



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0047656
(43) 공개일자 2017년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0148026
(22) 출원일자 2015년10월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
서진아
경기도 수원시 영통구 매영로415번길 50, 303호 (영통동)
김동영
경기도 용인시 기흥구 흥덕2로118번길 26, 901동 704호 (영덕동, 흥덕마을9단지이던하우스아파트) (뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

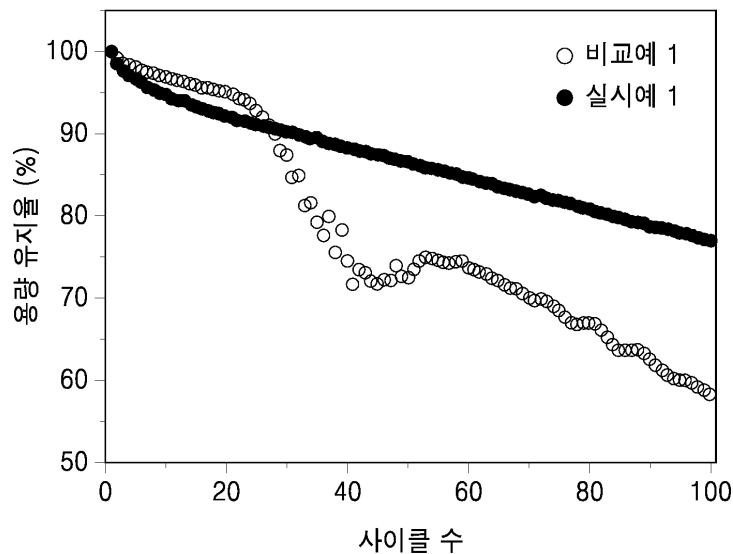
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

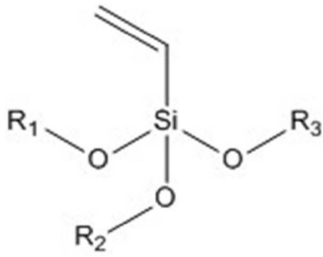
리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 개시된 리튬 이차전지용 비수 전해액 (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



은 불소 함유 리튬염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 유기실리콘 화합물을 포함한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃는 각각 서로 독립적으로 C1-C10 알킬기이다.

상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 이를 포함하는 리튬 이차전지의 용량 특성 및 수명 특성을 향상시키고, 저항을 감소시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

박호상

서울특별시 송파구 동남로3길 17-6, 203호 (가락동)

강윤석

경기도 성남시 분당구 내정로 152, 133동 3001호 (수내동, 파크타운롯데아파트)

박인선

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1304호 (권선동, 수원아이파크시티4단지)

명세서

청구범위

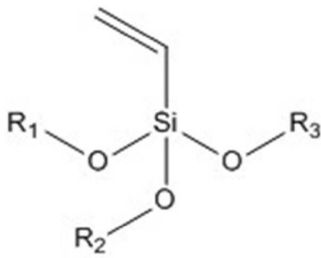
청구항 1

불소 함유 리튬염;

유기용매; 및

상기 화학식 1로 표시되는 유기실리콘 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃는 각각 서로 독립적으로 C1-C10 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기실리콘 화합물의 함량은 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액의 총 중량을 기준으로 하여 0.05~10중량% 인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불소 함유 리튬염의 음이온은 F⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 기타 리튬염을 더 포함하고, 상기 기타 리튬염의 음이온은 Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, ClO₄⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 또는 이들의 조합을 더 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 에테르, 에스테르, 아마이드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통 또는 이들의 조합을 더 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 보다 상세하게는 특정 구조의 유기 실리콘 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다.

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차전지는 비수 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬의 흡장이 가능한 구조를 갖는, 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본, 실리콘 또는 이들의 조합을 포함하는 다양한 형태의 탄소계 재료가 사용되어 왔다.

[0005] 리튬 이차전지의 비수 전해액으로는 유기용매에 용해된 리튬염이 사용된다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 불소 함유 리튬염이 사용된다. 상기 불소 함유 리튬염은 리튬 이차전지가 운전될 때 분해되어 불화수소(HF)를 생성하며, 이렇게 생성된 불화수소는 음극과 비수 전해액 사이의 계면에 형성된 피막층(solid electrolyte interface: SEI)을 분해시킬 뿐만 아니라, 양극으로부터 금속 이온을 용출시켜 전지의 성능을 열화시키는 문제점이 있다.

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 불소 함유 리튬염을 리튬 이차전지의 비수 전해액에 사용하는 경우, 전지의 운전시 발생하는 불화수소를 제거하거나 및/또는 음극과 비수 전해액 사이의 계면에 안정한 피막층(SEI)을 형성할 수 있는 새로운 첨가제의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는 특정 구조의 유기실리콘 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 구현예는 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

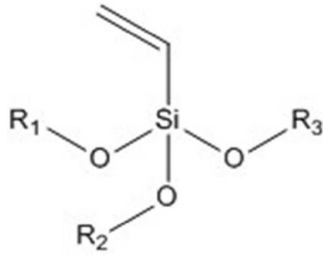
[0009] 본 발명의 일 측면은,

[0010] 불소 함유 리튬염;

[0011] 유기용매; 및

[0012] 하기 화학식 1로 표시되는 유기실리콘 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃는 각각 서로 독립적으로 C1-C10 알킬기이다.

[0016] 상기 유기실리콘 화합물의 함량은 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액의 총 중량을 기준으로 하여 0.05~10중량% 일 수 있다.

[0017] 상기 불소 함유 리튬염의 음이온은 F⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 기타 리튬염을 더 포함하고, 상기 기타 리튬염의 음이온은 Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, ClO₄⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 유기용매는 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 측면은,

[0022] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차전지용 비수 전해액은 이를 포함하는 리튬 이차전지의 용량 특성 및 수명 특성을 향상시키고, 저항을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차전지를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 원통형 셀의 수명 특성을 충방전 사이클 수에 따른 용량 유지율의 변화로서 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 2~4에서 제조된 원통형 셀의 수명 특성을 충방전 사이클 수에 따른 비용량 변화로서 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 음극 표면의 SEM 사진이다.

도 5는 실시예 2~4에서 각각 제조된 음극 표면의 SEM 사진이다.

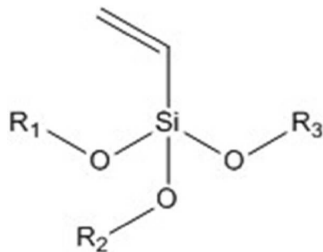
도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 원통형 셀의 충방전 사이클 수에 따른 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 2~4에서 각각 제조된 원통형 셀의 충방전 사이클 수에 따른 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 명세서에서, 용어 「유기실리콘 화합물」은 탄소-실리콘(C-Si) 결합을 갖는 화합물을 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서, 용어 「알킬기」는 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 (또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말한다.
- [0027] 상기 「알킬기」의 비제한적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, iso-아밀기, n-헥실기, 3-메틸헥실기, 2,2-디메틸펜틸기, 2,3-디메틸펜틸기, n-헵틸기 등을 들 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서, 용어 「치환된 알킬기」는 알킬기 중의 수소 원자가 수소 이외의 치환기(할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등)로 치환된 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서, 「방전」이란 음극으로부터 리튬 이온이 탈리되는 과정을 의미하고, 「충전」이란 리튬 이온이 음극으로 삽입되는 과정을 의미한다.
- [0030] 이하, 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 상세히 설명한다.
- [0031] 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차전지용 비수 전해액은 불소 함유 리튬염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 유기실리콘 화합물을 포함한다.

[0032] [화학식 1]



- [0033] 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃는 각각 서로 독립적으로 C1-C10 알킬기이다.
- [0034] R₁, R₂ 또는 R₃의 탄소수가 10을 초과하는 경우에는 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액의 이온전도도가 지나치게 감소할 수 있다.
- [0035] 상기 유기실리콘 화합물은 실리콘-산소(Si-O) 결합을 가지고 있어서 상기 리튬 이차전지가 운전될 때 상기 불소 함유 리튬염이 분해되어 생성되는 불화수소(HF)를 제거할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기실리콘 화합물이 불화수소와 반응하여 상기 유기실리콘 화합물 중의 Si-O 결합이 끊어지고 실리콘-불소(Si-F) 결합이 생성될 수 있다. 즉, 상기 유기실리콘 화합물은 불화수소를 청소할 수 있다. 따라서, 상기 유기실리콘 화합물은 불화수소로 인해 발생하는 종래의 문제점, 즉 음극과 비수 전해액 사이의 계면에 형성된 피막층(solid electrolyte interface: SEI)을 분해시킬 뿐만 아니라, 양극으로부터 금속 이온을 용출시켜 전지의 성능을 열화시키는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 유기실리콘 화합물은 탄소-탄소 이중결합(C=C 결합)을 가지고 있어서 상기 리튬 이차전지가 운전될 때 음극으로부터 전자를 받아 호모 중합되어 음극과 비수 전해액 사이의 계면에 안정한 피막층(SEI)을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기실리콘 화합물에 포함된 C=C 결합이 음극으로부터 전자를 받아 파괴되어 라디칼을 형성하며, 상기 라디칼이 주변의 다른 C=C 결합과 반응하여 호모 중합체를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 유기실리콘 화합물은 이를 비수 전해액의 성분(예를 들어, 첨가제)으로서 포함하는 리튬 이차전지의 수명 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 상기 유기실리콘 화합물의 함량은 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액의 총 중량을 기준으로 하여 0.05~10중량% 일 수 있다. 상기 유기실리콘 화합물의 함량이 상기 범위이내이면, 용량 특성 및 수명 특성이 우수하고, 저항이 낮은 리튬 이차전지를 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 리튬염은 0.6~2.0M, 예를 들어, 0.7~1.6M의 농도 범위 내에서 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위(0.6M~2.0M)이내이면, 상기 비수 전해액의 이온전도도가 높아 상기 비수 전해액의 성능이 우수하고, 상기 비수 전해액의 점도가 적당하여 리튬 이온의 이동성이 우수하다.

- [0040] 상기 불소 함유 리튬염의 음이온은 F^- , BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 기타 리튬염을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 기타 리튬염의 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, ClO_4^- , $CH_3CO_2^-$, SCN^- 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 에테르, 에스테르, 아마이드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액의 대표적인 예는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 이들의 할로겐화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 비수 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있다. 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도 및 저유전율의 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 비수 전해액을 만들 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 유기용매 중 에테르는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 에테르, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 유기용매 중 에스테르는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 종래 알려진 SEI(solid electrolyte interface)막 형성용 첨가제를 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위에서 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 SEI막 형성용 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화설통, 불포화 설통, 비환형 설통 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 환형 설파이트는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 포화 설통은 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 불포화 설통은 에텐설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 비환형 설통은 디비닐설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 SEI막 형성용 첨가제의 함량은 상기 첨가제의 구체적인 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 SEI막 형성용 첨가제의 함량은 상기 리튬이차 전지용 비수 전해액의 총 중량을 기준으로 하여 0.01~10중량 부일 수 있다.
- [0050] 한편, 본 발명의 다른 구현에는 상기 리튬이차 전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0051] 상기 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 상기 리튬이차 전지용 비수 전해액을 주입하여 제조된다. 상기 양극 및 음극은 각각 활물질, 바인더 및 도전제를 용

매와 혼합하여 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 알루미늄 등의 집전체에 도포한 후 건조 및 압착하여 제조될 수 있다.

[0052] 상기 양극의 활물질은 리튬 함유 전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극의 활물질은 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al)과 같은 금속이나 금속 산화물로 코팅될 수 있다. 또한, 상기 양극의 활물질은 상기 리튬 함유 전이금속 산화물에 부가하거나 또는 상기 리튬 함유 전이금속 산화물을 대체하여 리튬 함유 전이금속 황화물(sulfide), 리튬 함유 전이금속 셀레니드(selenide), 리튬 함유 전이금속 할로젠화물(halide) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 음극의 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있으며, 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 TiO_2 , SnO_2 와 같은 금속 산화물도 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 음극의 활물질로 탄소재를 사용할 수 있는데, 상기 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 상기 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 상기 고결정성 탄소로는 천연흑연, 인조흑연, 키시흑연(Kishgraphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[0054] 상기 바인더는 상기 활물질과 상기 도전체를 결합시켜서 집전체에 고정시키는 역할을 수행한다. 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리프로필렌, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐알코올, 스티렌부타디엔 고무 등 리튬 이온 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 도전체로는 인조 흑연; 천연 흑연; 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙; 채널 블랙; 램프 블랙; 썬멀 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 알루미늄, 니켈 등의 금속 분말 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 분리막으로는 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)과 같은 단일 올레핀, 올레핀의 복합체, 폴리아미드(PA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐클로라이드(PVC) 등을 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지(10)를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 리튬 이차전지(10)는 양극(13), 음극(11) 및 분리막(12)을 포함한다.

[0060] 전술한 양극(13), 음극(11) 및 분리막(12)이 와인딩되거나 접혀서 전지 케이스(14)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스(14)에 비수 전해액(미도시)이 주입되고 캡 어셈블리(cap assembly)(15)로 밀봉되어 리튬 이차전지(10)가 완성된다. 전지 케이스(14)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차전지(10)는 대형 박막형 전지일 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

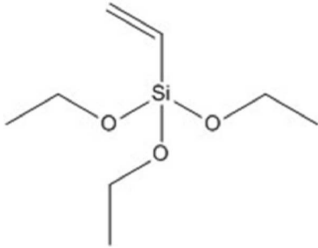
[0062] 실시예 1~4

[0063] (비수 전해액의 제조)

[0064] 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1H, 1H, 5H-옥타플루오로펜틸 에테르(HFE) 40중량%, 디메틸카보네이트(DMC) 45중량%, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 15중량%를 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 상기 혼합액에 리튬염으로서

LiPF₆ 및 유기실리콘 화합물로서 하기 화학식 2로 표시되는 트리에톡시비닐실란을 첨가하였다. 결과로서, 1.3M의 LiPF₆ 농도를 갖는 비수 전해액을 얻었다. 또한, 상기 비수 전해액 중 트리에톡시비닐실란의 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
트리에톡시비닐실란의 함량(중량%)	1	0.5	2	4

[0067]

[0069] (원통형 셀의 제조)

[0070] 양극 활물질로서 Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂(OLO), 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 덴카블랙(Denka black)을 각각 92:4:4의 중량비로 혼합하여 고형 혼합물을 얻었다. 이후, 상기 고형 혼합물을 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질층 형성용 조성물을 얻었다. 이후, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 두께 15 μ m의 알루미늄 호일에 코팅하고, 상기 코팅된 알루미늄 호일을 90 $^{\circ}$ C로 조절된 오븐에서 약 2시간 동안 1차 건조한 후 120 $^{\circ}$ C의 진공오븐에서 약 2시간 동안 2차 건조하여 용매를 완전히 증발시켰다. 이어서 상기 결과물을 압연 및 편칭하여 양극을 제조하였다.

[0071] 상기 제조된 양극과 실리콘 음극(대한민국특허출원 제2013-0080493호에 따라 제조된 실리콘-카본 복합 음극 활물질), 폴리프로필렌 분리막(Teijin사) 및 실시예 1에서 제조된 비수 전해액을 사용하여 18650 규격의 원통형 셀을 제조하였다.

[0072] 비교예 1

[0073] (비수 전해액의 제조)

[0074] 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸 에테르(HFE) 40중량%, 디메틸카보네이트(DMC) 45중량%, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 15중량%를 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 상기 혼합액에 리튬염으로서 LiPF₆를 첨가하였다. 결과로서, 1.3M의 LiPF₆ 농도를 갖는 비수 전해액을 얻었다.

[0075] (원통형 셀의 제조)

[0076] 상기 실시예 1~4에서 제조된 비수 전해액 대신에 비교예 1에서 제조된 비수 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1~4와 동일한 방법으로 원통형 셀을 제조하였다.

[0078] 평가예

[0079] 평가예 1: 비용량 및 용량 유지율 평가

[0080] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에서 각각 제조된 원통형 셀의 충방전 테스트를 하기와 같은 방법으로 실시하였다.

[0081] 먼저, 상기 원통형 셀을 25 $^{\circ}$ C에서 0.05C로 전압이 4.55V에 이를 때까지 정전류 충전을 실시하였다. 이어서, 방전시 전압이 2.0V에 이를 때까지 0.05C의 정전류로 방전하였다(화성단계의 첫번째 사이클).

[0082] 이어서, 상기 코인셀을 25 $^{\circ}$ C에서 0.1C의 전류로 전압이 4.55V에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전

시 전압이 2.0V에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하였다(화성단계의 두번째 사이클). 이 싸이클을 한번 더 반복하였다(화성단계의 세번째 사이클).

[0083] 다음에, 상술한 화성단계를 거친 코인셀을 25℃에서 1C의 전류로 전압이 4.45V에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시 전압이 2.0V에 이를 때까지 1C의 정전류로 방전을 실시하였다. 이때의 방전 용량을 측정하였으며, 이를 첫번째 사이클의 방전용량 또는 초기 용량으로 기록하였다. 이러한 충방전 사이클을 100번째 사이클까지 반복적으로 실시하였다.

[0084] 상기 각 사이클에서 측정된 방전용량을 비용량(specific capacity)으로 기록하였다.

[0085] 또한, 각 사이클에서 측정된 방전용량으로부터 하기 수학적 식 1을 사용하여 용량 유지율을 계산하였다.

[0086] [수학적 식 1]

[0087] 용량 유지율(%) = (n번째 사이클에서의 방전 용량 / 첫번째 사이클에서의 방전 용량) × 100

[0088] 상기 식에서, n은 1 내지 100의 정수이다.

[0089] 또한, 100번째 사이클에서의 비용량 및 용량 유지율을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	비용량(mAhg ⁻¹) @100번째 사이클	용량 유지율(%) @100번째 사이클
실시예 1	156.4	77.1
실시예 2	164.8	80.55
실시예 3	143.8	71.4
실시예 4	126.2	64
비교예 1	117.5	58.3

[0092] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1~4에서 제조된 원통형 셀은 비교예 1에서 제조된 원통형 셀에 비해 100번째 사이클에서의 비용량 및 용량 유지율이 높은 것으로 나타났다.

[0093] 또한, 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 원통형 셀의 사이클 수에 따른 용량유지율의 변화를 도 2에 나타내었다.

[0094] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 원통형 셀은 비교예 1에서 제조된 원통형 셀에 비해 사이클 수에 따른 용량 유지율의 감소폭이 작은 것으로 나타났다.

[0095] 또한, 실시예 2~4에서 각각 제조된 원통형 셀의 사이클 수에 따른 비용량의 변화를 도 4에 나타내었다.

[0096] 도 4를 참조하면, 유기실란화합물인 트리에톡시비닐실란의 함량이 감소할수록 사이클 수에 따른 비용량의 감소폭이 작아지는 것으로 나타났다.

[0098] 평가예 2: HF 함량 평가

[0099] 상기 비교예 1에서 제조된 비수 전해액을 60℃에서 7일간 보관한 후, 수산화나트륨으로 적정하여 상기 각 비수 전해액 중의 불화수소(HF)를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 비교예 1로서 나타내었다. 또한, 상기 비교예 1에서 제조된 비수 전해액을 60℃에서 7일간 보관한 다음, 25℃로 냉각한 후, 트리에톡시비닐실란을 첨가하였다. 결과로서, 1중량%의 트리에톡시비닐실란을 포함하는 비수 전해액을 얻었다. 이후, 상기 비수 전해액을 1일간 보관한 후 수산화나트륨으로 적정하여 상기 비수 전해액 중의 불화수소(HF)를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 실시예 1로서 나타내었다.

표 3

	실시예 1	비교예 1
HF 함량(중량ppm)	55	61

[0102] 상기 표 3을 참조하면, 상기 실시예 1의 비수 전해액은 상기 비교예 1의 비수 전해액에 비해 HF 함량이 낮은 것으로 나타났다.

[0104] 평가예 3: 음극 표면의 SEM 이미지 분석

[0105] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에서 각각 제조된 음극의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 SEM-FIB 장치(FEI, Helios 450F1)로 촬영하여 도 3 및 도 4에 나타내었다. 도 3의 (a)는 상기 비교예 1에서 제조된 음극의 SEM 이미지이고, 도 3의 (b)는 상기 실시예 1에서 제조된 음극의 SEM 이미지이다. 또한, 도 4의 (a)는 상기 실시예 2에서 제조된 음극의 SEM 이미지이고, 도 4의 (b)는 상기 실시예 1에서 제조된 음극의 SEM 이미지이고, 도 4의 (c)는 상기 실시예 3에서 제조된 음극의 SEM 이미지이고, 도 4의 (d)는 상기 실시예 4에서 제조된 음극의 SEM 이미지이다.

[0106] 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 음극의 표면에는 상기 비교예 1에서 제조된 음극에 비해 두꺼운 피막층이 형성된 것으로 나타났다.

[0107] 또한 도 4를 참조하면, 유기실란화합물인 트리에톡시비닐실란의 함량이 증가할수록 음극의 표면에 두꺼운 피막층이 형성되는 것으로 나타났다.

[0109] 평가예 4: 전압프로파일 평가

[0110] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에서 각각 제조된 원통형 셀의 충방전 테스트를 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 100번째 사이클에서의 전압 프로파일을 도 6 (실시예 1 및 비교예 1) 및 도 7 (실시예 2~4)에 나타내었다.

[0111] 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 원통형 셀은 상기 비교예 1에서 제조된 원통형 셀에 비해 저항이 낮은 것으로 나타났다.

[0112] 또한 도 7을 참조하면, 유기실란화합물인 트리에톡시비닐실란의 함량이 감소할수록 저항이 낮아지는 것으로 나타났다.

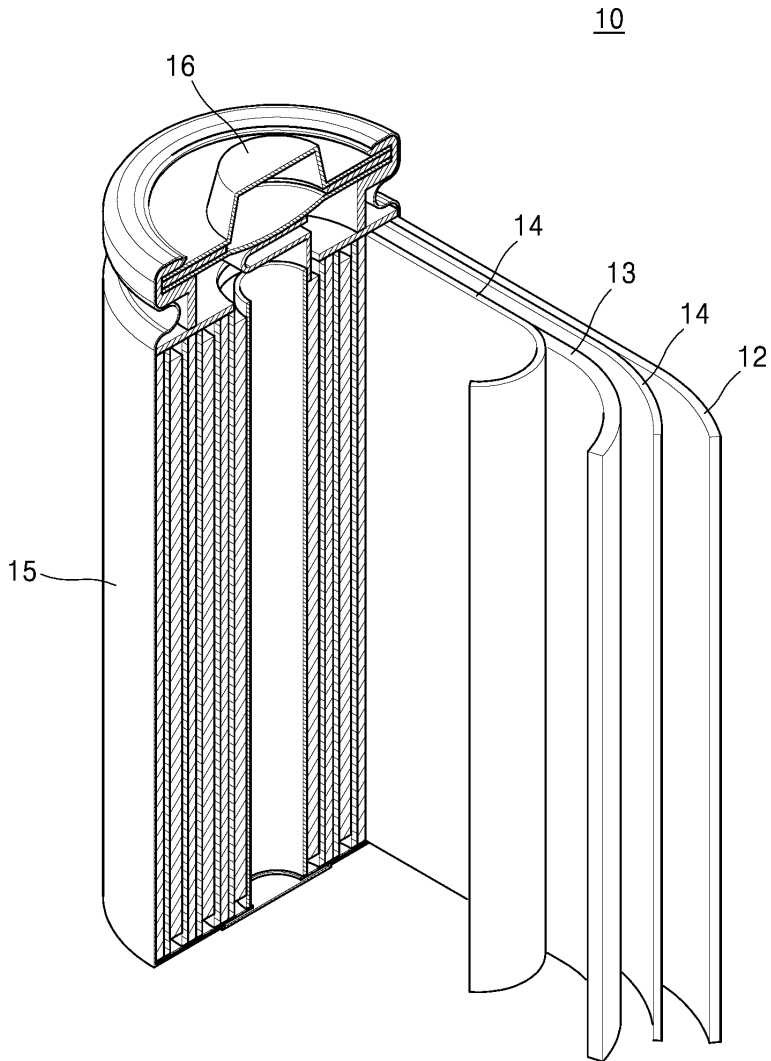
[0113] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

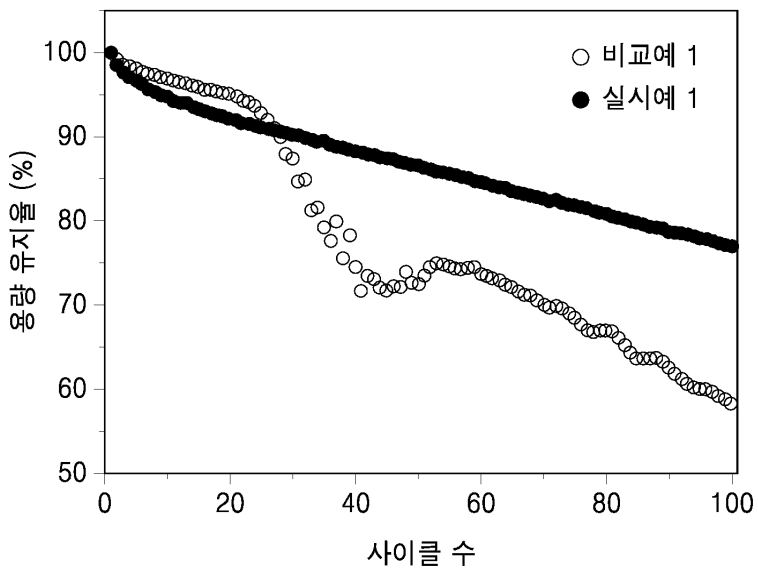
- | | | |
|--------|-------------|------------|
| [0114] | 10: 리튬 이차전지 | 12: 음극 |
| | 13: 양극 | 14: 분리막 |
| | 15: 전지 용기 | 16: 캡 어셈블리 |

도면

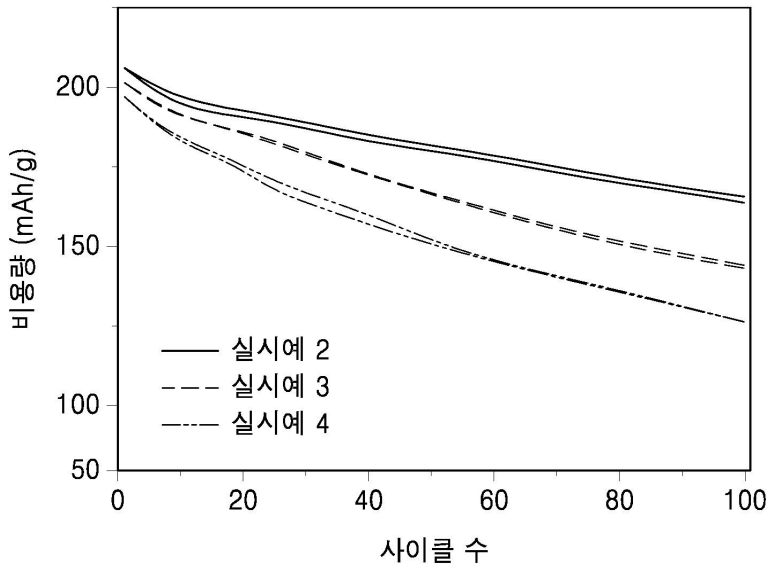
도면1



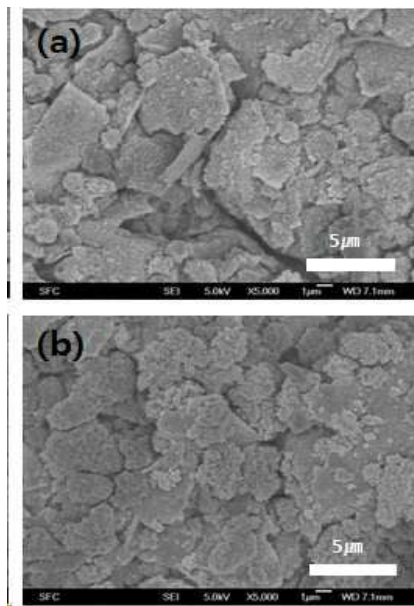
도면2



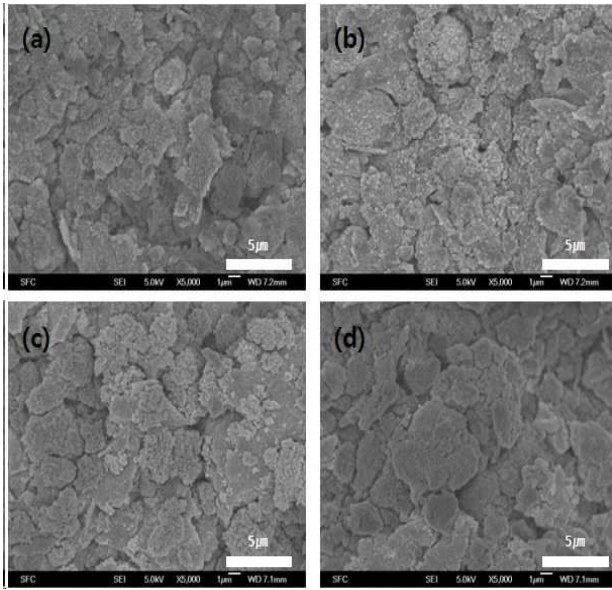
도면3



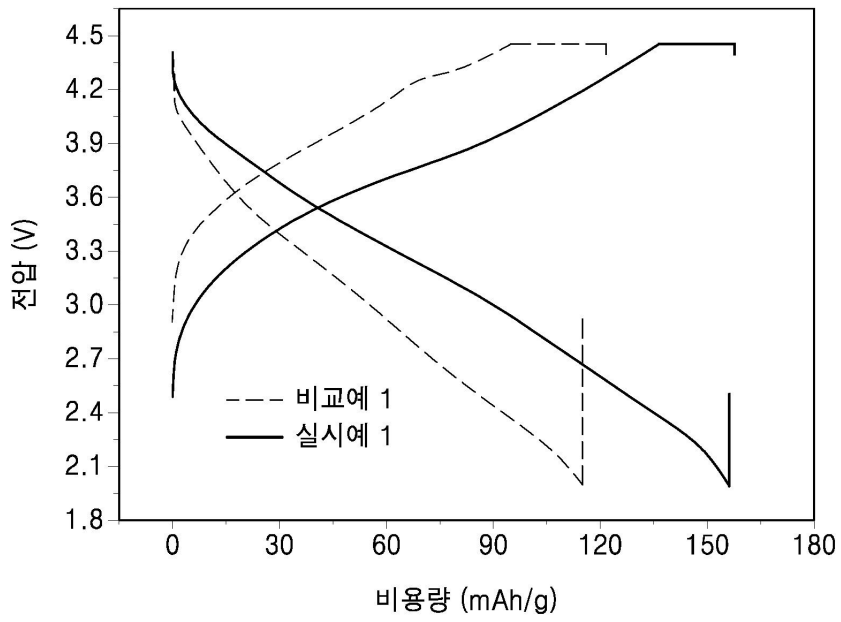
도면4



도면5



도면6



도면7

