



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월26일
(11) 등록번호 10-2825011
(24) 등록일자 2025년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7007813
(22) 출원일자(국제) 2021년05월21일
심사청구일자 2023년03월06일
(85) 번역문제출일자 2023년03월06일
(65) 공개번호 10-2023-0048114
(43) 공개일자 2023년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019331
(87) 국제공개번호 WO 2022/054343
국제공개일자 2022년03월17일
(30) 우선권주장
PCT/JP2020/034710 2020년09월14일 일본(JP)
PCT/JP2021/014610 2021년04월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190083878 A*
US20200161706 A1*
US20190140322 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
테라와트 테크놀로지 가부시키가이샤
일본 카나가와 2260026, 요코하마-시, 미도리-쿠, 나가즈타-초, 4259-3, 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 플라자 더블유301
(72) 발명자
아라이, 주이치
일본 2260026 가나가와켄 요코하마시 미도리쿠 나가즈타초 4259-3 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 프라자 더블유 301 테라와트 테크놀로지 가부시키가이샤 내
오가타, 켄
일본 2260026 가나가와켄 요코하마시 미도리쿠 나가즈타초 4259-3 도쿄 인스티튜트 오브 테크놀로지 요코하마 벤처 프라자 더블유 301 테라와트 테크놀로지 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정명주

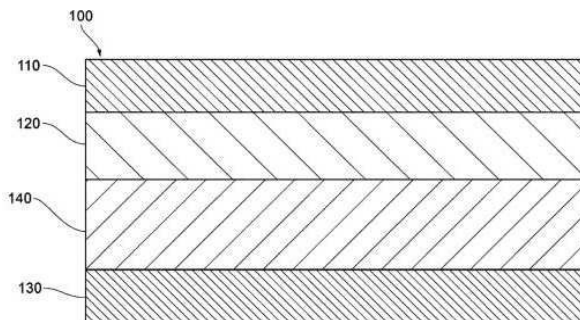
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

(57) 요약

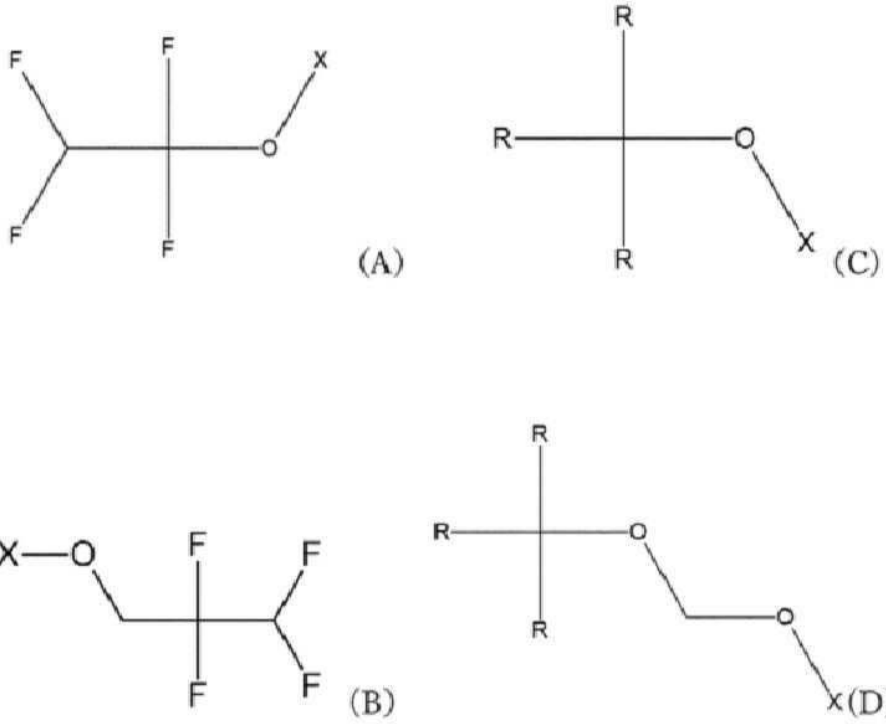
본 발명은 에너지 밀도가 높고, 사이클 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명은, 양극과, 세퍼레이터와, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 전해액을 구비하며, 상기 전해액이 화학식(A)-(D)로 표시되는 에테르 화합물로부터 선택되는 불소 용매를 하나 이상 포함하는, 리튬 이차 전지이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화 1]



(상기 식에서, R은 각각 독립적으로, H, F, 또는 완전히 또는 부분적으로 불소화되어 탄소수 1-3의 불소화 알킬기 중 하나를 나타내며, X는 1가 기를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

명세서

청구범위

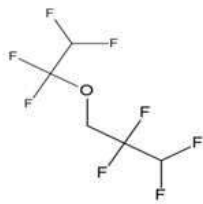
청구항 1

양극과, 세퍼레이터와, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 전해액을 구비하며,

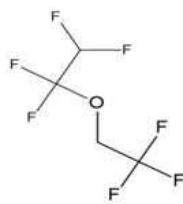
상기 전해액은 FIPME/TFTE, FIPFME/TFTE, DTFEOM/TFTE, DHFPOM/TFTE, FIPME/TFEE, FIPFME/TFEE, DTFEOM/TFEE 및 DHFPOM/TFEE로 이루어진 불소화 에테르 혼합 용매를 포함하는, 리튬 이차 전지.

(TFTE, TFEE, FIPME, FIPFME, DTFEOM, DHFPOM은 하기 화학식이다.)

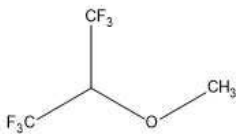
[화 1]



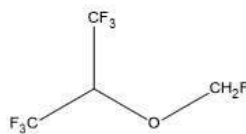
TTFE



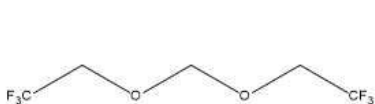
TFEE



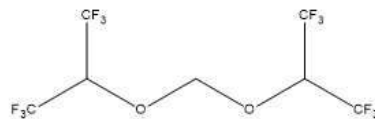
FIPME



FIPFME



DTFEOM



DHFPOM

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해액은 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물인 비불소 용매를 하나 이상 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해액은 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물인 비불소 용매를 2종류 이상 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물이, 에테르 결합을 2개 이상 5개 이하로 포함하는 화합물인, 리튬 이차 전지.

차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전해액은 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 를 리튬염으로서 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 불소화 에테르 용매 합계의 함유량은, 상기 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 20부피% 이상인, 리튬 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 불소화 에테르 용매 합계의 함유량은, 상기 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 50부피% 이상인, 리튬 이차 전지.

청구항 8

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 비불소 용매 합계의 함유량은, 상기 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 10부피% 이상 50부피% 이하인, 리튬 이차 전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래 들어 태양광 또는 풍력 등의 자연 에너지를 전기 에너지로 변환하는 기술이 주목을 받고 있다. 이에 따라 안전성이 높으며 또한 많은 전기 에너지를 축적할 수 있는 축전 장치로서, 다양한 전지가 개발되고 있다.

[0003] 그중에서도 양극과 음극 사이를 리튬 이온이 이동함으로써 충방전을 하는 리튬 이차 전지는, 고전압 및 고에너지 밀도를 나타낸다고 알려져 있다. 전형적인 리튬 이차 전지로는, 양극 및 음극에 리튬 원소를 유지할 수 있는 활물질을 가지고, 당해 양극 활물질과 음극 활물질 사이에서 리튬 이온을 주고받음으로써 충방전을 하는 리튬 이온 이차 전지(LIB)가 알려져 있다.

[0004] 또한 고에너지 밀도화를 실현할 목적으로, 음극 활물질로서, 탄소 재료와 같은 리튬 이온을 삽입할 수 있는 재료 대신, 리튬 금속을 이용하는 리튬 이차 전지(리튬 금속 전지, LMB)가 개발되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 음극으로서 리튬 금속을 베이스로 하는 전극을 이용하는 충전형 전지가 개시되어 있다.

[0005] 또한 고에너지 밀도화 향상이나 생산성 향상 등을 목적으로, 탄소 재료나 리튬 금속과 같은 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 사용하는 리튬 이차 전지가 개발되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 2에는, 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 음극은, 음극 집전체 상에 금속 입자가 형성되고, 충전에 의해 양극으로부터 이동되고, 음극 내의 음극 집전체 상에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차 전지가 개시되어 있다. 특허문헌 2는, 이러한 리튬 이차 전지는, 리튬 금속의 반응성에 의한 문제와 조립 과정에서 발

생하는 문제점을 해결하고, 성능 및 수명이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있음을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본특허공개 2006-500755호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본특허공개 2019-537226호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나 본 발명자들은 상기 특허문헌에 기재된 것을 비롯하여 기존의 전지를 상세하게 검토한 바, 에너지 밀도 및 사이클 특성 중 적어도 어느 하나가 충분하지 않음을 알았다.

- [0008] 예를 들면, 음극 활물질을 갖는 음극을 구비하는 리튬 이차 전지는, 그 음극 활물질이 차지하는 부피나 질량 때문에, 에너지 밀도 및 용량을 충분히 높이기 어려웠다. 또한 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하는 애노드 프리타입 리튬 이차 전지에 대해서도, 기존 타입의 것은 충방전을 반복함으로써 음극 표면 상에 덴드라이트 형상으로 리튬 금속이 형성되기 쉬우며, 단락 및 용량 저하가 발생하기 쉽기 때문에 사이클 특성이 충분하지 않다.

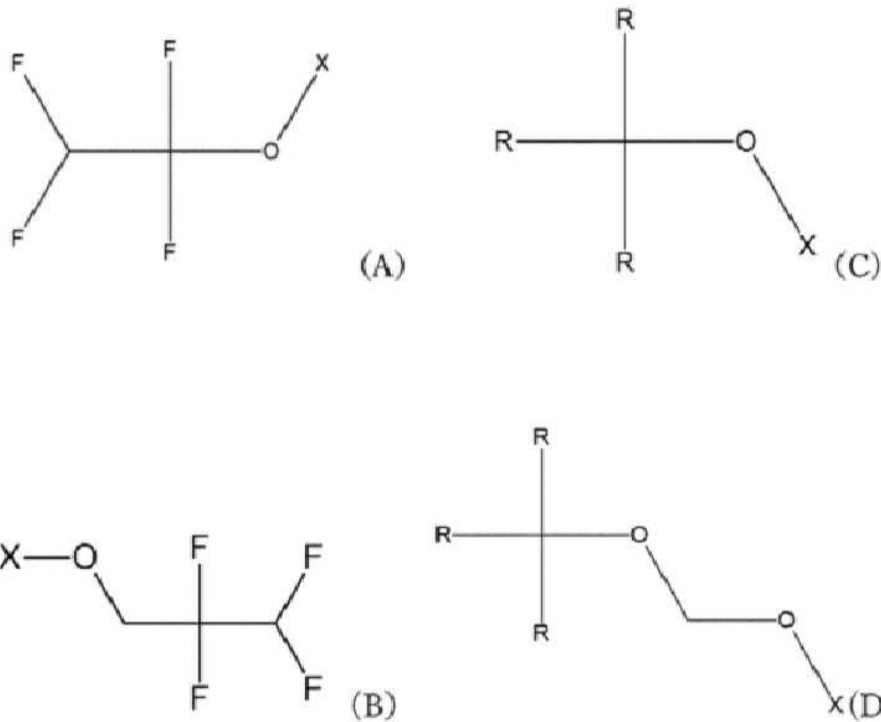
- [0009] 또한 애노드 프리타입 리튬 이차 전지에서, 리튬 금속 석출 시의 불균일한 성장을 억제하기 위해, 전지에 커다란 물리적 압력을 가해 음극과 세퍼레이터의 계면을 고압으로 유지하는 방법도 개발되어 있다. 그러나 이렇게 고압을 인가하기 위해서는 커다란 기계적 기구가 필요하기 때문에, 전지 전체로서는 중량 및 부피가 커져 에너지 밀도가 저하된다.

- [0010] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 에너지 밀도가 높고 사이클 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전지는, 양극과, 세퍼레이터와, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 전해액을 구비하며, 상기 전해액이 화학식(A)-(D)로 표시되는 에테르 화합물로부터 선택되는 불소 용매를 하나 이상 포함한다.

[0012] [화 1]



[0013]

[0014] (상기 식에서,

[0015] R은 각각 독립적으로, H, F, 또는 완전히 또는 부분적으로 불소화되어 탄소수 1-3의 불소화 알킬기 중 어느 하나를 나타내며,

[0016] X는 1가 기를 나타낸다.)

[0017] 이러한 리튬 이차 전지는, 음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하기 때문에 리튬 금속이 음극의 표면에 석출되고 또 그 석출된 리튬 금속이 용해됨으로써 충방전이 행해지기 때문에 에너지 밀도가 높다.

[0018] 또한 본 발명자들은, 전해액 중에 상기 화학식(A)-(D)로 표시되는 불소화 용액을 함유하는 리튬 이차 전지는, 음극 표면에 고체 전해질 계면층(이하, 'SEI층'이라고도 함)이 형성되기 쉽다는 것을 발견했다. SEI층은 이온 전도성을 가지기 때문에, SEI층이 형성된 음극 표면에서의 리튬 석출 반응의 반응성은, 음극 표면의 면 방향에 대해 균일해진다. 따라서 상기 리튬 이차 전지는, 음극 상에 텐드라이트 형상으로 리튬 금속이 성장하는 것을 억제하므로, 사이클 특성이 우수해진다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면 에너지 밀도가 높고 사이클 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 개략 단면도이다.

도 2는 본 실시형태에 따른 리튬 이차 전지 사용의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 아래에서 필요에 따라 도면을 참조하면서 본 발명의 실시형태(이하, '본 실시형태')에 대해 상세하게 설명한다. 도면 중 동일 요소에는 동일한 부호를 붙였으며, 중복되는 설명은 생략했다. 또한 상하 좌우 등의 위치 관계는, 별도로 언급하지 않는 한 도면에 나타난 위치 관계에 기초한다. 아울러 도면의 치수 비율은 도면에 나타난 비율로 한정되지 않는다.

[0022] (리튬 이차 전지)

- [0023] 도 1은, 본 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 개략 단면도이다. 본 실시형태의 리튬 이차 전지(100)는, 양극(120)과, 음극 활물질을 갖지 않는 음극(130)을 구비한다. 또한 리튬 이차 전지(100)에서, 양극(120)과 음극(130)에 대항하는 면과 반대측에 양극 집전체(110)가 배치되며, 양극(120)과 음극(130)의 사이에 세퍼레이터(140)가 배치된다.
- [0024] 아래에서 리튬 이차 전지(100)의 각 구성에 대해 설명한다.
- [0025] (음극)
- [0026] 음극(130)은, 음극 활물질을 갖지 않는다. 본 명세서에서 '음극 활물질'이란, 음극에서의 전극 반응, 즉 산화 반응 및 환원 반응을 일으키는 물질이다. 구체적으로 음극 활물질로는, 리튬 금속, 및 리튬 원소(리튬 이온 또는 리튬 금속)의 호스트 물질을 들 수 있다. 리튬 원소의 호스트 물질이란, 리튬 이온 또는 리튬 금속을 음극에 유지하기 위해 제공되는 물질을 의미한다. 이러한 유지 기구로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 인터칼레이션, 합금화, 금속 클러스터의 흡장 등을 들 수 있으며, 전형적으로는 인터칼레이션을 들 수 있다.
- [0027] 본 실시형태의 리튬 이차 전지는, 전지의 초기 충전 전에 음극이 음극 활물질을 갖지 않기 때문에 음극 상에 리튬 금속이 석출되고, 또 그 석출된 리튬 금속이 전해 용출됨으로써 충방전이 이루어진다. 따라서, 본 실시형태에 따른 리튬 이차 전지는, 음극 활물질을 갖는 리튬 이차 전지와 비교했을 때, 음극 활물질이 차지하는 부피 및 음극 활물질의 질량이 줄어들어, 전지 전체의 부피 및 질량이 작아지므로 에너지 밀도가 원리적으로 높다.
- [0028] 본 실시형태의 리튬 이차 전지는, 전지의 초기 충전 전에 음극이 음극 활물질을 갖지 않으며, 전지의 충전에 의해 음극 상에 리튬 금속이 석출되고, 전지의 방전에 의해 그 석출된 리튬 금속이 전해 용출된다. 따라서, 본 실시형태의 리튬 이차 전지는 전지의 방전 완료 시에도 음극이 음극 활물질을 실질적으로 갖지 않는다. 그 결과 본 실시형태의 리튬 이차 전지에서 음극은 음극 집전체로서 작용한다.
- [0029] 본 실시형태의 리튬 이차 전지를 리튬 이온 전지(LIB) 및 리튬 금속 전지(LMB)와 비교하면, 이하의 점에서 다르다.
- [0030] 리튬 이온 전지(LIB)에서, 음극은 리튬 원소(리튬 이온 또는 리튬 금속)의 호스트 물질을 가지며, 전지의 충전에 의해 관련 물질에 리튬 원소가 충전되고, 호스트 물질이 리튬 원소를 방출함으로써 전지의 방전이 이루어진다. LIB는, 음극이 리튬 원소의 호스트 물질을 갖는다는 점에서, 본 실시형태의 리튬 이차 전지와는 다르다.
- [0031] 리튬 금속 전지(LMB)는, 그 표면에 리튬 금속을 갖는 전극이나, 리튬 금속 단일체를 음극으로서 사용하여 제조된다. 즉, LMB는 전지를 조립한 직후, 즉 전지의 초기 충전 전에 음극이 음극 활물질인 리튬 금속을 갖는다는 점에서, 본 실시형태의 리튬 이차 전지와는 다르다. LMB는, 그 제조 시 가연성 및 반응성이 높은 리튬 금속을 포함하는 전극을 사용하지만, 본 실시형태의 리튬 이차 전지는, 리튬 금속을 갖지 않는 음극을 사용하기 때문에 안전성 및 생산성이 보다 우수하다.
- [0032] 본 명세서에서 음극이 '음극 활물질을 갖지 않는다'는 것은, 음극이 음극 활물질을 갖지 않거나 실질적으로 갖지 않는 것을 의미한다. 음극이 음극 활물질을 실질적으로 갖지 않는다는 것은, 음극에서의 음극 활물질의 함유량이, 음극 전체에 대해 10질량% 이하인 것을 의미한다. 음극에서의 음극 활물질의 함유량은, 음극 전체에 대해, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하며, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다. 음극이 음극 활물질을 갖지 않거나, 음극에서의 음극 활물질의 함유량이 상기의 범위 내에 있음으로써, 리튬 이차 전지(100)의 에너지 밀도가 높아진다.
- [0033] 본 명세서에서 '리튬 금속이 음극 상에 석출된다'는 것은, 음극의 표면, 또는 음극의 표면에 형성된 후술하는 고체 전해질 계면(SEI)층의 표면 중 적어도 한 곳에, 리튬 금속이 석출되는 것을 의미한다. 예를 들면 도 1에서 리튬 금속은, 음극(130)의 표면(음극(130)과 세퍼레이터(140)의 계면)에 석출된다.
- [0034] 본 명세서에서 전지가 '초기 충전 전'이라는 것은, 전지가 조립되고 나서 첫 번째 충전을 할 때까지의 상태를 의미한다. 또한 전지가 '방전 종료 시'라는 것은, 그 이상 전지의 전압을 저하시켜도 방전이 일어나지 않는 상태를 의미하며, 이 때의 전지의 전압은 예를 들면 1.0V 이상 3.8V 이하, 바람직하게는 1.0V 이상 3.0V 이하이다.
- [0035] 본 명세서에서 '음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하는 리튬 이차 전지'란, 전지의 초기 충전 전 또는 방전 종료 시에, 음극이 음극 활물질을 갖지 않는 것을 의미한다. 따라서 '음극 활물질을 갖지 않는 음극'이라는 문구는, '전지의 초기 충전 전 또는 방전 종료 시에 음극 활물질을 갖지 않는 음극', '전지의 충전 상태와 관계없이 리튬 금속 이외의 음극 활물질을 갖지 않을 뿐만 아니라 초기 충전 전 또는 방전 종료 시에 리튬 금속을 갖

지 않는 음극', 또는 '초기 충전 전 또는 방전 종료 시에 리튬 금속을 갖지 않는 음극 집전체' 등으로 바꿔 말할 수 있다. 또한 '음극 활물질을 갖지 않는 음극을 구비하는 리튬 이차 전지'는, 애노드 프리 리튬 전지, 제로 애노드 리튬 전지, 또는 애노드리스 리튬 전지로 바꿔 말할 수 있다.

- [0036] 본 실시형태의 음극은, 전지의 충전 상태에 관계없이 리튬 금속 이외의 음극 활물질의 함유량이 음극 전체에 대해 10질량% 이하이며, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다.
- [0037] 또한 본 실시형태의 음극은, 초기 충전 전 또는 방전 종료 시에 리튬 금속의 함유량이, 음극 전체에 대해 10질량% 이하이며, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다. 음극은, 초기 충전 전 및 방전 종료 시에, 리튬 금속의 함유량이 음극 전체에 대해 10질량% 이하인 것이 바람직하다(그중에서도 리튬 금속의 함유량이 음극 전체에 대해 5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다).
- [0038] 본 실시형태의 리튬 이차 전지는, 전지의 전압이 1.0V 이상 3.5V 이하인 경우에, 리튬 금속의 함유량이 음극 전체에 대해 10질량% 이하일 수 있으며(5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다); 전지의 전압이 1.0V 이상 3.0V 이하인 경우에, 리튬 금속의 함유량이 음극 전체에 대해 10질량% 이하일 수 있고(5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다); 또는, 전지의 전압이 1.0V 이상 2.5V 이하인 경우에, 리튬 금속의 함유량이 음극 전체에 대해 10질량% 이하일 수 있다(5.0질량% 이하인 것이 바람직하나, 1.0질량% 이하일 수도 있고, 0.1질량% 이하일 수도 있고, 0.0질량% 이하일 수도 있다).
- [0039] 또한 본 실시형태의 리튬 이차 전지에서, 전지의 전압이 4.2V인 상태에서 음극 상에 석출된 리튬 금속의 질량 $M_{4.2}$ 에 대한, 전지의 전압이 3.0V인 상태에서 음극 상에 석출된 리튬 금속의 질량 $M_{3.0}$ 의 비 $M_{3.0}/M_{4.2}$ 는, 20% 이하인 것이 바람직하며, 15% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비 $M_{3.0}/M_{4.2}$ 은, 8.0% 이하일 수도 있고, 5.0% 이하일 수도 있고, 3.0% 이하일 수도 있고, 1.0% 이하일 수도 있다.
- [0040] 음극 활물질의 예로는, 리튬 금속 및 리튬 금속을 포함하는 합금, 탄소계 물질, 금속 산화물, 리튬과 합금화하는 금속 및 상기 금속을 포함하는 합금 등을 들 수 있다. 상기 탄소계 물질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 그래핀, 흑연, 하드 카본, 메조포러스 카본, 카본나노튜브, 카본나노혼 등을 들 수 있다. 상기 금속 산화물로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 산화 티탄계 화합물, 산화 주석계 화합물, 산화 코발트계 화합물 등을 들 수 있다. 상기 리튬과 합금화 하는 금속으로는, 예를 들면 규소, 게르마늄, 주석, 납, 알루미늄, 갈륨 등을 들 수 있다.
- [0041] 본 실시형태의 음극으로는, 음극 활물질을 갖지 않으며 집전체로서 사용할 수 있는 것이라면 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, Cu, Ni, Ti, Fe 및, 그 밖에 Li과 반응하지 않는 금속, 이들의 합금, 스테인리스 강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 것을 들 수 있다. 덧붙여, 음극으로 SUS를 이용하는 경우, SUS의 종류로는 기존에 알려진 다양한 것을 이용할 수 있다. 상기와 같은 음극 재료는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 덧붙여, 본 명세서 중 'Li과 반응하지 않는 금속'이란, 리튬 이차 전지의 동작 조건에서, 리튬 이온 또는 리튬 금속과 반응하여 합금화하지 않는 금속을 의미한다.
- [0042] 본 실시형태의 음극으로는 Cu, Ni, Ti, Fe 및, 이들의 합금, 스테인리스 강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 것이 바람직하며, Cu, Ni 및, 이들의 합금, 스테인리스 강(SUS)으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 것이 보다 바람직하다. 음극으로는, Cu, Ni 및, 이들의 합금 또는 스테인리스 강(SUS)이 더욱 바람직하다. 이러한 음극을 사용하면 전지의 에너지 밀도 및 생산성이 더욱 더 우수해진다.
- [0043] 본 실시형태의 음극의 평균 두께는, 4 μ m 이상 20 μ m 이하인 것이 바람직하며, 5 μ m 이상 18 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하고, 6 μ m 이상 15 μ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 전지에서 음극이 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 전지의 에너지 밀도가 더욱 향상된다.
- [0044] (양극)
- [0045] 양극(120)으로는, 일반적으로 리튬 이차 전지에 사용되는 것이라면 별도로 한정하지 않으므로, 리튬 이차 전지의 용도에 따라 알려진 재료를 적절히 선택할 수 있다. 전지의 안정성 및 출력 전압을 향상시키는 관점에서, 양극(120)은 양극 활물질을 갖는 것이 바람직하다.

- [0046] 본 명세서에서 '양극 활물질'이란, 양극에서의 전극 반응, 즉 산화 반응 및 환원 반응을 일으키는 물질이다. 구부피로는, 본 실시형태의 양극 활물질로서는 리튬 원소(전형적으로는 리튬 이온)의 호스트 물질을 들 수 있다.
- [0047] 이러한 양극 활물질로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 금속 산화물 및 금속 인산염을 들 수 있다. 금속 산화물로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 산화 코발트계 화합물, 산화 망간계 화합물, 산화 니켈계 화합물을 들 수 있다. 상기 금속 인산염으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 인산 철계 화합물 및 인산 코발트계 화합물을 들 수 있다. 전형적인 양극 활물질로는, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}(x+y+z=1)$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}(x+y+z=1)$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}(x+y=1)$, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiFeOF , LiNiOF , LiTiS_2 를 들 수 있다. 상기와 같은 양극 활물질은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0048] 양극(120)은, 상기 양극 활물질 이외의 성분을 포함할 수도 있다. 이러한 성분으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 알려진 전도 보조제, 바인더, 폴리머 전해질을 들 수 있다.
- [0049] 양극(120)에서의 전도 보조제로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 카본 블랙, 단층 카본나노튜브(SWCNT), 다층 카본나노튜브(MWCNT), 카본나노파이버(CF), 아세틸렌 블랙 등을 들 수 있다. 또한 바인더로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.
- [0050] 양극(120)에서의 양극 활물질의 함유량은, 양극(120) 전체에 대해 예를 들면 50질량% 이상 100질량% 이하일 수 있다. 전도 보조제의 함유량은, 양극(120) 전체에 대해 예를 들면 0.5질량% 이상 30질량% 이하일 수 있다. 바인더의 함유량은, 양극(120) 전체에 대해 예를 들면 0.5질량% 이상 30질량% 이하일 수 있다. 폴리머 전해질의 함유량은, 양극(120) 전체에 대해 예를 들면 0.5질량% 이상 30질량% 이하일 수 있다.
- [0051] (양극 집전체)
- [0052] 양극(120)의 한쪽에는 양극 집전체(110)가 형성된다. 양극 집전체(110)는, 전지에서 리튬 이온과 반응하지 않는 도전체라면 별도로 한정하지 않는다. 이러한 양극 집전체로는 예를 들면 알루미늄을 들 수 있다.
- [0053] 양극 집전체(110)의 평균 두께는 $4\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, $5\mu\text{m}$ 이상 $18\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $6\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 리튬 이차 전지(100)에서 양극 집전체(110)가 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 리튬 이차 전지(100)의 에너지 밀도가 더욱 향상된다.
- [0054] (세퍼레이터)
- [0055] 세퍼레이터(140)는, 양극(120)과 음극(130)을 분리시킬 때 전지가 단락되는 것을 방지하면서, 양극(120)과 음극(130) 사이의 전하 캐리어가 되는 리튬 이온의 이온 전도성을 확보하기 위한 부재로, 전자 도전성을 갖지 않으며 리튬 이온과 반응하지 않는 재료로 구성된다. 또한 세퍼레이터(140)는 전해액을 유지하는 역할도 담당한다. 세퍼레이터를 구성하는 재료 자체에 이온 전도성은 없으나, 세퍼레이터가 전해액을 유지함으로써 전해액을 통해 리튬 이온이 전도된다. 세퍼레이터(140)는 상기 역할을 담당하는 한 별도로 한정하지 않으나,
- [0056] 예를 들면 다공질의 유기막, 바람직하게는 다공질의 폴리머막, 예를 들면 폴리에틸렌(PE)막, 폴리프로필렌(PP)막, 또는 이들의 적층 구조로 구성된다.
- [0057] 세퍼레이터(140)는, 세퍼레이터 피복층으로 피복될 수도 있다. 세퍼레이터 피복층은, 세퍼레이터(140)의 양쪽면을 피복할 수도 있고, 한쪽면만을 피복할 수도 있다. 세퍼레이터 피복층은, 리튬 이온과 반응하지 않는 부재라면 별도로 한정하지 않으나, 세퍼레이터(140)와, 세퍼레이터(140)에 인접하는 층을 강고하게 접촉시킬 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 세퍼레이터 피복층으로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌 부타디엔 고무와 카복시메틸셀룰로스의 합제(SBR-CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(Li-PAA), 폴리아미드(PI), 폴리아미드이미드(PAI), 아라미드와 같은 바인더를 포함하는 것을 들 수 있다. 세퍼레이터 피복층은, 상기 바인더에 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 질산리튬 등의 무기 입자를 첨가시킬 수도 있다. 덧붙여 세퍼레이터(140)는, 세퍼레이터 피복층을 갖지 않는 세퍼레이터일 수도 있고, 세퍼레이터 피복층을 갖는 세퍼레이터일 수도 있다.
- [0058] 세퍼레이터(140)의 평균 두께는, $30\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하며, $25\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양태에 따르면, 리튬 이차 전지(100)에서 세퍼레이터(140)가 차지하는 부피가 감소하기 때문에, 리튬 이차 전지(100)의 에너지 밀도가 더욱 향상된다. 또한 세퍼레이터(140)의 평균 두께는, $5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하며, $7\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 양

태에 따르면, 양극(120)과 음극(130)을 더욱 더 확실하게 격리할 수 있어, 전지가 단락되는 것을 더욱 억제할 수 있다.

[0059] (전해액)

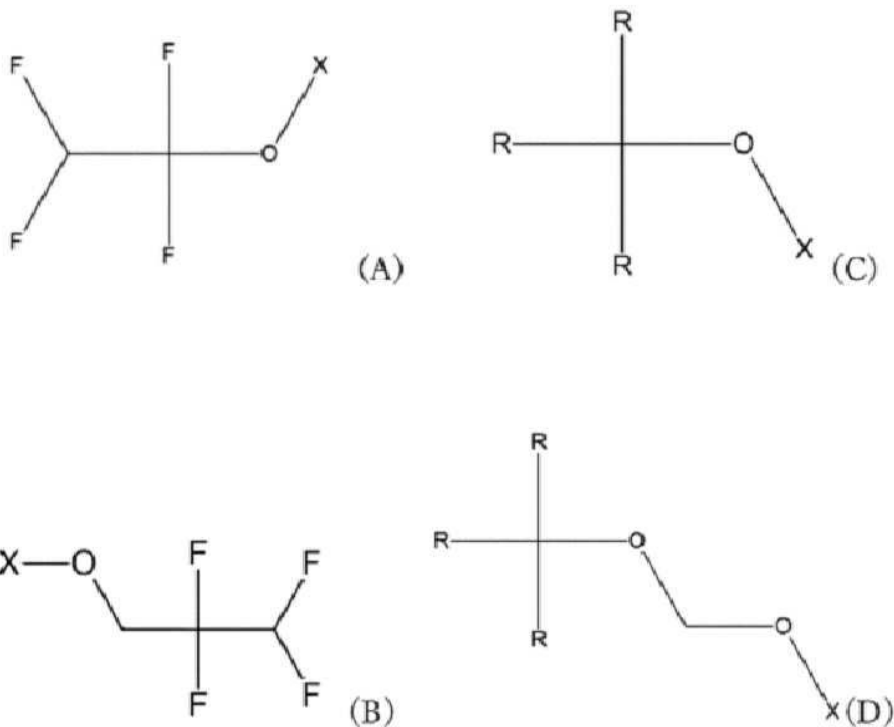
[0060] 리튬 이차 전지(100)는 전해액을 갖는다. 전해액은, 전해질 및 용매를 함유하며 이온 전도성을 갖는 용액으로, 리튬 이온의 도전 경로로서 작용한다. 리튬 이차 전지(100)에서 전해액은, 세퍼레이터(140)에 침윤시킬 수도 있고, 양극 집전체(110)와, 양극(120)과, 세퍼레이터(140)와, 음극(130)의 적층체와 함께 밀폐 용기에 봉입할 수도 있다. 따라서, 전해액을 포함하는 양태에 따르면, 전지의 내부 저항이 더욱 저하되어 에너지 밀도, 용량, 사이클 특성이 더욱 향상된다.

[0061] 전해액을 갖는 애노드 프리타입 리튬 이차 전지에서, 전해액 중의 용매 등이 분해됨으로써 음극 등의 표면에 고체 전해질 계면층(SEI층)이 형성된다. SEI층은, 리튬 이차 전지에서 전해액 중의 성분이 더욱 더 분해되는 것, 및 그로 인한 비가역적인 리튬 이온의 환원, 기체의 발생 등을 억제한다. 또한 SEI층은 이온 전도성을 갖기 때문에, SEI층이 형성된 음극 표면에서, 리튬 금속 석출 반응의 반응성이 음극 표면의 면 방향에 대해 균일해진다. 리튬 이차 전지(100)에서, 특정 불소 용매를 사용하면 음극 표면에 SEI층이 형성되기 쉬워져, 음극 상에 덴드라이트 형상으로 리튬 금속이 성장하는 것을 더욱 억제할 수 있으며, 그 결과 사이클 특성이 더욱 더 향상된다.

[0062] 또한 본 명세서에서 화합물이 '용매로서 포함된다'란, 리튬 이차 전지의 사용 환경에서, 당해 화합물 단일체 또는 다른 화합물과의 혼합물이 액체이면 되는데, 나아가서는 전해질을 용해시켜 용액상에 있는 전해액을 제작할 수 있는 것이면 된다.

[0063] 본 실시형태에서 전해액은, 하기 화학식(A)-(D)로 표시되는 에테르 화합물로부터 선택되는 불소 용매를 하나 이상 포함한다.

[0064] [화 2]



[0065]

[0066] 상기 식에서,

[0067] R은 각각 독립적으로, H, F, 또는 완전히 또는 부분적으로 불소화되어 탄소수 1-3의 불소화 알킬기 중 어느 하나를 나타내며,

[0068] X는 1가 기를 나타낸다.

[0069] X는, 탄소수 1-7의 알킬기 또는, 완전히 또는 부분적으로 불소화된 탄소수 1-7의 불소화 알킬기 중 어느 하나인

것이 바람직하다.

[0070] 화학식(A)-(D)로 표시되는 불소화 에테르 화합물에 의해, 음극 표면에 SEI층이 형성되기 쉬워져, 음극 상에 덴드라이트 형상으로 리튬 금속이 성장하는 것을 더욱 억제할 수 있으며, 그 결과 사이클 특성이 향상되는 이유는, 반드시 명확한 것은 아니나 다음과 같은 이유를 생각해 볼 수 있다.

[0071] 불소화 에테르 화합물(용매)은 Li 이온의 석출 반응과 경쟁하여 환원되거나, Li과 반응함으로써 음극 표면에 반응 생성물로서 연속, 불연속 SEI층을 형성한다. 이 SEI층은, Li 이온이 용매화하는 탄화수소 용매에 대해 척력적으로 작용한다고 생각되며, 탄화수소 용매의 연속, 단속적인 분해를 억제함과 동시에 Li 이온 석출 시의 이탈을 원활하게 하여, Li 금속의 용출 반응 시의 용매화 포텐셜을 완화한다고 추측된다.

[0072] 또한 놀랍게도, 상기 불소 화합물을 함유하는 리튬 이차 전지(100)에 형성되는 SEI층은, 기존의 리튬 이차 전지에 형성되는 SEI층에 비해 이온 전도성이 높은 것을 알 수 있다. 이는, 형성되는 SEI층의 불소 함유율이 높아지고, SEI층에서 리튬 이온의 이동 경로가 증가, 내지는 확장하기 때문인 것으로 추정된다. 단, 그 요인은 상기에 한정되지 않는다.

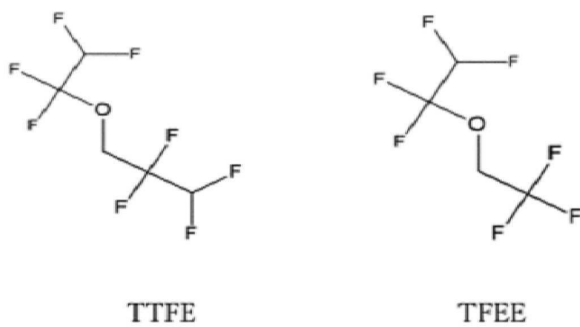
[0073] 화학식 (A) 및 (B)의 쌍방의 구조를 갖는 에테르 화합물로는, 예를 들면 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(TTFE), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 디에톡시메탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 디에톡시프로판 등을 들 수 있다. 상기 불화 알킬 화합물의 효과를 유효하고 확실하게 발휘하는 관점에서, 불소 용매 AB로는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르가 바람직하다.

[0074] 화학식(A)로 표시되는 에테르 화합물로는, 예를 들면 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(TFEE), 메틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 에틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 프로필-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1H,1H,5H-퍼플루오로헨틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르 등을 들 수 있다. 상기 불화 알킬 화합물의 효과를 유효하고 확실하게 발휘하는 관점에서, 불소 용매 A로는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 메틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 에틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르, 1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸-1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르가 바람직하다.

[0075] 화학식(B)로 표시되는 에테르 화합물로는, 예를 들면 디플루오로메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 트리플루오로메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 플루오로메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르 등을 들 수 있다. 상기 불화 알킬 화합물의 효과를 유효하고 확실하게 발휘하는 관점에서, 불소 용매 B로는 디플루오로메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르가 바람직하다.

[0076] 화학식(A)로 표시되는 에테르 화합물 또는 화학식(B)로 표시되는 에테르 화합물로서 바람직하게 사용할 수 있는 TTFE 및 TFEE의 화학식을 아래에 나타낸다.

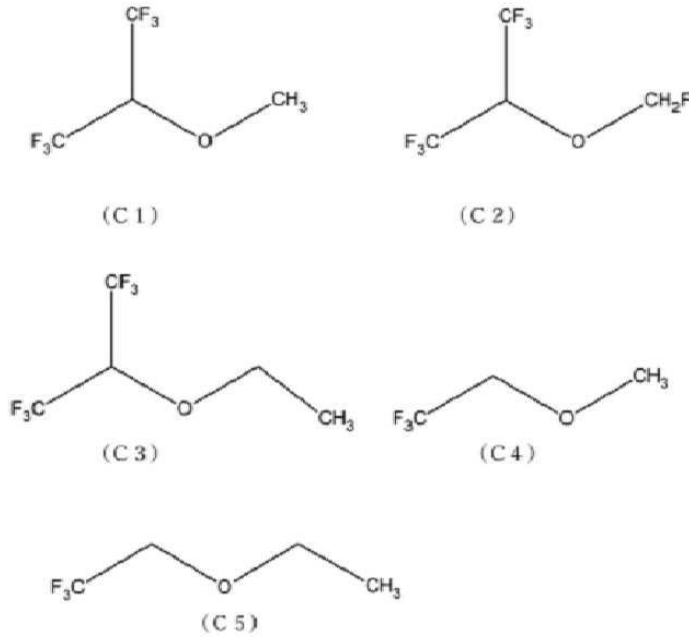
[0077] [화 3]



[0078]

[0079] 화학식(C)로 표시되는 에테르 화합물로는, 하기 화학식(C1) 내지 (C5)로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 화학식(1)의 불소화 에테르 용매로는, 특히 가지 사슬을 갖는 불소화 에테르 용매가 바람직하며, 예를 들면 하기 화학식(C1) 또는 (C2)로 표시되는 불소화 에테르 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

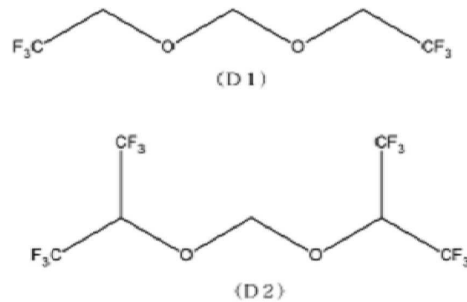
[0080] [화 4]



[0081]

[0082] 화학식(D)의 불소화 디에테르 용매로서, 하기 화학식(D1) 내지 (D2)로 표시되는 불소화 디에테르 용매 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0083] [화 5]



[0084]

[0085] 전해액은 기타 불소 용매를 포함할 수도 있다. 이러한 불소 용매로는, 메틸노나플루오로부틸 에테르, 에틸노나플루오로부틸 에테르, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸 펜탄, 메틸-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 에테르, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필 메틸 에테르, 에틸-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필 에테르, 테트라플루오로에틸 테트라플루오로프로필 에테르 등을 들 수 있다.

[0086] 전해액은 적어도 1종의 불소 용매를 함유하고 있으면 된다. 전해액 중 전해질의 용해도를 더욱 향상시키는 관점, 및 SEI층이 더욱 형성되기 쉬워지는 관점에서, 전해액은 2종 이상의 불소 용매를 함유하는 것이 바람직하다.

[0087] 상술한 불소 용매의 함유량(불소 용매의 총계)은 별도로 한정하지 않으나, 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 20부피% 이상, 30부피% 이상이며, 40부피% 이상인 것이 바람직하고, 50부피% 이상인 것이 보다 바람직하며, 60부피% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70부피% 이상인 것이 더더욱 바람직하다. 불소 용매의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, SEI층이 더욱 형성되기 쉬워지기 때문에, 전지의 사이클 특성이 더욱 더 향상된다. 불소 용매의 함유량의 상한은 별도로 한정되지 않으며, 불소 용매의 함유량은, 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 100부피% 이하일 수도 있고, 95부피% 이하일 수도 있고, 90부피% 이하일 수도 있고, 80부피% 이하일 수도 있다.

[0088] 2종의 불소 용매를 조합하여 사용하는 경우, 화학식(A) 또는 (B)로 표시되는 에테르 화합물에서 선택되는 불소 용매와, 화학식(C) 또는 (D)로 표시되는 에테르 화합물에서 선택되는 불소 용매를 바람직하게 조합할 수 있다. 화학식(A) 또는 (B)로 표시되는 에테르 화합물과, 화학식(C) 또는 (D)로 표시되는 에테르 화합물을 조합하는 경

우의 비율은 1:10~10:1이며, 1:5~5:1, 1:3~3:1, 1:2~2:1, 1:1인 것이 바람직하다.

- [0089] 전해액은 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물인 비불소 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 비불소 용매를 포함함으로써, 전해액 중 전해질의 용해도가 더욱 향상되기 때문에, 전해액의 이온 전도성이 향상되어, 그 결과 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 비불소 용매로는, 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물을 2종류 이상 포함할 수도 있다. 불소 원자를 갖지 않는 에테르 화합물이, 에테르 결합을 2개 이상 5개 이하로 포함하는 폴리에테르 화합물인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 에테르 화합물로는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디메톡시프로판(DMP), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TGM), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DGM), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TetGM), 1,2-디메톡시부탄, 2,3-디메톡시부탄, 1,2-디에톡시프로판, 1,2-디에톡시부탄, 2,3-디에톡시부탄, 디에톡시에탄, 디메틸 에테르, 아세토니트릴, 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 탄산 에틸 메틸, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 인산 트리메틸, 인산 트리에틸 등을 들 수 있다.
- [0090] 비불소 용매의 함유량(불소 용매의 총계)은 별도로 한정하지 않으나, 전해액의 용매 성분의 총량에 대해 5부피% 이상이며, 10부피% 이상인 것이 바람직하고, 15부피% 이상인 것이 보다 바람직하며, 20부피% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30부피% 이하인 것이 더더욱 바람직하다.
- [0091] 전해액에 포함되는 전해질로는, 리튬염이라면 별도로 한정하지 않으나 LiI, LiCl, LiBr, LiF, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiN(SO₂F)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₃CF₃)₂, LiBF₂(C₂O₄), LiB(O₂C₂H₄)₂, LiB(O₂C₂H₄)F₂, LiB(OCOCF₃)₄, LiNO₃, Li₂SO₄ 등을 들 수 있다. 리튬 이차 전지(100)의 에너지 밀도 및 사이클 특성을 더욱 더 우수하게 한다는 관점에서, 리튬염은 LiN(SO₂F)₂, LiPF₆, LiBF₂(C₂O₄)인 것이 바람직하다. 또한 전해액이 LiN(SO₂F)₂, LiPF₆, LiBF₂(C₂O₄) 중 적어도 1종 이상을 함유하면, 음극 표면에서 SEI층의 형성 및 성장이 더욱 촉진되어, 사이클 특성이 더욱 우수한 리튬 이차 전지(100)를 얻을 수가 있게 된다. 아울러 상기 리튬염은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0092] 전해액은 리튬염 이외의 염을 전해질로서 추가로 포함할 수도 있다. 이러한 염으로는, 예를 들면 Na, K, Ca, Mg의 염 등을 들 수 있다.
- [0093] 전해액 중 리튬염의 농도는 별도로 한정하지 않으나 0.5M 이상인 것이 바람직하며, 0.7M 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.9M 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1.0M 이상인 것이 더더욱 바람직하다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내에 있음으로써, SEI층이 더욱 형성되기 쉬워지고 또한 내부 저항이 한층 낮아지게 된다. 특히, 불소 화합물을 용매로서 포함하는 리튬 이차 전지(100)는, 전해액 중의 리튬염의 농도를 높이는 것이 가능하기 때문에, 사이클 특성 및 레이트 성능을 더욱 더 향상시킬 수 있다. 리튬염의 농도의 상한은 별도로 한정하지 않으며, 리튬염의 농도는 10.0M 이하일 수도 있고, 5.0M 이하일 수도 있고, 2.0M 이하일 수도 있다.
- [0094] 본 실시형태의 리튬 이차 전지는, 액체 이외의 상태로 전해액 또는 전해액의 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 예를 들면, 후술하는 세퍼레이터를 조제할 때에 전해액을 첨가함으로써 고체 상태 또는 반고체 상태(겔 상태)의 부재 안에 전해액을 포함하는 전지로 만들 수 있다. 또한 전해액은 전해질로 바뀌 말할 수 있다.
- [0095] 덧붙여 전해액에 불소 용매 및 비불소 용매가 포함되는 것은, 기존에 알려진 각종 방법에 의해 확인할 수 있다. 이러한 방법으로는 NMR 측정법, HPLC-MS 등의 질량 분석법, IR 측정법 등을 예로 들 수 있다.
- [0096] (리튬 이차 전지의 사용)
- [0097] 도 2에 본 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 하나의 사용 양태를 나타낸다. 리튬 이차 전지(200)는, 리튬 이차 전지(100)에서, 양극 집전체(110) 및 음극(130)에, 리튬 이차 전지를 외부 회로에 접속하기 위한 양극 단자(220) 및 음극 단자(210)가 각각 접합된다. 리튬 이차 전지(200)는, 음극 단자(210)를 외부 회로의 한쪽 단에, 양극 단자(220)를 외부 회로의 다른쪽 단에 접속시킴으로써 충전된다. 외부 회로란, 예를 들면 저항, 전원, 장치, 또는 포텐시오 스택 등이다.
- [0098] 양극 단자(220)와 음극 단자(210) 사이에, 음극 단자(210)로부터 외부 회로를 통해 양극 단자(220)로 전류가 흐르는 것처럼 전압을 인가함으로써 리튬 이차 전지(200)가 충전된다. 리튬 이차 전지(200)를 충전함으로써, 음극 상에 리튬 금속이 석출된다.
- [0099] 리튬 이차 전지(200)는, 전지를 조립한 후 첫 번째 충전(초기 충전)에 의해 음극(130)의 표면(음극(130)과 세퍼

레이터(140)의 계면)에 고체 전해질 계면층(SEI층)이 형성될 수도 있다. 형성되는 SEI층으로서는, 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 리튬을 포함하는 무기 화합물, 또는 리튬을 포함하는 유기 화합물 등을 포함할 수도 있다. SEI층의 전형적인 평균 두께는 1nm 이상 10 μ m 이하이다.

- [0100] 충전 후의 리튬 이차 전지(200)에 대해, 양극 단자(220) 및 음극 단자(210)를 필요에 의해 외부 회로를 통해 접속시키면 리튬 이차 전지(200)가 방전된다. 이로 인해 음극 상에 발생한 리튬 금속의 석출이 전해 용출된다.
- [0101] (리튬 이차 전지의 제조 방법)
- [0102] 도 1에 나타난 것과 같은 리튬 이차 전지(100)의 제조 방법으로는, 상술한 구성을 구비하는 리튬 이차 전지를 제조할 수 있는 방법이라면 별도로 한정하지 않으나, 예를 들면 다음과 같은 방법을 들 수 있다.
- [0103] 먼저, 양극(120)을 알려진 제조 방법에 따라, 또는 시판되는 것을 구입하여 준비한다. 양극(120)은 예를 들면 다음과 같이 제조한다. 상술한 양극 활물질, 알려진 전도 보조제, 알려진 바인더를 혼합하여 양극 혼합물을 얻는다. 그 배합비는, 예를 들면, 상기 양극 혼합물 전체에 대해, 양극 활물질이 50질량% 이상 99질량% 이하, 전도 보조제가 0.5질량% 이상 30질량% 이하, 바인더가 0.5질량% 이상 30질량% 이하일 수 있다. 얻어진 양극 혼합물을, 소정의 두께(예를 들면 5 μ m 이상 1mm 이하)를 갖는 양극 집전체로서의 금속 포일(예를 들면 Al 포일)의 한쪽 면에 도포하고, 프레스 성형한다. 얻어진 성형체를 펀칭 가공을 통해 소정의 크기로 펀칭하여, 양극 집전체(110) 상에 형성된 양극(120)을 얻는다.
- [0104] 다음으로, 음극(130)은, 상술한 음극 재료, 예를 들면 1 μ m 이상 1mm 이하의 금속 포일(예를 들면 전해 Cu 포일)을, 설��파믹산을 포함하는 용제로 세정하여 준비할 수 있다.
- [0105] 다음으로, 상술한 구성을 갖는 세퍼레이터(140)를 준비한다. 세퍼레이터(140)는 기존에 알려진 방법으로 제조할 수도 있고, 시판되는 것을 이용할 수도 있다. 전해액은, 상기한 용매에 상기한 전해질(전형적으로는 리튬염)을 용해시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0106] 다음으로, 위와 같이 하여 얻어진, 양극(120)이 형성된 양극 집전체(110), 세퍼레이터(140), 음극(130)을, 이 순서로 적층함으로써 도 1에 나타난 적층체를 얻는다. 위와 같이 하여 얻어진 적층체를, 전해액과 함께 밀폐 용기에 봉입함으로써 리튬 이차 전지(100)를 얻을 수 있다. 밀폐 용기로는 별도로 한정하지 않으나 예를 들면, 라미네이트 필름을 들 수 있다.
- [0107] 또한 본 명세서에서 '에너지 밀도가 높다' 또는 '고에너지 밀도이다'란, 전지의 총 부피 또는 총 질량당 용량이 높은 것을 의미하나, 800Wh/L 이상 또는 350Wh/kg 이상인 것이 바람직하고, 900Wh/L 이상 또는 400Wh/kg 이상인 것이 보다 바람직하며, 1000Wh/L 이상 또는 450Wh/kg 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0108] 또한 본 명세서에서 '사이클 특성이 우수하다'란, 일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수의 충방전 사이클 전후에, 전지 용량의 감소율이 낮은 것을 의미한다. 즉, 초기 충전 후의 첫 번째 방전 용량과, 일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수의 충방전 사이클 후의 방전 용량을 비교했을 때, 충방전 사이클 후의 방전 용량이, 초기 충전 후의 첫 번째 방전 용량에 대해 거의 감소하지 않은 것을 의미한다. 여기서 '일반적인 사용 시에 상정 가능한 횟수'란, 리튬 이차 전지가 사용되는 용도에 따라 다르지만, 예를 들면 20회, 30회, 50회, 70회, 100회, 300회, 또는 500회이다. 또한 '충방전 사이클 후의 방전 용량이, 초기 충전 후의 첫 번째 방전 용량에 대해 거의 감소하지 않았다'는 것은, 리튬 이차 전지가 사용되는 용도에 따라 다르지만, 예를 들면 충방전 사이클 후의 방전 용량이 초기 충전 후의 첫 번째 방전 용량에 대해, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 또는 85% 이상인 것을 의미한다.
- [0109] 상기 본 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시로, 본 발명을 그 본 실시형태로만 한정하고자 하지 않으며, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한 여러 가지로 변형이 가능하다. 예를 들어 양극 집전체, 양극, 세퍼레이터, 음극의 적층체 사이에 추가 기능층을 삽입할 수도 있다.
- [0110] **실시예**
- [0111] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 본 발명은 하기 실시예에 의해 결코 한정되지 않는다.
- [0112] [실시예]
- [0113] 다음과 같이 리튬 이차 전지를 제작했다.

- [0114] 먼저, 두께 8 μ m의 전해 Cu 포일을, 설파믹산을 포함하는 용제로 세정한 후에 수세했다. 계속해서 전해 Cu 포일을, 음극 코팅제에 해당하는 1H-benzotriazole(1H-벤조트리아졸)을 함유하는 용액에 침지시킨 후, 건조시키고 추가로 수세함으로써, 음극 코팅제가 코팅된 Cu 포일을 얻었다. 얻어진 Cu 포일을 소정의 크기(45mm X 45mm)로 펀칭하여, 음극을 얻었다.
- [0115] 세퍼레이터로서, 12 μ m의 폴리에틸렌 미세 다공막의 양면에 2 μ m의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)가 코팅된, 두께 16 μ m, 소정 크기(50mm X 50mm)의 세퍼레이터를 준비했다.
- [0116] 양극은 다음과 같이 제조했다. 양극 활물질로서 LiNi_{0.85}Co_{0.12}Al_{0.03}O₂를 96질량부, 전도 보조제로서 카본블랙을 2질량부, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 2질량부 혼합한 것을, 양극 집전체에 해당하는 12 μ m의 Al 포일의 한쪽면에 도포하고, 프레스 성형했다. 얻어진 성형체를 펀칭 가공을 통해 소정의 크기(40mm X 40mm)로 펀칭하여, 양극 집전체에 형성된 양극을 얻었다.
- [0117] 불소 용매와 비불소 용매를 혼합한 용매에, 리튬염으로서 LiN(SO₂F)₂(LiFSI)를 용해시켜, 1.2M FSI용액으로 이루어진 전해액을 조제했다. 불소 용매와 비불소 용매의 조합 매트릭스를 표 1에 나타낸다. 실시예에서는, 불소 화 에테르 용매로서, TTFE, TFEE, 화학식(C1)으로 표시되는 에테르 화합물(FIPME), 화학식(C2)로 표시되는 에테르 화합물(FIPFME), 화학식(D1)으로 표시되는 에테르 화합물(DTFEOM), 화학식(D2)으로 표시되는 에테르 화합물(DHFPOM) 중 1종 또는 2종을 사용했다. 비불소 용매로서, 1,2-디메톡시에탄(DME), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(TGM), 1,2-디메톡시프로판(DMP), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DGM), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TetGM) 중 어느 하나를 사용했다. 불소 용매와 비불소 용매의 혼합비는, 용량비로 80:20으로 설정했다.
- [0118] 위와 같이 하여 얻어진 양극이 형성된 양극 집전체, 세퍼레이터, 음극을, 이 순서로 양극이 세퍼레이터와 대향하도록 적층함으로써 적층체를 얻었다. 또한 양극 집전체 및 음극에, 각각 100 μ m의 Al 단자 및 100 μ m의 Ni 단자를 초음파 용접으로 접합한 후, 라미네이트 외장체에 봉입했다. 이어서, 상기와 같이 제조한 전해액을 상기 외장체에 주입했다. 외장체를 밀봉함으로써 리튬 이차 전지를 얻었다.
- [0119] [사이클 특성의 평가]
- [0120] 다음과 같이 각 실시예에서 제작한 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 평가했다.
- [0121] 제작한 리튬 이차 전지(25 $^{\circ}$ C, 32mAh의 셀)를, 0.1C의 충전 레이트로 CC충전한 후, 0.3C의 방전 레이트로 CC방전하는 사이클을, 온도 25 $^{\circ}$ C의 환경에서 반복했다. 각 예에 대해, 그 방전 용량이 초기 용량의 80%가 되었을 때의 사이클 횟수(표 중 '사이클 횟수')를 표 1에 나타낸다. 아울러 표 1에서는, 혼합 용매를 사용한 경우에는 혼합 용매 중의 용매의 비율(용량비)을 괄호로 명기했다(예를 들면, 50/50).

표 1

[0122]

		불소용매					
		FIPME	FIPFME	DTFEOM	DHFPOM	TTFE	TFEE
비불소 용매	DME	162	163	162	165	181	179
	TGM	144	147	141	143	172	170
	DMP	167	169	171	174	185	183
	TetGM	141	139	134	141	169	166

[0123] 표 1에는, 불소 용매 6종과 비불소 용매 4종의 조합에 의한 24종류의 전해액을 각각 구비하는 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 나타냈다. 예를 들어, 불소 용매 DTFEOM과 비불소 용매 DME의 혼합 용매를 포함하는 전해액을 사용한 리튬 이차 전지의 사이클 특성은 162회이다.

[0124] 다음으로, 불소화 에테르 용매와 다른 불소 용매를 혼합하여 사용하고, 또한 비불소 용매에 대해서도 혼합 용매를 사용하여 전해액을 조제하고, 이들 전해액을 사용한 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 상기와 동일한 방법으로 평가했다. 표 2에 사이클 특성의 평가 결과를 나타낸다. 불소화 에테르 용매와 혼합하는 불소 용매로서, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(TTFE, 불소 용매 AB에 상당함), 또는 TFEE(1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, 불소 용매 A에 상당함)를 사용했다. 표 2, 3에서는, 표 1과 마찬가지로 혼합 용매 중의 용매의 비율(용량비)을 괄호로 명기했다.

표 2

[0125]

		불소화에테르용매의 혼합계				
		FIPME/ TTFE(50/50)	FIPFME/ TTFE(50/50)	DTFEOM/ TTFE(50/50)	DHFPOM/ TTFE(50/50)	FIPME/ TFEE(50/50)
비불소 용매의 혼합계	DGM/DME(20/80)	192	199	194	196	198
	TGM/DME(20/80)	189	196	192	193	194
	DMP/DME(20/80)	197	201	198	199	202
	TetGM/DME(20/80)	193	197	193	194	196

표 3

[0126]

		불소화에테르용매의 혼합계				
		FIPFME/ TFEE(50/50)	DTFEOM/ TFEE(50/50)	DHFPOM/ TFEE(50/50)	FIPME/ TFEE(95/5)	FIPME/ TFEE(20/80)
비불소 용매의 혼합계	DGM/DME(20/80)	202	199	197	159	161
	TGM/DME(20/80)	197	192	189	144	154
	DMP/DME(20/80)	203	201	202	168	177
	TetGM/DME(20/80)	196	191	192	138	146

[0127] 표 2, 3에는, 불소 용매의 혼합 용매 10종과 비불소 용매의 혼합 용매 4종의 조합에 의한 40종류의 전해액을 각각 구비하는 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 나타냈다.

[0128] [비교예]

[0129] 비교예 1로서, 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)(30부피%/70부피%)의 혼합 용매에, 리튬염으로서 LiPF₆를 용해시켜, 1M LiPF₆용액으로 이루어진 전해액을 사용한 점을 제외하고는, 실시예와 동일하게 리튬 이차 전지를 제작하여 사이클 특성을 평가했다.

[0130] 비교예 2로서, 1,2-디메톡시에탄(DME)으로 이루어진 용매에, 리튬염으로서 LiN(SO₂F)₂(LiFSI)를 용해시켜, 5M LiFSI 용액으로 이루어진 전해액을 사용한 점을 제외하고는, 실시예와 동일하게 리튬 이차 전지를 제작하여 사이클 특성을 평가했다.

[0131] 아래에 비교예 1 내지 2의 평가 결과를 나타낸다.

표 4

[0132]

	조성	사이클특성
비교예1	1M LiPF ₆ , EC/EMC(30/70)	2
비교예2	5M LiFSI, DME	32

[0133] 표 1 내지 4에 나타난 것처럼, 모든 실시예에서, 비교예에 비해 사이클 특성이 향상되었다. 또한 표 2, 3에 나타난 비불소 용매의 혼합계 및 불소화 에테르 용매의 혼합계를 사용함으로써, 사이클 특성을 더욱 향상시키는 효과를 얻을 수 있었다.

[0134] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 에너지 밀도가 높고 사이클 특성이 우수하기 때문에 다양한 용도로 사용되는 축전 장치로서 산업상의 이용 가능성을 갖는다.

부호의 설명

[0135]

100, 200, 300: 리튬 이차 전지

110: 양극 집전체

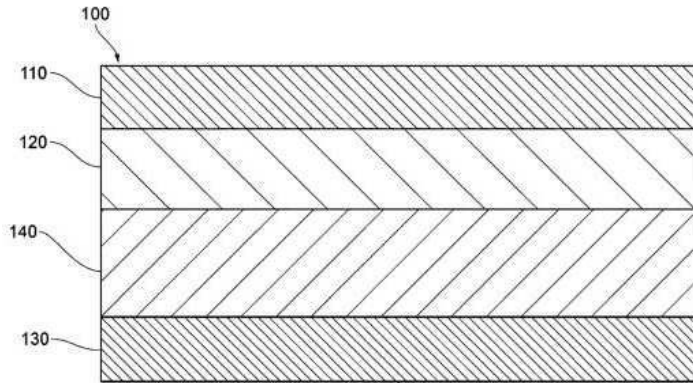
120: 양극

130: 음극

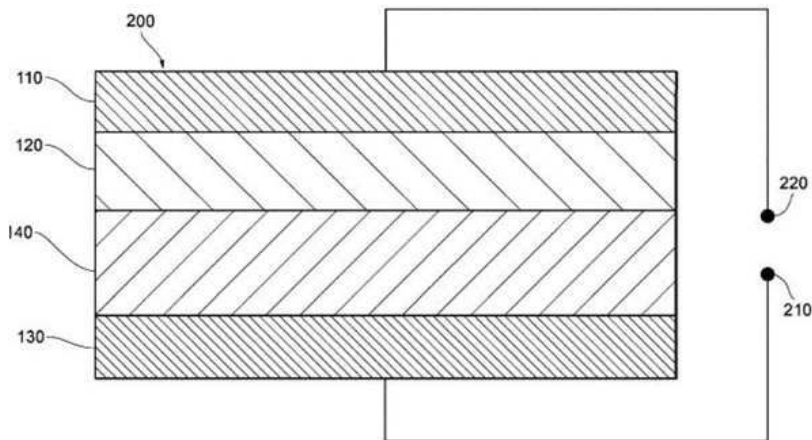
- 140: 세퍼레이터
- 210: 음극 단자
- 220: 양극 단자

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

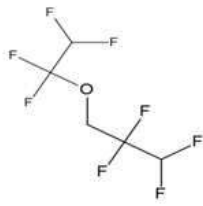
【변경전】

양극과, 세퍼레이터와, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 전해액을 구비하며,

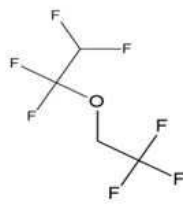
상기 전해액은 FIPME/TFE, FIPFME/TFE, DTFEOM/TFE, DHFPOM/TFE, FIPME/TFEE, FIPFME/TFEE, DTFEOM/TFEE 및 DHFPOM/TFEE로 이루어진 불소화 에테르 혼합 용매를 포함하는, 이차 전지.

(TFE, TFEE, FIPME, FIPFME, DTFEOM, DHFPOM은 하기 화학식이다.)

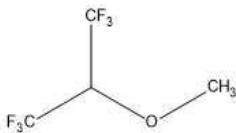
[화 1]



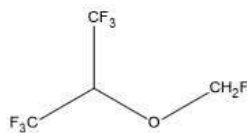
TTFE



TFEE



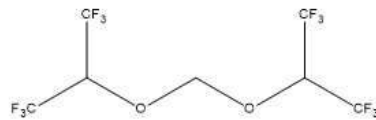
FIPME



FIPFME



DTFEOM



DHFPOM

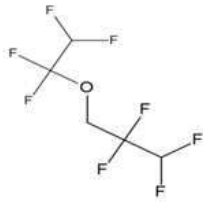
【변경후】

양극과, 세퍼레이터와, 음극 활물질을 갖지 않는 음극과, 전해액을 구비하며,

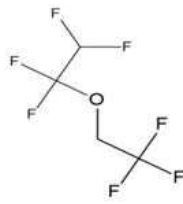
상기 전해액은 FIPME/TTFE, FIPFME/TTFE, DTFEOM/TTFE, DHFPOM/TTFE, FIPME/TFEE, FIPFME/TFEE, DTFEOM/TFEE 및 DHFPOM/TFEE로 이루어진 불소화 에테르 혼합 용매를 포함하는, 리튬 이차 전지.

(TTFE, TFEE, FIPME, FIPFME, DTFEOM, DHFPOM은 하기 화학식이다.)

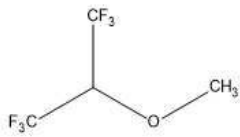
[화 1]



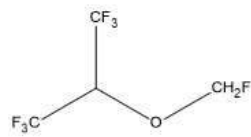
TTFE



TFEE



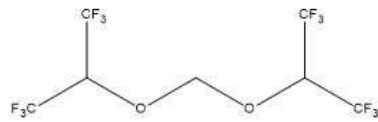
F1PME



F1PFME



DTFEOM



DHFPOM