(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0066082
(43) 공개일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 2/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0100539
(22) 출원일자 2013년08월23일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2012-256429 2012년11월22일 일본(JP)

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
다카세 히로나리
카나가와켄 요코하마시 쭈루미-구 수가사와-초 2-7
요코쓰지 호쿠토
카나가와켄 요코하마시 쭈루미-구 수가사와-초 2-7
(74) 대리인
팬코리아특허법인

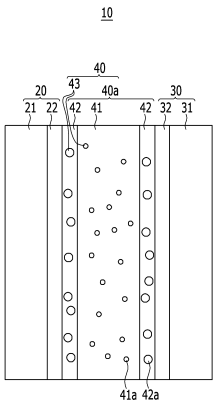
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 양극 활물질층, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 그리고 이 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

양극 활물질 및 보호막 형성 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질층, 기재 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하고 보호막 형성 물질을 포함하는 다공질층을 포함하는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 그리고 상기 양극 활물질층 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질; 및

하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질층.

[화학식 4]

$LiB(CN)_{4-n1}(X_1)_{n1}$

[화학식 5]

$LiP(CN)_{6-n2}(X_2)_{n2}$

[화학식 6]

$LiC(CN)_{3-n3}(X_3)_{n3}$

(상기 화학식 4 내지 6에서,

n_1은 0 내지 3의 정수이고, n_2는 0 내지 5의 정수이고, n_3은 0 내지 2의 정수이고, X_1 내지 X_3은 시아노기 이외의 리간드이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나의 고용체 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질층.

[화학식 1]

$Li_aMn_xCo_yNi_zO_2$

(상기 화학식 1에서, $1.150 \leq a \leq 1.430$, $0.45 \leq x \leq 0.6$, $0.10 \leq y \leq 0.15$, $0.20 \leq z \leq 0.28$ 이다.)

[화학식 2]

$LiMn_xCo_yNi_zO_2$

(상기 화학식 2에서, $0.3 \leq x \leq 0.85$, $0.10 \leq y \leq 0.3$, $0.10 \leq z \leq 0.3$ 이다.)

[화학식 3]

$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.1 내지 6 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질층.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 6 중량%로 포함되고,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 5로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.3 내지 2 중량%로 포함되고,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 6으로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함되는

리튬 이차 전지용 양극 활물질층.

청구항 5

기재; 및

상기 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공질층

을 포함하고,

상기 다공질층은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질을 포함하는

리튬 이차 전지용 세퍼레이터.

[화학식 4]

$LiB(CN)_{4-n1}(X_1)_{n1}$

[화학식 5]

$LiP(CN)_{6-n2}(X_2)_{n2}$

[화학식 6]

$LiC(CN)_{3-n3}(X_3)_{n3}$

(상기 화학식 4 내지 6에서,

n_1은 0 내지 3의 정수이고, n_2는 0 내지 5의 정수이고, n_3은 0 내지 2의 정수이고, X_1 내지 X_3은 시아노기 이외의 리간드이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질은 상기 다공질층의 총량에 대하여 10 내지 90 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 7

집전체 및 상기 집전체 위에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극;

음극;

기재 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공질층을 포함하는 세퍼레이터; 및

전해액

을 포함하고,

상기 양극 활물질층 및 상기 다공질층 중 적어도 하나는 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질을 포함하는

리튬 이차 전지.

[화학식 4]

$LiB(CN)_{4-n1}(X_1)_{n1}$

[화학식 5]

$LiP(CN)_{6-n2}(X_2)_{n2}$

[화학식 6]

$LiC(CN)_{3-n3}(X_3)_{n3}$

(상기 화학식 4 내지 6에서,

n_1은 0 내지 3의 정수이고, n_2는 0 내지 5의 정수이고, n_3은 0 내지 2의 정수이고, X_1 내지 X_3은 시아노기 이외의 리간드이다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층과 상기 다공질층 사이의 계면에 보호막을 형성하는 물질인 리튬 이차 전지.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질과 상기 전해액 사이의 계면에 보호막을 형성하는 물질인 리튬 이차 전지.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 보호막은 상기 보호막 형성 물질이 중합되어 형성된 중합체를 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질층이 상기 보호막 형성 물질을 포함하는 경우,

상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.1 내지 6 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 6 중량%로 포함되고,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 5로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.3 내지 2 중량%로 포함되고,

상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 6으로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함되는

리튬 이차 전지.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 다공질층이 상기 보호막 형성 물질을 포함하는 경우,

상기 보호막 형성 물질은 상기 다공질층의 총량에 대하여 10 내지 90 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나의 고용체 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지.

[화학식 1]

$Li_aMn_xCo_yNi_zO_2$

(상기 화학식 1에서, $1.150 \leq a \leq 1.430$, $0.45 \leq x \leq 0.6$, $0.10 \leq y \leq 0.15$, $0.20 \leq z \leq 0.28$ 이다.)

[화학식 2]

$LiMn_xCo_yNi_zO_2$

(상기 화학식 2에서, $0.3 \leq x \leq 0.85$, $0.10 \leq y \leq 0.3$, $0.10 \leq z \leq 0.3$ 이다.)

[화학식 3]

$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 전해액은 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 음극 작용 화합물, 양극 작용 화합물, 에스테르계 화합물, 탄산 에스테르계 화합물, 황산 에스테르계 화합물, 인산 에스테르계 화합물, 붕산 에스테르계 화합물, 산무수물계 화합물, 전해질계 화합물 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질층, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터, 그리고 이 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 이

차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차 전지는 납 전지나 니켈 카드륨 전지보다 높은 에너지 밀도를 가짐에 따라 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 리튬 이차 전지는 사이클 수명이 충분하지 않다.

[0003] 일본공개특허 제2011-171293호에서는 용매로 γ-부티로락톤 및 프로필렌 카보네이트 등의 고유전율 용매를 이용하는 동시에, 고유전율 용매에 리튬테트라시아노보레이트(LiTCB) 등의 리튬 화합물을 용해시킨다. 즉, 상기 리튬테트라시아노보레이트(LiTCB) 등의 리튬 화합물을 전해액의 전해질로 이용함으로써 사이클 수명을 향상시키고자 하였다.

[0004] 그러나 상기 리튬 화합물은 고유전율 용매에 소량, 구체적으로는 0.7 mol/L로 용해되므로, 예를 들면, 1 mA/cm^2의 전류 밀도에서의 사이클 수명의 개선 효과는 충분하지 않다. 또한 고유전율 용매를 사용하므로 전류밀도, 즉, 에너지 밀도가 충분하지 않다. 이러한 문제를 해결하는 방법으로, 고유전율 용매를 저유전율 용매, 예를 들면, 디에틸 카보네이트에 용해하는 방법이 고려되지만, 상기 저유전율 용매에 리튬 화합물이 용해되지 않는다.

[0005] 또한 최근 리튬 이차 전지에는 4.3V 이상의 구동 전압이 요구되지만, 상기 일본공개특허 문헌에서는 리튬 이차 전지의 구동 전압이 낮다. 상기 문헌에서 리튬 이차 전지의 구동 전압을 높이는 방법으로서, 낮은 전위의 전극, 예를 들면, 흑연을 음극으로 사용하는 것이 고려된다. 그러나 이 방법에서는 리튬 화합물이 음극 상에서 용이하게 분해된다.

[0006] 이와 같이, 상기 일본공개특허 문헌의 기술은 용매 및 음극의 종류가 한정되므로, 리튬 이차 전지의 전류 밀도 및 구동 전압을 높이기 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 구현예는 높은 전류밀도 및 고전압에서 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질층을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 다른 일 구현예는 높은 전류밀도 및 고전압에서 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하기 위한 것이다.

[0009] 또 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질층 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 구현예는 양극 활물질; 및 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질층을 제공한다.

[0011] [화학식 4]

[0012] $LiB(CN)_{4-n1}(X_1)_{n1}$

[0013] [화학식 5]

[0014] $LiP(CN)_{6-n2}(X_2)_{n2}$

[0015] [화학식 6]

[0016] $LiC(CN)_{3-n3}(X_3)_{n3}$

[0017] (상기 화학식 4 내지 6에서,

[0018] n_1은 0 내지 3의 정수이고, n_2는 0 내지 5의 정수이고, n_3은 0 내지 2의 정수이고, X_1 내지 X_3은 시아노기 이외의 리간드이다.)

[0019] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나의 고용체 산화물을 포함할 수 있다.

[0020] [화학식 1]

[0021] $Li_aMn_xCo_yNi_zO_2$

[0022] (상기 화학식 1에서, $1.150 \leq a \leq 1.430$, $0.45 \leq x \leq 0.6$, $0.10 \leq y \leq 0.15$, $0.20 \leq z \leq 0.28$ 이다.)

[0023] [화학식 2]

[0024] $LiMn_xCo_yNi_zO_2$

[0025] (상기 화학식 2에서, $0.3 \leq x \leq 0.85$, $0.10 \leq y \leq 0.3$, $0.10 \leq z \leq 0.3$ 이다.)

[0026] [화학식 3]

[0027] $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$

[0028] 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.1 내지 6 중량%로 포함될 수 있다.

[0029] 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 6 중량%로 포함될 수 있고, 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 5로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.3 내지 2 중량%로 포함될 수 있고, 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 6으로 표시되는 리튬 화합물인 경우 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[0030] 다른 일 구현예는 기재; 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공질층을 포함하고, 상기 다공질층은 상기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터를 제공한다.

[0031] 상기 보호막 형성 물질은 상기 다공질층의 총량에 대하여 10 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[0032] 또 다른 일 구현예는 집전체 및 상기 집전체 위에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 음극; 기재 및 상기 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공질층을 포함하는 세퍼레이터; 및 전해액을 포함하고, 상기 양극 활물질층 및 상기 다공질층 중 적어도 하나는 상기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나의 보호막 형성 물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0033] 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층과 상기 다공질층 사이의 계면에 보호막을 형성하는 물질일 수 있고, 또한 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질과 상기 전해액 사이의 계면에 보호막을 형성하는 물질일 수 있다.

[0034] 상기 보호막은 상기 보호막 형성 물질이 중합되어 형성된 중합체를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 전해액은 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함할 수 있고, 상기 첨가제는 음극 작용 화합물, 양극 작용 화합물, 에스테르계 화합물, 탄산 에스테르계 화합물, 황산 에스테르계 화합물, 인산 에스테르계 화합물, 붕산 에스테르계 화합물, 산무수물계 화합물, 전해질계 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0037] 높은 전류밀도 및 고전압에서 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략적인 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는 실시예 1 및 2와 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 3은 리튬 화합물의 첨가량과 리튬 이차 전지의 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 리튬 화합물의 첨가량과 리튬 이차 전지의 방전 용량 유지율과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 23 내지 26 및 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 27 내지 29 및 비교예 6에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0040] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 화합물 중의 적어도 하나의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20의 알키닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C3 내지 C20의 사이클로알킬기, C3 내지 C20의 사이클로알케닐기, C3 내지 C20의 사이클로알키닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20의 헤테로사이클로알키닐기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0041] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 도 1을 참고하여 설명한다.

[0042] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략적인 구성을 나타내는 단면도이다.

[0043] 도 1을 참고하면, 리튬 이차 전지(10)는 양극(20), 음극(30), 그리고 세퍼레이터층(40)을 포함한다. 상기 세퍼레이터층(40)은 세퍼레이터(40a) 및 전해액(43)을 포함한다. 상기 양극(20)은 집전체(21) 및 양극 활물질층(22)을 포함하며, 상기 세퍼레이터(40a)는 기재(41) 및 상기 기재(41)의 적어도 일면에 위치하는 다공질층(42)을 포함한다.

[0044] 일 구현예에서는, 상기 양극 활물질층(22)과 상기 다공질층(42) 중 적어도 하나는 보호막 형성 물질을 포함할 수 있다. 상기 보호막 형성 물질은 후술하는 양극 활물질층(22)과 다공질층(42) 부분에서 자세히 설명한다.

[0045] 상기 리튬 이차 전지(10)의 충전 도달 전압(산화 환원 전위)은 예를 들면, 4.3V 이상 5.0V 이하(vs.Li/Li+)가 될 수 있고, 구체적으로는 4.5V 이상 5.0V 이하가 될 수 있다.

[0046] 상기 리튬 이차 전지(10)의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 다시 말해, 리튬 이차 전지(10)는 원통형, 각형, 라미네이트형, 버튼형 등의 어떠한 형태도 가능하다.

[0047] 상기 양극(20)은 집전체(21) 및 양극 활물질층(22)을 포함한다.

[0048] 상기 집전체(21)는 도전체라면 어떤 것이든 가능하며, 예를 들면, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금 강철 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 양극 활물질층(22)은 양극 활물질을 포함하고, 도전재 및 결착제를 추가로 포함할 수 있다.

[0050] 상기 양극 활물질은 예를 들면, 리튬을 포함하는 고용체 산화물일 수 있으나, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0051] 상기 고용체 산화물은 예를 들면, 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0052] [화학식 1]

[0053] $Li_aMn_xCo_yNi_zO_2$

[0054] (상기 화학식 1에서, $1.150 \leq a \leq 1.430$, $0.45 \leq x \leq 0.6$, $0.10 \leq y \leq 0.15$, $0.20 \leq z \leq 0.28$ 이다.)

[0055] [화학식 2]

[0056] $LiMn_xCo_yNi_zO_2$

[0057] (상기 화학식 2에서, $0.3 \leq x \leq 0.85$, $0.10 \leq y \leq 0.3$, $0.10 \leq z \leq 0.3$ 이다.)

[0058] [화학식 3]

[0059] $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$

[0060] 상기 양극 활물질의 함유량은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 85 내지 96 중량%일 수 있고, 구체적으로는 88 내지 94 중량%일 수 있다. 상기 양극 활물질의 함유량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성 및 양극의 에너지 밀도가 향상될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극의 에너지 밀도는 530 Wh/l(180 Wh/kg) 이상으로 증가시킬 수 있다.

[0061] 일 구현예에 따르면, 상기 양극 활물질층(22)은 상기 보호막 형성 물질을 포함할 수 있다.

[0062] 상기 보호막 형성 물질은 리튬 이차 전지의 충전시, 구체적으로는 첫 사이클 충전시, 보호막을 형성할 수 있는 물질이다. 상기 보호막은 상기 전해액(43) 내의 리튬 이온을 통과시키는 동시에 용매의 통과를 억제시킬 수 있다. 상기 보호막 형성 물질, 즉, 보호막 형성 물질을 첨가할 경우 높은 전류밀도 및 고전압 하에서 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0063] 상기 보호막 형성 물질은 리튬 이온, 음이온화 중심 원자, 그리고 상기 중심 원자에 배위된 시아노기를 포함하는 리튬 화합물일 수 있다. 다시 말하면, 상기 보호막 형성 물질은 리튬 이온과, 시아노기를 포함하는 음이온 착체와의 리튬 염일 수 있다.

[0064] 상기 중심 원자는 붕소, 인 및 탄소로부터 선택될 수 있다.

[0065] 상기 보호막 형성 물질은 구체적으로 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 리튬 화합물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0066] [화학식 4]

[0067] $LiB(CN)_{4-n1}(X_1)_{n1}$

[0068] [화학식 5]

[0069] $LiP(CN)_{6-n2}(X_2)_{n2}$

[0070] [화학식 6]

[0071] $LiC(CN)_{3-n3}(X_3)_{n3}$

[0072] (상기 화학식 4 내지 6에서,

[0073] n_1은 0 내지 3의 정수이고,

[0074] n_2는 0 내지 5의 정수이고,

[0075] n_3은 0 내지 2의 정수이고,

[0076] X_1 내지 X_3은 시아노기 이외의 리간드이고, 예를 들면, 예를 들면, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C4의 플루오로알킬기, 쇄상 또는 환형 카르복시기, 술포닐기 등을 들 수 있다.)

[0077] 상기 양극 활물질은 결정 구조를 가짐에 따라 복수 개의 활성점을 가진다. 그리고, 충전시 각 활성점의 근방에 존재하는 상기 보호막 형성 물질은 시아노기의 질소 원자가 갖고 있는 고립 전자대로부터 전자를 상기 활성점에 공급한다. 이에 따라 시아노기의 질소 원자가 양이온 라디칼이 되어 상기 보호막 형성 물질은 분해하게 된다.

[0078] 또한 시아노기의 삼중 결합을 구성하는 전자의 하나가 상기 활성점에 공급될 수도 있다. 그리고 양이온 라디칼은 이에 인접하는 것 외에 다른 보호막 형성 물질 중의 시아노기에 붙을 수 있다. 구체적으로, 양이온 라디칼은 시아노기의 고립 전자대를 공격하여 상기 시아노기에 붙을 수 있다. 이에 따라 보호막 형성 물질끼리 중합할 수 있다.

[0079] 또한 양이온 라디칼은 시아노기의 삼중 결합 부분을 공격할 수도 있다. 다른 보호막 형성 물질이 복수 개의 시아노기를 가질 경우, 자유 시아노기 중의 질소 원자가 새로운 양이온 라디칼이 될 수 있다. 이후, 동일한 중합 반응이 반복됨으로써 활성점 위로 보호막 형성 물질의 중합체, 즉, 보호막이 형성될 수 있다.

[0080] 상기 보호막 형성 물질의 분해 및 중합은 상기 전해액의 용매의 분해보다 낮은 전위에서 일어난다. 다시 말하면, 보호막 형성 물질의 분해 및 중합은 용매의 분해보다 먼저 일어날 수 있다. 이와 같이 형성된 보호막은 용매의 통과를 억제할 수 있다.

[0081] 상기 보호막은 음이온 착체를 포함하므로, 리튬 이온은 음이온 착체의 중심 원자 사이를 끼어듦으로써 상기 보호막을 통과할 수 있다.

[0082] 따라서 상기 보호막은 상기 전해액 내의 리튬 이온을 통과시키는 동시에 용매의 통과를 억제할 수 있다. 다시 말하면, 상기 보호막은 2회 사이클 이후의 충전시, 활성점과 리튬 이온과의 반응을 촉진하면서, 활성점과 용매와의 반응, 즉, 용매의 분해를 억제할 수 있다. 이에 따라 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0083] 상기 보호막 형성 물질 중의 시아노기의 수가 많을수록 복잡한 구조를 가지는 동시에 안정된 구조의 보호막을 형성할 수 있고, 상기 보호막 형성 물질은 용매에 용해가 어려우므로 음극 상에서 분해할 가능성이 줄어든다.

[0084] 이에 따라 구체적으로는, 상기 화학식 4 내지 6에서 n_1 및 n_3은 0일 수 있고, n_2는 입체 구조상의 관점에서 3일 수 있다. 인 원소를 중심 원자로 한 착체는 정팔면체의 구조를 가지므로, 시아노기가 3개일 경우 입체 구조상 가장 안정할 수 있다. 또한 n_1 내지 n_3이 상기 수치를 가질 경우, 시아노기는 중심 원자 사이를 끼어듦으로써 서로 대조되는 위치에 배치되므로 보호막이 안정화될 수 있다.

[0085] 상기 보호막 형성 물질의 첨가량은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.1 내지 6 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 상기 보호막 형성 물질의 조성마다 다를 수 있다. 상기 보호막 형성 물질의 첨가량이 상기 범위 내일 경우 전해액에의 용출이 억제되고 보호막의 두께가 적당하여 용매의 통과를 억제하면서 리튬 이온을 통과시킬 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 화합물인 경우, 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 6 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.5 내지 4 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 시아노기가 많아질수록 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 화합물의 첨가량은 많아질 수 있다. 시아노기가 많을수록 다량의 보호막 형성 물질을 상기 양극 활물질층에 첨가하더라도 보호막 형성 물질의 전해액에의 용해량을 낮출 수 있다.

[0087] 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 화합물의 함량의 상한을 나타내는 w1은 n_1이 0인 경우 6이 되고 n_1이 클수록 작아질 수 있다. 구체적으로, n_1이 1인 경우 w1은 4가 되고, n_1이 2인 경우 w1은 3이 되고, n_1이 3인 경우 w1은 2가 될 수 있다. 이와 같이, 시아노기의 수가 많을수록 상기 보호막 형성 물질의 첨가량이 많아질 수 있다. 시아노기의 수가 많을수록 다량의 보호막 형성 물질을 상기 양극 활물질층에 첨가하더라도 보호막 형성 물질의 전해액에의 용해량을 낮출 수 있다.

[0088] 구체적으로, n_1이 0인 경우 상기 보호막 형성 물질은 1 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있고, 구체적으로는 1.5 중량% 이상 4 중량% 이하로 포함될 수 있다. 또한 n_1이 1인 경우 상기 보호막 형성 물질은 0.7 중량% 이상 2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 보호막 형성 물질이 상기 범위 내로 포함될 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0089] 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 5로 표시되는 리튬 화합물인 경우, 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.3 내지 2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 화학식 5로 표시되는 리튬 화합물의 함량의 상한을 나타내는 w2는 n_2가 3 일때 3이 되고 $|3-n_2|$의 값이 클수록 작아질 수 있다. 구체적으로, $|3-n_2|$의 값이 1인 경우 w2는 2가 되고, $|3-n_2|$의 값이 2인 경우 w2는 1.5가 되고, $|3-n_2|$의 값이 3인 경우 w2는

1.0이 될 수 있다. 상기 보호막 형성 물질의 첨가량은 n_2가 3 일때 가장 클 수 있다. 상기 보호막 형성 물질은 시아노기의 수가 세 개일 때 입체 구조상 가장 안정될 수 있다.

[0090] 상기 보호막 형성 물질이 상기 화학식 6으로 표시되는 리튬 화합물인 경우, 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 화학식 6으로 표시되는 리튬 화합물의 함량의 상한을 나타내는 w3은 n_3이 0 일때 3이 되고 n_3의 값이 클수록 작아질 수 있다. 구체적으로, n_3이 1인 경우 w3은 2가 되고, n_3이 2인 경우 w3은 1이 될 수 있다.

[0091] 이와 같이 시아노기의 수가 많을수록 상기 보호막 형성 물질의 첨가량은 많아질 수 있다. 시아노기의 수가 많을수록 다량의 보호막 형성 물질을 양극 활물질층 내에 첨가하더라도, 보호막 형성 물질의 전해액에의 용해량을 낮출 수 있다.

[0092] 상기 도전재는 예를 들면, 케첸 블랙(KETJEN BLACK), 아세틸렌 블랙 등의 카본블랙; 천연흑연, 인조흑연 등의 흑연을 들 수 있으나, 양극의 도전성을 높이기 위한 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0093] 상기 도전재의 함유량은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 3 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 4 내지 6 중량%로 포함될 수 있다. 상기 도전재가 상기 범위 내로 포함되는 경우 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0094] 상기 결착제는 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 플루오르 고무, 폴리아세트산비닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 니트로셀룰로오스 등을 들 수 있으나, 양극 활물질 및 도전재를 상기 집전체(21) 위에 결착시킬 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다.

[0095] 상기 결착제의 함유량은 상기 양극 활물질층의 총량에 대하여 3 내지 7 중량%일 수 있고, 구체적으로는 4 내지 6 중량%일 수 있다. 결착제의 함유량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0096] 상기 양극 활물질층(22)의 밀도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 2.0 내지 3.0 g/cm^3 일 수 있고, 구체적으로는 2.5 내지 3.0 g/cm^3 일 수 있다. 상기 양극 활물질층(22)의 밀도가 상기 범위 내일 경우 양극 활물질의 입자가 파괴되지 않으므로 입자 간의 전기적 접촉으로 인한 손상의 우려가 적으며 양극 활물질의 이용률이 높아짐에 따라 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0097] 상기 양극 활물질층(22)의 밀도는 양극 활물질층(22)의 압연 후의 면밀도를 양극 활물질층(22)의 압연 후의 두께로 나눈 값으로 얻어질 수 있다.

[0098] 상기 양극 활물질층(22)은 예를 들면, 상기 양극 활물질, 상기 도전재 및 상기 결착제를 건식 혼합하여 혼합물을 얻은 후, 상기 혼합물과 상기 보호막 형성 물질을 건식 혼합하여 건식 혼합물을 얻는다. 이후 상기 건식 혼합물을 유기 용매에 분산시켜 슬러리를 형성하고, 상기 슬러리를 집전체(21) 위에 도포하고, 건조 및 압연하여 형성될 수 있다. 또는 상기 혼합물이 분산된 슬러리를 형성한 후, 상기 슬러리에 보호막 형성 물질을 용해할 수도 있다. 즉, 보호막 형성 물질을 양극 활물질층에 첨가하는 방법은 제한되지 않는다.

[0099] 상기 유기 용매는 상기 보호막 형성 물질을 용해할 수 있는 종류를 사용할 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질층 내에 균일하게 분산시킬 수 있다. 이러한 유기 용매의 종류로는 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0100] 도포의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 나이프 코터법, 그라비아 코터법 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 양극(20)은 프레스기에 의해 상기 양극 활물질층(22)을 프레스하고 진공 건조를 수행하여 제조할 수 있다.

[0102] 상기 양극 활물질층(22)을 상기 집전체(21) 위에 도포시 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 상기 결착제 총량의 1/10 이상 중량 이하로 함께 사용할 수도 있다.

[0103] 상기 음극(30)은 집전체(31) 및 음극 활물질층(32)을 포함한다.

[0104] 상기 집전체(31)는 예를 들면, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금 강철 등이 사용되될 수 있다.

[0105] 상기 음극 활물질층(32)은 리튬 이차 전지의 음극 활물질층으로서 사용되는 것이라면, 어떠한 것이든 사용 가능

하다. 예를 들면, 음극 활물질층(32)은 음극 활물질을 포함하고, 결착제를 추가로 포함할 수 있다.

[0106] 상기 음극 활물질은 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 인조흑연, 천연흑연, 인조흑연과 천연흑연과의 혼합물, 인조흑연을 피복한 천연흑연, 규소, 규소 함유 합금, 규소 산화물, 주석, 주석 함유 합금, 주석 산화물, 규소 산화물과 흑연 물질의 혼합물, 주석 산화물과 흑연 물질의 혼합물, $Li_4Ti_5O_{12}$ 등의 산화 티탄계 화합물 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 규소 산화물은 SiOx(0≤x≤2)로 표시될 수 있다.

[0108] 상기 음극 활물질의 함유량은 상기 음극 활물질층의 총량에 대하여 90 내지 98 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질의 함유량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0109] 상기 결착제는 상기 양극 활물질층(22)을 구성하는 결착제와 동일한 것일 수 있다.

[0110] 상기 증점제를 포함시킨 결착제의 함유량은 상기 음극 활물질층의 총량에 대하여 1 내지 10 중량% 일 수 있다. 상기 증점제를 포함시킨 결착제의 함유량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0111] 상기 음극 활물질층(32)의 밀도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 1.0 내지 2.0 g/cm^3 일 수 있다. 상기 음극 활물질층(32)의 밀도가 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0112] 상기 음극 활물질층(32)은 예를 들면, 음극 활물질 및 결착제를 용매, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈 또는 물에 분산시켜 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 집전체(31) 위에 도포 및 건조하여 형성될 수 있다. 이어서, 프레스기에 의해 음극 활물질층(32)을 프레스하여, 음극(30)을 제조할 수 있다.

[0113] 상기 음극 활물질층(32)의 밀도는 상기 음극 활물질층(32)의 압연 후의 면밀도를 상기 음극 활물질층(32)의 압연 후의 두께로 나눈 값으로 얻어질 수 있다.

[0114] 상기 세퍼레이터(40a)는 기재(41) 및 상기 기재(41)의 적어도 일면에 위치하는 다공질층(42)을 포함한다.

[0115] 상기 기재(41)는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 재료로 이루어지고, 다수의 제1 기공(41a)을 포함할 수 있다.

[0116] 도 1에서는 상기 제1 기공(41a)이 구형이지만, 이에 한정되지 않고 여러 형상을 가질 수 있다.

[0117] 상기 제1 기공(41a)의 구경은 예를 들면, 0.1 내지 0.5 ㎛ 일 수 있다. 상기 제1 기공(41a)의 구경은 예를 들면, 상기 제1 기공(41a)을 구형으로 간주했을 때의 직경을 의미한다.

[0118] 상기 제1 기공(41a)은 예를 들면, 자동 porosimeterAutoporeIV(시마즈 제작소 주식회사(Shimadzu Corporation))에 의해 측정될 수 있다. 상기 측정 장치는 예를 들면, 상기 제1 기공(41a)의 구경 분포를 측정하고, 분포가 가장 높은 구경을 대표 값으로 측정할 수 있다.

[0119] 상기 기재(41)의 표면층에 존재하는 상기 제1 기공(41a)의 구경은 예를 들면, 주사전자 현미경(JSM-6060 니혼전자 주식 회사(JEOL Ltd.))에 의해 측정할 수도 있다. 상기 측정 장치는 예를 들면, 표면층에 있어서의 상기 제1 기공(41a) 각각에 대해서 구경을 측정할 수 있다.

[0120] 상기 기재(41)의 기공율은 예를 들면, 38 내지 44 부피% 일 수 있다. 상기 기재(41)의 기공율이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다. 상기 기재(41)의 기공율은 상기 제1 기공(41a)의 총 부피를 상기 기재(41)의 총 부피로 나눈 값으로 얻어질 수 있다. 상기 기재(41)의 기공율은 예를 들면, 자동 porosimeter AutoporeIV(시마즈 제작소 주식 회사)에 의해 측정될 수 있다.

[0121] 상기 기재(41)의 두께는 6 내지 19 ㎛ 일 수 있다. 상기 기재(41)의 두께가 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0122] 상기 다공질층(42)은 상기 기재(41)와 다른 재료, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리아미드이미드, 아라미드(방향족 폴리아미드) 등의 재료로 이루어질 수 있고, 다수의 제2 기공(42a)을 포함할 수 있다.

[0123] 도 1에서는 상기 제2 기공(42a)이 구형이지만, 여러 형상을 가질 수 있다.

[0124] 상기 제2 기공(42a)은 상기 제1 기공(41a)과 상이할 수 있다.

[0125] 구체적으로, 상기 제2 기공(42a)의 구경 및 기공율이 상기 제1 기공(41a)의 값보다 클 수 있다. 다시 말해, 상

기 제2 기공(42a)의 구경은 예를 들면, 1 내지 2 ㎛ 일 수 있다.

[0126] 상기 제2 기공(42a)의 구경은 예를 들면, 상기 제2 기공(42a)을 구형으로 간주했을 때의 직경, 즉, 구상당 직경이며, 예를 들면, 주사전자 현미경(JSM-6060 니혼전자 주식 회사)에 의해 측정될 수 있다.

[0127] 상기 다공질층(42)에 사용되는 폴리불화비닐리덴의 예로는, KUREHA CORPORATION제 KF폴리머#1700, #9200, #9300 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 폴리불화비닐리덴의 중량평균분자량은 약 50만 내지 100만 일 수 있다.

[0129] 상기 세퍼레이터(40a)의 기공율은 예를 들면, 39 내지 58 부피% 일 수 있다. 상기 세퍼레이터(40a)의 기공율이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0130] 여기에서, 상기 세퍼레이터(40a)의 기공율은 상기 제1 기공(41a) 및 상기 제2 기공(42a)의 총 부피를, 상기 세퍼레이터(40a)의 총 부피(기재(41)의 수지 부분, 제1 기공(41a), 다공질층(42)의 수지 부분 및 제2 기공(42a)의 총 부피)로 나눈 값으로 얻어질 수 있다.

[0131] 상기 세퍼레이터(40a)의 기공율은 예를 들면, 자동 porosimeter AutoporeIV(시마즈제작소 주식 회사)에 의해 측정될 수 있다.

[0132] 상기 세퍼레이터(40a)의 기공율이 상기 기재(41)의 기공율 보다 크므로, 상기 다공질층(42)의 기공율, 다시 말해, 상기 제2 기공(42a)의 기공율은 상기 기재(41)의 기공율, 다시 말해, 상기 제1 기공(41a)의 기공율보다 높을 수 있다.

[0133] 상기 다공질층(42)의 두께는 1 내지 5 ㎛ 일 수 있다. 또한 상기 세퍼레이터(40a)의 총 두께, 즉, 상기 기재(41)의 두께와 상기 다공질층(42)의 두께의 총합은 10 내지 25 ㎛ 일 수 있다. 상기 다공질층(42) 및 상기 세퍼레이터(40a)의 두께가 각각 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0134] 도 1에서 다공질층(42)은 기재(41)의 양면, 즉 양극(20)과 대면하고 음극(30)과 대면하여 기재의 양면에 위치하지만, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로, 적어도 음극(30)과 대면하는 기재의 일면에 위치할 수 있다. 리튬이차 전지의 사이클 수명 특성을 더욱 향상시키는 면에서는 다공질층(42)은 기재(41)의 양면에 형성될 수 있다.

[0135] 상기 기재(41)의 공기투과도(JIS P8117로 정의되는 공기투과도)는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 250 내지 300 sec/100cc 일 수 있다. 또한 상기 세퍼레이터(40a)의 공기투과도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 220 내지 340 sec/100cc 일 수 있다. 상기 기재(41) 및 상기 세퍼레이터(40a)의 공기투과도가 각각 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0136] 상기 기재(41) 및 상기 세퍼레이터(40a)의 공기투과도는 예를 들면, 걸리(Gurley)식 공기투과도계(G-B2토요세이키 주식 회사(Toyobesq co., ltd.))에 의해 측정될 수 있다.

[0137] 상기 세퍼레이터(40a)는 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0138] 다공질층(42)을 구성하는 수지와 수용성 유기 용매를 5 내지 10 : 90 내지 95의 중량비로 혼합하여 도포액을 제조한다. 상기 수용성 유기 용매로는 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 아세트아미도(DMAc), 트리프로필렌 글리콜(TPG) 등을 들 수 있다.

[0139] 이어서, 상기 도포액을 기재(41)의 양면 또는 한쪽 면에 1 내지 5 ㎛의 두께로 도포한다. 이어서, 도포액이 도포된 기재(41)를 응고액으로 처리하여 도포액 중의 수지를 응고시킨다. 이때 도포액이 도포된 기재(41)를 응고액으로 처리하는 방법으로는 예를 들면, 도포액이 도포된 기재(41)를 응고액에 함침시키는 방법, 도포액이 도포된 기재(41)에 응고액을 세차게 부는 방법 등을 들 수 있다. 이에 따라, 세퍼레이터(40a)를 제조할 수 있다.

[0140] 상기 응고액은 예를 들면, 상기의 수용성 유기 용매에 물을 혼합시켜 얻을 수 있다.

[0141] 물의 혼합량은 응고액의 총 부피에 대하여 40 내지 80 부피%로 사용될 수 있다.

[0142] 이어서, 세퍼레이터(40a)를 수세 및 건조하여 세퍼레이터(40a)로부터 물 및 수용성 유기 용매를 제거한다.

[0143] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 다공질층(42)은 전술한 보호막 형성 물질을 포함할 수 있다.

[0144] 상기 보호막 형성 물질이 상기 다공질층에 첨가될 경우, 보호막은 상기 다공질층(42)과 상기 양극 활물질층(22) 사이의 계면에 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 보호막 형성 물질은 상기 양극(20)과 대면하는 상기 다공질층(42)에 첨가될 수 있다. 상기 다공질층 내에 분산된 상기 보호막 형성 물질 중 상기 양극 활물질층에 접촉하

고 있는 물질은 충전시 분해 및 중합할 수 있고, 이에 따라 다공질층(42)과 양극 활물질층(22) 사이의 계면에 보호막을 형성할 수 있다. 다시 말하면, 상기 보호막 형성 물질은 양극 활물질과 전해액과의 계면에 보호막을 형성할 수 있다.

[0145] 상기 보호막은 상기 보호막 형성 물질이 중합되어 형성된 중합체일 수 있다.

[0146] 또한 상기 보호막 형성 물질은 상기 음극과 대면하는 상기 다공질층(42)에도 첨가될 수 있다.

[0147] 상기 보호막 형성 물질은 상기 다공질층의 총량에 대하여 10 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 40 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 상기 보호막 형성 물질이 상기 범위 내로 포함되는 경우 양극 활물질과의 접촉량을 증가시킬 수 있고, 다공질층의 기공율을 용이하게 조절할 수 있다.

[0148] 상기 세퍼레이터는 다공질층을 구성하는 수지, 상기 보호막 형성 물질 및 수용성 유기용매를 포함하는 도포액을 기재(41)에 도포한 후, 상기 수지의 응고 및 상기 수용성 유기용매의 제거를 실시함으로써 형성될 수 있다. 상기 수용성 유기용매는 상기 보호막 형성 물질을 용해할 수 있다.

[0149] 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극 활물질층(22)과 상기 다공질층(42)은 모두 전술한 보호막 형성 물질을 포함할 수 있다.

[0150] 상기 보호막 형성 물질은 전해액 또는 음극에 첨가될 경우 보호막을 형성하기 어려울 뿐만 아니라, 음극에 첨가될 경우 음극 위에서 분해되고 이에 따라 생성된 분해 생성물은 음극 상에서의 반응에 악영향을 끼칠 수 있다.

[0151] 상기 전해액(43)은 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[0152] 상기 리튬염은 상기 전해액(43)의 전해질이 될 수 있다.

[0153] 상기 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiN(SO_2CF_3)$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)$, $LiC(SO_2CF_2CF_3)_3$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, LiI, LiCl, LiF, LiPF5(SO_2CF_3), $LiPF_4(SO_2CF_3)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 중 좋게는 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$ 등을 사용할 수 있다. 이들 리튬염은 단독으로 용해될 수도 있고 2종 이상 용해될 수도 있다.

[0154] 상기 리튬염이 상기 전해액(43) 내에 용해될 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0155] 상기 리튬염의 농도(전해액에 복수 종류의 리튬염이 용해되는 경우에는 리튬염의 농도의 총합)는 1.15 내지 1.5 mol/L 일 수 있고, 구체적으로는 1.3 내지 1.45 mol/L 일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0156] 상기 용매는 적어도 일부의 수소 원자가 플루오린 원자로 치환된 플루오르화 에테르를 포함할 수 있다.

[0157] 상기 플루오르화 에테르는 에테르의 수소를 플루오린으로 치환한 것으로, 산화내성이 향상될 수 있다.

[0158] 상기 플루오르화 에테르의 예로는, 양극 재료의 충전 전압 및 전류 밀도에 대한 내성 등을 고려하면, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸디플루오로메틸에테르, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸메틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸에틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸프로필에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸부틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸이소부틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로 에틸이소펜틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로 에틸에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로 프로필에테르, 헥사플루오로이소프로필메틸에테르, 1,1,3,3,3-펜타 플루오로-2-트리플루오로메틸프로필메틸에테르, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로 프로필메틸에테르, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필에틸에테르, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸디플루오로메틸에테르 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0159] 상기 플루오르화 에테르는 상기 용매의 총 부피에 대하여 10 내지 60 부피%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 30 내지 50 부피%로 포함될 수 있다. 상기 플루오르화 에테르의 함량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 더욱 개선될 수 있다. 상기 플루오르화 에테르는 상기 보호막 형성 물질의 용해도가 탄산 에틸렌계의 유기 용매에 비해 낮으므로, 보호막 형성 물질의 전해액에의 용출을 억제할 수 있다.

[0160] 상기 용매는 모노플루오로탄산 에틸렌을 더욱 포함할 수 있다.

[0161] 상기 모노플루오로탄산 에틸렌은 상기 용매의 총 부피에 대하여 10 내지 30 부피%로 포함될 수 있고, 구체적으

로는 15 내지 20 부피%로 포함될 수 있다. 상기 모노플루오로탄산 에틸렌의 함량이 상기 범위 내일 경우 사이클 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0162] 상기 용매는 리튬 이차 전지에 사용되는 비수 용매를 더욱 포함할 수 있다.

[0163] 상기 첨가제는 음극 작용 화합물, 양극 작용 화합물, 에스테르계 화합물, 탄산 에스테르계 화합물, 황산 에스테르계 화합물, 인산 에스테르계 화합물, 붕산 에스테르계 화합물, 산무수물계 화합물, 전해질계 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 둘 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0164] 상기 음극 작용 화합물로는, 예를 들면, 센트럴유리제의 WCA-1, WCA-2, WCA-3 등을 들 수 있다.

[0165] 상기 양극 작용 화합물로는, 예를 들면, 비스플루오로술포닐이미드 리튬(LiFSI) 등을 들 수 있다.

[0166] 상기 에스테르계 화합물로는 디플루오로아세트산 메틸, 트리플루오로아세트산 디에틸, 아세트산 비닐, 아세트산 디플루오로에틸 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 탄산 에스테르계 화합물로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 디알릴 카보네이트, 2,5-디옥사헥산디메틸산 등을 들 수 있다.

[0168] 상기 황산 에스테르계 화합물로는 아황산 에틸렌, 아황산 디메틸, 황산 디메틸, 황산 에틸렌, 3-술포렌, 1,3-프로판 술톤, 1,4-부탄 술톤, 프로펜 술톤 등을 들 수 있다.

[0169] 상기 인산 에스테르계 화합물로는 트리메틸 인산, 트리옥틸 인산, 트리메틸실릴 인산, 트리메틸실릴 포스파인 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 붕산 에스테르계 화합물로는 트리메틸 붕산, 트리메틸실릴 붕산 등을 들 수 있다.

[0171] 상기 산무수물계 화합물로는 숙신산 무수물, 알릴 숙신산 무수물, 에탄디술폰산 무수물 등을 들 수 있다.

[0172] 상기 전해질계 화합물로는 비스(옥살레이토-O,O')붕산 리튬, 디플루오로(옥살레이토-O,O')붕산 리튬, 리튬 디플루오로비스(옥살레이토-O,O')인산 리튬 등을 들 수 있다.

[0173] 상기 첨가제는 상기 전해액의 총량에 대하여 0.01 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 첨가제가 상기 범위 내로 포함될 경우 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0174] 리튬 이차 전지는 다음과 같이 제작될 수 있다.

[0175] 상기 세퍼레이터(40a)를 상기 양극(20) 및 상기 음극(30) 사이에 배치하여 전극 구조체를 형성한다. 상기 다공질층(42)이 기재(41)의 한 쪽 면에만 형성되어 있을 경우, 음극(30)을 다공질층(42)에 대향하도록 한다. 이어서, 전극 구조체를 원하는 형태, 예를 들면, 원통형, 각형, 라미네이트형, 버튼형 등으로 가공하고, 상기 형태의 용기에 삽입한다. 이어서, 해당 용기 내에 상기 조성의 전해액을 주입하여, 세퍼레이터(40a) 안의 각 기공에 전해액을 함침하게 한다. 이에 따라, 리튬 이차 전지가 제조된다.

[0176] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0177] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0178] **실시예 1**

[0179] (양극의 제조)

[0180] 고용체 산화물$Li_{1.20}Mn_{0.55}Co_{0.10}Ni_{0.15}O_2$ 90중량%, 케첸블랙 6 중량%, 폴리불화비닐리덴4 중량%, 그리고 LiTCB($LiB(CN)_4$) 1 중량부(상기 고용체 산화물, 상기 케첸블랙 및 상기 폴리불화비닐리덴의 총량 100 중량부 기준)를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 집전체인 알루미늄 집전박 위에 도포하고, 건조하여 양극 활물질층을 형성하였다. 이어서, 프레스기에 의해 양극 활물질층을 프레스하여 양극을 제조하였다. 이때 양극 활물질층의 밀도는 2.3g/cm^3이 되도록 프레스하였다.

[0181] (음극의 제조)

[0182] 인조흑연 96 중량% 및 스티렌-부타디엔 고무 4 중량%를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜서 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 집전체인 알루미늄 집전박 위에 도포하고 건조하여 음극 활물질층을 형성하였다. 이어서, 프레스기에 의해 음극 활물질층을 프레스하여 음극을 제조하였다. 이때 음극 활물질층의 밀도가 1.45g/cm^3가 되도록 프레스하였다.

[0183] (세퍼레이터의 제조)

[0184] 아라미드(Sigma-Aldrich Japan K.K.社, 폴리[N,N'-(1,3-페닐렌)이소프탈아미드])와 수용성 유기 용매를 5.5:94.5의 중량비로 혼합하여 도포액을 제조하였다. 상기 수용성 유기 용매는 디메틸 아세트아미드 및 트리프로필렌글리콜을 50:50의 중량비로 혼합한 것을 사용하였다.

[0185] 기재로는 다공질 폴리에틸렌 필름(두께 13㎛, 기공율 42 부피%)을 사용하였다.

[0186] 상기 도포액을 상기 기재의 양면에 2㎛의 두께로 도포하였다. 이어서, 도포액이 도포된 기재를 응고액에 함침시켜 도포액 중의 수지를 응고하게 하여, 세퍼레이터를 제조하였다. 이때 상기 응고액은 물, 디메틸 아세트아미드 및 트리프로필렌글리콜을 50:25:25의 중량비로 혼합한 것을 사용하였다.

[0187] 이어서, 상기 세퍼레이터를 수세 및 건조하여 물 및 수용성 유기 용매를 제거하였다.

[0188] (전해액의 제조)

[0189] 모노플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC) 및 $HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$를 15:5:45:35의 부피비로 혼합한 용매에, 헥사플루오로 인산 리튬을 1.00 mol/L의 농도가 되도록 용해하여 전해액을 제조하였다.

[0190] (리튬 이차 전지 제작)

[0191] 위에서 제조된 양극 및 음극 사이에 상기 세퍼레이터를 배치하여 전극 구조체를 제조하였다. 상기 전극 구조체를 시험 용기에 삽입하고, 시험 용기 내에 상기 전해액을 주입하여 세퍼레이터 안의 각 기공에 전해액을 함침시켜, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0192] **실시예 2**

[0193] 실시예 1에서 전해액 제조시 상기 용매 100 중량부에 대하여 리튬 디플루오로-o,o'-옥살레이토보레이트 1.6 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0194] **비교예 1**

[0195] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0196] **평가 1-1: 사이클 수명 특성**

[0197] 실시예 1 및 2와 비교예 1의 리튬 이차 전지에 대하여 다음과 같은 방법으로 충방전하고 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다.

[0198] 화성 단계: 3V 전압까지 0.2 mA/cm^2로 정전류 충전 후 그 상태로 12시간 방치하였다. 이에 따라 상기 LiTCB는 분해 및 중합하여 보호막을 형성하였다. 이후, 4.65V 전압이 될 때까지 0.2 mA/cm^2로 정전류 정전압 충전을 수행하고, 2.00V 전압이 될 때까지 0.2 mA/cm^2로 정전류 방전을 수행하여 충방전 사이클을 1회 수행하였다.

[0199] 사이클 단계: 4.55V 전압이 될 때까지 3 mA/cm^2로 정전류 정전압 충전을 수행하고, 2.40V 전압이 될 때까지 정전류 방전을 수행하여 충방전 사이클을 500회 수행하였다.

[0200] 1 사이클시의 방전 용량을 초기 용량으로 하고, 500 사이클시의 방전 용량을 상기 초기 용량으로 나눈 백분율을 용량 유지율로 하였다.

[0201] 상기 시험은 모두 25℃의 온도에서 수행되었다.

[0202] 상기 방전 용량은 TOSCAT3000(동양 시스템 주식 회사)에 의해 측정되었다.

[0203] 도 2는 실시예 1 및 2와 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프

이다.

표 1

[0204]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 1	175	137	78
실시예 2	175	160	91
비교예 1	175	123	70

[0205] 상기 표 1 및 도 2를 참고하면, 실시예 1의 경우 보호막이 형성되어 비교예 1 대비 높은 전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 또한 실시예 2를 통해 전해액에 첨가제를 첨가할 경우 용량 유지율이 크게 증가함을 알 수 있다.

[0206] **실시예 3 내지 21**

[0207] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB를 하기 표 2의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0208] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiB(CN)_3(OCH_3)$(LiMCB)를 하기 표 2의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0209] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiB(CN)_3(O\ CH_2CH_3)$(LiECB)를 하기 표 2의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

표 2

[0210]

		보호막 형성 물질		
		LiTCB	LiMCB	LiECB
첨가량	0.5 중량부	실시예 3	실시예 10	실시예 16
	0.7 중량부	실시예 4	실시예 11	실시예 17
	1 중량부	실시예 1	실시예 12	실시예 18
	1.5 중량부	실시예 5	실시예 13	실시예 19
	2 중량부	실시예 6	실시예 14	실시예 20
	3 중량부	실시예 7	실시예 15	실시예 21
	5 중량부	실시예 8	-	-
	6 중량부	실시예 9	-	-

[0211] - 표 2에서 중량부는 상기 고용체 산화물, 상기 케첸블랙 및 상기 폴리불화비닐리덴의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 함량 단위이다.

[0212] **평가 1-2: 사이클 수명 특성**

[0213] 실시예 3 내지 21의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 용량 유지율(%)을 하기 표 3과 도 3 및 4에 나타내었다. 이때 상기 용량 유지율(%)은 초기 용량 대비 500 사이클시의 방전 용량의 백분율로 얻어진다. 상기 LiTCB, LiMCB 및 LiECB 모두 초기 용량은 175 mAh 이다.

[0214] 도 3은 리튬 화합물의 첨가량과 리튬 이차 전지의 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이고, 도 4는 리튬 화합물의 첨가량과 리튬 이차 전지의 방전 용량 유지율과의 관계를 나타내는 그래프이다.

표 3

[0215]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 1	175	137	78

실시예 3	175	128	73
실시예 4	175	130	74
실시예 5	175	140	80
실시예 6	175	141	81
실시예 7	175	142	81
실시예 8	175	140	80
실시예 9	175	127	73
실시예 10	175	127	73
실시예 11	175	132	75
실시예 12	175	136	78
실시예 13	175	137	78
실시예 14	175	136	78
실시예 15	175	130	74
실시예 16	175	127	73
실시예 17	175	130	74
실시예 18	175	134	77
실시예 19	175	134	77
실시예 20	175	132	75
실시예 21	175	128	73

[0216] 상기 표 3과 도 3 및 4를 참고하면, 보호막 형성 물질로서 LiTCB를 사용한 경우 사이클 수명 특성이 가장 향상됨을 알 수 있다. 상기 LiTCB는 리간드가 모두 시아노기로 이루어진 구조를 가지므로, 안정한 보호막을 형성할 수 있다. 또한 LiTCB은 0.5 내지 6 중량%로 사용될 수 있고, LiMCB 또는 LiECB는 0.5 내지 4 중량%로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0217] **비교예 2**

[0218] 비교예 1에서 전해액 제조시 LiECB 0.02 mol/l를 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0219] **평가 1-4: 사이클 수명 특성**

[0220] 비교예 2의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0221]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
비교예 2	160	80	50

[0222] 상기 표 4를 참고하면, 전해액에 보호막 형성 물질을 첨가한 경우 사이클 수명 특성이 악화됨을 알 수 있다. 이는 상기 보호막 형성 물질이 전해액에 용해하여 음극 상에서 분해하고, 분해 생성물은 음극 상에서의 반응을 저해시키는 결과로 보여진다.

[0223] 한편, LiECB와 같이 음이온 착체의 시아노기가 다른 리간드로 치환될 경우 용매에 용해되나, LiTCB는 거의 용해되지 않는다.

[0224] **비교예 3**

[0225] 비교예 1에서 음극 제조시 LiTCB 0.5 중량부(상기 인조흑연 및 상기 스티렌-부타디엔 고무의 총량 100 중량부 기준)를 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0226] **평가 1-5: 사이클 수명 특성**

[0227] 비교예 3의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0228]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
비교예 3	159	0	0

[0229] 상기 표 5를 참고하면, 음극 활물질층에 보호막 형성 물질을 첨가한 경우 사이클 수명 특성이 악화됨을 알 수 있다. 이는 상기 보호막 형성 물질은 음극 상에서 분해하고, 분해 생성물은 음극 상에서의 반응을 저해시키는 결과로 보여진다.

[0230] **실시예 22**

[0231] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB를 사용하지 않고 세퍼레이터의 도포액 제조시 폴리비닐리덴플루오라이드 및 LiTCB를 40:60 중량비로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0232] **비교예 4**

[0233] 비교예 1에서 세퍼레이터의 도포액 제조시 폴리비닐리덴플루오라이드 및 Al_2O_3를 40:60 중량비로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0234] **평가 1-6: 사이클 수명 특성**

[0235] 실시예 22 및 비교예 4의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0236]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 22	175	130	74
비교예 4	175	123	70

[0237] 상기 표 6을 참고하면, 보호막 형성 물질을 다공질층에 포함시킬 경우에도 보호막에 의해 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0238] **실시예 23 내지 26**

[0239] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiPF_3(CN)_3$를 하기 표 7의 다양한 함량으로 사용하고 전해액 제조시 헥사플루오로 인산 리튬을 1.2 mol/L 농도로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0240] **비교예 5**

[0241] 비교예 1에서 전해액 제조시 헥사플루오로 인산 리튬을 1.2 mol/L 농도로 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0242] **평가 1-7: 사이클 수명 특성**

[0243] 실시예 23 내지 26 및 비교예 5의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 7 및 도 5에 나타내었다.

[0244] 도 5는 실시예 23 내지 26 및 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

표 7

[0245]

	$LiPF_3(CN)_3$의 첨가량(중량부)	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
		초기 용량	500 사이클시	
실시예 23	0.3	180	139	77
실시예 24	0.7	180	148	82
실시예 25	1.0	178	143	80
실시예 26	3.0	177	137	77

[0246] - 표 7에서 중량부는 상기 고용체 산화물, 상기 케첸블랙 및 상기 폴리불화비닐리덴의 총량 100 중량부를 기준으로 나타낸 함량 단위이다.

[0247] 상기 표 7 및 도 5를 참고하면, 보호막 형성 물질로 $LiPF_3(CN)_3$를 사용한 경우에도 분해 및 중합하여 보호막을 형성함을 알 수 있고, 이러한 보호막에 의해 높은 전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0248] **실시예 27 내지 29**

[0249] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiC(CN)_4$를 하기 표 8의 다양한 함량으로 사용하고 전해액 제조시 헥사플루오로 인산 리튬을 1.2 mol/L 농도로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0250] **비교예 6**

[0251] 비교예 1에서 전해액 제조시 헥사플루오로 인산 리튬을 1.2 mol/L 농도로 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0252] **평가 1-8: 사이클 수명 특성**

[0253] 실시예 27 내지 29 및 비교예 6의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 8 및 도 6에 나타내었다.

[0254] 도 6은 실시예 27 내지 29 및 비교예 6에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수와 방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

표 8

[0255]

	$LiC(CN)_4$의 첨가량(중량부)	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
		초기 용량	500 사이클시	
실시예 27	0.5	180	137	76.1
실시예 28	1.0	180	143	79
실시예 29	3.0	176	141	80

[0256] 상기 표 8 및 도 6을 참고하면, 보호막 형성 물질로 $LiC(CN)_4$를 사용한 경우에도 분해 및 중합하여 보호막을 형성함을 알 수 있고, 이러한 보호막에 의해 고전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수

있다.

[0257] **실시예 30 내지 34**

[0258] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiB(CN)_2(OCH_3)_2$를 하기 표 9의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0259] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiBCN(OCH_3)_3$를 하기 표 9의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

표 9

[0260]

		보호막 형성 물질	
		$LiB(CN)_2(OCH_3)_2$	$LiBCN(OCH_3)_3$
첨가량	0.5 중량부	실시예 30	실시예 33
	0.7 중량부	실시예 31	실시예 34
	1 중량부	실시예 32	-

[0261] **평가 1-9: 사이클 수명 특성**

[0262] 실시예 30 내지 34의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 10

[0263]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 30	180	141	78
실시예 31	180	140	78
실시예 32	180	135	75
실시예 33	180	139	77
실시예 34	180	138	77

[0264] 상기 표 10을 참고하면, 보호막 형성 물질로 $LiB(CN)_2(OCH_3)_2$ 및 $LiBCN(OCH_3)_3$를 사용한 경우에도 분해 및 중합하여 보호막을 형성함을 알 수 있고, 이러한 보호막에 의해 고전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0265] **실시예 35 내지 47**

[0266] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiPF_2(CN)_4$를 하기 표 11의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0267] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiPF(CN)_5$를 하기 표 11의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0268] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiP(CN)_6$를 하기 표 11의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

표 11

[0269]

		보호막 형성 물질		
		$LiPF_2(CN)_4$	$LiPF(CN)_5$	$LiP(CN)_6$
첨가량	0.3 중량부	실시예 35	-	-
	0.5 중량부	실시예 36	실시예 41	실시예 45
	0.7 중량부	실시예 37	실시예 42	실시예 46
	1 중량부	실시예 38	실시예 43	실시예 47
	1.5 중량부	실시예 39	실시예 44	-
	2 중량부	실시예 40	-	-

[0270] **평가 1-10: 사이클 수명 특성**

[0271] 실시예 35 내지 47의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

표 12

[0272]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 35	180	141	78
실시예 36	180	148	82
실시예 37	180	149	83
실시예 38	180	153	85
실시예 39	180	144	80
실시예 40	180	137	77
실시예 41	180	151	84
실시예 42	180	157	87
실시예 43	180	160	89
실시예 44	180	149	83
실시예 45	180	151	84
실시예 46	180	166	92
실시예 47	180	157	87

[0273] 상기 표 12를 참고하면, 보호막 형성 물질로 $LiPF_2(CN)_4$, $LiPF(CN)_5$ 및 $LiP(CN)_6$를 사용한 경우에도 분해 및 중합하여 보호막을 형성함을 알 수 있고, 이러한 보호막에 의해 고전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0274] **실시예 48 내지 53**

[0275] 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiC(CN)_2OCH_3$를 하기 표 13의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0276] 또한 실시예 1에서 양극 제조시 LiTCB 대신 $LiCCN(OCH_3)_2$를 하기 표 13의 다양한 함량으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

표 13

[0277]

		보호막 형성 물질	
		$LiC(CN)_2OCH_3$	$LiCCN(OCH_3)_2$
첨가량	0.5 중량부	실시예 48	실시예 52

0.7 중량부	실시예 49	-
1 중량부	실시예 50	실시예 53
1.5 중량부	실시예 51	-

[0278] **평가 1-11: 사이클 수명 특성**

[0279] 실시예 48 내지 53의 리튬 이차 전지에 대하여 평가 1-1과 동일한 방법으로 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 14에 나타내었다.

표 14

[0280]

	방전 용량(mAh)		용량 유지율(%)
	초기 용량	500 사이클시	
실시예 48	180	148	82
실시예 49	180	142	79
실시예 50	180	140	78
실시예 51	180	140	78
실시예 52	180	145	81
실시예 53	180	141	78

[0281] 상기 표 14를 참고하면, 보호막 형성 물질로 $LiC(CN)_2OCH_3$ 및 $LiCCN(OCH_3)_2$를 사용한 경우에도 분해 및 중합하여 보호막을 형성함을 알 수 있고, 이러한 보호막에 의해 고전류밀도 및 고전압 하에서의 사이클 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0282] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0283] 10: 리튬 이차 전지

20: 양극

30: 음극

40: 세퍼레이터층

40a: 세퍼레이터

41: 기재

41a: 제1 기공

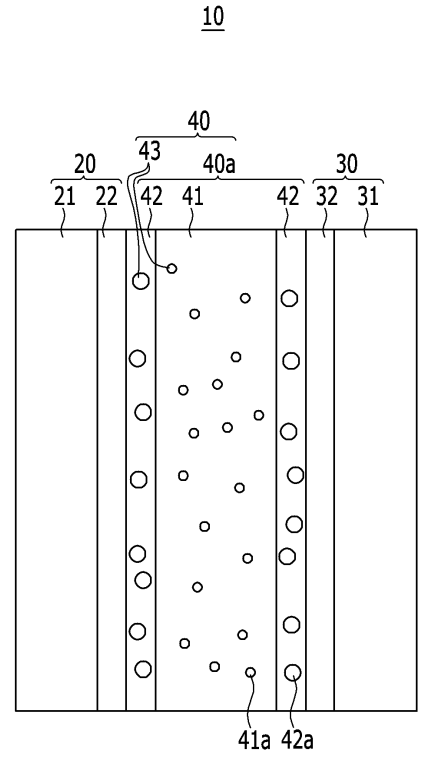
42: 다공질층

42a: 제2 기공

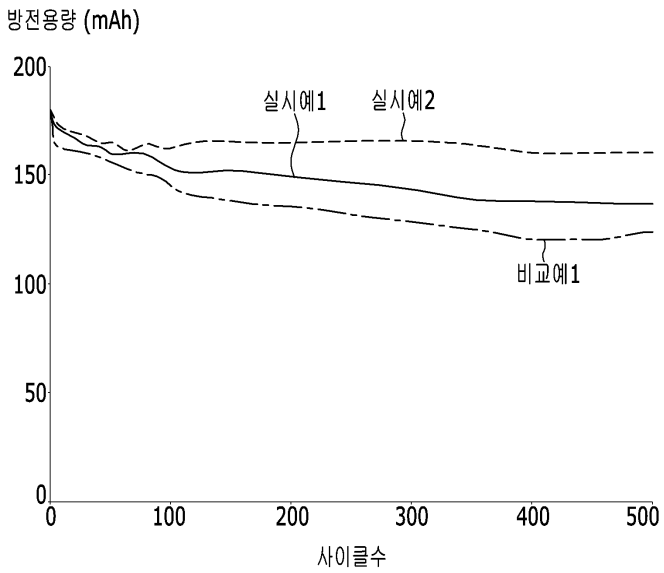
43: 전해액

도면

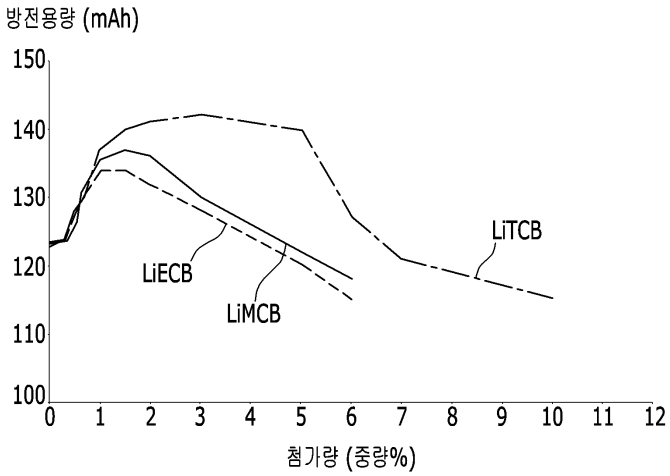
도면1


10
40
43
20
40a
30
21
22
42
41
42
32
31
41a
42a

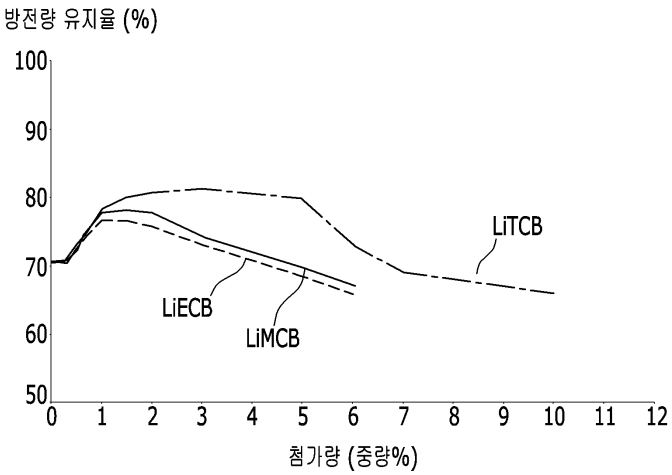
도면2


방전용량 (mAh)
200
150
100
50
0
실시예1
실시예2
비교예1
0
100
200
300
400
500
사이클수

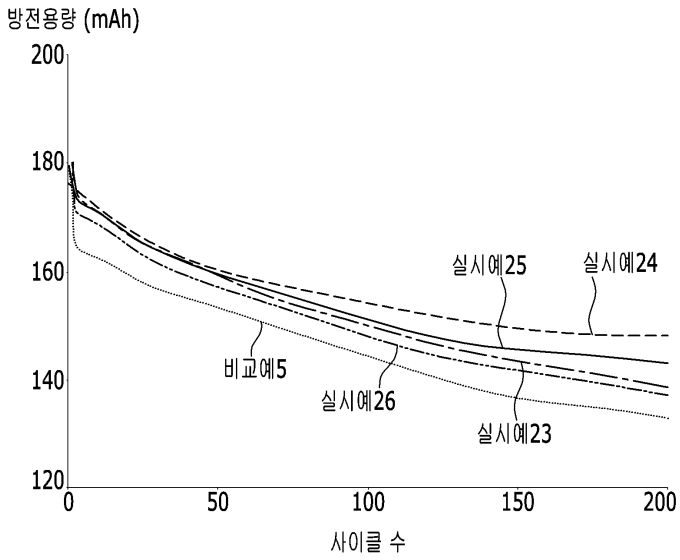
도면3


방전용량 (mAh)
150
140
130
120
110
100
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
첨가량 (중량%)
LiTCB
LiECB
LiMCB

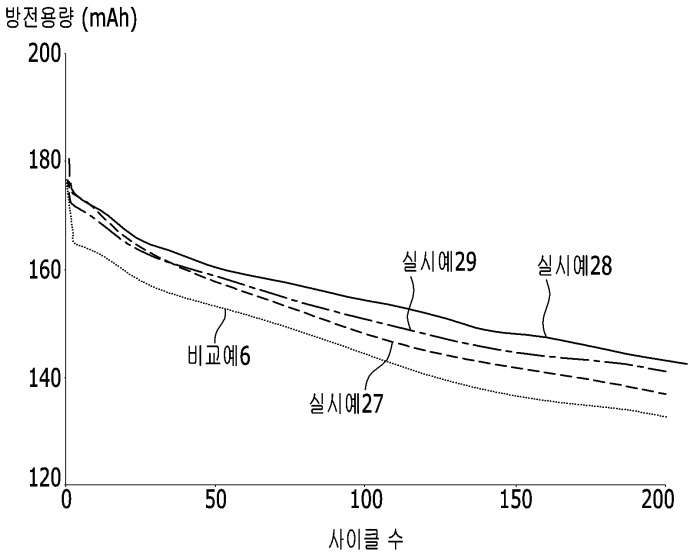
도면4


방전량 유지율 (%)
100
90
80
70
60
50
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
첨가량 (중량%)
LiTCB
LiECB
LiMCB

도면5


방전용량 (mAh)
200
180
160
140
120
0
50
100
150
200
사이클 수
실시예25
실시예24
비교예5
실시예26
실시예23

도면6


방전용량 (mAh)
200
180
160
140
120
0
50
100
150
200
사이클 수
실시예29
실시예28
비교예6
실시예27