



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월28일
 (11) 등록번호 10-1205375
 (24) 등록일자 2012년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 10/05 (2010.01) HO1M 4/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0091754
 (22) 출원일자 2008년09월18일
 심사청구일자 2008년09월18일
 (65) 공개번호 10-2009-0030237
 (43) 공개일자 2009년03월24일
 (30) 우선권주장
 1020070095431 2007년09월19일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20060121356 A1*
 KR1020050014408 A*
 KR100833041 B1*
 JP2001043895 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
전중호
 대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 9동 505호
조정주
 대전광역시 유성구 배울2로 6, 대덕테크노밸리 아파트 108동 1201호 (관평동)
이호춘
 대전광역시 유성구 배울2로 42, 신동아파밀리에 508동 601호 (관평동)
 (74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 비수 전해액 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 상기 비수 전해액은, 리튬염; 및 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a) 및 에틸 프로피오네이트와 같은 프로피오네이트계 에스테르(b)의 혼합 부피비(a:b)가 약 10:90 내지 약 70:30인 비선형 카보네이트계 혼합 유기용매를 포함한다. 본 발명의 리튬 이차전지는 선형 카보네이트를 배제한 소정의 혼합 유기용매를 포함하여, 고율 충방전 특성이 우수하면서도 사이클 수명과 저온 방전 특성이 개선되며, 음극과 유기용매의 반응을 억제하여 특히 고온에서의 가스발생이 억제된다.

특허청구의 범위

청구항 1

음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액은,

LiPF₆ 및 LiBF₄를 포함하는 리튬염; 및

에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a) 및 하기 화학식 1로 표시되는 프로피오네이트계 에스테르 화합물(b)의 혼합 부피비(a:b)가 10:90 내지 70:30인 비선형 카보네이트계 혼합 유기용매; 및

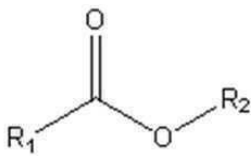
S=0기를 갖는 화합물 또는 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트를 포함하며,

상기 LiPF₆는 0.5 ~ 2.0M의 농도를 가지고,

상기 LiBF₄는 비수전해액 총 중량 대비 0.05 내지 1.0 중량%인

것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 C₁₋₆알킬기이며, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 하나 이상의 할로젠으로 치환되거나 비치환될 수 있다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, CF₃SO₃Li 및 LiC(CF₃SO₂)₃으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합 부피비는 에틸렌 카보네이트:프로필렌 카보네이트 =1:0.25~1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물은 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통 및 비환형 술포노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물은 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트 및 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물은 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물은 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통 및 1-메틸-1,3-프로펜 설통으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물은 디비닐 술포노, 디메틸 술포노, 디에틸 술포노, 메틸 에틸 술포노 및 메틸 비닐 술포노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 S=0기를 갖는 화합물 또는 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트의 함량은 비수 전해액 총 중량을 기준으로 0.05 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

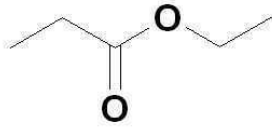
상기 화학식 1로 표시되는 프로피오네이트계 에스테르 화합물은 메틸 프로피오네이트계 에스테르, 에틸 프로피오네이트계 에스테르, 프로필 프로피오네이트계 에스테르 및 부틸 프로피오네이트계 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 에틸 프로피오네이트계 에스테르 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:

[화학식 2]



식 중에서, 하나 이상의 수소 원자는 불소(fluorine)로 치환될 수 있다.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 음극은 리튬이온을 흡장 또는 방출할 수 있는 탄소재로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 양극은 리튬 함유 산화물로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 18

LiPF₆ 및 LiBF₄를 포함하는 리튬염;

에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a) 및 하기 화학식 1로 표시되는 프로피오네이트계 에스테르 화합물(b)의 혼합 부피비(a:b)가 10:90 내지 70:30인 비선형 카보네이트계 혼합 유기용매; 및

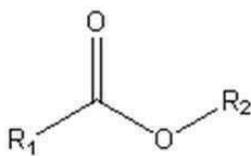
S=O기를 갖는 화합물 또는 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트를 포함하며,

상기 LiPF₆는 0.5 ~ 2.0M의 농도를 가지고,

상기 LiBF₄는 비수전해액 총 중량 대비 0.05 내지 1.0 중량%인

것을 특징으로 하는 비수 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 C₁₋₆알킬기이며, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 하나 이상의 할로젠으로 치환되거나 비치환될 수 있다.

청구항 19

제18항에 있어서,

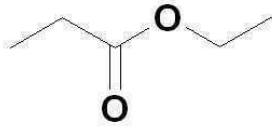
상기 화학식 1로 표시되는 프로피오네이트계 에스테르 화합물은 메틸 프로피오네이트계 에스테르, 에틸 프로피오네이트계 에스테르, 프로필 프로피오네이트계 에스테르 및 부틸 프로피오네이트계 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해액.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 에틸 프로피오네이트계 에스테르 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수 전해액:

[화학식 2]



식 중에서, 하나 이상의 수소 원자는 불소(fluorine)로 치환될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 특히 고온에서의 방전 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 평균 방전 전압은 약 3.6~3.7V로서, 다른 알칼리 전지, 니켈-카드뮴 전지 등에 비하여 방전 전압이 높은 것이 장점 중의 하나이다. 이러한 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압 영역인 0~4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성이 필요하다. 이를 위하여, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트 화합물 및 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 선형 카보네이트 화합물이 적절히 혼합된 혼합 용매를 전해액의 용매로 이용한다. 전해액의 용질인 리튬염으로는 통상 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ 등을 사용하는데, 이들은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 리튬 전지의 작동이 가능하게 한다.

[0005] 리튬 이차전지의 초기 충전시 리튬 금속 산화물 등의 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온은 그래파이트 등의 음극 활물질로 이동하여, 음극 활물질의 층간에 삽입된다. 이때, 리튬은 반응성이 강하므로 그래파이트 등의 음극 활물질 표면에서 전해액과 음극 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li₂CO₃, Li₂O, LiOH 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 그래파이트 등의 음극 활물질의 표면에 일종의 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하게 된다.

[0006] SEI 필름은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온 만을 통과시킨다. SEI 필름은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기 용매 분자가 음극 활물질의 층간에 삽입되어 음극 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 음극 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되어 안정적인 충방전이 유지된다.

[0007] 그러나, 박형의 각형 전지에서는, 상술한 SEI 형성 반응 중에 카보네이트계 용매의 분해로부터 발생하는 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 등의 기체로 인하여 충전시 전지 두께가 팽창하는 문제가 발생한다. 또한, 만충전 상태에서 고온 방치시 시간이 경과함에 따라서, SEI 필름이 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이때의 계속적인 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. 또한, 에틸렌 카보네이트를 다량 포함하는 통상의 리튬 이차전지는 SEI 피막이 불안정하여 상기한 전지의 내압 상승 문제가 더 두드러진다.

더불어, 에틸렌 카보네이트는 어는점이 37~39℃로 높아서 실온에서 고체 상태이기 때문에 저온에서의 이온 전도도가 낮아서 에틸렌 카보네이트를 다량 함유하는 비수계 용매를 사용하는 리튬 전지는 저온 도전율이 불량한 문제점이 있다.

[0008] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 카보네이트 유기용매의 용매 성분의 조성을 다양하게 변화시키거나 특정 첨가제를 혼합하여 SEI 필름 형성 반응의 양상을 변화시키려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 지금까지 알려진 바로는 전지 성능 향상을 위하여 용매 성분을 변화시키거나 특정 화합물을 전해액에 첨가할 경우, 일부 항목의 성능은 향상 되지만, 다른 항목의 성능은 감소되는 경우가 많았다.

[0009] 예를 들어, 일본등록특허공보 3032338호는 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 메틸 프로피오네이트로 된 3성분계 유기용매를 함유한 비수전해액 이차전지를 개시한다. 그러나, 디메틸 카보네이트와 같은 선형 카보네이트는 리튬 이차전지의 충방전 사이클 효율을 저하시키며, 메틸 프로피오네이트는 음극과의 반응성이 비교적 높아 방전특성이 저하된다.

[0010] 또한, 일본공개특허공보 2005-276844호는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트로 된 2성분계 유기용매와 LiBF_4 및/또는 LiPF_6 로 된 리튬염을 함유한 비수전해액 이차전지를 개시한다. 그러나, 이러한 리튬 이차전지는 선형 카보네이트에 의해 리튬 이차전지의 충방전 효율이 저하된다.

[0011] 또한, 일본 특허 3029271호에는 프로필렌 카보네이트와 같은 환형 카보네이트와 초산 메틸과 같은 선형 에스테르 화합물을 혼합한 혼합 유기용매를 사용한 리튬 이차전지를 개시한다. 그러나, 초산 메틸 역시 음극과의 반응성이 비교적 높아 방전특성이 저하된다.

[0012] 한편, 일본특허공개공보 평 07-153486호는 에틸렌 카보네이트와 디메틸카보네이트의 1:1(부피비) 혼합물에 γ -부티로락톤을 0.5~50 부피%를 첨가한 전해액을 이용하는 리튬 이차전지를 개시한다. 그러나, 이와 같이 γ -부티로락톤을 첨가하면 저온에서의 고율 방전 특성은 개선되지만, 전지 수명 특성이 악화되는 문제점이 있다.

[0013] 이와 같이, 고율 충방전 특성이 우수하면서도 사이클 수명, 저온 방전 특성, 고온 방전 특성이 모두 양호한 리튬 이차전지를 제공할 수 있는 비수 전해액 조성의 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 고율 충방전 특성이 우수하면서도 사이클 수명과 저온 방전 특성이 개선되며, 특히 고온에서의 가스발생이 억제된 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0015] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 리튬 이차전지는, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지로서, 상기 비수 전해액은, LiPF_6 및 LiBF_4 를 포함하는 리튬염; 및 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a) 및 프로피오네이트계 에스테르와 같은 선형 에스테르(b)의 혼합 부피비(a:b)가 약 10:90 내지 약 70:30인 비선형 카보네이트계 혼합 유기용매를 포함한다.

[0016] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 고온 방전 특성을 더욱 우수하게 하기 위해 에틸 프로피오네이트와 같은 선형 프로피오네이트 에스테르의 음극에 대한 반응 억제제를 더 포함할 수 있다. 이러한 에틸 프로피오네이트와 음극 사이의 반응 억제제는 S=0기를 갖는 화합물, 비닐렌 카보네이트, 비닐기를 갖는 환상 카보네이트, 불소화 에틸렌 카보네이트, 환형 산 무수물 및 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한, 에틸 프로피오네이트의 음극에 대한 반응 억제제는 비수 전해액 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 10 중량%가 첨가될 수 있다.

효과

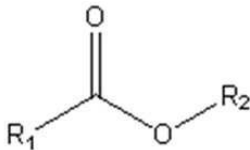
[0017] 본 발명의 리튬 이차전지는 2종의 리튬염 및 선형 카보네이트를 배제한 소정의 혼합 유기용매를 포함하여, 고율 충방전 특성이 우수하면서도 사이클 수명과 저온 방전 특성이 개선되며, 특히 고온에서의 가스발생이 억제

되어 전지의 세트(set) 장착성이 향상된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

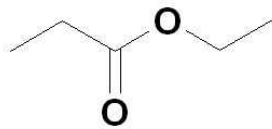
- [0018] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0019] 전술한 바와 같이, 리튬 이차전지는 통상적으로 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비한다.
- [0020] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 비수 전해액은 LiPF₆ 및 LiBF₄를 포함하는 리튬염; 및 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a) 및 프로피오네이트계 에스테르와 같은 선형 에스테르(b)의 혼합 부피비(a:b)가 약 10:90 내지 약 70:30인 비선형 카보네이트계 혼합 유기용매를 포함한다.
- [0021] 본 발명에서 사용되는 상기 프로피오네이트계 에스테르는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

화학식 1



- [0022]
- [0023] 식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 C₁₋₆알킬기이며, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 적어도 하나의 할로겐으로 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0024] 상기 화학식 1로 표시되는 프로피오네이트계 에스테르 화합물의 비제한적인 예는, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 에틸 프로피오네이트계 에스테르가 바람직하다.
- [0025] 상기 에틸 프로피오네이트계 에스테르 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

화학식 2



- [0026]
- [0027] 식 중에서, 적어도 하나의 수소 원자는 불소(fluorine)로 치환될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 리튬 이차전지의 비수 전해액에 포함되는 리튬염은 LiPF₆ 및 LiBF₄를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명에 따라 LiPF₆ 및 LiBF₄로 형성되는 2종의 리튬염 혼합물은 에틸 프로피오네이트에 의한 저온 방전 특성 및 고율방전특성의 저하 없이 고온에서의 안정성을 보완하여 고온보관 시 전극에서 전해액의 분해반응을 억제할 수 있기 때문에 기체 발생을 억제할 수 있고, 이로 인하여 전지의 세트 장착성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 상기 LiPF₆와 LiBF₄의 함량은 필요에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 예를 들면 LiPF₆는 상기 유기 용매에 첨가되는 경우 약 0.5 ~ 2.0M이 될 수 있다. 약 0.5M 이상이면 전해액의 전도도가 탁월하여 리튬이차전지의 고율방전 특성 및 수명특성이 현저한 효과를 나타낼 수 있으며, 약 2.0M 이하인 경우에는 저온방전특성 및 고율방전특성이 우수한 효과를 나타내고, 더불어 고온 보관 시 전극의 표면에서 전해액의 분해반응의 억제효과가 뛰어나다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 LiBF₄의 함량은 비수전해액 총 중량 대비 약 0.05 내지 약 1.0 중량%이다. LiBF₄의 함량

이 약 0.05 중량% 이상이면 고온에서 전지 내부의 기체 발생의 억제효과가 뛰어나고, 약 1.0 중량% 이하이면 초기 충전 시 전극에서의 SEI(solid electrolyte interface)막의 생성량이 매우 적절하게 유지될 수 있다.

- [0031] 본 발명의 리튬 이차전지의 비수 전해액에 있어서, 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 더 포함될 수 있는데, 상기 리튬염의 대표적인 예로는 전술한 LiPF_6 및 LiBF_4 외에, LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0032] 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물은 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 전지의 충방전 용량 향상에 기여한다. 프로필렌 카보네이트를 혼합하는 경우, 바람직한 혼합 부피비는 에틸렌 카보네이트의 0.25 ~ 1이며, 이 범위에서 우수한 충방전 용량 향상 효과가 나타날 수 있다. 본 발명의 리튬 이차전지의 비수 전해액은 비선형 카보네이트계 유기용매를 사용하며, 선형 카보네이트는 리튬 이차전지의 충방전 효율 향상을 위해 기본적으로는 첨가되지 않으나, 본 발명의 목적을 저하시키지 않는 범위 내에서 미량 첨가하는 것을 배제하는 것은 아니다.
- [0033] 에틸 프로피오네이트는 빙점이 낮고 비등점이 비교적 높으며, 우수한 저온 특성을 나타내는 선형 에스테르이다. 또한, 음극에 대한 반응성이 비교적 낮다. 이러한 에틸 프로피오네이트는 전술한 환형 카보네이트와 혼합되어 리튬 이차전지의 저온 방전 특성과 사이클 수명 향상에 기여한다. 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물로 된 환형 카보네이트(a)와 에틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르(b)의 혼합 부피비(a:b)는 약 10:90 내지 약 70:30, 바람직하게는 약 20:80 내지 약 60:40이다.
- [0034] 혼합되는 에틸 프로피오네이트의 혼합비가 전술한 범위 미만이면 리튬 이차전지의 저온 방전 특성이 저하되고, 그 혼합비가 전술한 범위를 초과하면 리튬 이차전지의 고율 충방전 특성이 저하된다.
- [0035] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지의 비수 전해액은 필요에 따라 상기 에틸 프로피오네이트의 음극에 대한 반응 억제제를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 전술한 바와 같이, 에틸 프로피오네이트는 상온에서는 음극과의 반응성이 낮아 양호한 방전특성을 나타내나, 고온에서는 음극과 반응하여 방전특성이 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 고온 보존시의 자가방전 현상에 의한 고온 방전 특성 저하를 방지하기 위하여, 에틸 프로피오네이트의 음극에 대한 반응 억제제를 첨가할 수 있다.
- [0037] 이러한 반응 억제제는 리튬 이차전지의 초기 충전시에 전술한 환형 카보네이트 및 에틸 프로피오네이트보다 먼저 분해되어 음극에 피막을 형성시킨다. 이에 따라, 고온에서도 에틸 프로피오네이트가 음극과 반응하여 방전 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0038] 에틸 프로피오네이트와 음극 사이의 반응 억제제로는 S=0기를 갖는 화합물, 비닐렌 카보네이트, 비닐기를 갖는 환상 카보네이트, 불소화 에틸렌 카보네이트, 환형 산 무수물 및 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 S=0기를 갖는 화합물로는 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통 및 비환형 술포노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 불포화 설통으로는 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 비환형 술포노로는 디비닐 술포노, 디메틸 술포노, 디에틸 술포노, 메틸 에틸 술포노, 메틸 비닐 술포노 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0040] 한편, 비닐기를 갖는 환상 카보네이트로는 4-에테닐-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-4-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-5-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-5-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에테닐-5-n-프로필-1,3-디옥소란-2-온 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 이러한 에틸 프로피오네이트의 음극에 대한 반응 억제제는 비수 전해액 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 10

중량% 첨가할 수 있다.

- [0042] 이 외에, 리튬 이차전지의 비수 전해액에는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤 등의 화합물을 더 첨가할 수 있음은 물론이다.
- [0043] 본 발명의 리튬 이차전지에 사용되는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극 및 리튬 함유 산화물로 된 양극은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP, polyvinylidene-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 공중합체, 및 개질된 SBR 공중합체 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0045] 또한, 리튬 함유 산화물로 된 양극의 활물질로는 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0 \leq y < 1)$, $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0 < z < 2)$, LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 또한, 양극과 음극 사이는 통상적으로 세퍼레이터가 개재되는데, 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용될 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0048] 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.
- [0049] **실시예 1**
- [0050] 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 용액을 제조한 후, 비수전해액 총중량 대비 0.1중량%의 LiBF_4 를 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.
- [0051] 상기의 방법으로 제조한 리튬이차전지용 비수전해액을 사용하여 양극활물질로는 LiCoO_2 을 사용하였고, 음극활물질로는 인조 흑연을 사용한 파우치형 전지(463945)에 주액하여 통상적인 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0052] **실시예 2**
- [0053] 실시예 1에서 0.2중량%의 LiBF_4 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0054] **실시예 3**
- [0055] 실시예 1에서 0.5중량%의 LiBF_4 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0056] **실시예 4**

- [0057] 실시예 1에서 1.0중량%의 LiBF_4 를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0058] **실시예 5**
- [0059] 실시예 2에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 2 : 8(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0060] **실시예 6**
- [0061] 실시예 2에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 4 : 6(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0062] **실시예 7**
- [0063] 실시예 2에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 7 : 3(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0064] **실시예 8**
- [0065] 실시예 2에서 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC) 3중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0066] **실시예 9**
- [0067] 실시예 2에서 프로판 설통(propane sultone, PS) 3중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0068] **실시예 10**
- [0069] 실시예 2에서 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 3중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0070] **실시예 11**
- [0071] 실시예 2에서 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트(1,3-dioxolane-2-onylmethyl allyl sulfonate) 1중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0072] **실시예 12**
- [0073] 실시예 2에서 비닐 에틸 카보네이트(vinyl ethyl carbonate, VEC)를 3중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0074] **실시예 13**
- [0075] 실시예 2에서 숙신산 무수물(succinic anhydride, SA) 1중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0076] **실시예 14**
- [0077] 실시예 2에서 프로펜 설통(propene sultone, PRS) 1중량%를 더 첨가한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0078] **실시예 15**
- [0079] 실시예 2에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3:1:6 (v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [0080] **비교예 1**
- [0081] 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP):프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 LiPF_6 만을 첨가하여 1M LiPF_6 용액을 제조하여 비수전해액을 제조한 것을 제외하고

는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0082] 비교예 2

[0083] 비교예 1에서 1M LiPF₆대신 LiBF₄를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0084] 비교예 3

[0085] 실시예 1에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매 대신 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 8 : 2(v:v)의 조성을 갖는 용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0086] 비교예 4

[0087] 실시예 1에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매 대신 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:1:1(v:v)의 조성을 갖는 용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0088] 비교예 5

[0089] 실시예 1에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매 대신 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:1:1(v:v)의 조성을 갖는 용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0090] 비교예 6

[0091] 실시예 1에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3 : 7(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매 대신 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC) : 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:1:1(v:v)의 조성을 갖는 용매를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[0092] 이렇게 제조된 파우치형 전지의 초기효율, 용량유지율, 고온두께변화, 저온방전용량비 및 고율방전용량비를 표 1에 나타내었다.

[0093] <실험예 : 초기효율, 용량유지율, 고온두께변화, 저온방전용량비 및 고율방전용량비 측정>

[0094] 초기효율

[0095] 전술한 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 파우치형 전지를 전해액 주액 후 상온에서 2일동안 에이징(aging)한 다음, 0.2C-rate로 50분 충전하였다. 이어서, degas/reseal하고 실온에서 0.2C로 4.2V까지 정전류/정전압 조건으로 충전하고, 0.2C로 3.0V까지 정전류 조건으로 방전한 것을 초기 충전이라 한다. 이때의 방전/충전용량의 비를 초기효율이라 하고, 하기 표 1에 측정결과를 나타내었다.

[0096] 용량유지율

[0097] 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 전지들을 초기 충전한 후, 동일 전압 영역에서 1.0 C-rate로 충전을 300회 실시하고 초기 방전용량 대비 300회 용량 유지율을 하기 표 1에 나타내었다.

[0098] 고온두께변화

[0099] 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 전지들을 초기 충전한 후, 각각 4.2V로 충전하고, 상온에서 90℃로 1시간 동안 승온시키고, 90℃에서 4시간 동안 보존하며, 상온 대비 고온에서의 전지 두께의 최대 두께 변화값을 측

정하였고 그 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[0100] **저온방전특성**

[0101] 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 전지들을 초기 충방전한 후, 상온으로 동일 전압영역에서 1.0 C-rate로 충전 및 0.2 C-rate로 방전하였다. 이어서, 1.0C-rate로 충전시킨 전지를 -20℃의 저온 챔버에 넣은 후 0.2C-rate로 방전하였다. 이 때 상온과 -20℃에서의 방전용량의 비를 하기 표 1에 나타내었다.

[0102] **고율방전용량**

[0103] 전술한 방법으로 제조한 전지들을 초기 충방전한 후, 동일 전압영역에서 1.0 C-rate로 충방전을 4회 실시하고, 1.0 C-rate로 충전 후 0.2 C-rate로 방전을 실시하였다. 이 때 1.0 C-rate의 4번째 방전용량과 0.2 C-rate의 방전용량의 비를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0104]

	초기효율 (%)	용량유지율 (%)	고온 두께변화 (μm)	저온방전용량 비 (%)	고율방전용량 비 (%)
실시예 1	90.3	80.8	503	79	93
실시예 2	90.0	81.6	439	78	93
실시예 3	89.7	82.2	365	76	92
실시예 4	89.1	80.9	304	72	90
실시예 5	91.5	79.8	480	79	94
실시예 6	90.2	82.0	411	75	92
실시예 7	89.4	80.5	377	58	90
실시예 8	90.3	81.8	444	76	93
실시예 9	90.1	81.5	389	77	92
실시예 10	91.0	82.4	465	79	93
실시예 11	89.8	82.1	372	74	91
실시예 12	89.2	82.0	368	75	91
실시예 13	89.5	81.8	379	74	90
실시예 14	89.7	81.8	350	72	89
실시예 15	91.1	81.9	401	79	93
비교예 1	88.1	77.2	824	80	94
비교예 2	78.9	63.2	749	27	75
비교예 3	87.5	76.4	280	32	85
비교예 4	89.2	78.1	488	35	84
비교예 5	89.0	72.1	622	43	86
비교예 6	89.7	75.0	581	39	85

[0105]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예들에 따라 제조된 리튬이차전지들의 특성이 전체적으로 우수함을 알 수 있다. 비교예들에 따라 제조된 리튬이차전지의 경우에는 전반적으로 전지의 특성이 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지보다 우수하지 못함을 알 수 있다. 비록 비교예들에 따라 제조된 리튬이차전지의 일부 특성이 실시예들의 리튬이차전지보다 우수할지라도 다른 특성이 열등하여 전체적으로는 비교예들의 리튬이차전지는 실시예들의 리튬이차전지보다 우수하지 못함을 알 수 있다.