(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0104000
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/42* (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0195921
(22) 출원일자 2023년12월29일
심사청구일자 2023년12월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (어진동, 한뜰마을3단지)
임건태
경상북도 구미시 문장로12안길 19, 1층 (도량동)
강동국
대전광역시 서구 청사로 254, 112동 1307호 (둔산동, 둥지아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

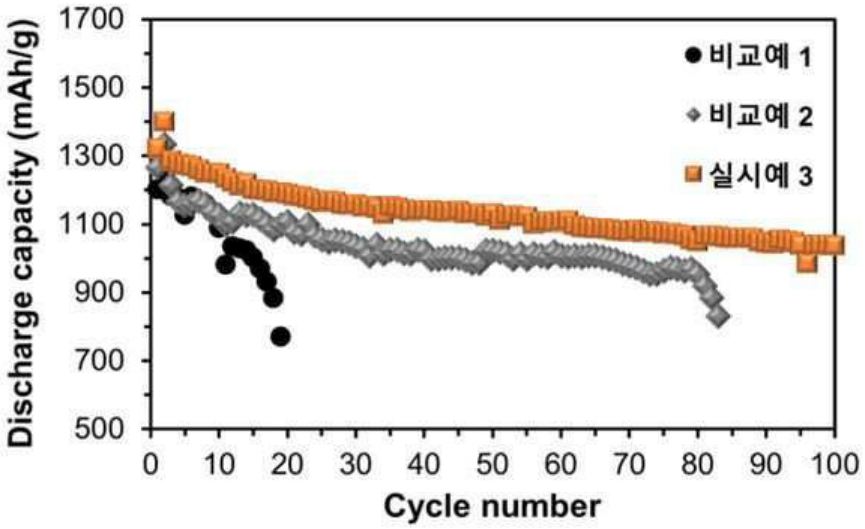
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 리튬염 및 디알콕시디알킬실란을 첨가제로 포함하여 SEI층 형성을 유도함으로써 음극의 내구도 및 나아가 이차전지 전체의 내구도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/004 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2710006168
과제번호 RS-2024-00405185
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노 및 소재기술개발사업
연구과제명 배터리 열폭주 억제와 안전성 강화를 위한 난연성 액체전해질 유래 나노 계면막 구축 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2024.01.01 ~ 2027.12.31

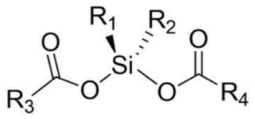
명 세 서

청구범위

청구항 1

용매, 리튬염 및 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

[화학식 1]



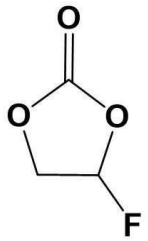
(화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해액은 하기 화학식 2의 제 2 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

[화학식 2]



청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F5_SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, 및 $LiP(C_2O_4)_3$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1 내지 5 M 농도로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 제 1 첨가제 : 제 2 첨가제는 1:3 내지 7의 중량비로 포함된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고함량 실리콘 음극은 음극 활물질로 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 합금 및 카본 코팅된 실리콘에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제 1 첨가제는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 0.5 내지 5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 제 2 첨가제는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 5 내지 12 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해액은 첨가제로 비닐렌 카보네이트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 비닐렌 카보네이트는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 0.5 내지 2 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 12

양극, 음극, 분리막 및 제 1항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 한 항의 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 초기 대비 100 사이클 충방전 반복 후 용량 유지율이 60% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 100 사이클 충방전 반복 후 초기 대비 음극 두께 팽창률이 130% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 현재 가장 널리 이용되는 에너지 저장장치 중 하나이다. 전자기기의 휴대화, 소형화 경향에 맞추어 에너지 밀도가 높고 용량이 큰 리튬 이차전지의 개발이 활발히 진행되고 있다. 최근에는 널리 사용되던 휴대전화, 태블릿 PC 등의 소형 전자기기 뿐만 아니라, 전기 자동차의 배터리에 리튬 이차전지가 사용되면서 높은 에너지 밀도에 대한 수요가 최근 더욱 급격하게 증가하였다.

[0003] 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 고용량의 양극 및 음극 재료가 필요하다. 최근 리튬 이차전지는 음극으로 고용량 실리콘(Si)을 포함하는 경우가 많다. 고함량의 실리콘을 포함하는 경우 전지 구동 중 큰 부피 변화와 그에 따른 균열, 팽창 및 계면(Solid Electrolyte Interphase, SEI)의 불안정성 등 치명적인 문제가 발생하며, 나아가 배터리 단락 및 이에 따른 화재 위험까지 높은 문제가 있다.

[0004] 이에 따라 음극이 높은 함량의 실리콘을 포함하면서도, 이에 따른 팽창 및 균열 문제가 발생하지 않는 안정화 기술이 필요한 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 일반적으로 음극을 보호하는 SEI층의 형성을 촉진하기 위한 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등을 이용하기도 한다. 그러나 FEC를 첨가하더라도, 사이클링 반복 과정에서 내구도의 급격한 감소가 발생하며, 충분한 SEI층 형성 효과를 나타내기 위하여 전해질이 높은 함량의 FEC를 포함해야 하는 문제점이 있다.

[0005] 이에 따라, 고용량의 실리콘을 포함하는 음극을 적용한 리튬 이차전지에서 높은 내구도를 나타내고 전지 구동에 따른 안전성을 확보할 수 있는 전해질 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0046823호

(특허문헌 0002) 중국 등록특허공보 제113583243호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Nano Energy, 2019, 64, 1038, “The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF6/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation”

발명의 내용

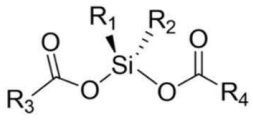
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 리튬 이차전지에 실리콘 함량이 높은 음극을 적용한다 하더라도, 높은 실리콘 함량에 따른 급격한 내구도 저하를 예방하며, 음극을 보호하기 위한 양질의 SEI층의 형성을 유도하는 전해액을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 첨가제를 포함한다.

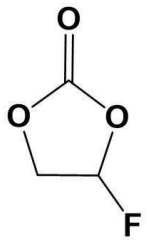
[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 하기 화학식 2의 제 2 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] [화학식 2]

[0015] 

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, 및 $LiP(C_2O_4)_3$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 리튬염은 0.1 내지 5 M 농도로 포함된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 제 1 첨가제 : 제 2 첨가제는 1:3 내지 7의 중량비로 포함된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 고함량 실리콘 음극은 음극 활물질로 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 합금 및 카본 코팅된 실리콘에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 제 1 첨가제는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 0.5 내지 5 중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 제 2 첨가제는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 5 내지 12 중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 첨가제로 비닐렌 카보네이트를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액에서 상기 비닐렌 카보네이트는 용매 및 리튬염을 포함하는 리튬염 용액의 중량을 기준으로, 0.5 내지 2 중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 본 발명은 리튬 이차전지를 제공하며, 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.

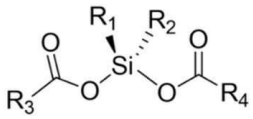
[0026] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지는 초기 대비 100 사이클 충방전 반복 후 용량 유지율이 60% 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지는 100 사이클 충방전 반복 후 초기 대비 음극 두께 팽창률이 130% 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하여, 높은 실리콘 함량에 따른 구동 시 급격한 내구도 저하를 예방하며, 양질의 SEI층을 형성할 수 있는 장점이 있다.

[0029] [화학식 1]

[0030] 

[0031] 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 전해질을 적용한 반쪽셀의 충방전 반복에 따른 방전 용량의 변화를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 전해질을 적용한 셀의 구동 후 표면 저항을 측정하고 그 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

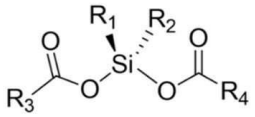
[0033] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0034] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0035] 본 발명에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1을 만족하는

제 1 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] [화학식 1]



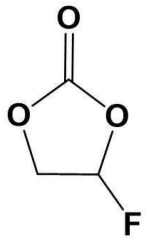
[0037]

[0038] 화학식 1에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 좋게는 탄소수 1 또는 2의 알킬기이다.

[0039] 본 발명에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은, 고함량의 실리콘을 포함하는 음극에 적용 시, 종래 고함량 실리콘 음극이 갖는 스웰링 등의 문제를 예방하고 안정적인 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성하여 충방전의 반복에도 안정적인 음극 두께를 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지용 전해액은 하기 화학식 2의 제 2 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 구체적으로 하기 화학식 2의 화합물은 4-플루오로에틸렌 카보네이트이며, 이하에서 FEC라 한다.

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액이 하기 화학식 2의 화합물을 포함함으로써 SEI층의 형성을 촉진하고 음극의 내구도를 향상시킬 수 있으며, 제 1 첨가제와 제 2 첨가제의 혼합에 의한 향상된 효과로 음극을 더욱 효과적으로 보호할 수 있으며, 충방전 반복 시의 방전용량 저하를 예방할 수 있다. 구체적으로, 제 1 첨가제와 제 2 첨가제를 단독으로 이용하는 경우 음극 팽창 억제 효과가 충분히 나타나지 않으며, 낮은 용량 유지율을 나타내는 한계가 있으나, 제 1 첨가제와 제 2 첨가제를 혼합하여 전해질에 첨가하는 경우 음극 팽창이 거의 나타나지 않을 뿐 아니라 사이클 반복에도 높은 용량 유지율을 나타내는 특징이 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 용매, 리튬염, 제 1 첨가제 및 제 2 첨가제를 포함할 수 있다. 이때 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 부틸렌 카보네이트와 같은 환형 카보네이트 및 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디포로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 및 메틸에틸 카보네이트와 같은 선형 카보네이트 용매를 혼합한 혼합 용매일 수 있다. 바람직하게는 혼합용매는 10 내지 30 부피%로 환형 카보네이트 용매를 포함하며, 잔부의 선형 카보네이트 용매를 포함할 수 있다.

[0045] 리튬염은 통상적으로 리튬 이차전지 전해질에 사용되는 리튬염을 이용할 수 있으며, 구체적으로 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F5_SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, 및 $LiP(C_2O_4)_3$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상, 좋게는 $LiPF_6$를 리튬염으로 이용할 수 있다. 이때 리튬염은 리튬염과 용매를 포함하는 리튬염 용액을 기준으로 0.1 내지 5 M, 좋게는 0.5 내지 2 M, 더욱 좋게는 0.8 내지 1.3 M 농도로 포함될 수 있으며, 이러한 농도를 만족하여 충분한 이온 전도도를 나타내며 일정 수준 이상의 전지 성능을 확보할 수 있다.

[0046] 이하에서, 설명의 편의를 위하여 용매와 리튬염을 혼합한 용액을 리튬염 용액이라 하며, 첨가제 등 추가적으로

첨가되는 물질의 함량을 리튬염 용액을 기준으로 설명한다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 상기 화학식 1의 제 1 첨가제를 리튬염 용액의 중량과 대비하여 0.5 내지 5 중량%, 좋게는 1 내지 2.5 중량%, 더욱 좋게는 1.5 내지 2.5 중량% 포함될 수 있다. 상기 제 1 첨가제의 첨가량이 높거나 낮은 경우 음극의 두께 팽창 억제 효과를 충분히 나타내기 어려우며, 용량 유지율 또한 낮아질 수 있다.

[0048] 제 2 첨가제는 리튬염 용액의 중량과 대비하여 5 내지 12 중량%, 좋게는 7 내지 10 중량%, 더욱 좋게는 8 내지 9.5 중량% 포함될 수 있으며, 이러한 범위를 만족하여 높은 방전용량 및 초기 쿨롱효율을 나타낼 수 있다.

[0049] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 제 1 첨가제와 제 2 첨가제가 혼합되어 음극의 팽창을 현저히 높은 효율로 억제하며 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 첨가제 : 제 2 첨가제는 1:3 내지 7의 중량비, 좋게는 1:4 내지 5.5의 중량비. 더욱 좋게는 1:4.2 내지 5의 중량비로 혼합될 수 있으며, 이러한 범위에서 음극의 부피팽창 억제효과와 사이클 반복에 따른 용량 유지율을 극대화할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극 기반 리튬 이차전지용 전해액은 비닐렌 카보네이트를 더 포함할 수 있다. 이러한 비닐렌 카보네이트를 더 포함하여 초기 SEI층 형성을 촉진할 수 있다. 이때 비닐렌 카보네이트는 리튬염 용액의 중량을 기준으로 0.5 내지 2 중량%, 좋게는 0.7 내지 1.5 중량% 포함될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 의한 고함량 실리콘 음극은 구체적으로 실리콘을 15 중량% 이상 포함하는 음극을 의미하며, 구체적으로 상기 고함량 실리콘 음극은 음극 활물질로 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 합금 및 카본 코팅된 실리콘에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0053] 본 발명은 또한 리튬 이차전지를 제공하며, 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 본 발명의 일 실시예에 의한 어느 한 항의 리튬 이차전지용 전해액을 포함한다. 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 이차전지는 충방전의 반복에도 음극의 팽창이 억제되어 높은 안정성을 나타내며 충방전 반복에도 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

[0054] 구체적으로, 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 실리콘을 15 중량% 이상 포함하는 음극, 니켈 함량 80% 이상을 포함하는 NCM 811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) 양극, 폴리프로필렌 분리막을 포함하는 2032 코인셀을 기준으로, 초기 쿨롱효율이 68% 이상이며, 초기 방전 용량이 145 mAh/g 이상이고, 1C 기준으로 30 사이클 충방전 반복 후 용량 유지율이 70% 이상인 특징이 있다. 아울러 상기 리튬 이차전지는 실리콘 음극 및 폴리프로필렌 분리막을 포함하는 2032 하프셀을 기준으로, 0.5 C 기준으로 100회 사이클 충방전 반복 후 초기 두께 100%를 기준으로, 음극 두께가 130% 이하, 구체적으로 110% 이하인 것을 특징으로 할 수 있으며, 이러한 음극 부피 팽창 억제 효과에 의하여 전지 전체의 안전성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0055] 상기 양극에 포함되는 양극활물질은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$, $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, $LiNi_{1-x-y}Co_xMyO_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $wLi_2MnO_3 \cdot (1-w)LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$, $LiMn_{2-x}M_xO_4$(M은 전이금속) 또는 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiFe_{1-x}M_xPO_4$(M은 전이금속), $Li_{1.2}Mn_{(0.8-a)}MaO_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $Li_2N_{1-x}M_xO_3$(N은 2가, 3가 또는 4가 금속 또는 전이금속, M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $Li_{1+x}N_{y-z}M_zO_2$(N은 Ti 또는 Nb,, M은 V, Ti, Mo 또는 W), $Li_4Mn_{2-x}M_xO_5$ (M는 금속 또는 전이금속), $Li_xM_{2-x}O_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mn 등 금속 또는 전이금속), $Li_2O/Li_2Ru_{1-x}M_xO_3$ (M은 금속 또는 전이금속) 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 양극활물질이라면 제한되지 않는다.

[0056] 또한, 상기 양극은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 도전재라면 제한되지 않는다.

[0057] 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간 또는 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE), 폴리이미드(PI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 바인더라면 제한되지 않는다.

[0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극활물질을 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[0059] 상기 음극은 리튬 및 음극 활물질로 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 합금 및 카본 코팅된 실리콘에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 실리콘 함량이 15 중량% 이상인 것을 이용할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 음극은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 스텐레스 등의 금속 분말 또는 금속 섬유를 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 도전재라면 제한되지 않는다.

[0061] 상기 바인더는 음극활물질 입자들 간 또는 음극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE), 폴리이미드(PI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 바인더라면 제한되지 않는다.

[0062] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 세라믹 코팅 등이 도입된 분리막 등을 이용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 분리막이라면 제한되지 않는다.

[0063] 한편, 상기 리튬 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬금속 이차전지 또는 전고체 리튬 이차전지 등일 수 있으며, 스마트폰 등의 휴대용 전자기기, 웨어러블 전자기기, 파워툴, 전기자동차(EV, electric vehicle), 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system), 전기 자전거 및 전기 스쿠터 등을 포함하는 전기이륜차, 또는 전기 골프 카트 등에 활용될 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬이차전지는 코인형 외에 각형, 원통형 또는 파우치형 등 다양한 형상으로 제작 가능하다.

[0065] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0066] [비교예 1]

[0067] 에틸렌 카보네이트(EC) : 에틸메틸 카보네이트 (EMC) : 디메틸 카보네이트(DMC)를 20 : 40 : 40의 부피비로 혼합한 혼합용매를 제조하였다. 제조된 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1.15 M의 농도로 용해하여 리튬염 용액을 제조하였으며, 여기에 리튬염 용액 대비 1 중량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 투입하여 전해질을 제조하였다.

[0069] [비교예 2]

[0070] 비교예 1에서 제조된 전해질에 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 리튬염 용액 대비 9 중량% 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0072] [실시예 1]

[0073] 비교예 2의 전해질에서 리튬염 용액 대비 0.1 중량%의 디아세톡시디메틸실란(Diacetoxydimethysilane, DMS)를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0075] [실시예 2]

[0076] 비교예 2의 전해질에서 리튬염 용액 대비 1 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0078] [실시예 3]

[0079] 비교예 2의 전해질에서 리튬염 용액 대비 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0081] [실시예 4]

[0082] 비교예 2의 전해질에서 리튬염 용액 대비 5 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0084] [실시예 5]

[0085] 비교예 1의 전해질에서 리튬염 용액 대비 20 중량%의 FEC 및 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0087] [실시예 6]

[0088] 비교예 1의 전해질에서 리튬염 용액 대비 12.5 중량%의 FEC 및 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0090] [실시예 7]

[0091] 비교예 1의 전해질에서 리튬염 용액 대비 7 중량%의 FEC 및 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0093] [실시예 8]

[0094] 비교예 1의 전해질에서 리튬염 용액 대비 2 중량%의 FEC 및 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0096] [실시예 9]

[0097] 비교예 1의 전해질에서 리튬염 용액 대비 2 중량%의 DMS를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0098] 비교예 및 실시예에서 제조된 전해질의 첨가제를 구체적으로 정리하여 하기 표 1로 나타내었다.

표 1

[0100]

첨가제	VC	FEC	DMS
비교예 1	1 wt%	0 wt%	0 wt%
비교예 2	1 wt%	9 wt%	0 wt%
실시예 1	1 wt%	9 wt%	0.1 wt%
실시예 2	1 wt%	9 wt%	1 wt%
실시예 3	1 wt%	9 wt%	2 wt%
실시예 4	1 wt%	9 wt%	5 wt%
실시예 5	1 wt%	20 wt%	2 wt%
실시예 6	1 wt%	12.5 wt%	2 wt%

실시예 7	1 wt%	7 wt%	2 wt%
실시예 8	1 wt%	2 wt%	2 wt%
실시예 9	1 wt%	0 wt%	2 wt%

[0102] 전해질의 기본 물성 확인-충방전 테스트

[0103] 고로딩의 Si-0.33FeiSi$_2$(Si:FeSi$_2$의 몰비가 1:0.33) 실리콘 음극(단위 면적당 용량: 3.0 ~ 3.5 mAh/cm^2), 비교예 및 실시예에서 제조된 각 전해액 및 폴리프로필렌 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(하프셀)를 제작하였다.

[0104] 0.5 C (2시간 충전)로 0.01-1.5 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지의 충방전 사이클을 100회 실시하였다. 사이클은 CC(Constant current)/CV(Constant voltage) 충전 및 CC 방전 조건으로, 0.5 C-rate의 CC로 0.01까지 충전한 다음 C-rate의 0.1배에 도달할 때까지 CV로 충전하고, 충전 시의 C-rate와 같은 전류로 CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 무게 당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다. 아울러, 사이클 반복에 따른 방전 용량 변화를 도 1로 나타내었다.

[0105] [계산식 1]

[0106] 용량유지율(%) = (100회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

[0108] 사이클 전 후 음극 두께 측정

[0109] 충방전 후 음극의 두께 변화를 확인하기 위하여 하프 셀 제작 전 음극의 두께를 측정하고, 앞선 충방전 테스트 후 셀을 분해하여 음극 두께를 다시 측정한 뒤, 하기 계산식 2에 따라 두께 팽창률을 계산하였다.

[0110] [계산식 2]

[0111] 음극 두께팽창률(%) = ((사이클 후 전극두께/사이클 전 전극두께)-1) x 100

표 2

[0113]

	Li//Si-0.33FeSi$_2$ 코인셀				
	초기 면적당 용량 (mAh/cm^2)	초기 쿨롱효율(%)	방전용량 (mAh/g)	용량유지율(%)	두께팽창률(%)
비교예 1	3.0	85.4	1176	13(20th)	-
비교예 2	3.2	85.7	1164	71(80th)	148
실시예 1	3.2	86.4	1202	65(70th)	-
실시예 2	3.2	85.5	1216	75(70th)	-
실시예 3	3.2	85.3	1276	81(100th)	100
실시예 4	3.1	85.5	1251	53(65th)	-
실시예 5	3.0	86.1	1125	75(100th)	137
실시예 6	3.3	86.1	1205	69(100th)	120
실시예 7	3.2	85.5	1279	75(70th)	-
실시예 8	3.2	84.4	1285	77(45th)	-
실시예 9	3.0	85.8	1210	65(27th)	-

[0114] 표 2 및 도 1을 참고하면, 실시예 6의 경우 100 사이클 반복 시 69%의 용량 유지율을 나타내므로, 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지가 60% 이상의 용량 유지율을 나타낼 수 있으며, 실시예 5의 경우 100 사이클 반복 시 75%의 용량 유지율을 나타내므로, 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지가 70% 이상의 용량 유지율을 나타낼 수 있고, 실시예 3의 경우 100 사이클 반복 시 81%의 용량 유지율을 나타내므로, 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지가 80% 이상의 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

[0116] 계면저항 평가

[0117] 충방전 반복 후 계면 저항을 평가하고 그 결과를 도 2로 나타내었다. 도 2를 참고하면, DMS를 포함하지 않는 비교예 2의 경우 80회 방전에도 계면 저항이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반면, DMS를 포함하는 실시예 3의 경우 100회차 충 방전에도 계면저항의 급격한 증가가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 충방전 테스트 2

[0120] 고로딩의 실리콘($Si-0.33FeSi_2$) 음극(단위 면적당 용량: 3.0 ~ 3.5 mAh/cm^2), 비교예 2와 실시예 3으로 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(하프셀)를 제작하였다.

[0121] 0.01-1.5 V 전압구간에서 0.1C (충전에 10시간 소요) 내지 1C (충전에 1시간 소요)로 전류를 변화시켜가며 충방전 사이클을 4회 수행하였다. 사이클은 0.1C ~ 1C rate로 CC로 0.01까지 충전한 다음 C-rate의 0.1배에 도달할 때까지 CV로 충전하고, 충전 시의 C-rate와 같은 전류로 CC 조건에서 1.5V까지 방전하였다. 0.01-1.5V 전압구간에서 0.1 내지 5C로 충방전 사이클을 수행하여 방전용량을 측정하였다.

[0122] 또한, 하기 계산식 4에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0123] [계산식 4]

[0124] 용량유지율(%) = (C-rate에 따른 방전용량/0.1C에서의 방전용량) × 100

표 3

[0126]

	방전용량	용량유지율(%)			
	0.1C (mAh/g)	0.1C (10시간 충전)	0.2C (5시간 충전)	0.5C (2시간 충전)	1C (1시간 충전)
비교예 2	1311	100	93	92	86
실시예 3	1400	100	97	95	93

[0127] 표 3을 참고하면, DMS를 적용한 실시예 3의 경우 1C에서도 고속 충전이 가능하며, 1 C으로 충전 시 4 사이클 반복 후 용량 유지율이 93%이므로, 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지가 90% 이상의 용량 유지율을 나타내는 것으로 볼 수 있으며, 비교예 2 대비 1C에서의 용량 유지율이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0129] 충방전 테스트 3

[0130] $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$(NCM622) 양극 (면적 당 활물질 : 3 mg/cm^2), 리튬 금속 음극과 실시예 3과 비교예 2에서 동일하게 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2016 코인 리튬이온전지(하프셀)를 제작하였다.

[0131] 1 C (1시간 충전)로 2.5-4.4 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이차전지의 충방전 사이클을 20회 실시하였다. 사이클은 CC(Constant current) 충방전 조건으로, 1 C-rate의 CC로 4.4 V까지 충전한 다음, 충전 시의 C-rate와 같은 전류로 CC 조건에서 2.5 V까지 방전하였다. 무게 당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0132] [계산식 5]

[0133] 용량유지율(%) = (20회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

표 4

[0135]

	코인 하프셀		
	초기 쿨롱효율(%)	방전용량(mAh/g)	용량유지율(%)
비교예 2	81.8	166	98(20th)
실시예 3	91.0	165	97(20th)

[0136] 표 4를 참고하면, 실시예 3의 전해액, NCM622 및 실시예의 전해질을 적용한 하프셀이 초기 쿨롱 효율이 91%이며, 방전 용량이 165 mAh/g 이고, 20 사이클 후 용량 유지율이 97%인 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지가 90% 이상의 초기 쿨롱 효율, 160 mAh/g 이상의 방전용량, 20 사이클 기준 95% 이상의 용량 유지율을 나타낼 수 있으며, 반면 비교예 2의 전해질을 적용한 경우 82% 이하의 낮은 초기 쿨롱 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 충방전 테스트 4

[0139] 고로딩의 실리콘(Si-0.33$FeSi_2$) 음극(단위 면적당 용량: 3.0 ~ 3.5 mAh/cm^2), $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811) 양극(면적 당 활물질 : 18 mg/cm^2), 실시예 3에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(풀셀)를 제작하였다. 제작한 리튬이온전지(풀셀)의 N/P ratio를 1.15로 사용하여 아래와 같은 실험을 수행하였다.

[0140] 1 C (1시간 충전)로 2.5-4.2 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지의 충방전 사이클을 30회 실시하였다. 사이클은 CC(Constant current)/CV(Constant voltage) 충전 및 CC 방전 조건으로, 1 C-rate의 CC로 4.2까지 충전한 다음 C-rate의 0.1배에 도달할 때까지 CV로 충전하고, 충전 시의 C-rate와 같은 전류로 CC 조건에서 2.5V까지 방전하였다. 무게 당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0141] [계산식 6]

[0142] 용량유지율(%) = (30회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

[0143] 상기 계산식에 따라 산출한 용량유지율(%)을 표 6에 기재하였다.

표 5

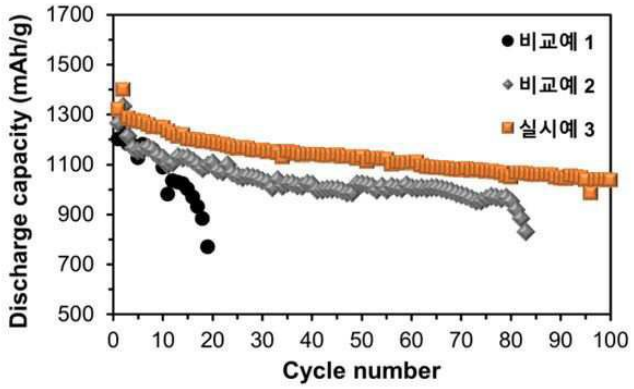
[0144]

	코인 풀셀		
	초기 쿨롱효율(%)	방전용량(mAh/g)	용량유지율(%)
실시예 3	71.8	156	76(30th)

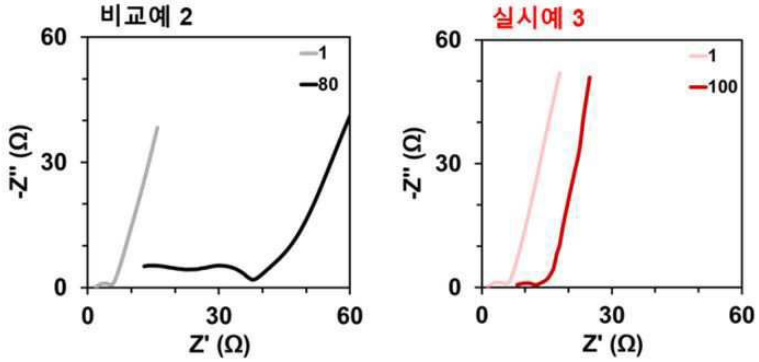
[0145] 위 실험 결과를 참고하면, 실시예 3의 전해액, Si-0.33$FeSi_2$ 음극 및 NCM811 양극을 적용한 코인셀을 기준으로, 30 사이클 충방전 반복 후 용량 유지율이 76%인 것을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 전해액을 적용한 전지의 30 사이클 기준 용량 유지율이 70% 이상일 수 있다. 상술한 실험 결과들을 참고하면, 실리콘 음극이 포함된 리튬 이차 전지에 DMS를 포함하는 혼합 첨가제를 첨가하는 경우 음극 표면에 SEI가 안정적으로 형성되어 충방전 과정에서 일어나는 실리콘의 부피팽창으로 인한 음극 계면에서의 스웰링을 억제하여 높은 사이클링 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
비교예 1
비교예 2
실시예 3

도면2


비교예 2
실시예 3
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
1
80
100