



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0065561
(43) 공개일자 2008년07월14일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0002567
(22) 출원일자 2008년01월09일
 심사청구일자 2008년01월09일
(30) 우선권주장 1020070002553 2007년01월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자
 안정애
 대전 서구 둔산동 아너스빌 1103호
 정현민
 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 104-903
 (뒷면에 계속)
(74) 대리인
 함현경, 홍원진

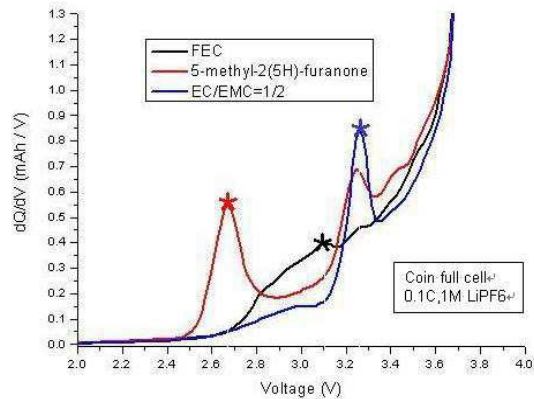
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 비수 전해액 및 이를 포함하는 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 동시에 포함하여, 전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있는 전해액; 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박진현

서울 양천구 목5동 목동4단지아파트 409동 1104호

이철행

대전 서구 월평2동 백합아파트 104동 703호

임영민

대전 서구 만년동 초원아파트 103동 1114호

하용준

대전 유성구 신성동 럭키하나아파트 105동 307호

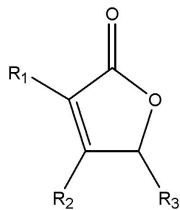
특허청구의 범위

청구항 1

전해질염 및 전해액 용매를 포함하는 전해액에 있어서, 상기 전해액은

- i) 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC); 및
- ii) 하기 화학식 1의 불포화 락톤 화합물을 포함하는 것이 특징인 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, 및 R₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~20의 알킬(alkyl)기, 탄소수 2~20의 알케닐(alkenyl)기, 아릴(aryl)기, 벤질(benzyl)기, 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 플루오로 에틸렌 카보네이트(i)와 불포화 락톤 화합물(ii)은 동시에 전기적으로 환원하여 음극 표면상에 SEI막을 형성할 수 있는 것이 특징인 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불포화 락톤 화합물(ii)은 2(5H)-퓨라논(2(5H)-furanone), 5-메틸-2(5H)-퓨라논(5-methyl-2(5H)-furanone), 5-에틸-2(5H)-퓨라논(5-ethyl-2(5H)-furanone), 5-프로필-2(5H)-퓨라논(5-propyl-2(5H)-furanone), 5-부틸-2(5H)-퓨라논(5-butyl-2(5H)-furanone), 5-펜틸-2(5H)-퓨라논(5-pentyl-2(5H)-furanone), 5-헥실-2(5H)-퓨라논(5-hexyl-2(5H)-furanone), 5-에틸렌-2(5H)-퓨라논(5-ethylene-2(5H)-furanone), 5-프로필렌-2(5H)-퓨라논(5-propylene-2(5H)-furanone), 5-부틸렌-2(5H)-퓨라논(5-butylene-2(5H)-furanone), 5-펜틸렌-2(5H)-퓨라논(5-pentylene-2(5H)-furanone), 5-페닐-2(5H)-퓨라논(5-phenyl-2(5H)-furanone), 5-벤질-2(5H)-퓨라논(5-benzyl-2(5H)-furanone), 5-플루오로-2(5H)-퓨라논(5-fluoro-2(5H)-furanone), 5-클로로-2(5H)-퓨라논(5-chloro-2(5H)-furanone), 5-브로모-2(5H)-퓨라논(5-bromo-2(5H)-furanone), 5-요오도-2(5H)-퓨라논(5-iodo-2(5H)-furanone), 3,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(3,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 4,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(4,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 3,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(3,5-difluoro-2(5H)-furanone), 4,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(4,5-difluoro-2(5H)-furanone), 3,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(3,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 4,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(4,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 3,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(3,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 4,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(4,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리메틸-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trimethyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리플루오로-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trifluoro-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리페닐-2(5H)-퓨라논(3,4,5-triphenyl-2(5H)-furanone), 및 3,4,5-벤질-2(5H)-퓨라논(3,4,5-tribenzyl-2(5H)-furanone)으로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 전해액.

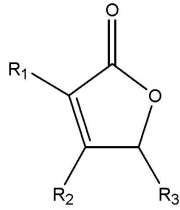
청구항 4

제1항에 있어서, 전해액 100 중량부당, 상기 플루오로 에틸렌 카보네이트(i)의 함량이 0.1 내지 5 중량부이고, 상기 불포화 락톤 화합물(ii)의 함량이 0.1 내지 30중량부인 것이 특징인 전해액.

청구항 5

플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC); 및 하기 화학식 1의 불포화 락톤 화합물의 전기적 환원에 의해, 고체 전해질 계면(SEI)막이 표면의 일부 또는 전부에 형성된 전극:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, 및 R₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~20의 알킬(alkyl)기, 탄소수 2~20의 알케닐(alkenyl)기, 아릴(aryl)기, 벤질(benzyl)기, 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 불포화 락톤 화합물은 2(5H)-퓨라논(2(5H)-furanone), 5-메틸-2(5H)-퓨라논(5-methyl-2(5H)-furanone), 5-에틸-2(5H)-퓨라논(5-ethyl-2(5H)-furanone), 5-프로필-2(5H)-퓨라논(5-propyl-2(5H)-furanone), 5-부틸-2(5H)-퓨라논(5-butyl-2(5H)-furanone), 5-펜틸-2(5H)-퓨라논(5-pentyl-2(5H)-furanone), 5-헥실-2(5H)-퓨라논(5-hexyl-2(5H)-furanone), 5-에틸렌-2(5H)-퓨라논(5-ethylene-2(5H)-furanone), 5-프로필렌-2(5H)-퓨라논(5-propylene-2(5H)-furanone), 5-부틸렌-2(5H)-퓨라논(5-butylene-2(5H)-furanone), 5-펜틸렌-2(5H)-퓨라논(5-pentylene-2(5H)-furanone), 5-페닐-2(5H)-퓨라논(5-phenyl-2(5H)-furanone), 5-벤질-2(5H)-퓨라논(5-benzyl-2(5H)-furanone), 5-플루오로-2(5H)-퓨라논(5-fluoro-2(5H)-furanone), 5-클로로-2(5H)-퓨라논(5-chloro-2(5H)-furanone), 5-브로모-2(5H)-퓨라논(5-bromo-2(5H)-furanone), 5-요오도-2(5H)-퓨라논(5-iodo-2(5H)-furanone), 3,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(3,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 4,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(4,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 3,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(3,5-difluoro-2(5H)-furanone), 4,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(4,5-difluoro-2(5H)-furanone), 3,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(3,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 4,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(4,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 3,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(3,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 4,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(4,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리메틸-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trimethyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리플루오로-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trifluoro-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리페닐-2(5H)-퓨라논(3,4,5-triphenyl-2(5H)-furanone), 및 3,4,5-벤질-2(5H)-퓨라논(3,4,5-tribenzyl-2(5H)-furanone)으로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 전극.

청구항 7

양극, 음극 및 전해액을 포함하는 이차 전지에 있어서, 상기 이차 전지는 전해액이 상기 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해액이거나; 양극 또는 음극이 상기 제5항 내지 제6항 중 어느 한 항의 전극이거나; 또는 상기 전해액 및 전극을 모두 포함하는 것이 특징인 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 비수 전해액; 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전지의 제반 성능, 특히 수명 성능을 향상시킬 수 있는 비수 전해액; 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 전자기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라, 전원으로 작용하는 전지도 소형화 및 경량화가 요구되고 있다. 소형 경량화 및 고용량으로 충방전 가능한 전지로서 이차 전지가 실용화되고 있으며, 소형 비디오 카메라, 휴대 전화, 노트북스کم 등의 휴대용 전자 및 통신기기 등에 이용되고 있다.

<3> 이차 전지는 양극, 음극, 다공성 분리막, 및 전해질염과 전해질 용매를 포함하는 비수계 전해액으로 구성될 수

있다.

- <4> 상기 비수계 전해액은 전지의 작동 및 사용과 관련하여, 일반적으로 하기와 같은 특성이 요구된다. 첫째, 음극과 양극에서의 리튬 이온 삽입 및 탈리시 두 전극 사이에 이온을 충분히 전달할 수 있어야 하며, 둘째, 두 전극 간의 전위차에서 전기화학적으로 안정하여, 전해액 성분의 분해 등의 부반응 발생 염려가 적어야 한다.
- <5> 그러나, 전지의 음극, 양극으로 통상적으로 사용되는 탄소 전극과 리튬 금속 화합물 전극의 전위차는 0~4.3V 수준으로서, 카보네이트계 유기 용매와 같은 통상의 전해액 용매는 충방전 중 전극 표면에서 분해되어 전지 내 부반응을 일으킬 수 있다. 또한, 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 카보네이트(DMC) 또는 디에틸 카보네이트(DEC) 등의 유기 용매는 탄소계 음극에서 흑연 층간에 코인터칼레이션되어, 음극의 구조를 붕괴시킬 수 있다.
- <6> 한편, 상기 문제는 전지의 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매의 전기적 환원에 의해 음극 표면에 형성되는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, 이하 'SEI')막에 의해서 해결될 수 있는 것으로 알려져 있다.
- <7> 그러나, 종래 카보네이트계 유기 용매에 의해 형성되는 SEI막은 일반적으로 전기화학적 또는 열적으로 안정하지 못하여, 충방전이 진행됨에 따라 증가된 전기화학적 에너지 및 열에너지에 의해 쉽게 붕괴될 수 있다. 따라서, 전지의 충방전 중 SEI막이 계속적으로 재생성되면서 전지 용량이 감소될 수 있고, 전지의 수명 성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 SEI막의 붕괴로 인해 노출된 음극 표면에서 전해액 분해 등의 부반응이 일어날 수 있으며, 이때 발생하는 가스로 인해 전지가 부풀거나 내압이 증가하는 문제가 발생될 수 있다.
- <8> 상술한 문제점을 해결하기 위해서, 1,3-프로판설통(1,3-propanesultone; 일본특허 출원번호1999-339850) 또는 α -안젤리카 락톤(α -angelica lactone, 4-hydroxy-3-pentenoic acid γ -lactone; 일본공개특허 2005-078799)을 전해액에 첨가하는 방법이 제시되었다. 그러나, 상기 방법의 경우에도 사이클이 지속되면서 용량이 서서히 감소하는 결과를 보여, 여전히 상기와 같은 문제점이 존재한다.

발명의 내용

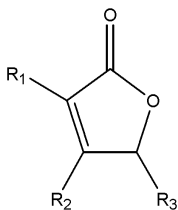
해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명은 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 하기 화학식 1의 불포화 락톤 화합물을 동시에 포함하는 전해액을 제공함으로써, 수명 성능 등 전지 제반 성능을 향상시키고자 한다.

과제 해결수단

- <10> 본 발명은 전해질염 및 전해액 용매를 포함하는 전해액에 있어서, 상기 전해액은 i) 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC); 및 ii) 하기 화학식 1의 불포화 락톤 화합물을 포함하는 것이 특징인 전해액; 및 상기 전해액을 구비하는 이차 전지를 제공한다.
- <11> 또한, 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC); 및 하기 화학식 1의 불포화 락톤 화합물(이하, '3,4-불포화 γ -락톤 화합물(3,4-unsaturated γ -lactone)')의 전기적 환원에 의해, 고체 전해질 계면(SEI)막이 표면의 일부 또는 전부에 형성된 전극; 및 상기 전극을 구비하는 이차 전지를 제공한다.

- <12> [화학식 1]



- <13>
- <14> 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, 및 R₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~20의 알킬(alkyl)기, 탄소수 2~20의 알케닐(alkenyl)기, 아릴(aryl)기, 벤질(benzyl)기, 및 할로젠으로 구성된 군에서 선택된다.
- <15> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <16> 전해액은 일반적으로 전해질염, 전해액 용매, 및 기타 전지 성능을 향상시키기 위한 첨가제 등으로 구성되며, 에스테르 화합물도 이러한 전해액의 구성 성분으로 사용되고 있다.

- <17> 본 발명은 특정한 에스테르 화합물 2종을 전해액 구성 성분으로 혼용함으로써, 전지의 수명 성능 등을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- <18> 보다 구체적으로, 본 발명의 전해액은 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 동시에 포함하는 것이 특징이다.
- <19> 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)는 전자 흡인 작용이 강한 불소를 포함하여, 전지 초기 충전시 유전율이 높고 리튬 이온 전도성이 우수한 SEI막을 형성할 수 있다. 또한, 불포화 락톤 화합물은 2개 이상의 다중 결합을 포함하므로, 반응성이 활발하여, 다양한 중합반응을 통해 안정한 SEI막을 형성할 것으로 추정된다. 따라서, 전해액 구성 성분으로 상기 플루오로 에틸렌 카보네이트와 불포화 락톤 화합물을 혼용하면, 음극 표면에 보다 안정한 SEI막이 형성되어, 전지의 제반 성능이 향상될 것으로 예측된다.
- <20> 그러나, 본 발명에서 실제로 플루오로 에틸렌 카보네이트와 불포화 락톤 화합물을 혼용하여 실험한 결과, 불포화 락톤 화합물의 구조, 구체적으로는 불포화 탄소 결합의 위치에 따라, 수명 성능의 상승 효과에 현저한 차이가 있는 것을 발견하였다. 특히, 불포화 락톤 화합물 중 락톤 고리의 불포화 탄소 결합이 에스테르기의 이중 결합과 컨쥬게이션(conjugation) 가능한 위치에 존재하는 경우에, 즉 불포화 락톤 화합물이 상기 화학식 1의 3,4-불포화 γ -락톤 화합물인 경우에, 플루오로 에틸렌 카보네이트와 상승 효과를 발휘하는 것으로 나타났다.
- <21> 이러한 전지 성능의 상승 작용은 하기와 같이 추정 가능하나, 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <22> 플루오로 에틸렌 카보네이트와 3,4-불포화 γ -락톤 화합물은 비슷한 수준의 환원 전위를 갖는다. 따라서, 전지의 초기 충전시, 이들이 동시에 전기적 환원되어, 반복/교차 중합을 통해 SEI막을 형성하거나, SEI막을 중첩적으로 형성함으로써, 보다 견고하고 조밀한 SEI막을 형성할 수 있다.
- <23> 본 발명의 불포화 락톤 화합물은 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물이면, 특별히 제한되지 않으며, 이의 비제한적인 예로는 2(5H)-퓨라논(2(5H)-furanone), 5-메틸-2(5H)-퓨라논(5-methyl-2(5H)-furanone), 5-에틸-2(5H)-퓨라논(5-ethyl-2(5H)-furanone), 5-프로필-2(5H)-퓨라논(5-propyl-2(5H)-furanone), 5-부틸-2(5H)-퓨라논(5-butyl-2(5H)-furanone), 5-펜틸-2(5H)-퓨라논(5-pentyl-2(5H)-furanone), 5-헥실-2(5H)-퓨라논(5-hexyl-2(5H)-furanone), 5-에틸렌-2(5H)-퓨라논(5-ethylene-2(5H)-furanone), 5-프로필렌-2(5H)-퓨라논(5-propylene-2(5H)-furanone), 5-부틸렌-2(5H)-퓨라논(5-butylene-2(5H)-furanone), 5-펜틸렌-2(5H)-퓨라논(5-pentylene-2(5H)-furanone), 5-페닐-2(5H)-퓨라논(5-phenyl-2(5H)-furanone), 5-벤질-2(5H)-퓨라논(5-benzyl-2(5H)-furanone), 5-플루오로-2(5H)-퓨라논(5-fluoro-2(5H)-furanone), 5-클로로-2(5H)-퓨라논(5-chloro-2(5H)-furanone), 5-브로모-2(5H)-퓨라논(5-bromo-2(5H)-furanone), 5-요오도-2(5H)-퓨라논(5-iodo-2(5H)-furanone), 3,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(3,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 4,5-디메틸-2(5H)-퓨라논(4,5-dimethyl-2(5H)-furanone), 3,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(3,5-difluoro-2(5H)-furanone), 4,5-디플루오로-2(5H)-퓨라논(4,5-difluoro-2(5H)-furanone), 3,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(3,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 4,5-디페닐-2(5H)-퓨라논(4,5-diphenyl-2(5H)-furanone), 3,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(3,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 4,5-디벤질-2(5H)-퓨라논(4,5-dibenzyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리메틸-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trimethyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리플루오로-2(5H)-퓨라논(3,4,5-trifluoro-2(5H)-furanone), 3,4,5-트리페닐-2(5H)-퓨라논(3,4,5-triphenyl-2(5H)-furanone), 3,4,5-벤질-2(5H)-퓨라논(3,4,5-tribenzyl-2(5H)-furanone) 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합 사용될 수 있다.
- <24> 또한, 본 발명의 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)는 모노플루오로 에틸렌 카보네이트, 디플루오로 에틸렌 카보네이트, 또는 트리플루오로 에틸렌 카보네이트일 수 있으며, 이들이 혼합된 것일 수도 있다.
- <25> 본 발명에서 제공하는 전해액에 있어 상기 플루오로 에틸렌 카보네이트 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물의 함량은 전지의 성능을 향상시키고자 하는 목표에 따라 조절 가능하나, 3,4-불포화 γ -락톤 화합물의 함량은 전해액 100 중량부 당 0.1 내지 30 중량부가 바람직하다. 0.1 중량부 미만을 사용하는 경우 원하는 cycle 보존 효과가 미미하며, 30 중량부를 초과하는 경우 전지의 저항이 커질 수 있다. 또한, 플루오로 에틸렌 카보네이트의 함량은 전해액 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부가 바람직하다. 0.1 중량부 미만을 사용하는 경우 원하는 cycle 보존 효과가 미미하며, 5 중량부를 초과하는 경우 cycle이 진행되면서 전지가 부풀어 오는 경향이 있다.
- <26> 본 발명의 전해액은 상기 화합물들 이외에, 당업계에 알려진 통상적인 전해액 성분, 예컨대 전해질염과 전해액 용매를 포함할 수 있다.
- <27> 상기 전해질 염은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합

으로 이루어진 이온을 포함하고, B는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 또는 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 과 같은 리튬염이 바람직하다.

- <28> 또한, 전해액 용매는 당업계에 알려진 통상적인 유기 용매, 예컨대 환형 카보네이트 및/또는 선형 카보네이트가 사용 가능하다. 특히, 전해액의 리튬 이온의 해리 및 전달능력을 높이기 위해, 높은 극성을 갖는 환형 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하며, 전해액의 점도 상승으로 인한 리튬 이온 전도도의 감소를 방지하기 위해 환형 카보네이트와 선형 카보네이트를 혼용함으로써 전지의 수명특성을 향상할 도모함이 더욱 바람직하다. 상기 전해액 용매의 비제한적인 예로는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 프로필, 초산 메틸, 초산 에틸, 초산 프로필, 초산 펜틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 프로피온산 부틸 또는 이들의 할로겐 유도체 등이 있다. 이들 전해액 용매는 단독 또는 2종이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 일례로 에틸렌 카보네이트의 저온 성능 저하의 문제를 해결하기 위해 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트를 혼용할 수 있다.
- <29> 또한, 본 발명은 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물의 전기적 환원에 의해, 고체 전해질 계면(SEI)막이 표면의 일부 또는 전부에 형성된 전극, 바람직하게는 음극을 제공한다.
- <30> 상기 전극은 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 제조된 전극; 및 플루오로 에틸렌 카보네이트와 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 포함하는 전해액을 사용하여 전지부를 조립한 후, 1회 이상 충방전을 진행하여 전극활물질 표면에 SEI막을 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, 전지부 조립 이전에, 상기 화합물들이 포함된 전해액에, 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 제조된 전극을 함침한 상태로 전기적 환원시킴으로써 SEI막이 기형성된 전극을 제조할 수도 있다.
- <31> 상기 SEI막이 형성되기 이전의 전극은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조 가능하며, 이의 일 실시예를 들면 음극활물질을 포함하는 전극 슬러리를 음극 전류 집전체 상에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다. 이때 선택적으로 도전제 및/또는 바인더를 소량 첨가할 수 있다.
- <32> 음극활물질은 종래 이차 전지의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하다. 이의 비제한적인 예로는 리튬 금속 또는 리튬 합금 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite), 흑연화 탄소 또는 기타 탄소류 등의 리튬 흡착물질 등이 있으며, 특히, 엑스선 회절법으로 측정된 탄소질 재료의 결정면 거리 상수 d002 값이 최대 0.338 nm이고, BET법으로 측정된 비표면적이 최대 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 흑연화 탄소를 사용하는 것이 바람직하다. 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- <33> 나아가, 본 발명의 이차 전지는 i) 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 ii) 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 동시에 포함하는 것이 특징인 전해액; 및/또는 상기 화합물들의 전기적 환원에 의해, 형성된 고체 전해질 계면(SEI)막이 표면의 일부 또는 전부에 형성된 전극을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명은 분리막; 양극; 상기 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물의 전기적 환원에 의해 형성된 고체 전해질 계면(SEI)막이 표면의 일부 또는 전부에 형성된 음극; 및/또는 상기 화합물들을 동시에 포함하는 전해액을 구비하는 이차 전지를 제공한다.
- <34> 상기 이차 전지의 비제한적인 예로는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등이 있다.
- <35> 본 발명의 이차 전지에 적용될 양극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 양극활물질을 양극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 양극활물질은 종래 이차 전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 LiM_xO_y ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z$)와 같은 리튬 전이금속 복합산화물(예를 들면, LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 복합산화물, LiNiO_2 등의 리튬 니켈 산화물, LiCoO_2 등의 리튬 코발트 산화물 및 이들 산화물의 망간, 니켈, 코발트의 일부를 다른 전이금속 등으로 치환한 것 또는 리튬을 함유한 산화바나듐 등) 또는 칼코겐 화합물(예를 들면, 이산화망간, 이황화티탄, 이황화몰리브

덴 등) 등이 있다. 바람직하게는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

- <36> 분리막은 특별한 제한이 없으나, 다공성 분리막이 사용 가능하며, 예를 들면 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.
- <37> 본 발명에 따른 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 음극과 양극 사이에 분리막을 개재(介在)시켜 조립한 후 본 발명에 따라 제조된 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- <38> 본 발명에 따른 이차 전지의 외형은 제한이 없으나, 캔으로 된 원통형, 코인형, 각형 또는 파우치(pouch)형이 가능하다.

효 과

- <39> 본 발명은 전해액 구성 성분으로 특정한 에스테르 화합물 2종을 혼용함으로써, 구체적으로는 플루오로 에틸렌 카보네이트 및 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 혼용함으로써, 음극 표면상에 보다 안정한 SEI막을 형성하여, 수명 성능 등 전지 제반 성능을 향상시킬 수 있다.
- <40> 청구범위에 기술된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 아니하는 범위 내에서 다양한 보완이 행해질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<41> 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

<42> 실시예 1

<43> 실시예 1-1. 전해액의 제조

<44> 에틸렌 카보네이트: 프로필렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트 = 1:1:2 부피비의 1M LiPF_6 용액에, 5-메틸-2(5H)-퓨라논(5-methyl-2(5H)-furanone) 2 중량부 및 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 2 중량부를 첨가하여 전해액을 제조하였다.

<45> 실시예 1-2. 전지의 제조

<46> 음극은 흑연화 탄소 활물질 93 중량부와 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF) 7 중량부를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)을 넣어 혼합기에서 2 시간 혼합 후 구리 호일 집전체에 코팅하고 130℃에서 건조하여 제조하였다. 양극은 LiCoO_2 91 중량부, PVDF 3 중량부 및 도전성 탄소 6 중량부 조성으로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈을 사용하여 혼합기에서 2 시간 혼합 후 알루미늄 호일 집전체에 코팅하고 130℃에서 건조하고 제조하였다. 상기 양극을 원형으로 절단한 후 코인(coin)형 캔에 넣고 분리막(celgard 2400)을 배치하고, 원형으로 절단된 음극을 놓았다. 이를 상기 실시예 1-1에서 제조된 전해액으로 충분히 함침시킨 후, 코인형 cap을 덮고 프레스 하여 코인형 전지를 제조하였다.

<47> 실시예 2

<48> 5-메틸-2(5H)-퓨라논을 2 중량부 대신 1 중량부 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액; 및 상기 전해액을 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

<49> 비교예 1

<50> 5-메틸-2(5H)-퓨라논 및 플루오로 에틸렌 카보네이트 대신 5-메틸-2(5H)-퓨라논을 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액; 및 상기 전해액을 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

<51> 비교예 2

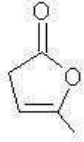
<52> 5-메틸-2(5H)-퓨라논 및 플루오로 에틸렌 카보네이트 대신 플루오로 에틸렌 카보네이트를 단독 사용한 것을 제

의하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액; 및 상기 전해액을 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

<53> **비교예 3**

<54> 5-메틸-2(5H)-푸라논을 2 중량부 대신 α -안젤리카 락톤(화학식 2: α -angelica lactone, 4-hydroxy-3-pentenoic acid γ -lactone) 2 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액; 및 상기 전해액을 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

<55> [화학식 2]



<56>
<57> **비교예 4**

<58> 전해액에 어떤 화합물도 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액; 및 상기 전해액을 포함하는 이차 전지를 제조하였다.

<59> **실험예 1. 리튬 이차 전지의 성능 평가**

<60> 상기 실시예 1, 2; 및 비교예 1 ~ 4에서 제조된 이차 전지를 25℃에서 4.2V까지 0.5C의 속도로 충전하고 4.2V에서 전류가 0.05mA이하가 될 때까지 충전하며, 3V까지 0.5C의 속도로 방전하여 충전 및 방전 실험을 하였다. 방전용량 유지율(%)은 90사이클 후 방전용량과 초기 방전 용량의 비를 백분율화하여 표현하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 또한 충방전 사이클에 따른 전지 잔존 용량의 변화를 도 1에 나타내었다.

<61> [표 1]

	전해액 첨가제	전해액 조성 (부피비)	방전 용량 유지율(%)
실시예1	FEC 2 중량부 5-메틸-2(5H)-푸라논 2 중량부	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	82.1
실시예2	FEC 2 중량부 5-메틸-2(5H)-푸라논 1 중량부	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	77.1
비교예1	5-메틸-2(5H)-푸라논 2 중량부	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	75.3
비교예2	FEC 2 중량부	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	61.4
비교예3	FEC 2 중량부 α -안젤리카 락톤 2 중량부	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	32.2
비교예4	無	1M LiPF ₆ EC:PC:DEC=1:1:2	<1.0

<63> 실험 결과, 전해액 구성 성분으로 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)와 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 혼용한 실시예 1 ~ 2의 전지는, 이들 화합물을 각각 단독으로 사용한 비교예 1 ~ 2; 및 FEC와 α -안젤리카 락톤을 혼용한 비교예 3의 전지에 비해 높은 방전 용량 유지율을 나타내었다. 상기로부터, 전해액 구성 성분으로 FEC와 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 혼용한 경우, 전지의 수명 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

<64> 특히, 표 1에서, FEC와 3,4-불포화 γ -락톤 화합물을 혼용한 실시예 1 ~ 2의 전지는 FEC를 단독 사용한 비교예 2에 비해 높은 방전 용량 유지율을 보인 반면, FEC와 α -안젤리카 락톤을 혼용한 비교예 3의 전지는 비교예 2에 비해 방전 용량 유지율이 약 50% 정도 감소한 결과를 보였다. 이로부터, FEC와 불포화 락톤 화합물 혼용시, 불포화 락톤 화합물의 구조에 따라 전지 성능의 상승 효과에 현저한 차이가 있으며, 본 발명의 3,4-불포화 γ -락톤 화합물의 경우, FEC와 유기적으로 작용하여, 전지 성능 향상 효과를 극대화할 수 있음을 알 수 있었다.

<65> **실험예 2. 환원 전위의 측정**

<66> 에틸렌 카보네이트: 에틸메틸 카보네이트= 1:2 부피비의 1M LiPF₆ 용액에 5-메틸-2(5H)-퓨라논 2 중량부, 또는 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 2 중량부가 각각 첨가된 전해액 2종과, 상기 1M LiPF₆ 용액에 어떤 화합물도 첨가하지 않은 전해액 1종을 제조한 후, 상기 전해액 3종을 각각 이용하여 실시예 1-2와 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

<67> 상기에서 제조된 이차 전지를 각각 25℃에서 4.35 V에서 0.1C의 속도로 전류가 0.05mA이하가 될 때까지 충전하고, 3V까지 0.1C의 속도로 방전한 후, 첫 번째 사이클 후의 전위값(V)과 방전 용량값(mAh)을 측정하고 dQ/dV하여, 환원 전위값을 결정하였다.

<68> 상기의 dQ/dV 결과 그래프는 도 2에 도시하였으며, 이때 5-메틸-2(5H)-퓨라논의 환원 전위는 2.67V, 플루오로 에틸렌 카보네이트의 환원 전위는 3.11V로 나타났다. 이로부터, 실험상 3,4-불포화 γ-락톤 화합물(5-메틸-2(5H)-퓨라논)과 플루오로 에틸렌 카보네이트는 비슷한 수준의 환원 전위를 가지며, 초기 충전시 동시에 환원되어 SEI막을 형성할 수 있음을 추측할 수 있다.

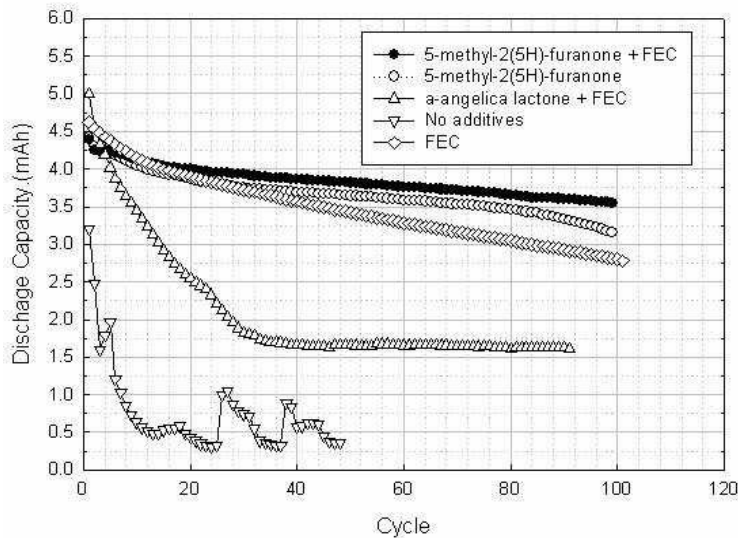
도면의 간단한 설명

<69> 도 1은 실험예 1에 따른 실시예 1, 및 비교예 1~ 4의 전지의 충방전 사이클에 따른 잔존 용량을 나타낸 그래프이다.

<70> 도 2는 실험예 2에 따른 dQ/dV 그래프이다.

도면

도면1



도면2

