



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0128362

(43) 공개일자 2015년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0055657

(22) 출원일자 2014년05월09일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

김윤희

충청남도 천안시 서북구 변영로 467 (성성동)

양호석

충청남도 천안시 서북구 변영로 467 (성성동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

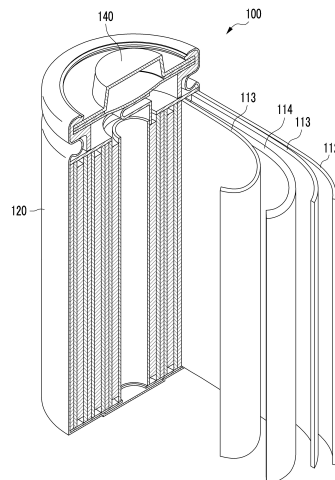
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

(57) 요약

양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 리튬 염, 비수성 유기 용매 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 물질을 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

상기 화학식 1 및 화학식 2의 구조와 정의는 명세서에 기재한 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임진혁

충청남도 천안시 서북구 변영로 467 (성성동)

황희연

충청남도 천안시 서북구 변영로 467 (성성동)

김현우

충청남도 천안시 서북구 변영로 467 (성성동)

명세서

청구범위

청구항 1

양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

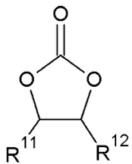
리튬 염, 비수성 유기 용매 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하고,

상기 음극 활물질은 실리콘계 물질을 포함하고,

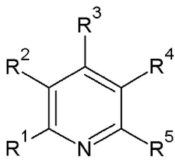
상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함하는

리튬 이차 전지:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

R^{11} , R^{12} 및 R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 할로알킬기이고,

상기 R^{11} 및 R^{12} 중 적어도 하나는 할로젠이고,

상기 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 할로젠이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^5 중 적어도 다른 하나는 C1 내지 C20 알킬기인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에서,

상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에서,

상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 7 내지 12 중량부로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 5:1 내지 20:1의 중량비로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에서,

상기 실리콘계 물질은 Si, SiO_x, Si-C 복합체, Si-Q 합금, 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 x는 0<x<2이고,

상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, 상기 Q에서 Si는 제외되는 것인

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극으로 구성되며, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 사용한다. 이때 전기에너지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 생산된다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{1-x}Co_xO₂(0<x<1)등과 같이 리튬의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 점점 고에너지밀도의 전지가 요구되고 있어, 이론용량밀도가 높은 음극 활물질로, 리튬과 합금화하는 Si, Sn, Ge과 이들 산화물 및 합금이 기대를 모으고 있다. 특히, 실리콘계 음극 활물질은 충전용량이 매우 높기 때문에 고용량 전지에 폭넓게 활용되고 있다.

[0005] 그러나 실리콘계 음극 활물질은 수명 특성 등이 좋지 못하여 상용화에 한계가 있다. 그 원인으로는 첫째, 실리콘계 음극 활물질은 사이클이 진행됨에 따라 부피가 300% 이상으로 팽창하는 현상이 발생하기 때문에 구조의 변화 및 파괴로 인하여 전지 이동 경로가 손실되는 문제가 있다. 두 번째로 실리콘 산화물(Si-O-Si)과 실란올(SiOH) 등의 성분은 전해액과 환원 반응을 일으키기 때문에 용량이 손실되는 문제가 있다. 세 번째로 첫 충방

전 사이클 중에 전해액의 환원 반응에 의한 고체 전해질 피막(solid electrolyte interphase, SEI) 층이 형성되는데 그 이후의 사이클에서 실리콘계 음극 활물질의 구조 파괴에 의해 새로운 계면이 노출되어 지속적으로 SEI 층이 형성되는 현상이 발생한다.

이에, 실리콘계 음극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지의 수명 특성과 안정성 등의 문제를 개선하기 위한 연구가 시급하게 요구되고 있는 상황이다.

발명의 내용

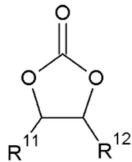
해결하려는 과제

일 구현에는 고용량을 구현하면서 두께 변화가 적고 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

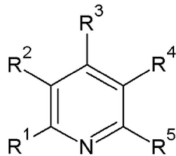
과제의 해결 수단

본 발명의 일 구현예에서는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 리튬 염, 비수성 유기 용매 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 물질을 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

R^{11} , R^{12} 및 R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 할로알킬기이고,

상기 R^{11} 및 R^{12} 중 적어도 하나는 상기 할로젠이고,

상기 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 상기 할로젠이다.

상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^5 중 적어도 다른 하나는 상기 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.

상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 7 내지 12 중량부로 포함될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 5:1 내

지 20:1의 중량비로 포함될 수 있다.

- [0023] 상기 실리콘계 물질은 Si, SiO_x, Si-C 복합체, Si-Q 합금, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 x는 0<x<2이고, 상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, 상기 Q에서 Si는 제외된다.

발명의 효과

- [0024] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고용량을 구현하면서 두께 변화가 작고 수명 특성 등이 우수하다.

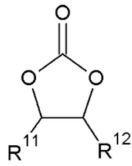
도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 사이클에 따른 용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 사이클에 따른 전지의 두께 변화율을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 사이클 진행 전의 AC 임피던스를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 500 사이클 진행 후의 AC 임피던스를 나타내는 그래프이다.
- 도 6 내지 8는 각각 실시예 A 내지 F, 및 비교예 A 내지 C의 리튬 이차 전지에 대한 순환전압전류(cyclic voltammetry)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

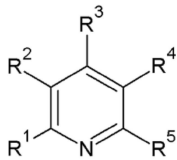
- [0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0027] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 화합물 중 적어도 하나의 수소가 C1 내지 C30 알킬기; C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C1 내지 C10 알킬실릴기; C3 내지 C30 시클로알킬기; C6 내지 C30 아릴기; C1 내지 C30 헤테로아릴기; C1 내지 C10 알콕시기; 실란기; 알킬실란기; 알콕시실란기; 아민기; 알킬아민기; 아릴아민기; 또는 할로젠기로 치환된 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 어떠한 알케닐(alkenyl)기나 알키닐(alkynyl)기를 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"; 또는 적어도 하나의 알케닐기 또는 알키닐기를 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"를 모두 포함하는 것을 의미한다. 상기 "알케닐기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미하며, "알킨기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미한다. 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 치환기(또는 작용기)에 "이들의 조합"이 정의된 경우, 상기 "이들의 조합"은 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0030] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 혹은 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에서는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 리튬 염, 비수성 유기 용매 및 첨가제를 포함하는 전해액을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 물질을 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서, R^{11} , R^{12} 및 R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 할로알킬기이고, 상기 R^{11} 및 R^{12} 중 적어도 하나는 상기 할로젠이고, 상기 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 상기 할로젠이다.

[0037] 상기 리튬 이차 전지는 고용량을 구현하면서 두께 변화가 작고 수명 특성이 우수하다.

[0038] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0039] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해액(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스퍼럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.

[0040] 이하, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 각 구성에 대하여 자세히 설명한다.

[0041] 전해액

[0042] 상기 전해액은 비수성 유기 용매, 리튬 염, 및 첨가제를 포함한다.

[0043] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[0044] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0045] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[0046] 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

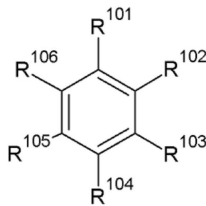
[0047] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0048] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0049] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0050] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 A의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0051] [화학식 A]



[0052]

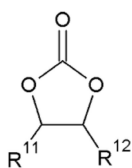
[0053] 상기 화학식 A에서, R^{101} 내지 R^{106} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0054] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-다이오도벤젠, 1,3-다이오도벤젠, 1,4-다이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-다이오도톨루엔, 1,3-다이오도톨루엔, 1,4-다이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

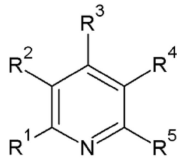
[0056] 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함한다.

[0057] [화학식 1]



[0058]

[0059] [화학식 2]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서, R^{11} , R^{12} 및 R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 또는 C1 내지 C20 할로알킬기이고, 상기 R^{11} 및 R^{12} 중 적어도 하나는 상기 할로젠이고, 상기 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 상기 할로젠이다.

[0062] 상기 할로젠 원소는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 등을 말하며, 구체적으로 불소(F)일 수 있다.

[0063] 상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 고체 전해질 피막(SEI)에 LiF, SiF 등 안정한 화합물을 형성할 수 있고, 또한 할로젠 원소가 치환되지 않은 에틸렌 카보네이트보다 LUMO(가장 낮은 비점유된 분자 궤도함수) 값이 낮아 쉽게 환원되어 SEI 층 형성이 용이하다.

[0064] 즉, 상기 전해액이 상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함하는 경우 안정한 SEI 층을 형성할 수 있고, 따라서 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 수명 특성이 개선될 수 있다. 이 경우 음극 활물질의 종류에 제한되지 않으나, 음극에 실리콘계 활물질을 적용할 경우 음극 피막에 Si-F, Li-F 등과 같은 결합 에너지가 높은 피막 성분이 포함되므로 음극 피막의 안정성이 향상되어 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0065] 상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 7 내지 12 중량부로 포함될 수 있다. 이 경우 고용량 리튬 이차 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0066] 다만, 상기 전해액이 상기 화학식 1로 표시되는 에틸렌 카보네이트계 화합물만 포함할 경우 수명 특성을 높은 수준으로까지 확보하는 데 한계가 있고, 고온에서의 수명 특성이나 고온 방치 특성을 확보하는 데 한계가 있다.

[0067] 일 구현예에 따른 전해액은 첨가제로 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물과 함께 상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물을 포함한다. 이 경우 활물질과 전해액의 부반응이 억제되어 가스 발생량이 감소하고, 따라서 리튬 이차 전지의 두께 변화가 감소하며 수명 특성이 향상된다. 또한 리튬 이차 전지의 고온 특성이 개선될 수 있다. 이 경우 음극 활물질의 종류에 제한되지 않으나, 음극에 실리콘계 활물질을 적용할 경우 음극 피막에 Si-F, Li-F 등과 같은 결합 에너지가 높은 피막 성분이 포함되므로 음극 피막의 안정성이 향상되어 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0068] 상기 화학식 2에서, R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다. 구체적으로 C1 내지 C10 알킬기 일 수 있고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등 일 수 있다.

[0069] 상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나가 할로젠 원소이고, 또한 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나가 C1 내지 C20 알킬기일 경우, 상기 치환된 할로젠 원소와 알킬기는 서로 오쏘(ortho), 메타(meta), 파라(para) 위치일 수 있다.

[0070] 이와 같이 상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나가 할로젠 원소이고, 또한 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나가 C1 내지 C20 알킬기일 경우, 전지의 두께가 감소하며 수명 특성이 향상될 수 있고, 열적 안정성이 높아져 고온 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0071] 상기 화학식 2로 표시되는 피리딘계 화합물은 상기 비수성 유기 용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 0.1 내지 2 중량부, 0.1 내지 1 중량부, 0.5 내지 3 중량부, 0.5 내지 2 중량부로 포함될 수 있다. 이 경우 리튬 이차 전지의 두께 변화가 감소하며 수명 특성이 향상된다.

[0072] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물과 상기 피리딘계 화합물은 적절한 비율로 혼합될 수 있으며, 구체적으로 5:1 내지 20:1의 중량비로 포함될 수 있다. 이 경우 수명 특성과 고온 특성이 개선될 수 있다.

- [0073] 음극
- [0074] 상기 음극(112)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0075] 상기 음극 활물질로는 실리콘계 물질을 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 물질은 Si, SiO_x, 실리콘-탄소 복합체, Si-Q 합금, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 x는 0<x<2이고, 상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, 상기 Q에서 Si은 제외된다.
- [0076] 상기 Q의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0077] 상기 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질은 이론 용량이 4400 mAh/g으로, 고용량의 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0078] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0079] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0082] 양극
- [0083] 상기 양극(114)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0084] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더, 그리고 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0086] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물, 즉 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. Li_aA_{1-b}R_bD₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 및 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_bE_cG_dO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5 및 0.001 ≤ d ≤ 0.1이다.); Li_aNi_bCo_cMn_dGeO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0

$\leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .

[0087] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0088] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0089] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0091] 상기 음극(112)과 상기 양극(114)은 각각 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0092] 세퍼레이터

[0093] 한편 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 세퍼레이터(113)를 포함할 수 있다. 상기 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0094] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 실시예 1

[0096] 음극 활물질로는 히타치 화성社의 MAG-V4 흑연 및 OTC社의 실리콘계 활물질을 혼합하여 사용하였다. 음극 활물

질 97.5 중량%, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR) 바인더 1.5 중량%, 및 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC) 증점제 1 중량%를 혼합한 후 물에 분산시켜 음극 활물질 층 조성물을 제조하여 구리 호일에 도포하여 건조한 후 이를 압연하여 음극을 제조하였다.

양극 활물질로는 리튬코발트산화물(LiCoO₂)을 사용하여 양극을 제조하고, 폴리프로필렌 재질의 CCS 세퍼레이터 (G0314A)를 전지 용기에 투입하고 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제작하였다. 이때 상기 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC):메틸에틸카보네이트(EMC):디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 부피비가 30:50:20인 혼합 용액에 1.1 M 농도의 LiPF₆이 용해된 것을 사용하였다.

상기 전해액 100 중량부에 대하여 전해액 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 10 중량부, 및 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP) 2 중량부를 사용하였다.

실시예 2

전해액 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 10 중량부, 및 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP)을 1 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실시예 3

전해액 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 10 중량부, 및 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP)을 0.5 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실시예 4

전해액 첨가제로 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP) 대신에 3-플루오로피리딘(FP)을 1 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

비교예 1

전해액 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 10 중량부만 사용하였고, 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP)은 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

비교예 2

전해액 첨가제로 2-플루오로-4-메틸피리딘(FMP)만 2 중량부 사용하였고, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)는 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2에서 음극 활물질과 전해액 첨가제의 구성과 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

		실시예				비교예	
		1	2	3	4	1	2
음극활물질	흑연	97	97	97	97	97	97
	SiO _x	3	3	3	3	3	3
전해액 첨가제	FEC	10	10	10	10	10	-
	FMP	2	1	0.5	-	-	2
	FP	-	-	-	1	-	-

상기 표 1에서 각 함량은 중량부이다.

실험예 1: 수명 특성

상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2에서 제조한 리튬 이차 전지에 대하여, 500 사이클 동안의 용량 변화를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

충전 조건: CC/CV 1C 4.35V, 0.05C 컷 오프

방전 조건: CC 1C 3.0V 컷 오프

도 2를 참고하면, 비교예 2는 사이클이 진행되자마자 용량 저하 현상이 급격하게 나타났고, 비교예 1은 300사이

클 이후부터 용량에 급격히 떨어졌다. 반면 실시예 1 내지 4의 경우 300 사이클 이후에도 비교예 1 및 2에 비하여 우수한 용량을 구현하고 있음을 확인할 수 있다.

[0117] 실험예 2: 전지 두께 변화

[0118] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2에서 제조한 리튬 이차 전지에 대하여, 500 사이클을 진행함에 따른 전지의 두께 변화율을 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0119] 충전 조건: CC/CV 1C 4.35V, 0.05C 컷 오프

[0120] 방전 조건: CC 1C 3.0V 컷 오프

[0121] 도 3을 참고하면, 실시예 1 내지 4의 경우 500 사이클이 진행될 때까지도 두께 변화율이 비교예 1 및 2에 비하여 낮다는 것을 알 수 있다.

[0122] 실험예 3: AC 임피던스

[0123] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 2에서 제조한 리튬 이차 전지에 대하여, 사이클 전의 AC 임피던스를 측정하여 도 4에 나타내었고, 사이클 후의 AC 임피던스를 측정하여 도 5에 나타내었다.

[0124] 도 4의 사이클 전 AC 임피던스는 화성 후 0.7C, 4.35V 3시간 cut-off 만충전 조건에서 측정하였고, 도 5의 사이클 후 AC 임피던스는 앞서 수명 측정 조건과 같이 500사이클 충방전 후 다시 0.7C, 4.35V 3시간 cut-off 만충전 상태에서 다시 측정하였다.

[0125] 도 4의 사이클 전에 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)을 보면 FEC 10%만 존재하는 비교예 1의 경우엔 초기 계면 저항값은 낮게 나타나고, FMP나 FP와 같은 첨가제가 들어가는 경우 계면 저항이 증가됨을 나타내었다. 또한, FMP 함량이 증가할수록 계면 저항은 증가한다. 이는 FMP나 FP와 같은 플루오로 피리딘 계열 첨가제가 음극 피막을 잘 형성하기 때문인 것을 간접적으로 확인할 수 있는 데이터이다.

[0126] 반면, 도 5에서 나타난 바와 같이 사이클 후엔 수명특성이 떨어지는 FEC 10% 와 FMP 2% 단독으로 존재하는 비교예의 경우 계면 저항이 크게 증가하는 반면, 수명 특성이 우수한 실시예 1~4의 경우엔 계면 저항 증가폭이 상대적으로 적음을 알 수 있다.

[0127] 즉, 사이클 후의 AC 임피던스 측정으로 실시예 1~4의 경우 활물질 열화가 적게 발생되기 때문에 수명에 유리한 경향을 나타낸다는 것을 간접적으로 증명하였다.

[0128] 실험예 4: 순환전압전류

표 2

		실시예						비교예		
		A	B	C	D	E	F	A	B	C
음극활물질	흑연	100	100	97	97			100	97	
	SiOx			3	3				3	
	SCN					100	100			100
전해액 첨가제	FEC	2	-	2	-	2	-	-	-	-
	FMP	-	2		2	-	2	-	-	-

[0130] 상기 표 2의 음극 활물질을 달리 한 실시예 A 내지 F와 비교예 A 내지 C의 리튬 이차 전지에 대하여 순환전압전류(cyclic voltammetry)를 측정하여 그 결과를 도 6 내지 8에 나타내었다.

[0131] 이때 작업 전극으로는 3가지 음극 극판을 사용하였다. 도 6은 흑연 (MAG-V4) 100% 극판, 도 7은 SCN (히타치화성) 100% 극판, 도 8은 흑연과 SiOx 블렌딩 극판을 사용한 경우이다. 기준 전극과 상대 전극은 리튬 메탈 전극을 사용하였다. 즉, 도 6은 실시예 A, B, 및 비교예 A의 그래프이고, 도 7은 실시예 E, F 및 비교예 C의 그래프이며, 도 8은 실시예 C, D, 및 비교예 B의 그래프이다.

[0132] 순환전압전류 (CV) 조건은 scan range : 3~ 7V, scan rate : 0.1mV/sec 로 진행하였다. CV 측정을 통해 음극 활물질 종류에 따른 전해액 첨가제의 환원 분해 반응성 즉, 피막 형성 여부를 간접적으로 판단하였다.

[0133] 도 6 및 도 8 에 나타난 바와 같이 흑연 100%나 흑연:SiOx =97:3 와 같이 흑연이 주요 활물질인 경우 일반적으로 알려진 바와 같이 첨가제가 없는 경우 0.5V 부근에서 에틸렌카보네이트의 환원 분해 피크와, FEC 2% 첨가된

경우 0.8~0.9V 부근에서 환원 분해되는 피크를 관측할 수 있다. 또한, FMP의 경우엔 0.7V 부근에서 환원 분해 피크가 나타난다.

[0134] 반면, SCN 100%와 같이 실리콘(Si)이 음극 활물질로만 이루어진 경우에는 도 7에서 나타난 바와 같이 에틸렌 카보네이트나 플로로에틸렌카보네이트의 피막 형성 피크를 관측할 수 없으며, FMP가 첨가된 경우만이 0.7V 부근에서 환원 분해 피크를 관측할 수 있다.

[0135] 즉, FMP 첨가제를 사용한 경우엔 흑연이나 흑연 기반의 활물질에서 피막 형성도 잘 하지만, Si계 기반의 활물질에서도 환원 분해 피막 형성을 잘 하는 것을 실험적으로 증명하였다.

[0136] 이것으로 FMP가 Si 기반의 활물질에서 피막 형성에 보다 적합한 첨가제임을 간접적으로 알 수 있다.

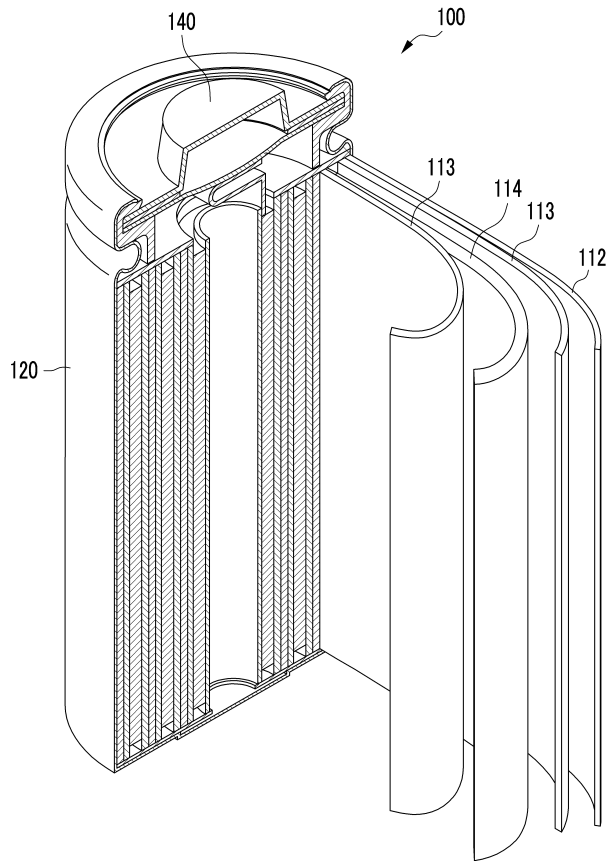
[0137] 본 발명은 상기 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0138] 100: 리튬 이차 전지
112: 음극
113: 세퍼레이터
114: 양극
120: 전지 용기
140: 밀봉 부재

도면

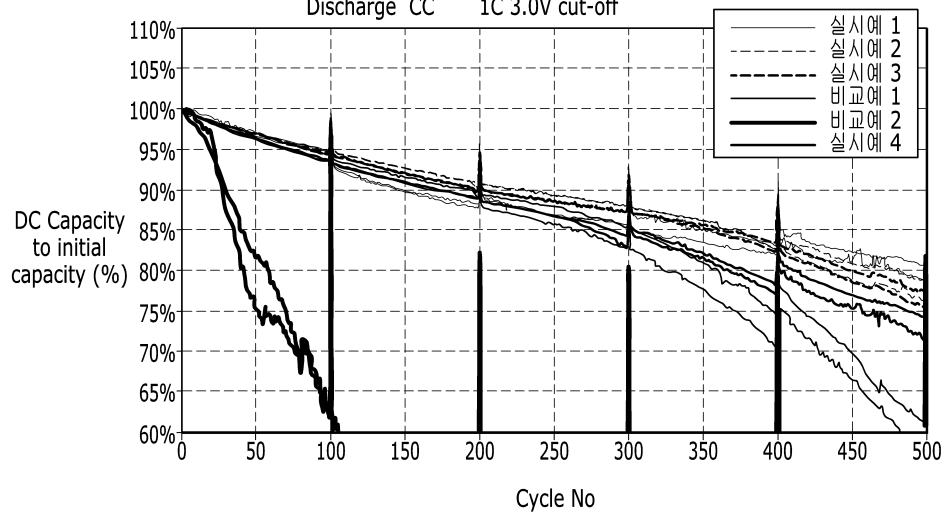
도면1



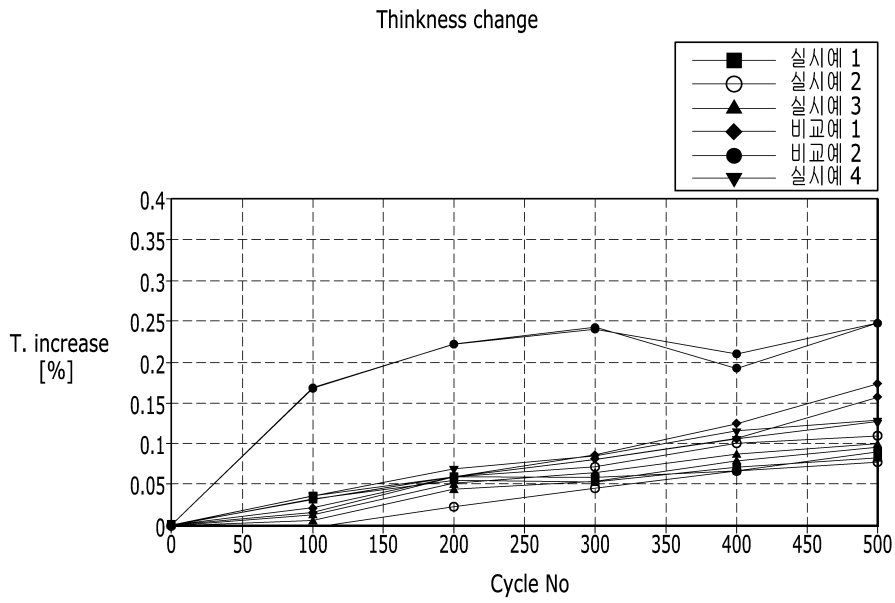
도면2

25°C Cycle Characteristics

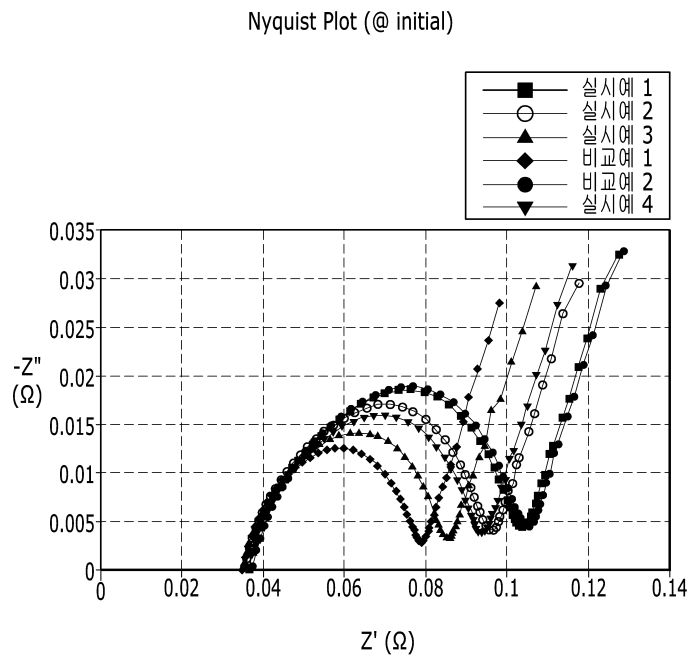
Test Method : Charge CC/CV 1C 4.35V, 0.05C cut-off
Discharge CC 1C 3.0V cut-off



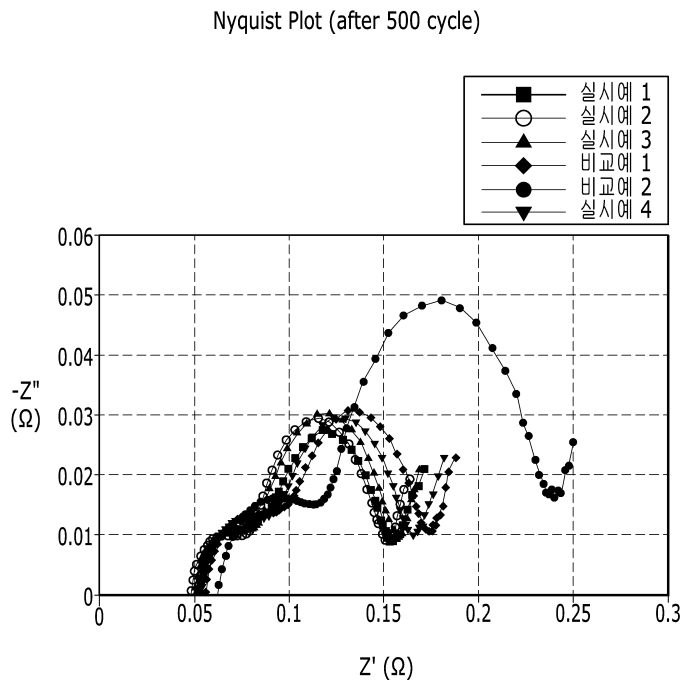
도면3



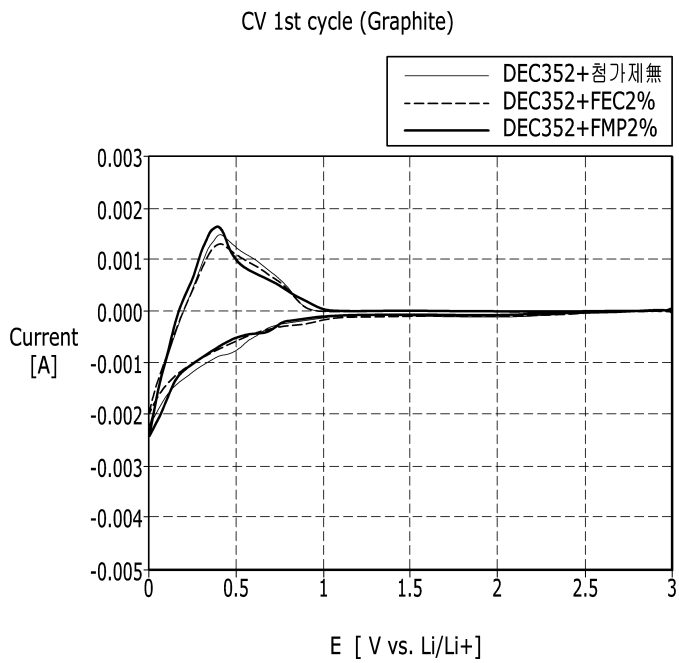
도면4



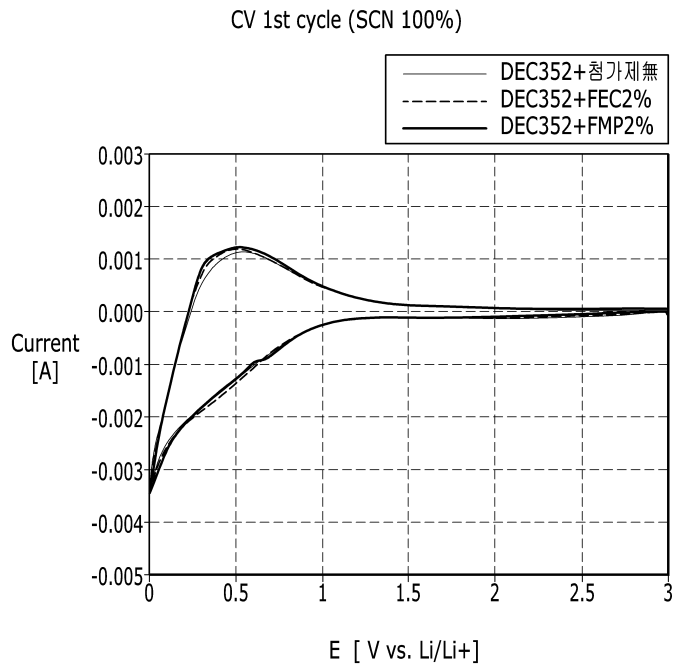
도면5



도면6



도면7



도면8

