테르계 화합물 0.01 내지 5중량부를 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 에틸렌카보네이트계 화합물은 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₁과 R₂은 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 플루오로 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₁과 R₂ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 플루오로 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.)

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 에틸렌카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디클로로에틸렌카보네이트, 브로모에틸렌카보네이트, 디브로모에틸렌카보네이트, 니트로에틸렌카보네이트, 시아노에틸렌카보네이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 14

제10항에 있어서,

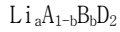
상기 에테르계 화합물은 디메톡시에탄(DME), 비스(2-메톡시에틸에테르)(DGM), 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TriGM), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TetGM), 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(PEGDME), 프로필렌 글리콜 디메틸에테르(PGDME), 디옥솔란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

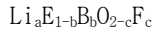
상기 양극 활물질은 하기 화학식 4 내지 27로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 4]



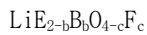
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다)

[화학식 5]



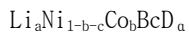
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)

[화학식 6]



(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)

[화학식 7]



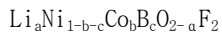
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)

[화학식 8]



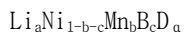
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)

[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)

[화학식 10]



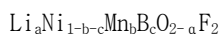
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)

[화학식 11]



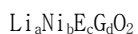
(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)

[화학식 12]



(상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)

[화학식 13]



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 14]



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 15]



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 16]



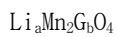
(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 17]



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 18]



(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 19]



[화학식 20]



[화학식 21]



[화학식 22]



[화학식 23]



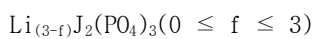
[화학식 24]



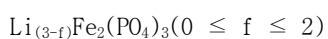
[화학식 25]



[화학식 26]



[화학식 27]



- (상기 화학식 4 내지 27에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 F는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 란탄족 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고;
 Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
 I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;
 J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

<3> 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬이 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물을 주로 사용하였다.

<4> 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2V로 낮아, 이 음극 활물질을 사용한 전지는 3.6V의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 이점을 제공하며 또한 뛰어난 가역성으로 리튬 이차 전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 2.2g/cc)가 낮아 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮은 문제점이 있고, 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 오동작 및 과충전 등에 의해 발화 혹은 폭발의 위험성이 있다.

<5> 이러한 문제를 해결하기 위하여, 산화물 음극이 최근 개발되고 있다. 후지필름이 연구 개발한 비정질의 주석 산화물은 중량당 800mAh/g의 고용량을 나타내나, 초기 비가역 용량이 50% 정도 되는 치명적인 문제가 있으며, 방전 전위가 0.5V 이상이고 비정질상 특유의 전체적으로 부드러운 전압 프로파일(smooth voltage profile)로 전지로 구현되기 어려운 문제가 있다. 또한 충방전에 의해 주석 산화물 중 일부가 산화물에서 주석 금속으로 환원되는 등 부수적인 문제도 심각하게 발생되고 있어 전지에의 사용을 더욱 더 어렵게 하고 있는 실정이다.

<6> 이외에 산화물 음극으로 일본 특허 공개 번호 제2002-216753호(스미토모)에 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{VO}_c$ ($0.05 \leq a \leq 3$, $0.12 \leq b \leq 2$, $2 \leq 2c - a - 2b \leq 5$) 음극 활물질이 기술되어 있다. 또한, 일본 전지 토론회 2002년 요지집번호 3B05에서는 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 리튬 이차 전지 음극 특성에 대해 발표된 바 있다.

<7> 그러나 아직 산화물 음극으로는 만족할만한 전지 성능을 나타내지 못하여 그에 관한 연구가 계속 진행중이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 본 발명의 목적은 용량이 우수하고 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<9> 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극, 및, 비수성 유기용매, 리튬염을 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 리튬염은 LiPF₆를 포함하는 제1 리튬염 0.7 내지 1.2M; 및 LiBC₂O₄F₂, LiB(C₂O₄)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiBF₄, LiClO₄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염 0.3 내지 0.8M을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

효과

<10> 본 발명의 리튬 이차 전지는 제1 리튬염과 제2 리튬염을 포함한 리튬염 전해질을 사용하여 충분한 리튬을 제공함으로써 고용량 리튬-바나듐계 산화물 전지의 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<11> 본 발명은 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극, 및, 비수성 유기용매, 리튬염을 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 리튬염은 LiPF₆를 포함하는 제1 리튬염 0.7 내지 1.2M; 및 LiBC₂O₄F₂, LiB(C₂O₄)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiBF₄, LiClO₄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염 0.3 내지 0.8M을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

<12> 상기 리튬-바나듐계 산화물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물이다.

<13> [화학식 1]

<14> Li_xM_yV_zO_{2+d}

<15> (상기 식에서, 0.1 ≤ x ≤ 2.5, 0 ≤ y ≤ 0.5, 0.5 ≤ z ≤ 1.5, 0 ≤ d ≤ 0.5이며, M은 Al, Cr, Mo, Ti, W, Zr, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다)

<16> 상기 제1 리튬염은 0.7 내지 1.2M로 포함될 수 있다.

<17> 상기 제2 리튬염은 0.3 내지 0.8M로 포함될 수 있다.

<18> 상기 제1 리튬염은 LiPF₆이고, 제2 리튬염은 LiBC₂O₄F₂인 것이 바람직하다.

<19> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<20> 본 발명은 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 리튬 이차 전지는 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극; 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 비수성 유기용매, 리튬염을 포함하는 전해질을 포함한다.

<21> 상기 리튬염은 비수성 유기용매에 용해되어 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하며, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 한다.

<22> 본 발명에서 상기 리튬염으로는 LiPF₆를 포함하는 제1 리튬염과 LiBC₂O₄F₂, LiB(C₂O₄)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiBF₄, 및 LiClO₄로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염을 사용한다.

<23> 이와 같이, LiPF₆와 함께 LiBC₂O₄F₂, LiB(C₂O₄)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiBF₄, 및 LiClO₄의 제2 리튬염을 사용함으로써 LiPF₆ 단독으로 고농도로 사용시 발생하는 SEI(solid electrolyte interface) 피막 손상 문제를 해결할 수 있다.

<24> 상기 제1 리튬염은 0.7 내지 1.2M, 제2 리튬염은 0.3 내지 0.8M이 바람직하고, 보다 바람직하게는 상기 제1 리튬염은 0.8 내지 1.2M, 제2 리튬염은 0.3 내지 0.7M이다. 상기 제1 리튬염의 농도가 0.7M 미만이면, 전해질의

전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어져 바람직하지 않고, 1.2M을 초과하는 경우에는 피막이 과도하게 형성되어 이온 전도성이 감소하고 셀 저항의 증가로 초기효율 및 수명특성이 저하되어 바람직하지 않다. 또한, 상기 제2 리튬염의 농도가 0.3M 미만이면, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어져 바람직하지 않고, 0.8M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬이온의 이동성이 감소하여 바람직하지 않다.

<25> 본 발명에서 제2 리튬염으로 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 이들의 조합이 보다 바람직하다. 본 발명에서 가장 바람직한 리튬염으로는 제1 리튬염으로 LiPF_6 와 제2 리튬염으로 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 를 사용하는 것이다.

<26> 또한, 상기 제1 리튬염과 제2 리튬염은 1:0.2 내지 1:1.2 몰비로 사용되는 것이 바람직하다. 제1 리튬염과 제2 리튬염의 몰비가 상기 범위에 있을 경우 이온 전도성을 향상시키고 저항을 감소되어 초기 효율 및 수명특성이 향상되어 바람직하다.

<27> 본 발명에서 최적의 리튬염으로 상기 제1 리튬염으로는 LiPF_6 와 제2 리튬염으로는 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 를 사용하여 1:0.25 내지 1:1.14의 몰비로 혼합하는 것이다. 상기 몰비로 LiPF_6 와 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 를 혼합하여 사용할 경우 초기 효율 및 수명특성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 전해질의 점도를 감소시켜 리튬이온의 이동성을 향상시킬 수 있다.

<28> 본 발명에서 리튬염은 상기와 같은 구성을 가짐에 따라, 충방전 사이클 초기에 충방전 용량이 급격히 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

<29> 즉, 종래 리튬-바나듐계 산화물을 음극 활물질로 사용하는 리튬 이차 전지는 충방전 사이클 초기에 일명 "L" 자형을 나타내는 충방전 용량이 급격하게 저하되고, 이로 인하여 사이클 수명 특성이 저하되는 문제가 있어, 이를 방지하기 위하여 종래에는 일반적으로 널리 사용되는 LiPF_6 를 단독으로 1M 이상 고농도로 사용하였었다. 그러나 이 경우, HF 등의 분해산물이 형성되고, 이 분해산물이 음극의 SEI 피막에 손상을 야기하여, 결과적으로 활물질 성능을 저하시켜 사이클 수명 특성이 역시 저하되는 문제가 있었다.

<30> 따라서, 본 발명에서는 LiPF_6 와 함께 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , 및 LiClO_4 의 제2 리튬염을 더욱 사용하여, 피막 손실을 방지하면서 리튬염을 충분히 공급할 수 있으므로 충방전 초기의 용량 저하 및 사이클 수명 저하를 방지할 수 있다.

<31> LiPF_6 단독으로 고농도의 리튬염을 제공하는 경우, 피막성분의 연속적인 반응, 즉 하기 반응식 1 및 2로 인해 HF 등의 분해산물이 발생하여 전지 성능을 감소시키는 문제점이 발생한다. 본 발명에서는 F를 포함하는 제2 리튬염($\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4)을 사용하나 이러한 제2 리튬염에 의하여 발생하는 HF가 무시할 정도로 발생하여 HF에 의한 피막의 손상이 없으며, 이러한 제2 리튬염을 추가로 사용하여 리튬 이온을 충분히 공급함으로써 수명열화를 방지할 수 있다.

<32> [반응식 1]



<34> [반응식 2]



<36> 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 리튬염은 LiPF_6 를 포함하는 제1 리튬염 0.7 내지 1.2M, 및 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 제2 리튬염 0.3 내지 0.8M을 포함함으로써, 리튬-바나듐계 산화물 전지의 초기 충방전 시 용량 저하를 방지할 수 있다.

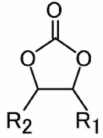
<37> 상기 전해질은 에틸렌카보네이트계 화합물, 및 에테르계 화합물을 모두 포함하는 첨가제를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 첨가제는 비수성 유기용매 100중량부에 대하여 에틸렌카보네이트계 화합물 1 내지 7중량부, 및 에테르계 화합물 0.01 내지 5중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 첨가제는 비수성 유기용매 100중량부에 대하여 에틸렌카보네이트계 화합물 3 내지 7중량부, 및 에테르계 화합물 0.05 내지 3중량부로 포함하는 것이다.

<38> 상기 에틸렌카보네이트계 화합물의 함량이 1중량부 미만이면, 음극 표면에서의 피막 형성이 불충분하여 수명 특성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않고, 7중량부를 초과하는 경우에는 전지성능을 떨어뜨리는 문제점이 발생할 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 에테르계 화합물의 함량이 0.01중량부 미만이면, 사용

효과가 미미하여 바람직하지 않고, 5중량부를 초과하는 경우에는 피막이 과도하게 형성되어 이온 전도성이 감소하고 전지 저항의 증가로 인해 전지 수명특성이 열화 되기 때문에 바람직하지 않다.

<39> 상기 에틸렌카보네이트계 화합물은 리튬 이차 전지의 열안전성 및 수명 특성을 향상시키기 위하여 사용되며, 하기 화학식 2의 구조를 갖는다.

<40> [화학식 2]



<41>

<42> (상기 화학식 2에서, R₁과 R₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 플루오로 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₁과 R₂ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 탄소수 1 내지 5의 플루오로 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.)

<43> 상기 에틸렌카보네이트계 화합물로 보다 바람직하게는, 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디클로로에틸렌카보네이트, 브로모에틸렌카보네이트, 디브로모에틸렌카보네이트, 니트로에틸렌카보네이트, 시아노에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 플루오로에틸렌카보네이트를 사용할 수 있다.

<44> 상기 에테르계 화합물로는 디메톡시에탄(DME), 비스(2-메톡시에틸에테르)(DGM), 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TriGM), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TetGM), 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(PEGDME), 프로필렌 글리콜 디메틸에테르(PGDME), 디옥솔란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

<45> 본 발명에서는 상기의 구성을 갖는 첨가제를 사용함으로써, 리튬 이차 전지의 수명열화 문제를 해결할 수 있고, 음극 활물질 주변에 고분자 피막을 형성하여 비수성 유기 용매의 분해 반응을 최소화할 수 있다.

<46> 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

<47> 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

<48> 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.

<49> 상기 에스테르계 용매로는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

<50> 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.

<51> 또한, 상기 비양성자성 용매로는 X-CN(상기 X는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란(DOX) 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류, 시클로헥산 등이 사용될 수 있다.

<52> 상기 비수성 유기용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

<53> 또한, 상기 카보네이트계 화합물의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 환형 카보네이트로는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트,

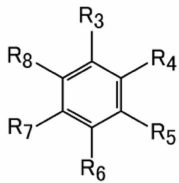
γ -부티로락톤중 어느 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 환형 카보네이트는 리튬이온과 용매화하기 쉽기 때문에, 전해질자체의 이온 전도도를 높일 수 있다.

<54> 또한 선형 카보네이트로는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 선형 카보네이트는 저점도이기 때문에, 전해질 자체의 점도를 낮추어 이온 전도도를 높일 수 있다. 단, 이들 선형 카보네이트는 인화점이 낮기 때문에, 과잉으로 첨가하면 전해질의 인화점을 낮추어 버리기 때문에 과잉첨가하지 않도록 주의할 필요가 있다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

<55> 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 화합물에 방향족 탄화수소계 화합물을 더 포함할 수도 있다. 이때, 상기 카보네이트계 화합물과 방향족 탄화수소계 화합물은 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

<56> 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것이 사용될 수 있다.

<57> [화학식 3]



<58>

<59> (상기 화학식 3에서, R₃ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

<60> 바람직하게는 상기 방향족 탄화수소계 화합물은 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리카로로톨루엔, 1,2,4-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

<61> 상기 음극은 집전체 및 이 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며 상기 음극 활물질층은 리튬-바나듐계 산화물을 포함하는 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.

<62> 상기 음극 활물질은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 리튬-바나듐계 산화물을 포함한다.

<63> [화학식 1]



<65> (상기 식에서, $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이며, M은 Al, Cr, Mo, Ti, W, Zr, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속이다.)

<66> 상기 화학식 1에 있어서 x, y, z 및 d가 상술한 범위를 벗어나는 경우에는 리튬 금속 대비 평균 전위가 1.0V 이상으로서 높은 값을 가지므로, 음극 활물질로 이용하게 될 경우, 전지의 방전 전압이 너무 낮아지는 문제점이 있다. 이를 구체적으로 설명하면, Li를 포함하지 않는 금속 바나듐 산화물의 음극 활물질(즉, x=0)이 Solid State Ionics, 139, 57 내지 65, 2001 및 Journal of Power Source, 81 내지 82, 651 내지 655, 1999에 기재되어 있다. 그러나 상기 논문에 기재된 활물질은 본 발명의 활물질과 결정 구조가 상이하며, 평균 방전 전위 역시 1.0V 이상으로 음극으로 사용하기에는 문제점이 있다.

<67> 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 알루미늄 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 구리 박 또는 니켈 박을 사용할 수 있다.

- <68> 상기 바인더로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <69> 또한, 상기 음극은 음극 활물질의 전도성을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다.
- <70> 상기 양극은 집전체 및 이 집전체 위에 형성된 양극 활물질층을 포함하며 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함한다.
- <71> 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬에이티드 인터칼레이션 화합물) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 코발트, 망간, 또는 니켈에서 선택되는 최소한 1종 및 리튬과의 복합산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 하기에 기재된 화학식 4 내지 27로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다:
- <72> [화학식 4]
- <73> $Li_aA_{1-b}B_bD_2$
- <74> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다)
- <75> [화학식 5]
- <76> $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}F_c$
- <77> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- <78> [화학식 6]
- <79> $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}F_c$
- <80> (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- <81> [화학식 7]
- <82> $Li_aNi_{1-b-c}Co_bBcD_a$
- <83> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- <84> [화학식 8]
- <85> $Li_aNi_{1-b-c}Co_bBcO_{2-a}F_a$
- <86> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <87> [화학식 9]
- <88> $Li_aNi_{1-b-c}Co_bBcO_{2-a}F_2$
- <89> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <90> [화학식 10]
- <91> $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bBcD_a$
- <92> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- <93> [화학식 11]
- <94> $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bBcO_{2-a}F_a$

- <95> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <96> [화학식 12]
- <97> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$
- <98> (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- <99> [화학식 13]
- <100> $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$
- <101> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)
- <102> [화학식 14]
- <103> $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$
- <104> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)
- <105> [화학식 15]
- <106> $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$
- <107> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <108> [화학식 16]
- <109> $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$
- <110> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <111> [화학식 17]
- <112> $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$
- <113> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <114> [화학식 18]
- <115> $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$
- <116> (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- <117> [화학식 19]
- <118> QO_2
- <119> [화학식 20]
- <120> QS_2
- <121> [화학식 21]
- <122> LiQS_2
- <123> [화학식 22]
- <124> V_2O_5
- <125> [화학식 23]
- <126> LiV_2O_5
- <127> [화학식 24]

- <128> LiIO_2
- <129> [화학식 25]
- <130> LiNiVO_4
- <131> [화학식 26]
- <132> $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3 (0 \leq f \leq 3)$
- <133> [화학식 27]
- <134> $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$
- <135> 상기 화학식 4 내지 27에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <136> B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <137> D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <138> E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <139> F는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <140> G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 란탄족 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고;
- <141> Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고;
- <142> I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며;
- <143> J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- <144> 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐디플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <145> 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <146> 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <147> 상기 음극과 양극은 활물질, 바인더 및 도전재(음극은 선택적)를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- <148> 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극 및 전해질 이외에 필요에 따라 양극과 음극을 격리하는 세퍼레이터를 더 포함할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 수지로 이루어진 미세 다공질막을 사용하는 것이 바람직하다.
- <149> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <150> 도시된 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지(1)는 음극(2), 양극(3), 상기 음극(2)과 양극(3)의 사이에 배치된

세퍼레이터(4), 상기 음극(2), 양극(3) 및 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액과, 전지 용기(5)와, 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입부재(6)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 도 1에 도시된 리튬 이차 전지의 형태는 원통형이나 이외에 각형, 코인형 또는 슈트형 등의 다양한 형상으로 제조될 수 있다.

- <151> 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- <152> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <153> **실시예 1 내지 12**
- <154> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 비수성 유기용매에 이 비수성 유기용매 100중량부에 대하여 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부를 첨가하였다. 얻어진 혼합용매에 하기 표 1에 나타난 조성을 갖는 제1 리튬염 LiPF₆ 및 제2 리튬염 LiBC₂O₄F₂를 첨가하여 전해질을 제조하였다.
- <155> Li_{1.1}V_{0.9}O₂ 음극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 도전재를 N-메틸피롤리돈 혼합 용매 중에서 94/3/3(중량비)의 조성비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 박 전류 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.
- <156> 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂) 양극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 도전재를 N-메틸피롤리돈 혼합 용매 중에서 94/3/3(중량비)의 조성비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 박 전류 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.
- <157> 상기 양극, 음극 및 전해질을 이용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

표 1

	제1 리튬염 LiPF ₆ (M)	제2 리튬염 LiBC ₂ O ₄ F ₂ (M)
실시예 1	0.7	0.3
실시예 2	1.2	0.3
실시예 3	0.8	0.4
실시예 4	1.1	0.4
실시예 5	0.9	0.5
실시예 6	1.0	0.5
실시예 7	0.9	0.6
실시예 8	1.0	0.6
실시예 9	0.8	0.7
실시예 10	1.1	0.7
실시예 11	0.7	0.8
실시예 12	1.2	0.8

- <159> **비교예 1**
- <160> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 이 혼합용매 100중량부에 대하여 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부를 첨가하여 비수성 유기용매를 제조한 후, LiPF₆를 제조된 비수성 유기용매에 0.5M 용해하고, 여기에 LiBC₂O₄F₂ 0.2M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <161> **비교예 2**
- <162> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 이 혼합용매 100중량부에 대

하여 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부를 첨가하여 비수성 유기용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.4M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 0.2M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<163> **비교예 3**

<164> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 이 혼합용매 100중량부에 대하여 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부를 첨가하여 비수성 유기용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 0.5M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 1.0M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<165> **비교예 4**

<166> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 이 혼합용매 100중량부에 대하여 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부를 첨가하여 비수성 유기용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.4M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 1.0M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<167> **비교예 5**

<168> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 0.5M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 0.2M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<169> **비교예 6**

<170> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.4M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 0.2M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<171> **비교예 7**

<172> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 0.5M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 1.0M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<173> **비교예 8**

<174> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.4M 용해하고, 여기에 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 1.0M을 첨가하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<175> **비교예 9**

<176> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.0M 용해하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<177> **비교예 10**

<178> 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매를 제조한 후, LiPF_6 를 제조된 비수성 유기용매에 1.0M 용해하여 전해질을 제조하였다. 흑연과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 도전재를 N-메틸피롤리돈 혼합 용매 중에서 94/3/3(중량비)의 조성비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 음극을 제조한 것을 제외하고는 상

기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

비교예 11 내지 18

에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매 용매에 첨가제인 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 5중량부와 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 3중량부로 혼합하여 비수성 유기용매를 제조한 후, 하기 표 2에 나타난 조성을 갖는 제1 리튬 LiPF₆ 및 제2 리튬염 LiBC₂O₄F₂를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

표 2

<181>

	제1 리튬염 LiPF ₆ (M)	제2 리튬염 LiBC ₂ O ₄ F ₂ (M)
비교예 11	0.7	0.3
비교예 12	0.8	0.4
비교예 13	0.9	0.5
비교예 14	0.9	0.6
비교예 15	1.0	0.6
비교예 16	0.8	0.7
비교예 17	1.1	0.7
비교예 18	1.2	0.8

흑연과 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 슈퍼-P 도전재를 N-메틸피롤리돈 혼합 용매 중에서 94/3/3(중량비)의 조성비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 음극을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

(전지의 초기 가역 효율 측정)

상기 실시예 1, 2, 11 내지 및 12 및 비교예 1 내지 4, 10 내지 12 및 15에서 제조된 리튬 이차 전지를 각각 0.2C로 4.35V에 도달할 때까지 충전한 후에, 0.2C로 전압이 2.75V에 도달 때까지 방전하는 충방전을 1회 실시한 후 초기 가역 효율(initial coulombic efficiency)을 측정하였다.

그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

<186>

	초기 가역 효율(%)
실시예 1	90.64
실시예 2	91.10
실시예 11	90.20
실시예 12	90.08
비교예 1	80.22
비교예 2	86.72
비교예 3	87.05
비교예 4	60.37
비교예 10	86.01
비교예 11	84.30
비교예 12	85.42
비교예 15	85.06

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12의 리튬 이차 전지는 90% 이상의 초기 가역 효율을 나타내어 비교예 1 내지 4, 비교예 10 내지 12 및 비교예 15의 리튬 이차 전지에 비하여 월등히 우수한 초기 가역 효율을 나타내었다. 이들 중에서도 LiPF₆ 1.2M 및 LiBC₂O₄F₂ 0.3M을 포함한 실시예 2의 초기 가역 효율이 91.10%로 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

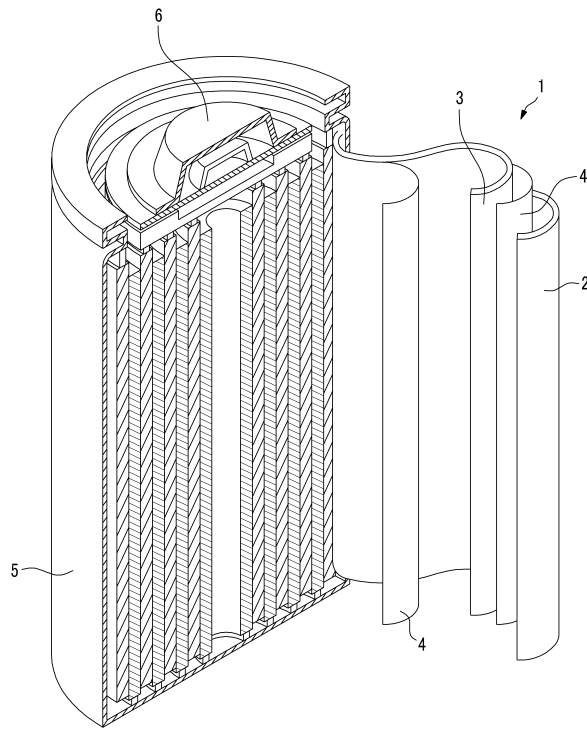
- <188> 이는 LiPF_6 를 1.2M 이하로 사용하고 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 를 추가로 첨가하여 리튬을 충분히 공급함과 동시에 피막의 손상을 방지했기 때문이다.
- <189> (전지 특성 평가)
- <190> 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12 및 비교예 9 내지 12, 비교예 15 및 비교예 18의 리튬 이차 전지에 대하여 사이클 수명 특성을 측정하였다.
- <191> 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12 및 비교예 9 내지 12, 비교예 15 및 비교예 18의 리튬 이차 전지를 0.8C로 전압이 4.35V에 도달할 때까지 충전한 후에, 1C로 3.0V에 도달할 때까지 방전하는 충방전을 50회 실시하고, 50회까지의 용량 유지율을 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다. 50회 충방전후의 용량 유지율이란, 1회 충방전시의 방전용량에 대한 50회 충방전시의 방전용량의 비율이다.
- <192> 도 2에 나타난 바와 같이, 사이클수가 4 내지 5회일 때에는 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12가 비교예 9 내지 12, 비교예 15 및 비교예 18의 리튬 이차 전지의 용량 유지율과 비교하여 크게 떨어지지 않으나, 사이클수 10회 이후 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12의 리튬 이차 전지는 용량 유지율 저하가 미미하나, 비교예 9 내지 12, 비교예 15 및 비교예 18의 용량 유지율은 급격히 저하되어 사이클 수 50회에서부터는 용량 유지율이 55% 미만으로 되었다. 특히, 실시예 2은 비교예 10에 비하여 월등히 우수한 용량 유지율을 보임에 따라, 리튬-바나듐계 산화물을 포함한 리튬 이차 전지는 탄소계 음극 활물질을 사용한 전지에 비하여 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.
- <193> 이로부터, LiPF_6 리튬염, 플루오로에틸렌카보네이트 및 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르를 사용한 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12의 경우, 비교예 1 내지 10에 비해 우수한 수명특성을 나타냄을 알 수 있다.
- <194> 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

- <195> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <196> 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2, 실시예 11 내지 12 및 비교예 9 내지 12, 비교예 15 및 비교예 18의 리튬 이차 전지의 사이클 수에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

도면

도면1



도면2

