



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월03일

(11) 등록번호 10-1702406

(24) 등록일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0164106

(22) 출원일자 2015년11월23일

심사청구일자 2015년11월23일

(30) 우선권주장
1020150132702 2015년09월18일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020140031018 A*
US20140134501 A1*
WO2013145109 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조재필

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍성유

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

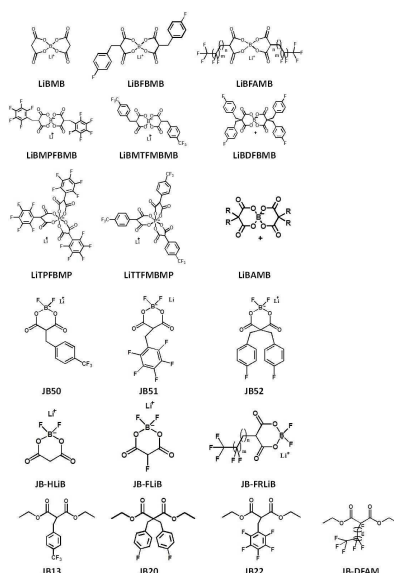
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지에 관한 것으로, 과리튬 양극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 동시에 적용하며, 유기 용매 및 제 1 리튬염과 함께 기능성 첨가제(구체적으로, 환원 분해형 첨가제, 산화 분해형 첨가제, 및 반응형 첨가제를 포함하는 기능성 첨가제)를 포함하는 전해질을 적용한, 리튬 이차 전지를 제시하는 바이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원사업(RCMS)

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질을 포함하는 양극;

실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

유기 용매, 제1 리튬염, 및 첨가제를 포함하는 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지이되,

상기 첨가제는, 환원 분해형 첨가제, 산화 분해형 첨가제, 및 반응형 첨가제를 포함하고,

상기 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제는 5 내지 11.4 중량% 포함되고, 상기 산화 분해형 첨가제는 0.1 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제는 0.1 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 유기 용매 및 상기 리튬염은 잔부로 포함되고,

상기 환원 분해형 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)이고,

상기 산화 분해형 첨가제는 리튬 다이플루오로 비스옥살레이토포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP), 리튬 비스말로네이토보레이트(Lithium bis(malonato)borate, LiBMB), 또는 리튬 플루오로말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium fluoromalonato(difluoro)borate, JB-FLiB)을 포함하고,

상기 반응형 첨가제는 트리스(트리메틸실릴)포스파이트 (Tris(trimethylsilyl)phosphite, TMSP)이고,

상기 제1 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)인,

리튬 이차 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질 내 제1 리튬염의 농도는,

0.1 내지 2 M인,

리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는

카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 유기 용매인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는,

에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 또는 이들의 조합인,

리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질은,

하기 화학식 1로 표현되는 것인,

리튬 이차 전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$1 < x \leq 2$ 이고,

$0 < y \leq 1$ 이고,

$0 < z \leq 1$ 이고,

$0 < w \leq 1$ 이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 음극 활물질은,

구리, 철, 또는 이들의 조합과 실리콘이 합금된 물질인,

리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지의 평균 충전 전압이 4.5 V 이상인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 차세대 자동차용 전원 등에 적용하기 위한 중대용량 리튬 이차 전지에 관한 관심이 증대되고 있다.

[0004] 이와 관련하여, 리튬을 과량으로 포함하고 있는(즉, 과리튬; Lithium-rich) 층상형 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 전지의 충전 구동 전압을 향상시킬 수 있고, 카본계 물질이 아닌 실리콘계 물질을 음극 활물질로 사용할 수 있기 때문에 전지의 용량을 개선할 수 있다.

[0005] 한편, 일반적인 리튬 이차 전지에서는 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 것을 전해질로 사용하는데, 과리튬 양극 활물질은 고전압 환경을 조성하는 한편 첫 충전시 산소 기체를 발생시키며, 실리콘계 음극 활물질은 반복적인 충방전에 따라 심각한 부피 팽창이 일어나 그 표면에 크랙킹(cracking)이 형성되어, 결국 상기 각 활물질이 적용된 전극의 표면에서는 공통적으로 전해질의 분해 반응이 유발된다.

[0006] 그 결과, 전해질이 점차 고갈되어 전지의 전기 화학적 성능이 급격하게 열화됨은 물론이고, 각각의 전극 표면에 저항으로 작용되는 두꺼운 피막이 형성됨에 따라 전지의 전기 화학적 반응 속도가 저하되며, 전해질의 분해 결과 생성되는 산성 물질(예를 들어, HF 등)이 각 전극 피막을 녹이거나 양극 활물질을 손상시켜 전지의 전기 화학적 안정성이 보장되지 못하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 과리튬 양극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질을 동시에 적용하여 고전압 및 고용량의 리튬 이차 전지를 구현하면서도, 상기 지적된 문제를 해소하기 위하여 유기 용매 및 제1 리튬염과 함께 기능성 첨가제(구체적으로, 환원 분해형 첨가제, 산화 분해형 첨가제, 및 반응형 첨가제를 포함하는 기능성 첨가제)를 포함하는 전해질을 제시하는 바이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질을 포함하는 양극; 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 유기 용매, 제1 리튬염, 및 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 첨가제는, 환원 분해형 첨가제, 산화 분해형 첨가제, 및 반응형 첨가제를 포함하고, 상기 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제는 5 내지 12 중량% 포함되고, 상기 산화 분해형 첨가제는 0.05 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제는 0.1 내지 5 중량% 포함되고, 상기 유기 용매 및 상기 리튬염은 잔부로 포함되고, 상기 환원 분해형 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)이고, 상기 산화 분해형 첨가제는 상기 제1 리튬염보다 산화 분해 경향성이 높은 산화 분해형 첨가제를 포함하고, 상기 반응형 첨가제는 실릴(silyl)기를 포함하는 화합물인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0012] 구체적으로, 상기 반응형 첨가제는, 트리스(트리메틸실릴)포스파이트 (Tris(trimethylsilyl)phosphite, TMSP), 트리스(트리메틸실릴)메탄 (Tris(trimethylsilyl)methane, T-TMSM), 비스(트리메틸실릴)메탄 (Bis(trimethylsilyl)methane, B-TMSM), 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine, T-TMSA), 비스(트리메틸실릴)아민 (Bis(trimethylsilyl)amine, B-TMSA), 비스(트리메틸실릴)설파이드 비스(트리메틸실릴)설파이드 Bis(trimethylsilyl)sulfide, B-TMSSi), 비스(트리메틸실록시)에탄 (Bis(trimethylsiloxy)ethane, B-TMSE), 비스(트리메틸실릴사이오)에탄 (Bis(trimethylsilylthio)ethane, B-TMSSE), 트리메틸실릴 아이소사이오 사이아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMS ITC), 트리메틸실릴 아이소사이아네이트 (Trimethylsilyl isocyanate, TMS IC), 트리메틸(페닐셀레노메틸)실란 (Trimethyl(phenylselenomethyl)silane, TMPSeS), 트리메틸(페닐사이오메틸)실란 Trimethyl(phenylthiomethyl)silane, TMPSS), 및 엔,오-비스(트리메틸실릴)아세트아마이드 (N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide, B-TMS AI), 비스(트리메틸에틸실릴)설파이드 다이아마이드 (Bis(trimethylsilyl)sulfur dilimide, B-TMS SDI) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

- [0014] 상기 산화 분해형 첨가제는, 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF_4), 리튬 다이플루오로 비스옥살레이토포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP), 리튬 비스말로네이토보레이트(Lithium bis(malonato)borate, LiBMB), 리튬 비스플루오로벤질말로네이토보레이트 (Lithium bis(fluorobenzylmalonato)borate, LiBFBMB), 리튬 비스모노펜타플루오로벤질말로네이토보레이트 (Lithium bis(mono(pentafluorobenzyl)malonato)borate, LiBMPFBMB), 리튬 비스 모노-4-트리플루오로메틸벤질말로네이토보레이트 (Lithium bis(mono(4-trifluoromethyl)benzyl)malonato)borate, LiBMTFMBMB), 리튬 비스다이-4-플루오로벤질말로네이토보레이트 (Lithium bis(di(4-fluorobenzyl)malonato)borate, LiBDFBMB), 리튬 트리스펜타플루오로벤질말로네이토포스페이트 Lithium tris((pentafluorobenzyl)malonato)phosphate, LTPFBMP), 리튬 트리스 4-트리플루오로메틸벤질말로네이토포스페이트 (Lithium tris((4-(trifluoromethyl)benzyl)malonato)phosphate, LiTTFMBMP), 리튬 말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium malonato(difluoro)borate, JB-HLiB), 리튬 플루오로말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium fluoromalonato(difluoro)borate, JB-FLiB), 리튬 4-트라이플루오로메틸벤질말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium 4-(trifluoromethyl)benzylmalonato(difluoro)borate, JB50), 리튬 펜타플루오로벤질말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium pentafluorobenzyl malonato(difluoro)borate, JB51), 리튬 비스-4-플루오로벤질말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium bis(4-fluorobenzyl) malonato(difluoro)borate, JB52), 다이에틸-4-트라이플루오로메틸벤질말로네이트 (Diethyl(4-(trifluoromethyl)benzyl)malonate, JB13), 다이에틸비스-4-플루오로벤질말로네이트 (Diethylbis(4-fluorobenzyl)malonate, JB20), 다이에틸펜타플루오로벤질말로네이트 (Diethylpentafluorobenzylmalonate, JB22), 다이에틸플루오리네이트드알킬말로네이트 (Diethyl(fluorinated alkyl)malonate, JB-DFAM), 리튬 비스플루오리네이트드알킬말로네이토보레이트 (Lithium bis(fluorinated alkylmalonato) borate, LiBFAMB), 리튬 비스알킬말로네이토보레이트 (Lithium bis(alkylmalonato)borate, LiBAMB), 리튬 플루오리네이트드알킬말로네이토다이플루오로보레이트 (Lithium (fluorinated alkyl)malonato(difluoro)borate, JB-FRLiB) 및 이들의 파생 첨가제 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 제1 리튬염은
- [0017] 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF_6), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF_4), 리튬 퍼클로레이트(Lithium perchlorate, LiClO_4), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 (Lithium hexafluoroarsenate, LiAsF_6), 리튬 비스옥살레이토보레이트 (Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 비스플루오로설포닐이미드 (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 리튬 플루오로옥살레이토보레이트(Lithium fluoro(oxalate)borate, LiFOB) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 상기 전해질 내 제1 리튬염의 농도는, 0.1 내지 2 M일 수 있다.
- [0020] 상기 유기 용매는, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 유기 용매일 수 있다.
- [0021] 보다 구체적으로, 상기 유기 용매는, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 디에틸 카보네이트(diethyl catbonate, DEC), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0023] 상기 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.
- [0024] [화학식 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_w\text{O}_2$
- [0025] 상기 화학식 1에서, $1 < x \leq 2$ 이고, $0 < y \leq 1$ 이고, $0 < z \leq 1$ 이고, $0 < w \leq 1$ 이다.
- [0027] 상기 실리콘계 음극 활물질은, 구리, 철, 또는 이들의 조합과 실리콘이 합금된 물질 (FeCuSi)일 수 있다.
- [0029] 상기 리튬 이차 전지의 평균 충전 전압이 4.5 V 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 과리튬 양극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 동시에 적용하여 고전압 및 고용량의 리튬 이차 전지를 구현함과 동시에, 유기 용매 및 제1 리튬염과 함께 포함되는 기능성 첨가제에 의하여 전지의 전기화학적 성능, 반응 속도 및 안정성이 향상될 수 있다.

[0032] 구체적으로, 상기 기능성 첨가제란 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)인 환원 분해형 첨가제, 상기 제1 리튬염보다 산화 분해 경향성이 높은 산화 분해형 첨가제, 및 실릴(silyl)기를 포함하는 화합물인 반응형 첨가제를 포함하는 것으로, 상기 환원 분해형 첨가제에 의하여 음극 표면에 보호막을 형성하고, 상기 산화 분해형 첨가제에 의하여 양극 표면에 보호막을 형성하며, 상기 반응형 첨가제에 의하여 산성 물질을 제거하는 기능을 동시에 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 포함될 수 있는 다양한 산화 분해형 첨가제를 화학 구조식으로 예시한 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예 2, 및 비교예 4 내지 6의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예 3 내지 실시예 4, 및 비교예 7의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예 5 및 비교예 8의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 제조예 1의 기준 전해질 및 이에 대해 TMSB를 첨가한 전해질의 ^{19}F -NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 8, 본 발명의 제조예 1의 기준 전해질 및 이에 대해 TMSTFMS를 첨가한 전해질의 ^{19}F -NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 9는, 본 발명의 제조예 1의 기준 전해질 및 이에 대해 T-TMSA를 첨가한 전해질의 ^{19}F -NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 10은, 본 발명의 제조예 1의 기준 전해질 및 이에 대해 T-TMSA를 첨가한 전해질의 ^{19}F -NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0037] 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.

[0038] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시)을 포함할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 리튬 이차 전지(100)은 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 더 포함하는 형태일 수 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)은 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스퍼터링 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.

[0041] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질을 포함하는 양극; 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 유기 용매, 제1 리튬염, 및 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 첨가제는, 환원 분해형 첨가제, 산화 분해형 첨가제, 및 반응형 첨가제를 포함하고, 상기 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제는 5 내지 12 중량% 포함되고, 상기 산화 분해형 첨가제는 0.05 내지 0.5 중량%

포함되고, 상기 반응형 첨가제는 0.1 내지 5 중량% 포함되고, 상기 유기 용매 및 상기 리튬염은 잔부로 포함되고, 상기 환원 분해형 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)이고, 상기 산화 분해형 첨가제는 상기 제1 리튬염보다 산화 분해 경향성이 높은 산화 분해형을 포함하고, 상기 반응형 첨가제는 실릴(silyl)기를 포함하는 화합물인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

- [0042] 이는, 과리튬 양극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질을 동시에 적용하여 고전압 및 고용량을 발현함과 동시에, 상기 유기 용매 및 상기 제1 리튬염과 함께 포함되는 기능성 첨가제에 의하여 전기화학적 성능, 반응 속도, 및 안정성이 향상된 리튬 이차 전지에 해당된다.
- [0044] 상기 기능성 첨가제란, 상기 환원 분해형 첨가제, 상기 산화 분해형 첨가제, 및 상기 반응형 첨가제를 포함하며, 이하의 설명에서는 상기 3종의 첨가제를 총괄하여 "첨가제" 혹은 "기능성 첨가제"라 지칭하기로 한다.
- [0045] 구체적으로, 상기 기능성 첨가제는, 상기 환원 분해형 첨가제에 의해 상기 음극의 표면에 보호막을 형성하고, 상기 산화 분해형 첨가제에 의해 상기 양극의 표면에 보호막을 형성하며, 상기 반응형 첨가제에 의해 상기 리튬 이차 전지 내 산성 물질(예를 들어, HF 등) 제거하는 세 가지 기능을 동시에 수행할 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 환원 분해형 첨가제 및 상기 산화 분해형 첨가제는 주로 각 전극의 표면에 안정적인 보호막을 형성함으로써 앞서 지적한 전해질 분해 반응이 일어나는 것을 방지함과 동시에, 전해질 분해 반응이 일어나더라도 그 분해 생성물인 산성 물질을 상기 반응형 첨가제가 효과적으로 제거할 수 있는 것이다.
- [0047] 한편, 상기 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제는 5 내지 12 중량% 포함되고, 상기 산화 분해형 첨가제는 0.05 내지 0.5 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제는 0.1 내지 5 중량% 포함되고, 상기 유기 용매 및 상기 리튬염은 잔부로 포함되는데, 이는 상기 유기 용매 및 상기 리튬염에 의해 기본적인 전해질의 기능을 수행하되, 상기 기능성 첨가제가 적절한 기능을 수행할 수 있는 구성을 의미한다.
- [0048] 보다 구체적으로, 상기 기능성 첨가제 내 3종의 첨가제의 함량을 각각 상기 범위로 한정하는 것은, 각각의 기능을 효과적으로 발현할 수 있도록 하기 위함이다.
- [0049] 그러나, 상기 각 범위의 하한에 미달하는 경우, 각각의 첨가제에 대한 실효성을 기대하기 어렵다. 이와 달리, 상기 각 범위의 상한을 초과하는 경우 내에 잔류하는 미반응 첨가제가 발생하여 그에 따른 부반응을 유발하여 전지의 성능(특히, 고온 저장 성능 및 고온 수명 성능)을 저하시킬 뿐만 아니라, 상대적으로 상기 유기 용매 및 상기 리튬염의 함량을 감소시켜 기본적인 전해질의 기능을 저하시킬 수 있다.
- [0050] 이하, 상기 기능성 첨가제를 비롯하여, 상기 리튬 이차 전지를 구성하는 각 요소에 대하여 보다 자세히 살펴보기로 한다.
- [0052] 우선, 상기 기능성 첨가제에 포함된 3종의 첨가제에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0053] 상기 환원 분해형 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)이며, 상기 유기 용매보다 낮은 LUMO 에너지를 가지는 바, 환원 분해 경향성이 상대적으로 높다.
- [0054] 이에 따라, 상기 환원 분해형 첨가제는 상기 리튬 이차 전지의 구동 시 상기 유기 용매보다 먼저 환원 분해되어, 상기 음극 표면에 리튬플루오라이드(Lithium fluoride, LiF) 기반의 안정적인 보호막을 형성할 수 있다.
- [0055] 한편, 상기 산화 분해형 첨가제는 상기 제1 리튬염보다 산화 분해 경향성이 높은(상대적으로 낮은 HOMO 에너지) 것이므로, 상기 리튬 이차 전지의 구동 시 상기 제1 리튬염보다 먼저 산화 분해되어, 상기 양극 표면에 안정적인 보호막을 형성할 수 있다.
- [0056] 즉, 상기 환원 분해형 첨가제 및 상기 산화 분해형 첨가제는, 상기 유기 용매 또는 상기 제1 리튬염보다 먼저 환원 분해 또는 산화 분해되어 상기 각 전극의 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI)을 형성할 수 있다.
- [0057] 상기 형성된 각 전극의 표면에 형성된 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI)은, 전지의 저항으로 작용하지 않으면서도 상기 각 전극을 안정적인 보호하는 기능을 수행하여, 상기 유기 용매 및 상기 제1 리튬염이 상기 각 전극의 표면과 직접적으로 접촉하는 것을 방지할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 반응형 첨가제는 실릴(silyl)기를 포함하는 화합물이고, 상기 실릴(silyl)기가 상기 전해질 내 수분

을 제거하여 상기 제1 리튬염이 가수분해(hydrolysis)되는 것을 억제할 뿐만 아니라, 상기 제1 리튬염이 가수분해되어 산성 물질(예를 들어, HF 등)이 생성되더라도 상기 반응형 첨가제의 산화 분해 생성물과의 중화 반응에 의해 상기 산성 물질이 선택적으로 제거될 수 있다. 나아가, 상기 반응형 첨가제 역시 상기 산화 분해형 첨가제와 함께 상기 양극의 표면에 안정적인 피막을 형성하는 부수적인 효과가 있다.

[0060] 상기 반응형 첨가제, 상기 제1 리튬염, 및 상기 산화 분해형 첨가제의 구체적인 예는 다음과 같다.

[0061] 상기 반응형 첨가제는, 앞서 언급한 바와 같이 실릴기를 포함하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 트리스(트리메틸실릴)포스파이트 (Tris(trimethylsilyl)phosphite, TMSPI), 트리스(트리메틸실릴)메탄 (Tris(trimethylsilyl)methane, T-TMSM), 비스(트리메틸실릴)메탄 (Bis(trimethylsilyl)methane, B-BMSM), 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine, T-TMSA), 비스(트리메틸실릴)아민 (Bis(trimethylsilyl)amine, B-TMSA), 비스(트리메틸실릴)설파이드 비스(트리메틸실릴)설파이드 Bis(trimethylsilyl)sulfide, B-TMSSI), 비스(트리메틸실록시)에탄 (Bis(trimethylsiloxy)ethane, B-TMSE), 비스(트리메틸실릴사이오)에탄 (Bis(trimethylsilylthio)ethane, B-TMSSE), 트리메틸실릴 아이소사이오사이아네이트 (Trimethylsilyl isothiocyanate, TMS ITC), 트리메틸실릴 아이소사이오사이아네이트 (Trimethylsilyl isocyanate, TMS IC), 트리메틸(페닐셀레노메틸)실란 (Trimethyl(phenylselenomethyl)silane, TMPSeS), 트리메틸(페닐사이오메틸)실란 Trimethyl(phenylthiomethyl)silane, TMPSS), 및 엔,오-비스(트리메틸실릴)아세트아마이드 (N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide, B-TMS AI), 비스(트리메틸에틸실릴)설파 다이아마이드 (Bis(trimethylsilyl)sulfur dilimide, B-TMS SDI) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0062] 상기 제1 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(Lithium perchlorate, LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(Lithium hexafluoroarsenate, LiAsF₆), 리튬 비스옥살레이토보레이트 (Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 비스플루오로설포닐이미드 (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI) 및 리튬 플루오로옥살레이토보레이트(Lithium fluoro(oxalate)borate, LiFOB) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0063] 상기 산화 분해형 첨가제는, 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF₄), 리튬 다이플루오로 비스옥살레이토포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP), 리튬 비스말로네이트보레이트(Lithium bis(malonato)borate, LiBMB), 리튬 비스플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(fluorobenzylmalonato)borate, LiBFBMB), 리튬 비스모노펜타플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(mono(pentafluorobenzyl)malonato)borate, LiBMPFBMB), 리튬 비스 모노-4-트리플루오로메틸벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(mono(4-trifluoromethyl)benzyl)malonato)borate, LiBMTFMBMB), 리튬 비스다이-4-플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(di(4-fluorobenzyl)malonato)borate, LiBDFBMB), 리튬 트리스펜타플루오로벤질말로네이트보레이트 Lithium tris((pentafluorobenzyl)malonato)phosphate, LTPFBMP), 리튬 트리스 4-트리플루오로메틸벤질말로네이트보레이트 (Lithium tris((4-(trifluoromethyl)benzyl)malonato)phosphate, LiTTFMBMP), 리튬 말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium malonato(difluoro)borate, JB-HLiB), 리튬 플루오로말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium fluoromalonato(difluoro)borate, JB-FLiB), 리튬 4-트라이플루오로메틸벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium 4-(trifluoromethyl)benzylmalonato(difluoro)borate, JB50), 리튬 펜타플루오로벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium pentafluorobenzyl malonato(difluoro)borate, JB51), 리튬 비스-4-플루오로벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium bis(4-fluorobenzyl) malonato(difluoro)borate, JB52), 다이에틸-4-트라이플루오로메틸벤질말로네이트 (Diethyl(4-(trifluoromethyl)benzyl)malonate, JB13), 다이에틸비스-4-플루오로벤질말로네이트 (Diethylbis(4-fluorobenzyl)malonate, JB20), 다이에틸펜타플루오로벤질말로네이트 (Diethylpentafluorobenzylmalonate, JB22), 다이에틸플루오리네이트드알킬말로네이트 (Diethyl(fluorinated alkyl)malonate, JB-DFAM), 리튬 비스플루오리네이트드알킬말로네이트보레이트 (Lithium bis(fluorinated alkylmalonato) borate, LiBFAMB), 리튬 비스알킬말로네이트보레이트 (Lithium bis(alkylmalonato)borate, LiBAMB), 리튬 플루오리네이트드알킬말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium (fluorinated alkyl)malonato(difluoro)borate, JB-FRLiB) 및 이들의 파생 첨가제 중에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0064] 구체적으로, 도 2는 상기 나열된 물질 중 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate, LiBF₄), 리

튬 다이플루오로 비스옥살레이토포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP), 리튬 비스말로네이트보레이트(Lithium bis(malonato)borate, LiBMB), 리튬 비스플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(fluorobenzylmalonato)borate, LiBFBMB), 리튬 비스모노펜타플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(mono(pentafluorobenzyl)malonato)borate, LiBMPFBMB), 리튬 비스 모노-4-트리플루오로메틸벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(mono(4-trifluoromethyl)benzyl)malonato)borate, LiBMTFMBMB), 리튬 비스다이-4-플루오로벤질말로네이트보레이트 (Lithium bis(di(4-fluorobenzyl)malonato)borate, LiBDFBMB), 리튬 트리스펜타플루오로벤질말로네이트포스페이트 Lithium tris((pentafluorobenzyl)malonato)phosphate, LTPFBMP), 리튬 트리 스 4-트리플루오로메틸벤질말로네이트포스페이트 (Lithium tris((4-(trifluoromethyl)benzyl)malonato)phosphate, LiTTFMBMP), 리튬 말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium malonato(difluoro)borate, JB-HLiB), 리튬 플루오로말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium fluoromalonato(difluoro)borate, JB-FLiB), 리튬 4-트라이플루오로메틸벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium 4-(trifluoromethyl)benzylmalonato(difluoro)borate, JB50), 리튬 펜타플루오로벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium pentafluorobenzyl malonato(difluoro)borate, JB51), 리튬 비스-4-플루오로벤질말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium bis(4-fluorobenzyl) malonato(difluoro)borate, JB52), 다이에틸-4-트라이플루오로메틸벤질말로네이트 (Diethyl(4-(trifluoromethyl)benzyl)malonate, JB13), 다이에틸비스-4-플루오로벤질말로네이트 (Diethylbis(4-fluorobenzyl)malonate, JB20), 다이에틸펜타플루오로벤질말로네이트 (Diethylpentafluorobenzylmalonate, JB22), 다이에틸플루오리네이트드알킬말로네이트 (Diethyl(fluorinated alkyl)malonate, JB-DFAM), 리튬 비스플루오리네이트드알킬말로네이트보레이트 (Lithium bis(fluorinated alkylmalonato) borate, LiBFAMB), 리튬 비스알킬말로네이트보레이트 (Lithium bis(alkylmalonato)borate, LiBAMB), 리튬 플루오리네이트드알킬말로네이트다이플루오로보레이트 (Lithium (fluorinated alkyl)malonato(difluoro)borate, JB-FRLiB)를 나타낸 것이다.

- [0065] 한편, 후술되는 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 반응형 첨가제로 상기 열거된 실릴기를 포함하는 화합물 중 트리스(트리메틸실릴)포스파이트 (Tris(trimethylsilyl)phosphite, TMSP)를 사용하고, 상기 제1 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)를 사용하고, 상기 산화 분해 형 첨가제로는 LiDFBP를 사용하였다.
- [0067] 한편, 상기 전해질 내 제1 리튬염의 농도는, 0.1 내지 2 M일 수 있고, 이 범위에서 상기 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가질 수 있어, 리튬 이온이 효과적으로 이동하게끔 할 수 있다.
- [0069] 상기 유기 용매의 경우, 일반적으로 리튬 이차 전지용 전해질에 사용되는 유기 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 유기 용매일 수 있다.
- [0070] 보다 구체적인 예를 들면, 상기 카보네이트계 유기 용매로는 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트 (diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트 (dipropyl carbonte, DPC), 메틸프로필 카보네이트 (methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트 (ethylpropyl carbonte, EPC), 에틸메틸 카보네이트 (ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonte, EC), 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonte, PC), 부틸렌 카보네이트 (butylene carbonate, BC) 중 1이상이 사용될 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 에스테르계 유기 용매로는 메틸 아세테이트 (methyl acetate, MA), 에틸 아세테이트 (ethyl acetate, EA), n-프로필 아세테이트 (n-propyl acetate, n-PA), 1,1-디메틸에틸 아세테이트 (1,1-dimethylethyl acetate, DMEA), 메틸프로피오네이트 (methyl propionate, MP), 에틸프로피오네이트 (ethyl propionate, EP), γ-부티로락톤 (γ-butyrolacton, GBL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤 (valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 에테르계 유기 용매로는 디부틸 에테르 (dibutyl ether), 테트라글라임 (tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디글라임 (diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 디메톡시에탄 (dimethoxy ethane), 2-메틸테트라히드로퓨란 (2-methyltetrahydrofuran), 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran) 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 상기 케톤계 유기 용매로는 시클로헥사논 (cyclohexanone) 등이 사용될 수 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸 알코올 (ethyl alcohol), 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol) 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 (dimethyl formamide, DMF) 등의 아미드류, 1,3-디옥

솔란 등의 디옥솔란류 설펜 (sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [0074] 상기 유기 용매는 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.
- [0075] 본 발명의 일 실시예의 경우, 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트 (ethyl methyl carbonate, EMC), 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트 (diethyl carbonate, DEC), 또는 이들의 조합인 유기 용매를 사용하였다.
- [0077] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 상기 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질은, 일반적으로 알려진 층상계 리튬 복합 금속 화합물보다 과량의 리튬을 포함하는 화합물로, 전지의 고용량 및 고에너지 밀도를 발현하는 데 기여할 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 상기 과리튬(Lithium-rich) 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.
- [0080] [화학식 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_w\text{O}_2$
- [0081] 상기 화학식 1에서, $1 \leq x \leq 2$ 이고, $0 < y \leq 1$ 이고, $0 < z \leq 1$ 이고, $0 < w \leq 1$ 이다.
- [0083] 한편, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함하며, 상기 음극 활물질 층은 상기 실리콘계 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0084] 이때, 상기 실리콘계 음극 활물질은, 실리콘 또는 다른 금속과의 합금으로 이루어진 물질일 수 있고, 보다 구체적인 예를 들어, 구리, 철, 또는 이들의 조합과 실리콘이 합금된 물질 (FeCuSi)일 수 있다.
- [0085] 상기 음극 활물질 층은 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜 (polyvinyl alcohol), 카르복시메틸셀룰로즈 (carboxymethyl cellulose), 카복시메틸셀룰로즈(carboxymethyl cellulose)/폴리아크릴 산 (polyacrylic acid)의 혼합물, 히드록시프로필셀룰로즈 (hydroxypropyl cellulose), 폴리비닐클로라이드 (polyvinyl chloride), 카르복실화된 폴리비닐클로라이드 (carboxylated polyvinyl chloride), 폴리비닐플루오라이드 (polyvinyl fluoride), 에틸렌 옥사이드 (ethylene oxide)를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리우레탄 (polyurethane), 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌 (polyethylene), 폴리프로필렌 (polypropylene), 스티렌-부타디엔 러버 (styrene-butadiene rubber), 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버 (acrylated styrene-butadiene rubber), 스티렌-부타디엔 러버(styrene-butadiene rubber)/카복시메틸셀룰로즈(carboxymethyl cellulose)의 혼합물, 에폭시 수지 (epoxy resin) 또는 나일론 (nylon) 중 1 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연 (natural graphite), 인조 흑연 (artificial graphite), 카본 블랙 (carbon black), 아세틸렌 블랙 (acetylene black), 케첸 블랙 (ketjen black), 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 (polyphenylene) 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 음극 집전체로는 구리 박 (Cu foil), 니켈 박 (Ni foil), 스테인레스강 박 (stainless steel foil), 티타늄 박 (titanium foil), 니켈 발포체 (Ni foam), 구리 발포체 (Cu foam), 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 바인더, 및 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0092] 아울러, 상기 리튬 이차 전지의 평균 충전 전압이 4.5 V 이상일 수 있다. 이는, 상기 과리튬 양극 활물질을 포

합하는 양극 및 상기 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극이 적용됨에 따라 발현될 수 있는 높은 범위의 전압이며, 상기 전해질에 포함되는 기능성 첨가제에 의하여 안정적으로 유지될 수 있다.

[0094] 이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들을 평가한 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0096] **I. FEC, LiDFBP, 및 TMSP을 포함하는 첨가제에 따른 효과 확인**

[0098] 유기 용매 및 제1 리튬염만 포함하는 기준 전해질을 제조하고(제조예 1), 여기에 FEC, LiDFBP, 및 TMSP 중 1종 이상의 첨가제를 첨가하여(실시예 1, 비교예 1 내지 3), FEC, LiDFBP, 및 TMSP을 포함하는 첨가제에 따른 효과를 확인(평가예 1 및 도 3)하고자 하였다.

[0099] 참고로, 도 3에서 제조예 1의 기준 전해질을 편의상 "Ref2"로 표시하였다.

[0101] **제조예 1: 유기 용매 및 제1 리튬염만 포함하는 기준 전해질의 제조**

[0102] 구체적으로, 상기 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate, DMC)가 2:4:4(EC:EMC:DMC)의 부피비로 혼합된 카보네이트계 용매를 제조하였다.

[0103] 또한, 상기 제1 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)를 사용하고, 상기 유기 용매에 대한 상기 제1 리튬염의 몰 농도가 1.3 M이 되도록 용해시켜, 제조예 1의 기준 전해질로 수득하였다.

[0105] **실시예 1: 제조예 1의 기준 전해질에 FEC, LiDFBP, 및 TMSP를 첨가한 경우**

[0106] **(1) 전해질의 제조**

[0107] 구체적으로, 환원 분해형 첨가제로는 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC)을 사용하고, 제1 산화 분해형 첨가제로는 리튬 다이플루오로비스옥살레이토포스페이트(Lithium difluoro bis(oxalato)phosphate, LiDFBP)를 사용하고, 반응형 첨가제로는 트리스(트리메틸실릴)포스파이트(Tris(trimethylsilyl)phosphite, TMSP)를 사용하여, 이들 3종의 첨가제를 상기 기준 전해질에 첨가하였다.

[0108] 이때, 상기 제조예 1의 기준 전해질 및 상기 3종의 첨가제를 포함하는 전해질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 5 중량% 포함되고, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제(TMSP)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 제조예 1의 기준 전해질은 잔부로 포함되도록 하였다.

[0109] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**

[0110] 실시예 1의 전해질을 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하였다. 구체적으로, 실리콘계 음극 활물질로는 FeCuSi를 사용하고, 바인더(SBR-CMC) 및 도전재(Super P)와의 중량 비율이 80:10:10이 되도록 (기재 순서, 음극 활물질:도전재:바인더) 증류수 (H₂O) 용매에서 균일하게 혼합하였다.

[0111] 상기 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 혼합체를 구리(Cu) 집전체에 고르게 도포한 후, 110℃ 진공 오븐에서 2시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 이때, 전극 밀도가 0.5 내지 0.6g/cc를 가지도록 하였다.

[0112] 한편, 과리튬 양극 활물질로는 Li_{1.17}Ni_{0.17}Mn_{0.5}Co_{0.17}O₂를 사용하고, 바인더(PVDF) 및 도전재(Super P)와의 중량 비율이 80:10:10이 되도록(기재 순서, 양극 활물질:도전재:바인더) n-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에서 균일하게 혼합하였다.

[0113] 상기 과리튬 양극 활물질을 포함하는 혼합체를 알루미늄(Al) 집전체에 고르게 도포한 후, 몰프레스에서 압착한 뒤, 110℃ 진공 오븐에서 2시간 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 이때, 전극 밀도가 1.9g/cc를 가지도록 하였다.

[0114] 상기 각 제조된 음극 및 양극 사이에, 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 전지 용기에 투입하고, 상기 기능성 첨가제를 첨가한 전해질을 주입하여, 통상적인 제조방법에 따라 2032 풀셀(Full-cell)의 형태로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0116] **비교예 1: 제조예 1의 기준 전해질에 FEC만을 첨가한 경우**

[0117] **(1) 전해질의 제조**

- [0118] 제조예 1의 기준 전해질에 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제조예 1의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 1의 전해질을 제조하였다.
- [0119] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**
- [0120] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 1의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0122] **비교예 2: 제조예 1의 기준 전해질에 FEC 및 LiDFBP만을 첨가한 경우**
- [0123] **(1) 전해질의 제조**
- [0124] 제조예 1의 기준 전해질에, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC) 및 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)가 1 중량% 포함되고, 상기 제조예 1의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 2의 전해질을 제조하였다.
- [0125] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**
- [0126] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 2의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0128] **비교예 3: 제조예 1의 기준 전해질에 FEC, LiDFBP, 및 TMSP를 첨가하되, 그 첨가량이 실시예 1과 상이한 경우**
- [0129] **(1) 전해질의 제조**
- [0130] 제조예 1의 기준 전해질에, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC), 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP), 및 상기 반응형 첨가제(TMSP)를 모두 첨가하되, 전해질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 5 중량% 포함되고, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 1 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제(TMSP)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 제조예 1의 기준 전해질은 잔부로 포함되도록 하였다.
- [0131] 즉, 실시예 1의 전해질에서는 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)의 첨가량이 0.5 중량%인 반면, 비교예 3의 전해질에서는 1 중량%로 증가시킨 것이다.
- [0132] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**
- [0133] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 3의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0135] **평가예 1: 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가**
- [0136] 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 각 리튬 이차 전지에 대해, 1회의 화성 충방전 후 상온 수명 특성을 각각 평가하였다.
- [0137] 우선, 상기 1회 화성 충방전 시, 상기 각 리튬 이차 전지를 4.6 V로 충전하고, 충전 후 4.6V에서 정전압 조건(constant voltage, CV)을 적용하였으며 이 조건의 정지조건은 0.02 C였으며, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 화성 충방전 시 율 조건은 0.05 C-rate였다.
- [0138] 상기 1회 화성 충방전 후, 상온 수명 특성을 평가하기 전, 수명 안정성을 확보하기 위하여, 추가로 1회 충방전을 진행하였다. 구체적으로, 상기 각 리튬 이차 전지를 4.6V로 충전하고, 충전 후 4.6V에서 정전압 조건(constant voltage, CV)을 적용하였으며 이 조건의 정지조건은 0.05 C였으며, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 충방전시 율 조건은 0.1 C-rate였다.
- [0139] 상기 상온 수명 평가 시, 각 리튬 이차 전지에 대해 25 °C에서 4.6 V로 충전하고, 충전 후 4.6V에서 정전압 조건(constant voltage, CV)을 적용하였으며 이 조건의 정지조건은 0.05 C였으며, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 수명평가 율 조건은 0.2 C-rate였으며 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0140] 도 3를 참고하면, 실시예 1의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 가장 우수함을 파악할 수 있다.
- [0141] (1) 구체적으로, 비교예 1 및 비교예 2보다 실시예 1의 리튬 이차 전지에서 더욱 우수한 수명 특성이 발현되는 것은, 환원 분해형 첨가제(FEC), 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP), 및 반응형 첨가제(TMSP) 중 1종 또는 2종의

첨가제만을 사용한 비교예 1 및 비교예 2와 달리, 상기 3종의 첨가제를 모두 사용한 것에 기인한 효과로 파악된다.

[0142] (2) 비교예 1에 비해 비교예 2 및 3의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 저하되고, 특히 상기 3종의 첨가제를 모두 사용하되 실시예 1과 첨가량을 달리한 비교예 3에서 리튬 이차 전지의 수명 특성이 저하되는 것은, 상기 3종의 첨가제를 사용하더라도 각각의 첨가제가 특정 함량을 만족하여야 함을 의미한다.

[0144] II. 첨가제 내 VC 포함 여부에 따른 효과 확인

[0146] 유기 용매 및 제1 리튬염뿐만 아니라 FEC를 포함하는 기준 전해질을 제조하고(제조예 2), 여기에 LiDFBP, TMSP, 및 VC 중 1종 이상의 첨가제를 첨가하여(실시예 2, 비교예 4 내지 6), 첨가제 내 VC 포함 여부에 따른 효과를 확인(평가예 2 및 도 4)하고자 하였다.

[0147] 참고로, 도 4에서 제조예 2의 기준 전해질을 편의상 "EC1351"로 표시하였다.

[0149] 제조예 2: 유기 용매 및 제1 리튬염과 함께, FEC를 포함하는 기준 전해질의 제조

[0150] 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)가 혼합된 카보네이트계 용매를 제조하고, 여기에 환원 분해형 첨가제인 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 첨가하여, EC:EMC:DEC:FEC의 부피비가 1:3:5:1가 되도록 하였다.

[0151] 또한, 제1 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF_6)를 사용하고, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 첨가된 유기 용매에 대한 상기 제1 리튬염의 몰 농도가 1.3 M이 되도록 용해시켜, 제조예 2의 기준 전해질로 수득하였다.

[0153] 실시예 2: 제조예 2의 기준 전해질에 LiDFBP, 및 TMSP를 첨가한 경우

[0154] (1) 전해질의 제조

[0155] 제조예 2의 기준 전해질에, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP), 및 상기 반응형 첨가제(TMSP)를 첨가하되, 전해질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 11.4 중량% 포함되고, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 0.2 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제(TMSP)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 제조예 2의 기준 전해질 중 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)가 잔부로 포함되도록 하였다.

[0156] (2) 리튬 이차 전지의 제작:

[0157] 실시예 1의 전해질 대신 실시예 2의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0159] 비교예 4: 제조예 2의 기준 전해질에 VC만을 첨가한 경우

[0160] (1) 전해질의 제조

[0161] 제조예 2의 기준 전해질에 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 비닐렌 카보네이트(VC)가 1 중량% 포함되고, 상기 제조예 2의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 1의 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 비교예 4의 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 11.4 중량% 포함된 것이다.

[0162] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0163] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 4의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0165] 비교예 5: 제조예 2의 기준 전해질에 VC 및 TMSP를 첨가한 경우

[0166] (1) 전해질의 제조

[0167] 제조예 2의 기준 전해질에 상기 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC) 및 상기 반응형 첨가제(TMSP)를 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 비닐렌 카보네이트(VC)가 1 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제(TMSP)가 0.5 중량% 포함되고, 상기 제조예 2의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 1의 전해질을 제

조하였다. 이때, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 비교예 5의 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 11.3 중량% 포함된 것이다.

[0168] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0169] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 5의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0171] 비교예 6: 제조예 2의 기준 전해질에 VC, TMSP, 및 LiDFBP를 첨가한 경우

[0172] (1) 전해질의 제조

[0173] 제조예 2의 기준 전해질에 상기 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC) 및 상기 반응형 첨가제(TMSP)를 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 비닐렌 카보네이트(VC)가 1 중량% 포함되고, 상기 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 0.2 중량% 포함되고, 상기 반응형 첨가제(TMSP)가 0.5 중량% 포함되고, 상기 제조예 2의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 1의 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 비교예 5의 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 11.3 중량% 포함된 것이다.

[0174] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0175] 실시예 1의 전해질 대신 비교예 6의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0177] 평가예 2: 실시예 2, 및 비교예 4 내지 6의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가

[0178] 실시예 2, 및 비교예 4 내지 6의 각 리튬 이차 전지에 대해, 평가예 1과 동일한 조건으로, 수명 특성을 평가하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0179] 도 4를 참고하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 가장 우수함을 파악할 수 있다.

[0180] 특히, 실시예 2의 전해질에 대해 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가한 형태의 비교예 3의 경우, 실시예 2의 리튬 이차 전지보다 수명 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0181] 이러한 결과는, 환원 분해형 첨가제(FEC), 산화 분해형 첨가제(LiDFBP), 및 반응형 첨가제(TMSP)의 3종의 첨가제를 사용하는 경우, 상기 비닐렌 카보네이트(VC) 등 다른 첨가제를 더 첨가하면 오히려 전지의 수명 특성이 저하되는 것을 의미한다.

[0183] III. FEC, LiDFBP, 및 LiBMB를 포함하는 첨가제에 따른 효과 확인

[0185] 유기 용매 및 제1 리튬염을 포함하는 기준 전해질을 제조하고(제조예 3), 여기에 FEC, LiBMB, 및 LiDFBP 중 1종 이상의 첨가제를 첨가하여(실시예 3 내지 4, 및 비교예 7), 첨가제 내 LiBMB, 및 LiDFBP 포함 여부에 따른 효과를 확인(평가예 3 및 도 5)하고자 하였다.

[0186] 참고로, 도 5에서 제조예 3의 기준 전해질에 대한 표시는 생략하였다.

[0188] 제조예 3: 기준 전해질의 제조

[0189] 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)가 2:4:4(EC:EMC:DEC)의 부피비로 혼합된 카보네이트계 용매를 제조하였다.

[0190] 또한, 제1 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)를 사용하고, 상기 유기 용매에 대한 상기 제1 리튬염의 몰 농도가 1.3 M이 되도록 용해시켜, 제조예 3의 기준 전해질로 수득하였다.

[0192] 실시예 3: 제조예 3의 기준 전해질에 FEC 및 LiBMB를 첨가한 경우

[0193] (1) 전해질의 제조

[0194] 제조예 3의 기준 전해질에, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiBMB)를 첨가하되, 전해질 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)는 5 중량% 포함되고, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 0.1 중량% 포함되고, 상기 제조예 3의 기준 전해질 중 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트

(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)가 잔부로 포함되도록 하였다.

[0195] (2) 리튬 이차 전지의 제작: 실시예 3의 전해질을 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0196] 구체적으로, 과리튬 양극 활물질로는 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 를 사용하고, 바인더(PVDF) 및 도전재(Super P)와의 중량 비율이 80:10:10이 되도록(기재 순서, 양극 활물질:도전재:바인더) n-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에서 균일하게 혼합하였다.

[0197] 상기 과리튬 양극 활물질을 포함하는 혼합체를 알루미늄(Al) 집전체에 고르게 도포한 후, 몰프레스에서 압착한 뒤, 110℃ 진공 오븐에서 2시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 이때, 전극 밀도가 1.9g/cc를 가지도록 하였다.

[0198] 상기 제조된 양극과 리튬메탈 사이에, 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 전지 용기에 투입하고, 상기 기능성 첨가제를 첨가한 전해질을 주입하여, 통상적인 제조방법에 따라 2032 하프셀(Half-cell)의 형태로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0200] 실시예 4: 제조예 3의 기준 전해질에 FEC 및 LiDFBP를 첨가한 경우

[0201] (1) 전해질의 제조

[0202] 제조예 3의 기준 전해질에, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP), 및 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 제 1 산화 분해형 첨가제(LiDFBP)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제조예 3의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 실시예 4의 전해질을 제조하였다.

[0203] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0204] 실시예 3의 전해질 대신 실시예 4의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0207] 비교예 7: 제조예 3의 기준 전해질에 FEC만을 첨가한 경우

[0208] (1) 전해질의 제조

[0209] 제조예 3의 기준 전해질에 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제조예 3의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 7의 전해질을 제조하였다.

[0210] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0211] 실시예 3의 전해질 대신 비교예 7의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0214] 평가예 3: 실시예 3 내지 4, 및 비교예 7의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가

[0215] 실시예 3 내지 4, 및 비교예 7의 각 리튬 이차 전지에 대해, 1회의 화성 충방전 후 상온 수명 특성을 각각 평가하였다.

[0216] 우선, 상기 1회 화성 충방전 시, 상기 각 리튬 이차 전지를 4.6 V로 충전하고, 충전 후 4.6V에서 정전압 조건(constant voltage, CV)을 적용하였으며 이 조건의 정지조건은 0.01 C였으며, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 화성 충방전 시 율 조건은 0.1 C-rate였다.

[0217] 상기 상온 수명 평가 시, 각 리튬 이차 전지에 대해 25 ℃에서 4.6 V로 충전하고, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 수명평가 율 조건은 0.5 C-rate였으며 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0218] 도 5를 참고하면, 실시예 3 내지 4의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 비교예 7에 비하여 우수함을 파악할 수 있다.

[0219] 이러한 결과는, 실시예 3 내지 4에서 사용된 산화 분해형 첨가제(즉, LiDFBP 및 LiBMB)가 과리튬 양극 표면에 안정한 피막을 형성하여 리튬 이차전지의 고온수명 특성을 향상시키는 것으로 파악된다.

[0220] 특히 LiBMB를 사용한 전해질을 사용한 실시예 3의 경우, LiDFBP를 사용한 실시예 4보다 수명 특성이 향상되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는, 산화분해형 첨가제인 LiBMB가 과리튬 양극 표면에 가장 안정하고, 리튬

이온을 효과적으로 이동시킬 수 있는 피막을 형성하여 리튬 이차전지의 상온 수명특성을 향상시키는 것으로 파악된다.

[0222] IV. FEC 및 JB-FLiB를 포함하는 첨가제에 따른 효과 확인

[0223] 유기 용매 및 제1 리튬염을 포함하는 기준 전해질을 제조하고(제조예 4), 여기에 FEC 및 JB-FLiB 중 1종 이상의 첨가제를 첨가하여(실시에 5 및 비교예 8), 첨가제 내 LiBMB, 및 LiDFBP 포함 여부에 따른 효과를 확인(평가예 4 및 도 6)하고자 하였다.

[0224] 참고로, 도 6에서 제조예 4의 기준 전해질을 편의상 "Ref"로 표시하였다.

[0226] 제조예 4: 기준 전해질의 제조

[0227] 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)가 2:5:3(EC:EMC:DEC)의 부피비로 혼합된 카보네이트계 용매를 제조하였다.

[0228] 또한, 제1 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)를 사용하고, 상기 유기 용매에 대한 상기 제1 리튬염의 몰 농도가 1.3 M이 되도록 용해시켜, 제조예 4의 기준 전해질로 수득하였다.

[0230] 실시에 5: 제조예 3의 기준 전해질에 FEC 및 JB-FLiB를 첨가한 경우

[0231] (1) 전해질의 제조

[0232] 제조예 4의 기준 전해질에, 상기 제1 산화 분해형 첨가제(JB-FLiB), 및 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 제 1 산화 분해형 첨가제(JB-FLiB)는 0.5 중량% 포함되고, 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제조예 4의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 실시에 5의 전해질을 제조하였다.

[0233] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0234] 실시에 5의 전해질을 사용하여, 실시에 3과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0237] 비교예 8: 제조예 4의 기준 전해질에 FEC만을 첨가한 경우

[0238] (1) 전해질의 제조

[0239] 제조예 4의 기준 전해질에 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)만을 첨가하되, 전체 전해질 중량(100 중량%)에 대해 상기 환원 분해형 첨가제(FEC)가 5 중량% 포함되고, 상기 제조예 4의 기준 전해질이 잔부로 포함되도록 비교예 8의 전해질을 제조하였다.

[0240] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0241] 실시에 5의 전해질 대신 비교예 8의 전해질을 사용한 점을 제외하고, 실시에 3과 동일한 방식으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0244] 평가예 4: 실시에 5 및 비교예 8의 각 리튬 이차 전지에 대한 수명 특성 평가

[0245] 실시에 5 및 비교예 8의 각 리튬 이차 전지에 대해, 1회의 화성 충방전 후 상온 수명 특성을 각각 평가하였다.

[0246] 우선, 상기 1회 화성 충방전 시, 상기 각 리튬 이차 전지를 4.6 V로 충전하고, 충전 후 4.6V에서 정전압 조건(constant voltage, CV)을 적용하였으며 이 조건의 정지조건은 0.02 C였으며, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 화성 충방전 시 율 조건은 0.1 C-rate였다.

[0247] 상기 상온 수명 평가 시, 각 리튬 이차 전지에 대해 25 °C에서 4.6 V로 충전하고, 방전은 2.0V 정전류 조건을 적용하였다. 수명평가 율 조건은 1 C-rate였으며 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0248] 도 6을 참고하면, 실시에 5의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 비교예 8에 비하여 우수함을 파악할 수 있다.

[0249] 이러한 결과는, 실시에 5에서 사용된 산화 분해형 첨가제(즉, JB-FLiB)가 과리튬 양극 표면에 안정한 피막을 형성하여 리튬 이차전지의 상온수명 특성을 향상시키는 것으로 파악된다.

[0251] V. 반응형 첨가제에 의한 HF 제거 특성 평가

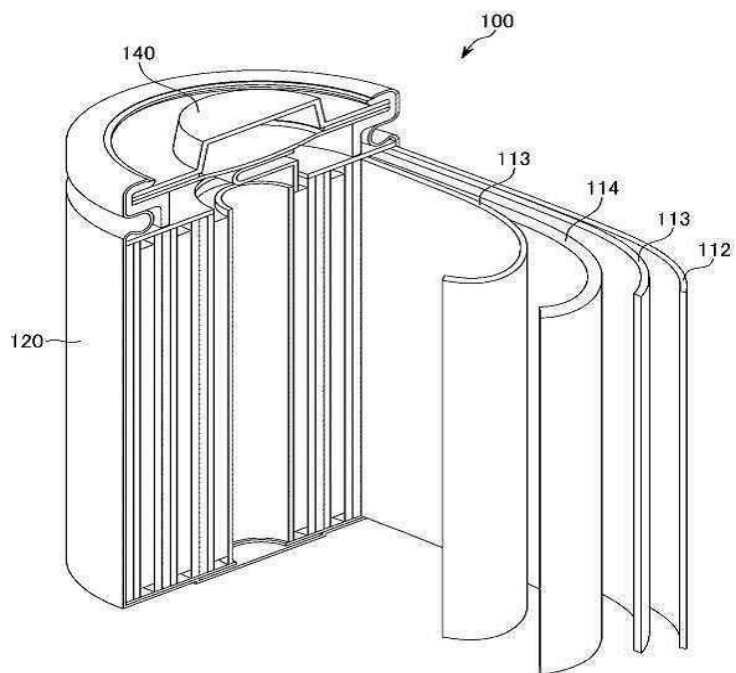
- [0253] 제조예 1의 기준 전해질에 대해, 다양한 반응형 첨가제를 첨가하여 각각의 반응형 첨가제에 의한 HF 제거 특성을 평가하였다(평가예 4).
- [0255] **평가예 5: 반응형 첨가제에 의한 HF 제거 특성 평가**
- [0256] 반응형 첨가제에 의해 HF 제거되는 효과를 알아보기 위하여, 초고순도 아르곤 가스를 내부에 포함하는 간이 글로브박스 안에서 다음과 같은 실험을 진행하였다.
- [0257] 우선, 제조예 1의 기준 전해질에 대해, 트리스(트리메틸실릴)보레이트 (Tris(trimethylsilyl)borate, TMSB), 트리메틸실릴트리플루오로메탄설포네이트 (Trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate, TMS TFMS), 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine, T-TMSA) 및 트리스(트리메틸실릴)아민 (Tris(trimethylsilyl)amine, T-TMSA)를 각각 첨가한 전해질을 각각 제조하였다. 이때, 각각의 전해질 총 중량(100 중량%)에 대해, TMSB는 0.5 중량%가 되도록 첨가하고, TMSTFMS는 0.2 중량%가 되도록 첨가하고, T-TMSA는 1 중량%가 되도록 첨가하고, T-TMSA는 0.5 중량%가 되도록 첨가한 것이다.
- [0258] 마이크로 피펫을 사용하여 상기 각 전해질을 약 0.4 mL씩 서로 다른 PE 바이알에 담은 후, 각 바이알에 약 0.02 mL 증류수를 첨가하여 혼합한 뒤, 약 72시간 동안 보관하였다.
- [0259] 이후, 약 0.4mL의 테트라하이드로퓨란 D-8(Tetrahydrofuran-D8, D 99.5%)을 각 바이알에 첨가하여 혼합한 후, 이를 NMR tube에 넣어 파라필름으로 밀봉하고, 다시 이를 약 3시간 정도 보관하였다.
- [0260] 최종적으로, 간이 글로브박스에서 각 바이알을 꺼내어 ^{19}F -NMR을 측정하고, 그 결과를 도 7 내지 10에 각각 나타내었다. 도 7 내지 10에서 각각, 상단에 표시된 ^{19}F -NMR 그래프는 제조예 1의 기준 전해질에 대한 것이고, 하단에 표시된 그래프는 TMSB, TMSTFMS, T-TMSA, 및 T-TMSA이 첨가된 각각의 전해질에 대한 것이다.
- [0261] 도 7 내지 10을 참고하면, 제조예 1의 기준 전해질과 달리, TMSB, T-TMSA, 및 T-TMSA이 첨가된 각 전해질에서는 HF가 거의 검출되지 않지만, TMSTFMS이 첨가된 전해질에서는 여전히 HF가 검출됨을 확인할 수 있다.
- [0262] 따라서, 실시예 1 및 2에서 사용된 TMSP를 대체하여, TMSB, T-TMSA, 및 T-TMSA를 반응형 첨가제로 사용하더라도, 제1 리튬염인 LiPF_6 이 물에 의해 가수분해되어 HF를 생성하더라도, HF를 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.
- [0263] 그러나, TMSTFMS의 경우, 실시예 1 및 2에서 사용된 TMSP를 대체하기에 부적절함을 파악할 수 있다.
- [0265] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

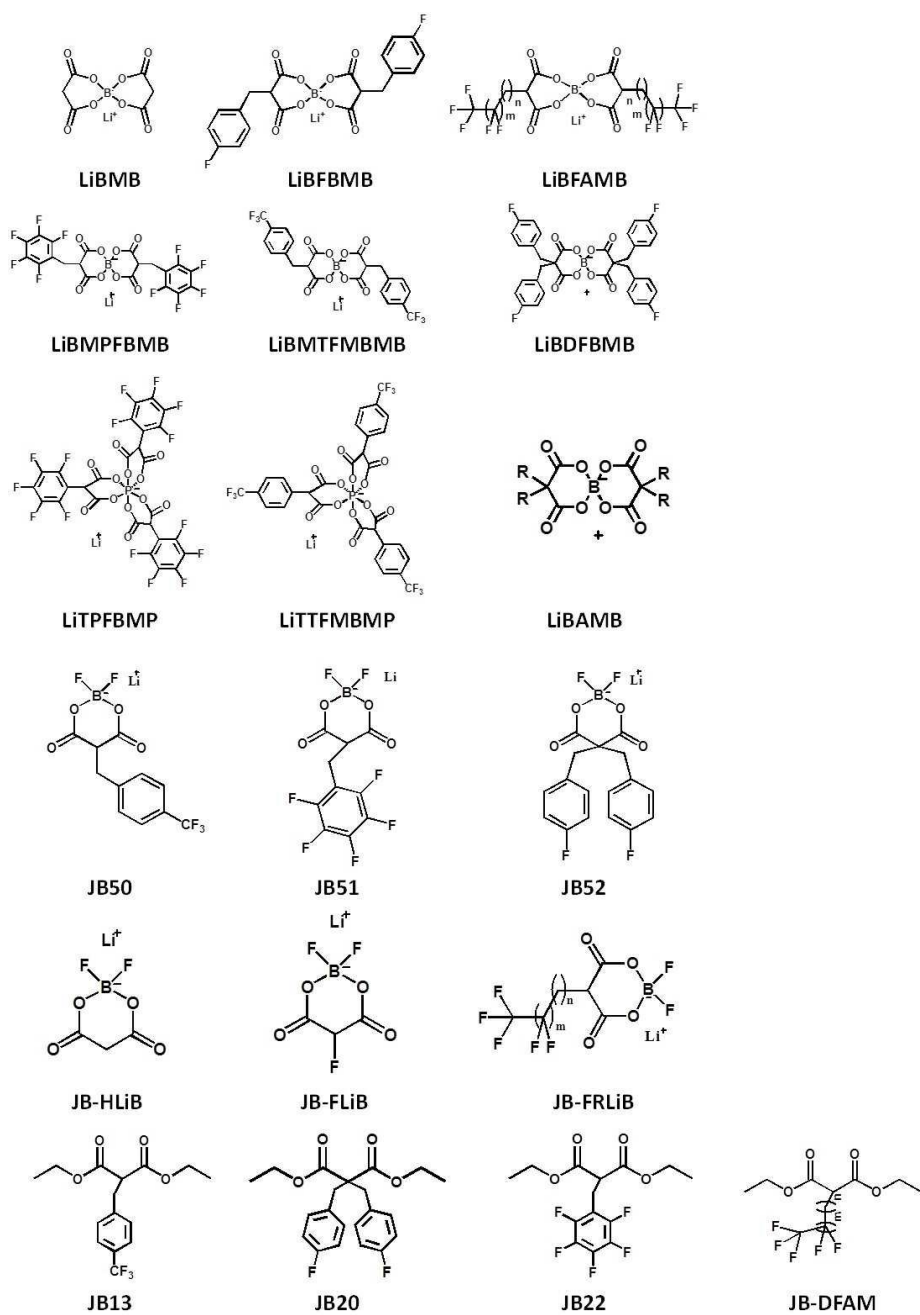
- [0267]
- | | |
|---------------|------------|
| 100: 리튬 이차 전지 | 112: 음극 |
| 113: 세퍼레이터 | 114: 양극 |
| 120: 전지 용기 | 140: 봉입 부재 |

도면

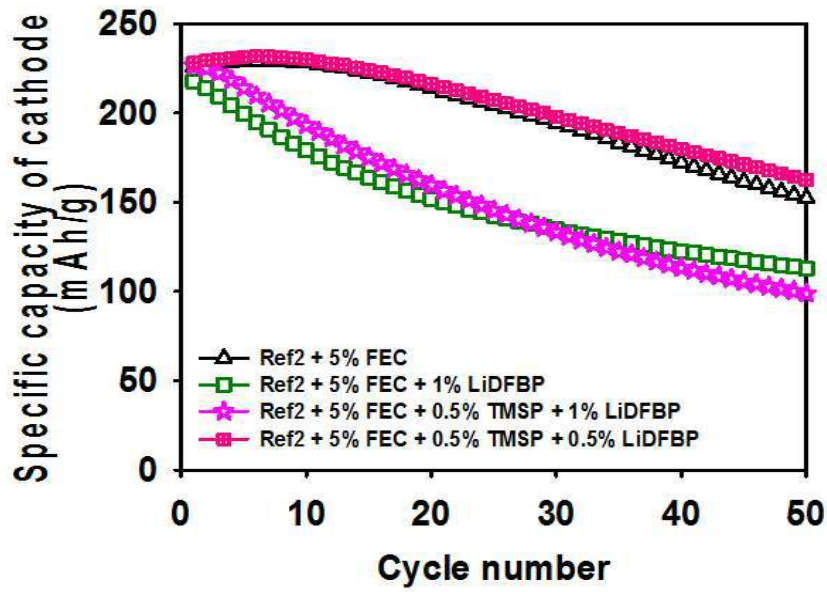
도면1



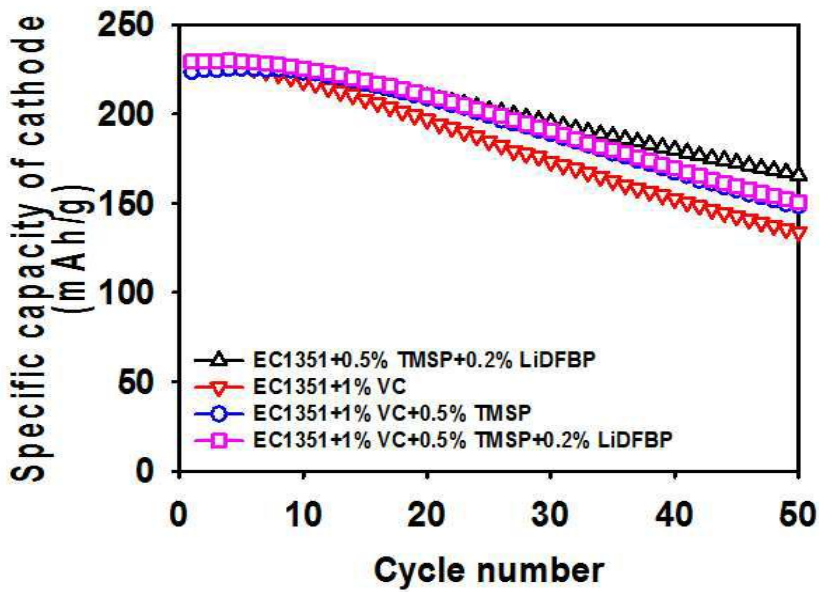
도면2



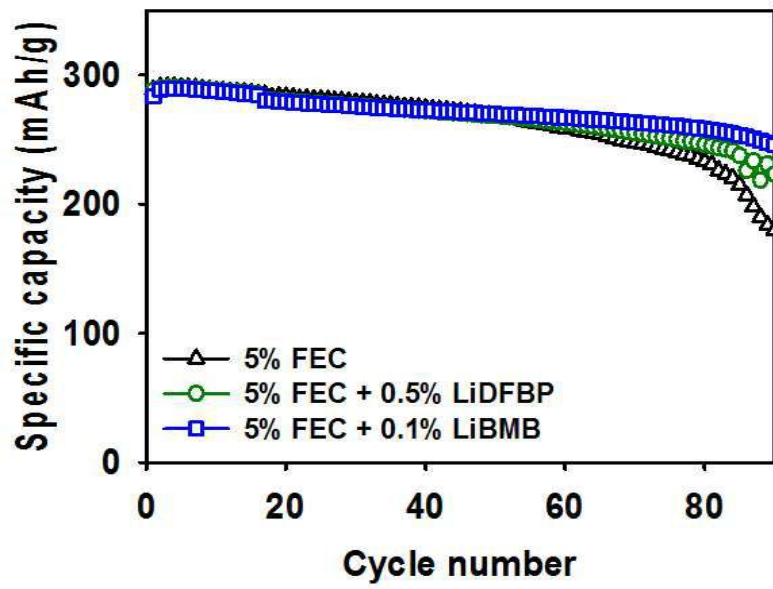
도면3



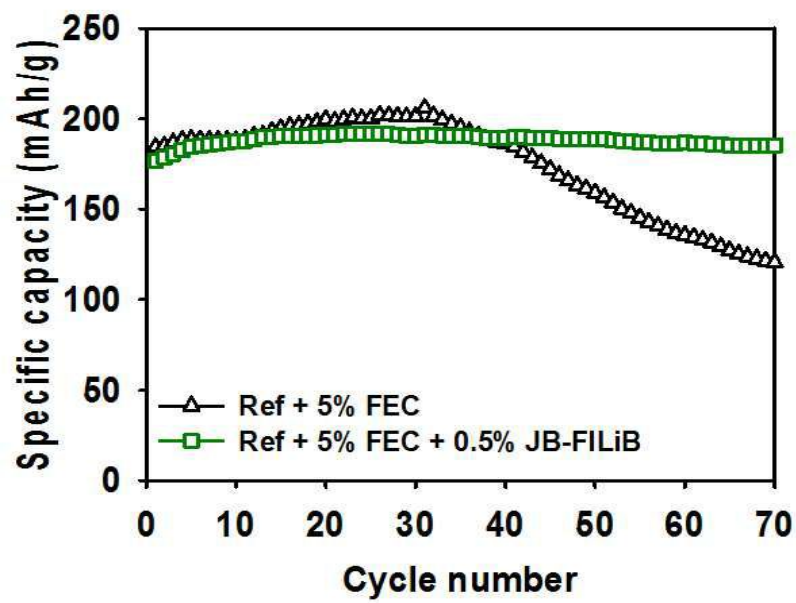
도면4



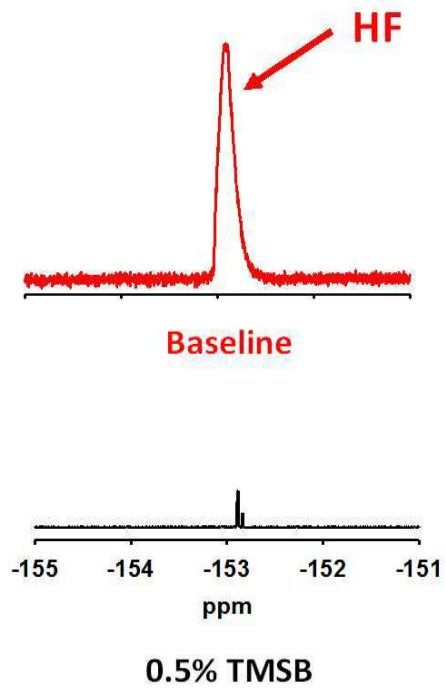
도면5



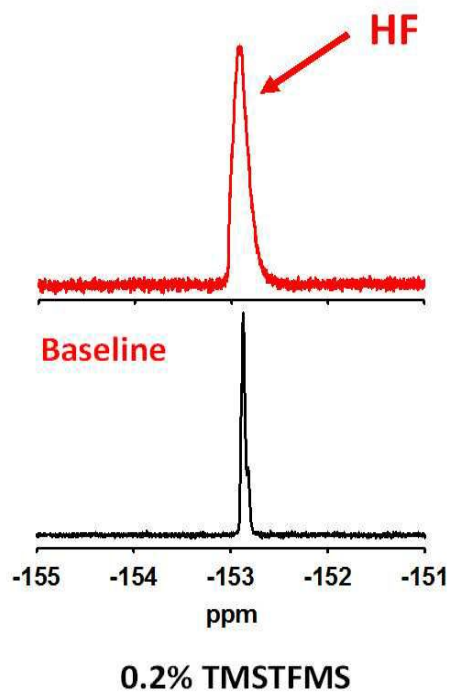
도면6



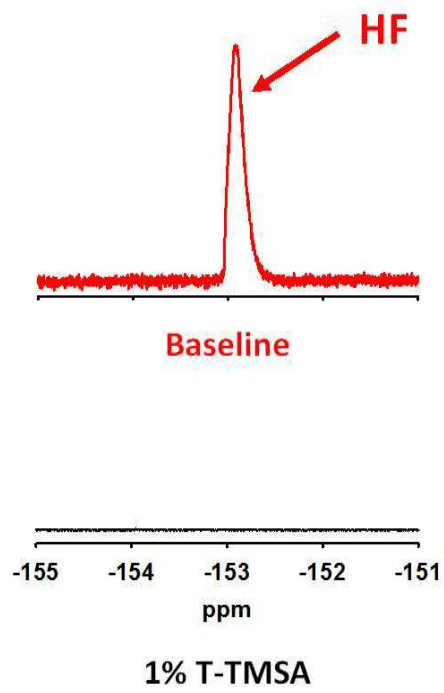
도면7



도면8



도면9



도면10

