



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000158
(43) 공개일자 2020년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0072116

(22) 출원일자 2018년06월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이지희
대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션
글로벌테크놀로지(원촌동)

김준섭

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션
글로벌테크놀로지(원촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인리채

전체 청구항 수 : 총 11 항

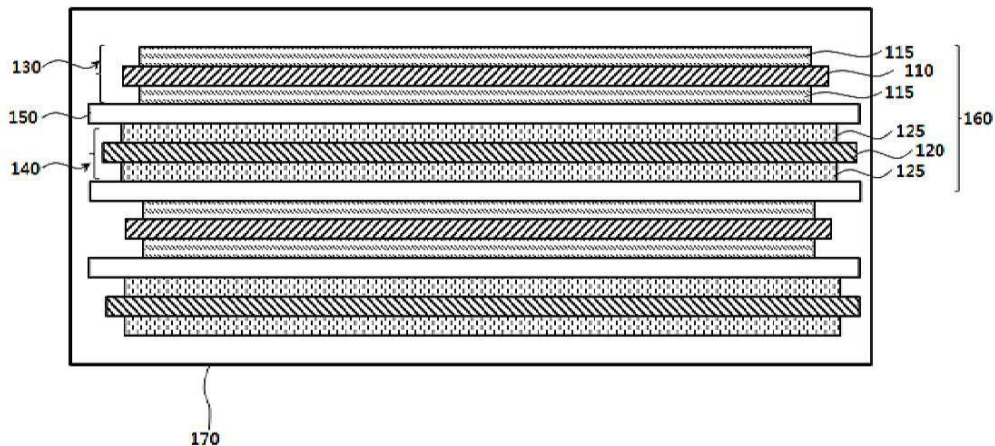
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 실시예들의 리튬 이차 전지용 전해질은 유기 용매, 리튬염, 및 리튬 이차 전지의 바인더와 반응 가능한 (메타)아크릴레이트기, 알릴기, 비닐기 등의 작용기를 함유하는 반응성 첨가제를 포함한다. 반응성 첨가제 및 바인더와의 결합에 의해 보호막이 형성되어 리튬 이차 전지의 팽창을 억제할 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

(72) 발명자

조인행

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 글로벌테크놀로지(원촌동)

최남순

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 101-7, 507동 903호(구영2차푸르지오)

한정구

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 308-1704

박세원

인천광역시 서구 건지로 404, 211동 1802호(가좌동, 가좌한신휴플러스)

명세서

청구범위

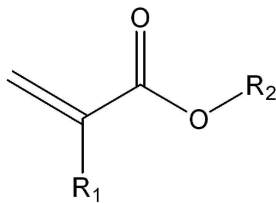
청구항 1

유기 용매;

리튬염; 및

하기 화학식 1로 표시되는 반응성 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



(화학식 1 중, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 C1 내지 C10의 알킬기, 실릴기, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 또는 알릴기 혹은 비닐기를 포함하는 C1 내지 C10의 탄화수소 그룹임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 반응성 첨가제는 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트(tetrafluoropropyl methacrylate), 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트(hexafluoroisopropyl methacrylate), 트리메틸실릴 메타아크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate) 또는 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate) 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 유기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC) 또는 디에틸 카보네이트(DEC) 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하는 보호막 형성 촉진제를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 전해질 총 중량 중 상기 반응성 첨가제의 함량은 0.5 내지 5중량%인, 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 6

양극;

실리콘계 화합물을 포함하는 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 실리콘계 화합물은 실리콘 카바이드(SiC), 또는 탄소 코어 및 실리콘 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지.

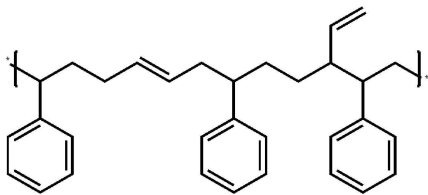
청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 바인더는 스타이렌-부타디엔 러버(SBR)를 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 바인더는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함하는, 리튬 이차 전지:

[화학식 2]



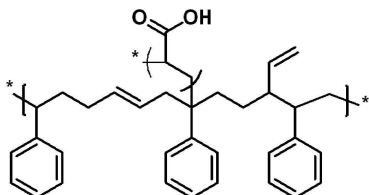
청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 바인더는 아크릴산, 히드록실기 함유 아크릴레이트 화합물 또는 아미노 아크릴레이트 화합물 중 적어도 하나의 개질 화합물에 의해 개질된 SBR을 포함하는, 리튬 이차 전지.

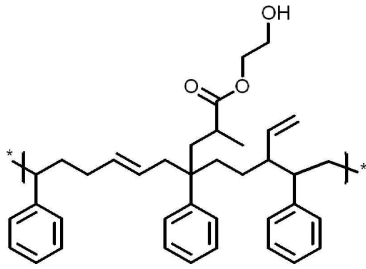
청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 바인더는 하기 화학식 3, 화학식 4-1, 화학식 4-2 및 화학식 5로 표시되는 구조들로 구성된 그룹들 중 적어도 하나의 구조를 포함하는, 리튬 이차 전지:

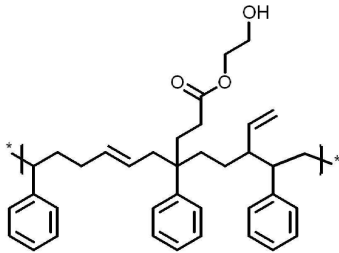
[화학식 3]



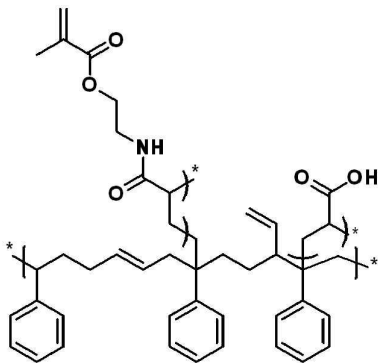
[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



[화학식 5]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기들의 동력원으로 널리 적용되고 있다. 또한, 최근에는 하이브리드 자동차와 같은 친환경 자동차의 동력원으로서도 이차 전지를 포함한 전지 팩이 개발 및 적용되고 있다.

[0003] 이차 전지로서 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되고 있다.

[0004] 예를 들면, 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 분리막(세퍼레이터)을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 예를 들면, 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.

[0005] 최근, 상기 리튬 이차 전지의 적용 대상이 확장되면서 보다 높은 용량 및 출력을 갖는 리튬 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 예를 들면, 보다 고 용량을 제공할 수 있는 양극 또는 음극 소재가 연구되고 있다.

[0006] 예를 들면, 기존 탄소 계열 재료를 포함하는 음극의 대체 재료가 연구되고 있다. 그러나, 양극 또는 음극의 재질이 변경되는 경우, 상기 양극 또는 음극과 접촉 또는 반응하는 전해질 역시 기존의 전해질로부터 변경되거나 새롭게 설계될 필요가 있다.

[0007] 예를 들면, 한국공개특허 제10-2012-0101499호는 리튬 이차 전지용 고전압 전해질을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0093085호

발명의 내용

해결하려는 과제

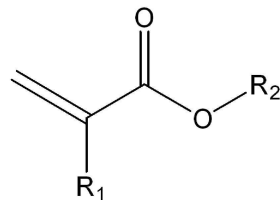
[0009] 본 발명의 일 과제는 리튬 이차 전지에 우수한 화학적 안정성 및 동작 신뢰성을 제공할 수 있는 전해질을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일 과제는 상기 전해질을 전지에 우수한 화학적 안정성 및 동작 신뢰성을 갖는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 유기 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 반응성 첨가제를 포함한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (화학식 1 중, R₁은 수소 또는 메틸기이고, R₂는 C1 내지 C10의 알킬기, 실릴기, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 또는 알릴기 혹은 비닐기를 포함하는 C1 내지 C10의 탄화수소 그룹임).

[0015] 일부 실시예들에 있어서, 상기 반응성 첨가제는 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트(tetrafluoropropyl methacrylate), 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트(hexafluoroisopropyl methacrylate), 트리메틸실릴 메타아크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate) 또는 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0016] 일부 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC) 또는 디에틸 카보네이트(DEC) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0017] 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하는 보호막 형성 촉진제를 더 포함할 수 있다.

[0018] 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질 총 중량 중 상기 반응성 첨가제의 함량은 0.5 내지 5중량%일 수 있다.

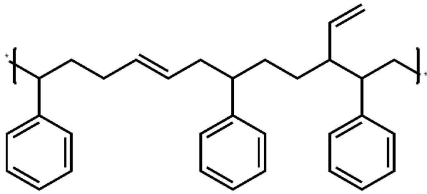
[0019] 예시적인 실시예들에 따르면, 양극, 실리콘계 화합물을 포함하는 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막, 및 상술한 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[0020] 일부 실시예들에 있어서, 상기 실리콘계 화합물은 실리콘 카바이드(SiC), 또는 탄소 코어 및 실리콘 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 입자를 포함할 수 있다.

[0021] 일부 실시예들에 있어서, 상기 바인더는 스타이렌-부타디엔 러버(SBR)를 포함할 수 있다.

[0022] 일부 실시예들에 있어서, 상기 바인더는 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 2]

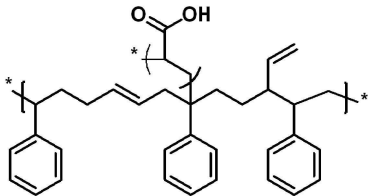


[0024]

[0025] 일부 실시예들에 있어서, 상기 바인더는 아크릴산, 히드록실기 함유 아크릴레이트 화합물 또는 아미노 아크릴레이트 화합물 중 적어도 하나의 개질 화합물에 의해 개질된 SBR을 포함할 수 있다.

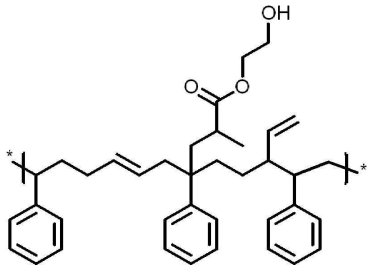
[0026] 일부 실시예들에 있어서, 상기 바인더는 하기 화학식 3, 화학식 4-1, 화학식 4-2 및 화학식 5로 표시되는 구조들로 구성된 그룹들 중 적어도 하나의 구조를 포함할 수 있다.

[0027] [화학식 3]



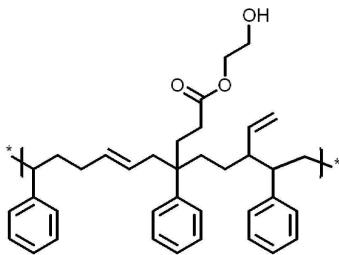
[0028]

[0029] [화학식 4-1]



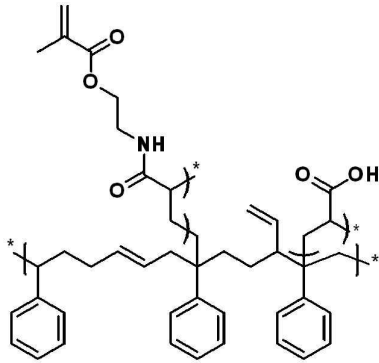
[0030]

[0031] [화학식 4-2]



[0032]

[0033] [화학식 5]



[0034]

발명의 효과

[0035] 전술한 본 발명의 실시예들에 따르는 리튬 이차 전지용 전해질은 예를 들면, 리튬 이차 전지의 음극용 바인더와 상호 작용 또는 결합하여 전해액 및 상기 음극 사이에 보호막을 형성할 수 있는 반응성 첨가제를 포함할 수 있다. 따라서, 반복되는 충방전 시에도 상기 음극의 과도한 팽창을 억제할 수 있으며, 음극 활물질과 상기 전해질과의 비가역적 분해 반응에 의한 전해질 고갈을 방지할 수 있다.

[0036] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는 실리콘(Si) 계 음극을 포함할 수 있으며, 상기 전해질 적용을 통해 상기 실리콘 계 음극의 팽창에 따른 활물질 붕괴, 분해를 억제할 수 있다. 따라서, 상기 실리콘 계 음극을 통한 고출력, 고용량 특성을 확보하면서 상기 전해질을 통해 전지의 수명 안정성 역시 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 2는 실시예 및 비교예의 리튬 이차 전지에 대한 환원성 분해 피크를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명의 실시예들에 따르면, 유기 용매, 이온성 화합물 및 반응성 첨가제를 포함하며, 전극의 활물질 층과 반응하여 이차 전지의 신뢰성, 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질이 제공된다. 또한, 본 발명의 실시예들은 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0039] 이하 도면을 참고하여, 본 발명의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 다만, 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

<리튬 이차 전지용 전해질>

[0041] 본 발명의 실시예들에 따르는 리튬 이차 전지용 전해질(이하, 전해질로 약칭될 수도 있다)은 유기 용매, 및 상기 유기 용매에 혼합 또는 용해된 리튬 염 및 반응성 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 전해질은 리튬 이차 전지의 비수계 전해액으로 사용될 수 있다.

[0042] 상기 유기 용매는 상기 리튬 염 및 반응성 첨가제에 대해 충분한 용해도를 제공하며, 리튬 이차 전지와 반응성을 갖지 않는 유기 화합물을 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비 양성자성 용매 등을 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상이 조합되어 사용될 수도 있다.

[0043] 상기 카보네이트 계 용매의 예로서, 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸프로필카보네이트(ethyl propyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 플루오로에틸렌 카

보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 부틸렌 카보네이트(butylenes carbonate) 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 에스테르계 용매의 예로서 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), 감마-부티로락톤(γ -butyrolacton, GBL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 에테르계 유기 용매의 예로서 디부틸 에테르 (dibutyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 2-메틸테트라히드로퓨란 (2-methyltetrahydrofuran), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 들 수 있다.

[0046] 상기 케톤계 용매의 예로서 시클로헥사논(cyclohexanone)을 들 수 있다. 상기 알코올계 용매의 예로서 에틸알코올(ethyl alcohol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)등을 들 수 있다.

[0047] 상기 비 양성자성 용매는 니트릴 계 용매, 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF) 등과 같은 등의 아미드 계 용매, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란계 용매, 설폴란(sulfolane) 계 용매 등을 포함할 수 있다.

[0048] 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 유기 용매로서 상기 카보네이트 계 용매가 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 리튬 염은 예를 들면, $\text{Li}^+ \text{X}^-$ 로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0050] 상기 리튬염의 음이온(X^-)의 비제한적인 예로서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 종 이상의 리튬 염이 사용될 수 있다.

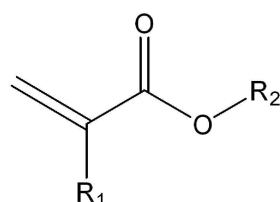
[0051] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 염은 상기 유기 용매에 대해 약 0.01 내지 5 M, 바람직하게는 약 0.01 내지 2 M 의 농도로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 리튬 이차 전지의 충방전시 리튬 이온 및/또는 전자의 전달이 촉진되어 향상된 용량이 확보될 수 있다.

[0052] 상기 반응성 첨가제는 예를 들면, 음극 활물질 층과 상호작용, 또는 결합하여 리튬 이차 전지의 음극에 대한 보호막을 제공할 수 있다. 상기 반응성 첨가제는 상기 음극 활물질층에 포함된 바인더와 결합할 수 있는 반응성 잔기를 포함할 수 있다.

[0053] 일부 실시예들에 있어서, 상기 반응성 첨가제는 반응기로서 (메타)아크릴레이트 기를 포함할 수 있다. 본 출원에서 사용되는 용어, "(메타)아크릴-"은 "메타크릴-", "아크릴-" 또는 이들 모두를 지칭하는 것으로 사용된다.

[0054] 예를 들면, 상기 반응성 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] 화학식 1 중, R_1 은 수소 또는 메틸기이다. R_2 는 C1 내지 C10의 알킬기, 실릴기, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기, 또는 알릴기 혹은 비닐기를 포함하는 C1 내지 C10의 탄화수소 그룹일 수 있다. 상기 실릴기는 적어도 하나의 치환기(예를 들면, C1-C5의 알킬기, 할로젠, 히드록실기)를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 화학식 1로 표시되는 반응성 첨가제의 예로서, 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트(tetrafluoropropyl

methacrylate: TFPMA), 헥사플루오로이소프로필 메타아크릴레이트(hexafluoroisopropyl methacrylate: HFPMA), 트리메틸실릴 메타아크릴레이트(trimethylsilyl methacrylate: TMSMA), 트리메틸실릴 아크릴레이트(trimethylsilyl acrylate: TMSA) 등을 들 수 있다.

- [0059] 상기 반응성 첨가제가 TFPMA, HFPMA 등과 같이 불화 알킬기를 포함하는 경우, 상기 불화 알킬기가 전자 끌개로 작용하여 (메타)아크릴레이트기의 반응성이 보다 증진될 수 있다.
- [0060] 상기 반응성 첨가제가 상기 실릴기를 포함하는 경우, 후술하는 바와 같이 리튬 이차 전지의 음극이 실리콘 계열 활물질을 포함할 때, 상기 음극과의 고친화성으로 상호작용할 수 있다.
- [0061] 상기 반응성 첨가제가 알릴기 혹은 비닐기를 포함하는 경우, (메타)아크릴레이트 기와 함께 추가적인 반응기가 제공됨에 따라, 바인더와의 결합, 상호작용 특성이 보다 향상될 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 있어서, 상기 반응성 첨가제는 상기 전해액 총 중량 중 약 0.1 내지 5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 전해질 또는 리튬 이차 전지의 다른 성분들과의 부반응을 억제하면서 바인더와의 상호작용을 통해 상기 음극 보호막 형성 효과를 증진할 수 있다. 바람직하게는 실질적인 보호막 또는 네트워크 형성을 제공하기 위해 상기 반응성 첨가제의 함량은 약 0.5 내지 5중량%일 수 있다.
- [0063] 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질은 상기 반응성 첨가제와 함께 보호막 형성 촉진제를 더 포함할 수 있다. 상기 보호막 형성 촉진제는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함할 수 있다. 상기 보호막 형성 촉진제를 통해 음극 피막 형성이 추가 또는 촉진될 수 있으며, 상기 반응성 첨가제에 의한 네트워크와 함께 음극 팽창 억제, 음극 보호 효과를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0064] <리튬 이차 전지>
- [0065] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- [0066] 도 1을 참조하면, 리튬 이차 전지(100)는 양극(130), 음극(140) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막(150)을 포함하는 전극 조립체를 포함할 수 있다, 상기 전극 조립체가 케이스(170) 내에 상술한 예시적인 실시예들에 따른 전해질과 함께 수용되어 함침될 수 있다.
- [0067] 양극(130)은 양극 활물질을 양극 집전체(110)에 도포하여 형성한 양극 활물질 층(115)을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0068] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 양극 활물질은 리튬-전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬-전이금속 산화물은 니켈(Ni)을 포함하며, 코발트(Co) 또는 망간(Mn) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0069] 예를 들면, 상기 리튬-전이금속 산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0070] [화학식 1]
- [0071]
$$\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$$
- [0072] 상기 화학식 1 중, $-0.05 \leq a \leq 0.15$, $0.01 \leq x \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.3$, 이고 M은 Mn, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Ti, Zr 또는 W 중 선택되는 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.
- [0073] 상기 양극 활물질을 용매 내에서 바인더, 도전제 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 양극 집전체(110)에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 양극(130)을 제조할 수 있다.
- [0074] 양극 집전체(110)는 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 바인더는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더, 또는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0076] 예를 들면, 양극 바인더로서 PVDF 계열 바인더를 사용할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질 층 형성을 위한 바인더의 양을 감소시키고 상대적으로 양극 활물질의 양을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 출력, 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 상기 도전제는 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전제는 흑

연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등과 같은 탄소계열 도전재 및/또는 주석, 산화주석, 산화티타늄, LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질 등을 포함하는 금속 계열 도전재를 포함할 수 있다.

[0078] 음극(140)은 음극 집전체(120) 및 음극 활물질을 음극 집전체(120)에 코팅하여 형성된 음극 활물질 층(125)을 포함할 수 있다.

[0079] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 음극 활물질로서 실리콘(Si) 계열 화합물을 사용할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극 활물질로서 실리콘 카바이드(SiC), 또는 탄소 코어 및 실리콘 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 입자를 사용할 수 있다.

[0080] 상기 실리콘-탄소 입자는 예를 들면, 흑연 코어 표면 상에 실리콘 층을 증착시켜 형성될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상용되는 흑연 입자 상에 실레인(Silane) 계열 화합물과 같은 실리콘 전구체 화합물을 사용한 화학 기상 증착(CVD) 공정을 통해 실리콘 층을 코팅하여 상기 실리콘-탄소 입자를 형성할 수 있다.

[0081] 일부 실시예들에 있어서, 상기 실리콘-탄소 입자는 상기 흑연 코어 상에 복수의 탄소 코팅층 및 실리콘 코팅층이 교대로 반복적으로 코팅 또는 적층된 구조를 가질 수도 있다.

[0082] 종래에는 상기 음극 활물질로서 흑연과 같은 탄소계 물질이 사용되어 왔으며, 상기 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 370 mAh/g 수준으로 제한된다. 그러나, 예시적인 실시예들에 따르면 상기 실리콘 계열 화합물을 음극 활물질로서 사용하여 탄소계 물질의 이론 용량 한계를 넘어 이차 전지의 출력, 용량 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0083] 음극 집전체(120)는 예를 들면, 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.

[0084] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극 활물질을 용매 내에서 바인더, 도전재 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 음극 집전체(120)에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 음극(140)을 제조할 수 있다. 상기 도전재로서 상술한 물질들과 실질적으로 동일하거나 유사한 물질들이 사용될 수 있다.

[0085] 예시적인 실시예들에 있어서, 음극용 바인더로서 상술한 전해질의 반응성 첨가제와 반응 가능한 스티렌-부타디엔 러버(SBR)를 사용할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, SBR과 함께 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제가 함께 사용될 수 있다.

[0086] 상술한 바와 같이, 상기 음극 활물질로서 실리콘 계열 화합물을 사용하여 용량, 출력 특성을 상승시킬 수 있다. 그러나, 상기 실리콘 계열 화합물은 부피 팽창/수축률이 높아 충방전 반복시 음극 활물질층(125) 또는 음극 활물질 입자의 팽창 및 수축이 반복될 수 있다.

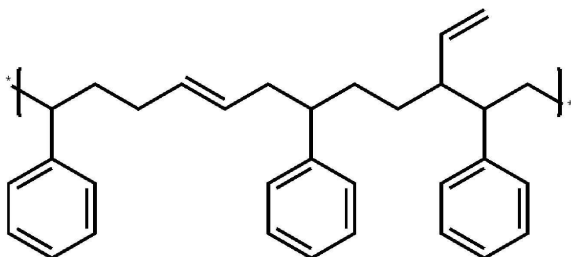
[0087] 이 경우, 상기 음극 활물질 입자가 분해 또는 붕괴되어 전해질 내에 노출될 수 있으며, 전해질의 비가역적인 분해에 의해 전해질의 고갈 및 저항 증가를 야기할 수 있다.

[0088] 그러나, 예시적인 실시예들에 따르면 상기 음극용 바인더로서 SBR 및 상기 전해질에 포함된 반응성 첨가제를 조합하여 상기 실리콘 계열 화합물을 포함하는 음극 활물질의 팽창을 억제할 수 있다.

[0089] 또한, 상기 반응성 첨가제 및 상기 음극용 바인더와의 반응을 통해 음극 활물질층(125) 표면에 보호막이 형성되어 리튬 이차 전지의 수명 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0090] 일부 실시예들에 있어서, 상기 SBR은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

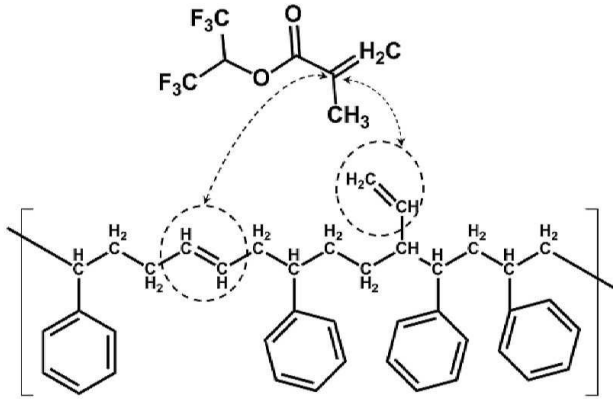
[0091] [화학식 2]



[0092]

[0093] 예를 들면, 아래 반응식에 나타난 바와 같이, SBR 골격에 포함된 이중 결합(예를 들면, 아래 반응식에서 점선 원으로 표시됨)이 반응성 첨가제(예를 들면, HFPMA)의 아크릴레이트기와 반응할 수 있다. 예를 들면, 상기 반응성 첨가제에 포함된 이중 결합이 환원성 분해되어 SBR과 함께 네트워크를 형성할 수 있다.

[0094] [반응식]



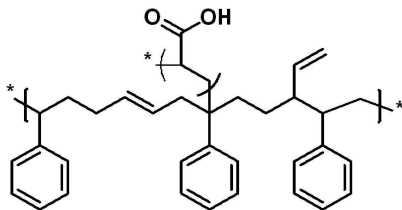
[0095]

[0096] 따라서, 상기 네트워크에 의해 실리콘 계 화합물을 포함하는 상기 음극 활물질의 지나친 팽창이 억제될 수 있으며, 음극 활물질층(125)에 대한 계면에서의 보호막이 형성될 수 있다.

[0097] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극용 바인더로서 개질 SBR을 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴산, 히드록실기 함유 아크릴레이트 화합물 또는 아미노 아크릴레이트 화합물 중 적어도 하나의 개질 화합물에 의해 개질된 SBR이 상기 음극용 바인더로서 사용될 수 있다.

[0098] 일 실시예에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 바와 같은 아크릴산 개질 SBR이 사용될 수 있다.

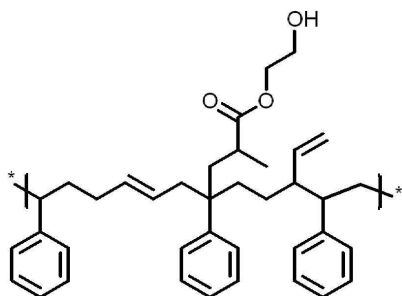
[0099] [화학식 3]



[0100]

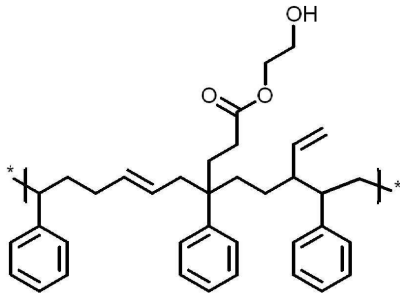
[0101] 일 실시예에 있어서, 하기 화학식 4-1 또는 화학식 4-2로 표시되는 히드록실기 함유 아크릴레이트 개질 SBR이 사용될 수 있다.

[0102] [화학식 4-1]



[0103]

[0104] [화학식 4-2]

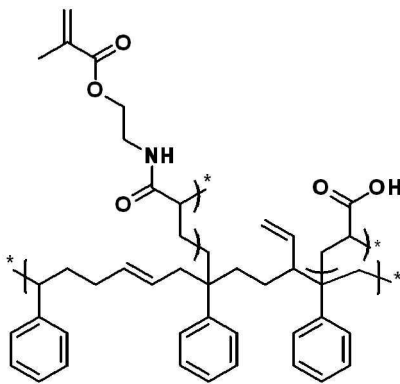


[0105]

[0106] 화학식 4-1은 상기 개질 화합물로서 히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)가 사용된 SBR을 나타내며, 화학식 4-2는 상기 개질 화합물로서 히드록시에틸 아크릴레이트(HEA)가 사용된 SBR을 나타낼 수 있다.

[0107] 일 실시예에 있어서, 화학식 5로 표시되는 아크릴산/아미노 아크릴레이트 화합물 개질 SBR이 사용될 수 있다.

[0108] [화학식 5]



[0109]

[0110] 예를 들면, SBR이 먼저 아크릴산으로 개질된 후, 상기 아크릴산에 포함된 카르복실기가 상기 아미노 아크릴레이트 화합물의 아미노기와 반응하여 상기 화학식 6의 개질 SBR이 형성될 수 있다.

[0111] 상술한 개질 SBR 화합물의 경우, SBR 내에 포함된 이중 결합에 추가하여 카르복실기, (메타)아크릴레이트 기 또는 히드록실기와 같은 추가적인 반응 사이트가 상기 음극 바인더 내에 제공될 수 있다. 이에 따라, 상기 전해질의 반응성 첨가제와의 결합점이 추가되어 네트워크 생성이 촉진되며, 상기 네트워크의 영역이 확장되어 음극 활물질층(125)에 대한 보호막의 면적 또는 부피가 증가할 수 있다.

[0112] 따라서, 상기 실리콘 계열 화합물 또는 음극 활물질층(125)에 대한 팽창 억제제가 보다 효과적으로 구현될 수 있다.

[0113] 다시 도 1을 참조하면, 양극(130) 및 음극(140) 사이에는 분리막(150)이 개재될 수 있다. 분리막(150)은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 상기 분리막은 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.

[0114] 일부 실시예들에 있어서, 음극(140)의 면적(예를 들면, 분리막(150)과 접촉 면적) 및/또는 부피는 양극(130)보다 클 수 있다. 이에 따라, 양극(130)으로부터 생성된 리튬 이온이 예를 들면, 중간에 석출되지 않고 음극(140)으로 원활히 이동될 수 있다.

[0115] 예시적인 실시예들에 따르면, 양극(130), 음극(140) 및 분리막(150)에 의해 전극 셀(160)이 정의되며, 복수의 전극 셀(160)들이 적층되어 예를 들면, 젤리 롤(jelly roll) 형태의 전극 조립체가 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등을 통해 상기 전극 조립체를 형성할 수 있다.

[0116] 상기 전극 조립체가 케이스(170) 내에 예시적인 실시예들에 따른 전해질과 함께 수용되어 리튬 이차 전지(100)가 정의될 수 있다.

[0117] 각 전극 셀(160)에 속한 양극 집전체(110) 및 음극 집전체로(120)부터 각각 전극 탭이 형성되어 케이스(170)의 일 측부까지 연장될 수 있다. 상기 전극 탭들은 케이스(170)의 상기 일측부와 함께 융착되어 케이스(170)의 외부로 연장 또는 노출된 전극 리드를 형성할 수 있다.

[0118] 리튬 이차 전지(100)는 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

[0119] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0121] 실시예 및 비교예

[0122] 실시예 1

[0123] 양극 활물질로서 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$, 도전재로서 carbon black과, 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 92:5:3의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 $15\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 130°C 에서 진공 건조하여 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

[0124] 음극 활물질로 실리콘 흑연 복합체(SiC) 95중량%, 도전재로 Super-P 1중량%, 바인더로 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 2중량% 및 증점제로 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC) 2중량%를 포함하는 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 $15\mu\text{m}$ 두께의 구리박에 균일하게 코팅, 건조 및 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0125] 상술한 바와 같이 제조된, 양극 및 음극을 각각 소정의 사이즈로 절단하여 적층하고 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터(폴리에틸렌, 두께 $20\mu\text{m}$)를 개재하여 전극 셀을 형성한 후, 양극 및 음극의 탭부분을 각각 용접하였다. 용접된 양극/세퍼레이터/음극의 조합체를 파우치안에 넣고 전해질 주액부면을 제외한 3면을 실링 하였다. 이때 전극 탭이 있는 부분은 실링부에 포함시켰다. 실링부를 제외한 나머지 면을 통해 전해질을 주액하고 상기 나머지 면을 실링 후, 12시간이상 함침 시켜 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0126] 상기 전해질로서 EC/EMC/DEC(2/5/3; 부피비)의 혼합 용매에 1.3M LiPF_6 을 용해시킨 후, 반응성 첨가제로서 테트라플루오로프로필 메타아크릴레이트(TFPMA) 1wt%를 추가한 것을 사용하였다.

[0127] 실시예 2

[0128] 음극용 바인더로서 SBR 총 중량에 대해 10wt%의 아크릴산이 추가되어 개질된 SBR을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0129] 비교예 1

[0130] 전해질에 반응성 첨가제(TFPMA)가 미포함된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지가 제조되었다.

[0131] 비교예 2

[0132] 전해질에 반응성 첨가제(TFPMA)가 미포함된 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지가 제조되었다.

[0133] 실험예 1: 음극 팽창률 평가

[0134] 실시예 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 0.005V - 1V , 0.1C , 0.01CV 조건으로 예비 사이클 진행 후, 0.005V , 0.5C , 0.01CV 충전을 추가 진행 후의 음극 활물질 층의 두께 변화를 측정하여, 음극 두께 팽창률을 계산하였다. 평가 결과는 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

구분	음극 두께 팽창률
실시예 1	37.4%
실시예 2	35.9%

비교예 1	39.5%
비교예 2	39.4%

[0136] 표 1을 참조하면, 반응성 첨가제가 전해질에 첨가된 실시예들의 경우 비교예들에 비해 음극 팽창이 감소되었다. 바인더로서 아크릴산 개질된 SBR이 사용된 실시예 2의 경우 상기 반응성 첨가제와의 네트워크 형성 증가로 보다 효과적으로 음극 팽창이 억제되었다.

[0137] **실험예 2: 상온 수명 평가**

[0138] 반응성 첨가제의 양을 변화시키면서 리튬 이차 전지의 상온 수명 안정성을 평가하였다.

[0139] 구체적으로, 실시예 1의 리튬 이차 전지(반응성 첨가제로서 TFPMA 1wt% 사용), 실시예 3(TFPMA 0.2wt% 사용), 실시예 4(TFPMA 0.5wt% 사용), 실시예 5(TFPMA 1wt% + FEC 5wt% 사용), 및 비교예 1의 리튬 이차 전지에 대해 4.2V-2.7V, 1C, 0.05 CV 조건으로 200회 충방전 사이클을 반복한 후 방전 용량을 측정하였다. 평가 결과는 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

[0140]

구분	200 사이클후 방전 용량(mAh/g)
실시예 1	82.1
실시예 3	39.6
실시예 4	73.9
실시예 5	104.0
비교예 1	40.1

[0141] 표 2를 참조하면, 반응성 첨가제의 함량이 전해질 총 중량 중 약 0.5중량% 이상으로 첨가되는 경우, 음극 내 바인더와의 결합을 통해 보호막 형성 효과가 실질적으로 구현되었다. 실시예 5의 경우, 보호막 형성 촉진제로서 FEC가 추가됨에 따라 보호막/네트워크 형성에 의한 음극 보호 효과가 보다 향상되었다.

[0142] 도 2는 실시예 및 비교예의 리튬 이차 전지에 대한 환원성 분해 피크를 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 도 2는 실시예 1(1.0% additive), 실시예 3(0.2% additive), 실시예 4(0.5% additive) 및 비교예 1(No additive)에 대한 전압 변화에 따른 dQ/dV 변화를 나타내는 그래프이다.

[0143] 도 2를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 3의 경우, 약 2.4V 및 약 2.9V에서 환원 분해에 따른 피크가 생성됨을 확인할 수 있다. 이에 따라, 상술한 바와 같이, 반응성 첨가제에 포함된 예를 들면, 아크릴레이트 기의 이중 결합의 환원 분해에 의해 보호막 또는 피막이 형성됨을 예측할 수 있다.

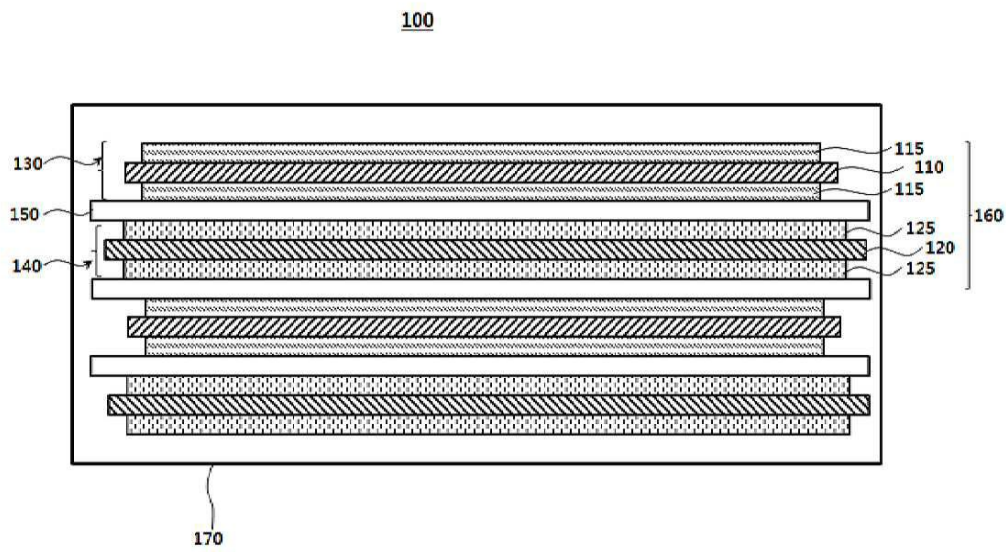
부호의 설명

[0144]

110: 양극 집전체 115: 양극 활물질 층
120: 음극 집전체 125: 음극 활물질 층
130: 양극 140: 음극
150: 분리막 160: 전극 셀
170: 케이스

도면

도면1



도면2

