



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123137
(43) 공개일자 2019년10월31일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/04 (2015.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/26 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 10/049 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0046909
(22) 출원일자 2018년04월23일
심사청구일자 2019년06월13일</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
임진혁
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
박혜진
충청남도 천안시 서북구 번영로 467 (성성동)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
팬코리아특허법인</p> |
|---|---|

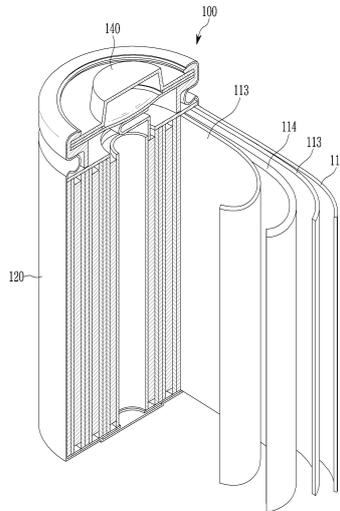
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지**

(57) 요약

본 기체는, 양극, 음극, 및 리튬염을 포함하는 전해액을 포함하며, 상기 양극, 및 상기 음극 중 하나 이상은, 전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층, 및 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 형성되며, 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 화학식 1에 관한 구체적인 내용은 명세서 상에서 정의된 것과 같다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 2/26 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

(72) 발명자

우명희

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

이하림

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

최현봉

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

양극;

음극; 및

리튬염을 포함하는 전해액을 포함하며,

상기 양극, 및 상기 음극 중 하나 이상은,

전류 집전체;

상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭;

상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층; 및

상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 형성되며, 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 포함하는, 리튬 이차 전지:

[화학식 1]

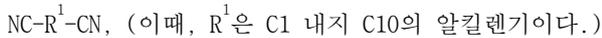


상기 화학식 1에서,

X는 C1 내지 C10의 알킬렌기이고,

Y는 하기 화학식 2로 표시되며,

[화학식 2]



Z는 상기 리튬염의 음이온기이고,

n은 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬염은, LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN(SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li(CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN(SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN(C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB(C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB), 또는 이들의 조합을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Z는 PF_6^- 인, 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭은 구리(Cu) 금속을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

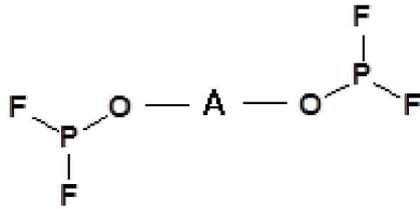
상기 전해액은 첨가제를 더 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 첨가제는 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는, 리튬 이차 전지:

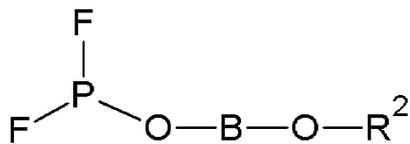
[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

A는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_m$ (이때, m은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

B는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_1$ (이때, 1은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

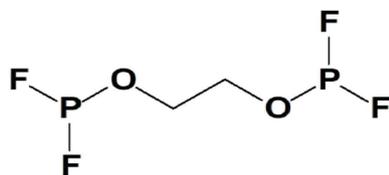
R^2 는 C1 내지 C10의 알킬기이다.

청구항 7

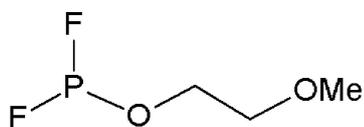
제5항에 있어서,

상기 첨가제는 하기 화학식 3-1 또는 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물을 포함하는, 리튬 이차 전지:

[화학식 3-1]



[화학식 4-1]



청구항 8

제5항에 있어서,
상기 첨가제는 니트릴계 화합물을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 글루타로니트릴(glutaronitrile), 또는 이들의 조합을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 10

제5항에 있어서,
상기 첨가제는 상기 전해액의 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량% 첨가되는, 리튬 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 피막의 두께는 25 μ m 내지 50 μ m인, 리튬 이차 전지.

청구항 12

전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층을 포함하는 양극; 및 전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층을 포함하는 음극을 포함하는 전극 조립체와 리튬염을 포함하는 전해액을 전지 용기에 투입하여 전지 셀을 제조하고,

상기 전지 셀을 0.05 내지 0.2C로 5 내지 10시간 초기 충전함으로써,

상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 형성하는 리튬 이차 전지의 제조 방법:

[화학식 1]

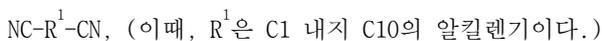


상기 화학식 1에서,

X는 C1 내지 C10의 알킬렌기이고,

Y는 하기 화학식 2로 표시되며,

[화학식 2]



Z는 상기 리튬염의 음이온기이고,

n은 1 또는 2이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로는 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극 활

물질과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 전해질을 충전시켜 제조한다.

[0004] 이때, 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 다양한 형태의 탄소계 재료가 사용되며, 전해질로는 비수성 유기 용매에 리튬염이 용해된 것이 사용되고 있다.

[0005] 특히, 리튬 이차 전지는 양극 및 전해질, 음극 및 전해질 등의 복합적인 반응에 의하여 전지의 특성이 나타나기 때문에 적절한 전해질의 사용이 리튬 이차 전지의 성능을 향상시키는 중요한 변수중의 하나이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 실시예들은 리튬 이차 전지의 특성을 향상시키고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 및 리튬염을 포함하는 전해액을 포함하며, 상기 양극, 및 상기 음극 중 하나 이상은, 전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층, 및 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 형성되며, 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 포함한다.

[0008] [화학식 1]

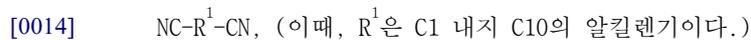


[0010] 상기 화학식 1에서,

[0011] X는 C1 내지 C10의 알킬렌기이고,

[0012] Y는 하기 화학식 2로 표시되며,

[0013] [화학식 2]



[0015] Z는 상기 리튬염의 음이온기이고,

[0016] n은 1 또는 2이다.

발명의 효과

[0017] 실시예들에 따르면, 리튬 이차 전지의 수명 특성 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 비교예 1에 따른 전지를 화성 충/방전 후 SOC 100%에서 100일간 방치했을 때 OCV 상태의 전압 변화를 측정한 그래프이다.

도 3은 실시예 1에 따른 전지를 화성 충/방전 후 SOC 100%에서 100일간 방치했을 때 OCV 상태의 전압 변화를 측정한 그래프이다.

도 4는 삼전극 셀에 대한 LSV 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 상기 LSV 평가 결과 중 환원 피크가 나타나는 구간을 확대한 그래프이다.

도 6 및 도 7은 LSV 평가 수행 후 본 발명의 일 구현예에 따른 삼전극 셀의 전극 상에 피막이 형성됨을 확인할 수 있는 사진이다.

도 8은 실시예 3에 따른 전극 탭 단면의 SEM 사진이다.

도 9는 실시예 3에 따른 피막의 성분을 분석한 IR 스펙트럼 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 기재를 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은, 본 기재의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.
- [0020] 본 기재를 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로 본 기재가 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [0021] 이하, 본 기재의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 도 1을 참고하여 설명하기로 한다. 도 1은 본 기재의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0022] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 음극(112)과 대향하여 위치하는 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [0023] 양극(114) 및 음극(112) 중 하나 이상은 전류 집전체, 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 상기 전류 집전체에 형성되는 활물질층, 및 상기 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 형성되며, 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 포함한다.
- [0024] [화학식 1]
- [0025] $CuX(POF_2)_nY_2Z$
- [0026] 상기 화학식 1에서,
- [0027] X는 C1 내지 C10의 알킬렌기이고,
- [0028] Y는 하기 화학식 2로 표시되며,
- [0029] [화학식 2]
- [0030] $NC-R^1-CN$, (이때, R^1 은 C1 내지 C10의 알킬렌기이다.)
- [0031] Z는 상기 리튬염의 음이온기이고,
- [0032] n은 1 또는 2이다.
- [0033] 일 구현예에 따른 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭은 구리(Cu) 금속을 포함할 수 있으며, 일 예로, 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭은 동일한 원료를 포함하여 제조된 것일 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 전해액에 포함되는 리튬염은, 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.
- [0035] 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M일 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 화학식 1에 포함되는 Z는 상기 리튬염이 전해액 내에서 리튬 이온과 음이온기로 해리된 것 중 음이온기에 해당하는 것일 수 있다. 일 예로, 상기 리튬염은 $LiPF_6$ 일 수 있으며, 따라서, Z는 PF_6 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 한편, 상기 전해액은 상기 리튬염을 용해시키기 위한 유기 용매를 더 포함한다. 상기 유기 용매는, 높은 이온

전도도 및 유전 상수를 가지며 낮은 점도를 갖는 비수성 유기 용매가 사용될 수 있다. 상기 비수성 유기 용매는 리튬 이차 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0039] 이러한 비수성 유기 용매로는, 예를 들면, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비프로톤성 용매를 사용할 수 있다.

[0040] 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 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다.

[0042] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비프로톤성 용매로는 T-CN(T는 탄소수 2 내지 20의 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.

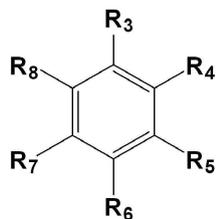
[0043] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0045] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0046] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 6의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0047] [화학식 3]



[0048] (상기 화학식 3에서, R₃ 내지 R₈는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0050] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 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-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0051] 이러한 비수성 유기 용매를 사용하는 리튬 이차 전지에서는, 고온 및 고압에서 전해액과 양극, 전해액과 음극 사이에 비가역적인 부반응이 발생할 수 있다. 이러한 부반응에 의해 생성된 분해 생성물은 전극 표면에 저항으로 작용되는 두꺼운 피막을 형성시키고, 리튬 이차 전지의 사이클 수명 및 용량을 저하시킨다. 또한, 비수성 유

기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하고 이에 의해 전지가 부푸는 스웰링(swilling) 현상이 발생하며 이는 전지의 폭발로 이어질 수 있는 문제점이 있다.

[0052] 일 구현예에 따른 피막은, 전해액에 노출되는 전류 집전체 및 전극 탭 중 하나 이상에 형성되어, 고온 및 고압에서 전해액과 양극, 전해액과 음극 사이에 비가역적인 부반응이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

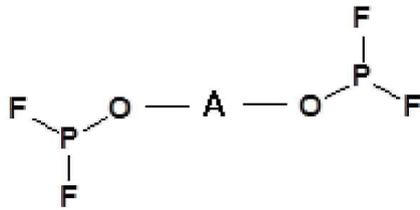
[0053] 상기 피막은 별도의 공정을 통해 전류 집전체 및 전극 탭 상에 형성될 수 있으나, 상기 부반응에 의해 생성된 분해 생성물을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭은 구리(Cu) 금속을 포함할 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 피막의 구리 성분은 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭은 구리(Cu) 금속으로부터 유래된 것일 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따른 피막은 적절한 두께로 형성되어, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있다. 일 예로, 상기 피막은 25~50 μ m 두께로 형성될 수 있다. 코팅층이 상기 범위의 두께로 형성되면, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있다.

[0055] 일 구현예와 같이, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있는 피막을 형성하기 위해서, 일 구현예에 따른 전해액은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0056] 일 구현예에 따른 상기 첨가제는 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0057] [화학식 3]

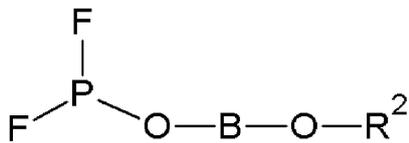


[0058]

[0059] 상기 화학식 3에서,

[0060] A는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-C_2H_4-O-C_2H_4-)_m$ (이때, m은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

[0061] [화학식 4]



[0062]

[0063] 상기 화학식 4에서,

[0064] B는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-C_2H_4-O-C_2H_4-)_1$ (이때, 1은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

[0065] R²는 C1 내지 C10의 알킬기이다.

[0066] 예를 들어, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, A 및 B는 각각 독립적으로, C1 내지 C5의 알킬렌기일 수 있으며, m 및 1은 각각 독립적으로, 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0067] 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 말단에 우수한 전기, 화학적 반응성을 갖는 디플로오로포스페이트 $(-PF_2)$ 기를 포함한다.

[0068] 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬-전이 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , $LiOH$ 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(solid electrolyte interface) 피막이라고 한다. 일 구현예에 따른 상기 피막은 전술한 SEI 피막일 수 있다.

[0069] 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충·방전 중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(ion tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이러한 이온 터널은 리튬 이온을 용매화

(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코-인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 일단 SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬 이차 전지의 음극에 견고한 SEI 피막을 형성하여야만 한다.

[0070] 그런데, 본 기재에 따른 리튬 이차 전지용 전해질과 같이 상기 화학식 3 또는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제가 전해액에 포함되는 경우, 음극 표면에 견고하면서도 우수한 이온 전도성을 갖는 SEI 피막을 형성함으로써 고온 사이클 작동시 발생할 수 있는 음극 표면의 분해를 억제하고 전해액의 산화 반응을 방지할 수 있다.

[0071] 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물이 분해되면 디플로오로포스페이트(-PF₂)기와 알킬렌디옥사이드 프래그먼트(fragment)가 생성될 수 있다. 일 예로, 상기 알킬렌디옥사이드 프래그먼트는 에틸렌디옥사이드 프래그먼트일 수 있다.

[0072] 디플로오로포스페이트(-PF₂)기는 우수한 전기, 화학적 반응성을 가지므로 양극 활물질 표면에 노출되어 있는 전이 금속 산화물과 도너-억셉터 결합(donor-acceptor bond)을 형성할 수 있고, 이에 따라 복합체 형태의 보호층이 형성될 수 있다.

[0073] 또한, 리튬 이차 전지의 초기 충전시 전이 금속 산화물에 부착된 디플로오로포스페이트(-PF₂)는 다수의 플루오로포스페이트로 산화될 수 있으므로 결과적으로 양극에 보다 안정하고, 이온 전도성이 우수한 비활성층인 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 피막은 전해액의 다른 성분이 산화 분해되는 것을 방지할 수 있고, 결과적으로 리튬 이차 전지의 사이클 수명 성능을 향상시킴과 동시에 스웰링 현상이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

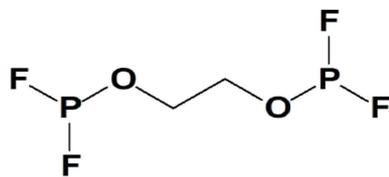
[0074] 또한, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물 및 이의 산화물은 일종의 SEI 피막에 해당하는 상기 피막의 성분과 전기, 화학적 반응에 참여하여 피막을 보다 견고하게 하고, 산화성 분해로 전해질에 포함되는 다른 구성요소의 안정성도 향상시킬 수 있다.

[0075] 또한, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 LiPF₆와 복합체를 형성하여 피막을 형성할 수 있기 때문에, 원하지 않는 부반응이 발생하는 것을 방지하여 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성의 향상과 함께 리튬 이차 전지 내부에 가스가 발생하는 것을 방지하여 스웰링 현상으로 인한 불량 발생률을 현저하게 저감시킬 수 있다.

[0076] 상기 화학식 3 또는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 중량에 대하여 0.1중량% 내지 10중량% 범위로 포함될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 화학식 3로 표시되는 화합물의 함량은 0.1중량% 내지 5중량% 또는 0.1중량% 내지 1중량%일 수 있다. 첨가제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 저항이 증가하는 것을 방지하여 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

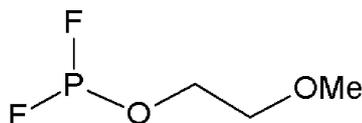
[0077] 일 예로, 상기 첨가제는 하기 화학식 3-1 또는 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0078] [화학식 3-1]



[0079]

[0080] [화학식 4-1]



[0081]

[0082] 다만, 이는 일 예에 불과하며, 이 외에도 다양한 변형예에 따른 첨가제를 포함할 수 있음은 물론이다.

[0083] 한편, 상기 첨가제는 니트릴계 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 글루타로니트릴(glutaronitrile), 또는 이들의 조합을 포함할

수 있다. 상기 피막이 니트릴 성분을 포함하면, 상기 화학식 3-1 또는 상기 화학식 4-1로 표시되는 화합물과 co-relation 하여 피막 complex 형성이 용이하며 추가적인 Cu의 dissolution을 방지하는 효과가 있다.

[0084] 상술한 전류 집전체 상에는 활물질층이 형성된다. 일 구현예에 따르면, 양극(114) 및 음극(112) 상에는 모두 활물질층이 형성되어, 구조상으로는 서로 동일한 외형을 가질 수 있다. 다만, 양극(114) 및 음극(112) 각각의 기능 및 효과가 상이하기 때문에, 양극(114) 및 음극(112) 각각에 형성되는 활물질층은 서로 상이한 재료를 포함할 수 있다. 이때, 양극(114)에 형성되는 활물질층은 양극 활물질층, 음극(112)에 형성되는 활물질층은 음극 활물질층으로 정의한다.

[0085] 상기 양극 활물질층에서, 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_bE_cG_dO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $Li_aNiG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aCoG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMn_{1-b}G_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMn_2G_bO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5)$; QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $Li_aFePO_4(0.90 \leq a \leq 1.8)$

[0086] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0087] 또한, 리튬 금속 산화물의 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 리튬 금속 산화물과 코팅층을 갖는 리튬 금속 산화물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다.

[0088] 상기 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 방법도 사용하더라도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0089] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0090] 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0091] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역

할을 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.

- [0092] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 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 들 수 있다.
- [0093] 한편, 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0094] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는, 그 예로 탄소 물질, 즉 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질을 들 수 있다. 탄소계 음극 활물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0095] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Si-탄소 복합체, Sn, SnO₂, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님), Sn-탄소 복합체 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 티타늄 산화물을 사용할 수 있다.
- [0098] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0102] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0103] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는

Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

- [0104] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 덴카 블랙, 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 들 수 있다.
- [0105] 상기 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성한다. 이와 같은 활물질층 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 음극 활물질층에 수용성 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.
- [0106] 한편, 본 기재의 리튬 이차 전지용 전해액은 상술한 첨가제 이외에도, 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다. 추가 첨가제는, 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 헥산 트리 시아나이드, 리튬테트라플루오로보레이트 및 프로판설통, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 이때, 추가 첨가제의 함량은 리튬 이차 전지용 전해질의 총 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 추가 첨가제의 함량은 0.1 중량% 내지 15 중량%일 수 있다. 추가 첨가제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 전지 저항을 보다 효과적으로 억제하고 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0108] 한편, 전술한 것과 같이, 상기 양극(114)과 상기 음극(112) 사이에는 세퍼레이터(113)가 배치될 수 있다. 상기 세퍼레이터(113)로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0109] 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법은,
- [0110] 전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층을 포함하는 양극; 및 전류 집전체, 상기 전류 집전체로부터 연장되는 전극 탭, 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 활물질층을 포함하는 음극을 포함하는 전극 조립체와 리튬염을 포함하는 전해액을 전지 용기에 투입하여 전지 셀을 제조하고,
- [0111] 상기 전지 셀을 0.05 내지 0.2C로 5 내지 10시간 초기 충전함으로써,
- [0112] 상기 전류 집전체 및 상기 전극 탭 중 하나 이상에 하기 화학식 1로 표시되는 물질을 포함하는 피막을 형성한다.
- [0113] [화학식 1]
- [0114] $CuX(POF_2)_nY_2Z$
- [0115] 상기 화학식 1에서,
- [0116] X는 C1 내지 C10의 알킬렌기이고,
- [0117] Y는 하기 화학식 2로 표시되며,
- [0118] [화학식 2]
- [0119] $NC-R^1-CN$, (이때, R^1 은 C1 내지 C10의 알킬렌기이다.)
- [0120] Z는 상기 리튬염의 음이온기이고,
- [0121] n은 1 또는 2이다.
- [0122] 일 구현예에 따른 피막은, 전해액에 노출되는 전류 집전체 및 전극 탭 중 하나 이상에 형성되어, 고온 및 고압

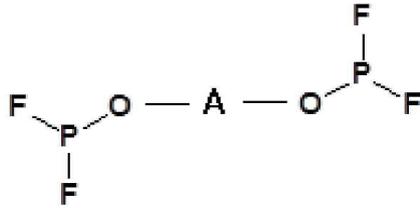
에서 전해액과 양극, 전해액과 음극 사이에 비가역적인 부반응이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0123] 상기 피막은 전술한 바와 같이 저율 충전함으로써 전류 집전체 및 전극 탭 상에 형성될 수 있다.

[0124] 일 구현예에 따른 피막은 적절한 두께로 형성되어, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있다. 일 예로, 상기 피막은 25~50 μm 두께로 형성될 수 있다. 코팅층이 상기 범위의 두께로 형성되면, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있다.

[0125] 일 구현예와 같이, 전극 표면에 전기적 저항을 증가시키지 않으면서도 추가적인 부반응을 방지할 수 있는 피막을 형성하기 위해서, 일 구현예에 따른 전해액은 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가제로서 포함할 수 있다.

[0126] [화학식 3]

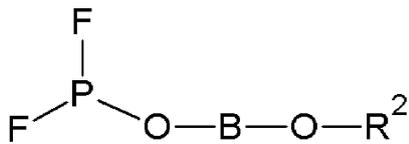


[0127]

[0128] 상기 화학식 3에서,

[0129] A는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_m$ (이때, m은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

[0130] [화학식 4]



[0131]

[0132] 상기 화학식 4에서,

[0133] B는 C1 내지 C10의 알킬렌기, 또는 $(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_l$ (이때, l은 1 내지 10의 정수이다.)이며,

[0134] R^2 는 C1 내지 C10의 알킬기이다.

[0135] 예를 들어, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, A 및 B는 각각 독립적으로, C1 내지 C5의 알킬렌기일 수 있으며, m 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0136] 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 말단에 우수한 전기, 화학적 반응성을 갖는 디플로오로포스페이트 $(-\text{PF}_2)$ 기를 포함한다.

[0137] 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬-전이 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(solid electrolyte interface) 피막이라고 한다. 일 구현예에 따른 상기 피막은 전술한 SEI 피막일 수 있다.

[0138] 한편, 상기 첨가제는 니트릴계 화합물을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 글루타로니트릴(glutaronitrile), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 피막이 니트릴 성분을 포함하면, 상기 화학식 3-1 또는 상기 화학식 4-1로 표시되는 화합물과 co-relation 하여 피막 complex 형성이 용이하며 추가적인 Cu의 dissolution을 방지하는 효과가 있다.

[0139] 한편, 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 이를 하나 이상 포함하는 장치에 제공될 수 있다. 이러한 장치로는, 예를 들면, 휴대폰, 태블릿 컴퓨터, 노트북 컴퓨터, 파워 툴, 웨어러블 전자기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 및 전력저장 장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이와 같이 리튬 이차 전지를 적용하는 장치들은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한

구체적인 설명을 생략한다.

[0140] 이하, 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 측면들을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0141] **(리튬 이차 전지의 제조)**

[0142] **비교예 1: Cu in 1.5M LiPF₆ EC/EMC/DMC=2/2/6**

[0143] 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 케첸블랙을 각각 97.3:1.4:1.3의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0144] 상기 양극 활물질 슬러리를 15 μ m 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100 $^{\circ}$ C에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.

[0145] 음극 활물질로서 흑연, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 케첸블랙을 각각 98:1:1의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0146] 상기 음극 활물질 슬러리를 10 μ m 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100 $^{\circ}$ C에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다.

[0147] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터 그리고 하기 조성의 전해액을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0148] (전해액 조성)

[0149] 염: 1.5M LiPF₆

[0150] 용매: EC/EMC/DMC=2:2:6의 부피비

[0152] **실시예 1**

[0153] 전해액에 하기 화학식 3-1로 표현되는 화합물을 첨가제로 추가한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

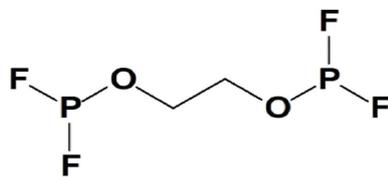
[0154] (전해액 조성)

[0155] 염: 1.5M LiPF₆

[0156] 용매: EC/EMC/DMC=2:2:6의 부피비

[0157] 첨가제: 하기 화학식 3-1로 표현되는 화합물 1 중량%

[0158] [화학식 3-1]

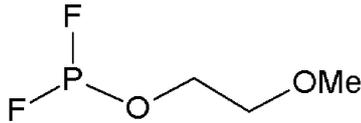


[0159] (단, 상기 전해액 조성에서 "중량%"는 전해액 전체(리튬염 + 용매 + 첨가제) 합량을 기준으로 한 것이다.)

[0162] **실시예 2**

[0163] 화학식 3-1 대신 하기 화학식 4-1로 표현되는 화합물을 첨가제로 추가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0164] [화학식 4-1]



[0165]

[0167] 실시예 3

[0168] 첨가제 구성을 하기와 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0169] 첨가제: 하기 화학식 3-1로 표현되는 화합물 1 중량% 및 숙시노니트릴 1 중량%

[0171] **평가예**

[0172] **1. 사이클 진행 후 직류-내부 저항 평가**

[0173] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지에 대하여 잔존 용량 (SOC) 100%로 한 후, 0.5C로 4.2V/0.05C cut-off 조건에서 충전 후 1C로 2.5V cut-off 조건으로 방전하는 충방전 공정을 250회 반복하여 실시한 후, 직류-내부 저항을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0174] 직류 저항 (DC-IR)은 서로 다른 전류를 인가한 때의 각각의 전류 차 및 전압 차로부터 계산하였다.

[0175] 만충전 상태에서 10초간 10A의 정전류 방전하였다.

[0176] 다음, 10초간 1A의 정전류 방전한 후, 4초간 10A의 정전류 방전하였다.

[0177] 직류 저항 (DC-IR)은 18초 및 23초의 데이터로부터 식 $\Delta R = \Delta V / \Delta I$ 에 의해 계산하였다.

[0178] 표 1을 참고하면, 실시예 1의 경우 비교예 1 대비 사이클 진행한 후의 직류-내부 저항이 작은 것을 알 수 있다.

[0179] **2. 장기 방치 특성 평가**

[0180] 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전지에 대하여, 화성 충/방전은 0.2C/0.5C로 2회 진행 후 표준 충/방전 전류 밀도를 0.5C/0.2C로 하고 충전 중지 전압을 4.2V(Li/그래파이트), 방전 중지 전압을 2.6 V(Li/그래파이트)로 한 충/방전 실험을 각 1회 시행한 후, 출하 SOC 100 에서 100일간 방치시키며 OCV 상태에서 전압 강하를 측정하여 그 결과를 표 1, 도 2 및 3에 나타내었다.

[0181] 도 2 및 3은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전지를 화성 충/방전 후 SOC 100%에서 100일간 방치했을 때 OCV 상태의 전압 변화를 측정한 그래프이다.

[0182] 도 2를 참고하면, 비교예 1에 따른 셀의 경우 40일 이후부터 전압 강하가 나타나는 샘플들이 확인되었다.

[0183] 반면, 도 3을 참고하면, 실시예 1에 따른 셀의 경우 전압 강하가 나타나는 샘플은 관찰되지 않았다.

[0184] 또한, 표 1을 참고하면 비교예 1의 경우 불량률이 0.6%인 반면, 실시예 1의 경우 불량률이 0.18%로서 상대적으로 낮음이 확인되었다.

[0185] 이로부터 실시예 1에 따라 피막이 형성된 셀의 경우 장기 방치 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0186] **3. 고온 저장 특성 평가**

[0187] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 각각의 리튬 이차 전지를 60℃에서 충전 상태(SOC, state of charge = 100%)로 30일 동안 방치하여, 고온(60℃) 방치 시의 저항 증가율을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0188] 저항 증가율(%)은 초기 DC-IR에 대한 30일 방치 후의 DC-IR의 백분율 값이다.

[0189] 표 1을 참고하면, 실시예 1의 경우 비교예 1 대비 60 ℃에서 30일간 방치한 후의 직류-내부 저항이 작은 것을 알 수 있다.

표 1

	전압 강하 특성 (불량을 %)	Cycle진행 후 DC-IR	고온저장 시 DC-IR
비교예 1	0.6%	26.1 mohm	35%
실시예 1	0.18%	25.4 mohm	27%

[0190]

[0191]

[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

[0198]

[0199]

[0200]

[0201]

[0202]

[0203]

[0204]

[0205]

[0206]

[0207]

[0208]

[0209]

[0210]

따라서, 실시예에 따른 전지의 경우 충/방전에 따른 내산화성 및 내저항성, 그리고 고온 내산화성 및 내저항성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

4. 전지의 선형주사전위법 (Linear Sweep Voltammetry: LSV) 평가

각 금속별로 하기와 같이 삼전극 셀을 제조하여 25℃에서의 선형 주사 전위법(linear Sweep Voltammetry: LSV)을 이용하여 산화 전극 분해를 평가하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

(제조예 1) 음극 메탈: Cu

(비교제조예 1) 음극 메탈: Ni

(비교제조예 2) 음극 메탈: Fe

(비교제조예 3) 음극 메탈: Zn

작업 전극(working electrode)으로는 각 음극 메탈을, 기준 전극(counter electrode) 상대 전극(reference electrode)으로는 Li 금속을 이용한 삼전극 전기화학셀을 이용하였다. 이때 스캔은 2.5V 내지 7.0V 범위에서 스캔 속도는 1mV/sec로 진행하였다.

도 4는 삼전극 셀에 대한 LSV 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 상기 LSV 평가 결과 중 환원 피크가 나타나는 구간을 확대한 그래프이다.

도 6 및 도 7은 LSV 평가 수행 후 본 발명의 일 구현예에 따른 삼전극 셀의 전극 상에 피막이 형성됨을 확인할 수 있는 사진이다.

도 5를 참고하면, 제조예 1에 따라 Cu 음극이 사용된 삼전극 셀은 첨가제를 포함하는 전해액 내에서 2.5 내지 3.5V 구간에서 환원 피크가 나타났음을 확인할 수 있다. 이는 초기 충/방전 시 피막이 형성됨을 의미하며, 도 4를 참고하면 상기 피막으로 인해 전극과 전해액의 산화 반응이 효과적으로 억제되므로, 전극에서의 금속 용출 억제 효과가 우수할 것임을 예상할 수 있다.

또한, 도 6을 참고하면 비교제조예에 따른 전극에는 피막이 형성되지 않는 반면, 도 7을 참고하면 제조예 1에 따른 전극에는 피막이 형성되었음이 관찰되었다.

5. 피막 형성 확인 및 성분 평가

상기 LSV 평가에 사용한 삼전극 셀을 실시예 3에 따른 전해액에서 산화 전극분해하여 피막 형성 여부를 관찰하였다.

도 8은 실시예 3에 따른 전극 탭 단면의 SEM 사진이다.

도 9는 실시예 3에 따른 피막의 성분을 분석한 IR 스펙트럼 결과이다.

도 8을 참고하면, 구리 성분을 포함하는 전극 탭 단면에 피막이 형성되었음을 확인할 수 있고,

도 9를 참고하면, 상기 피막에 상기 화학식 1로 표현되는 성분이 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

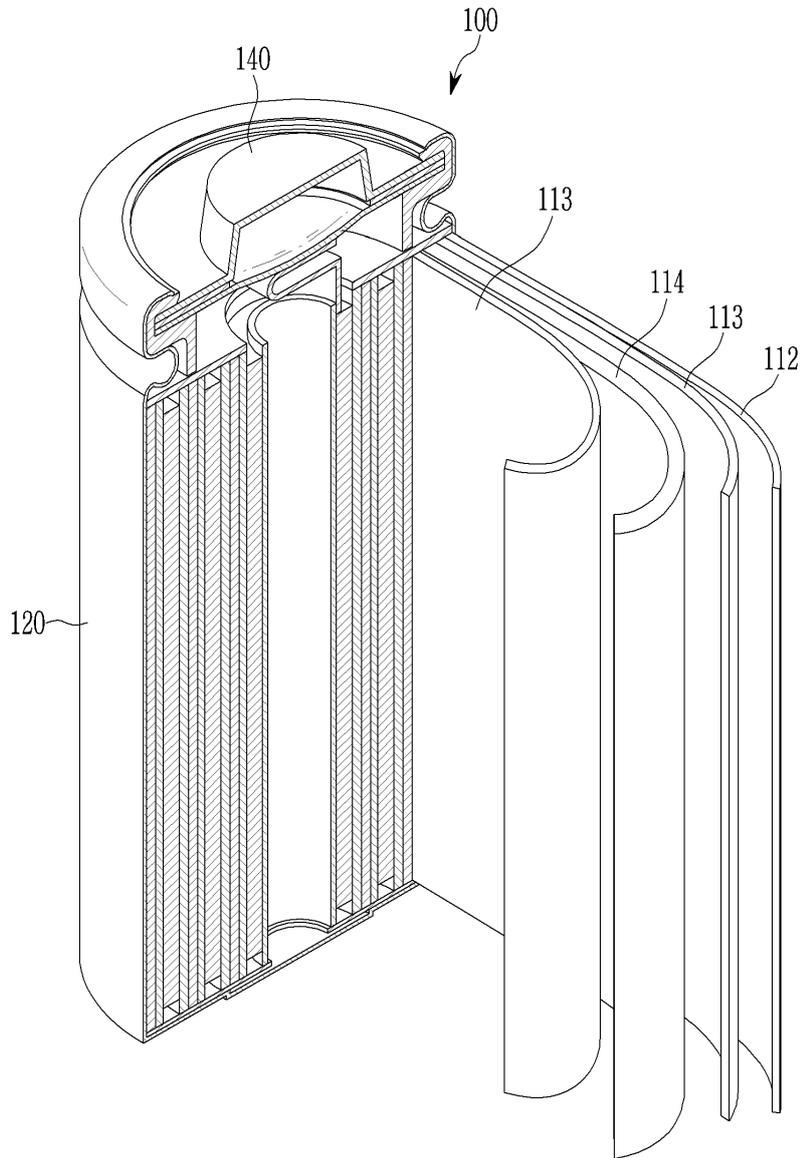
앞에서, 본 발명의 특정한 실시예가 설명되고 도시되었지만 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 일이다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 기술적 사상이나 관점으로부터 개별적으로 이해되어서는 안되며, 변형된 실시예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 하여야 할 것이다.

부호의 설명

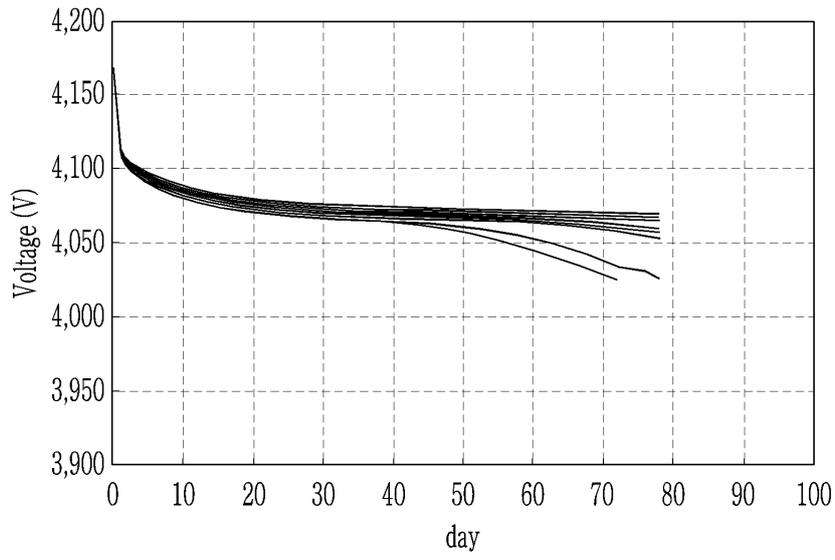
- [0211] 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극
- 113: 세퍼레이터
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

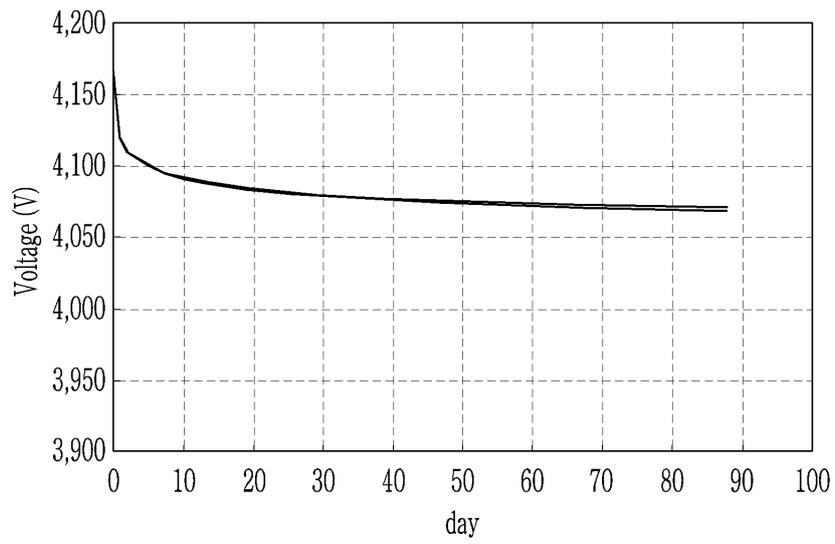
도면1



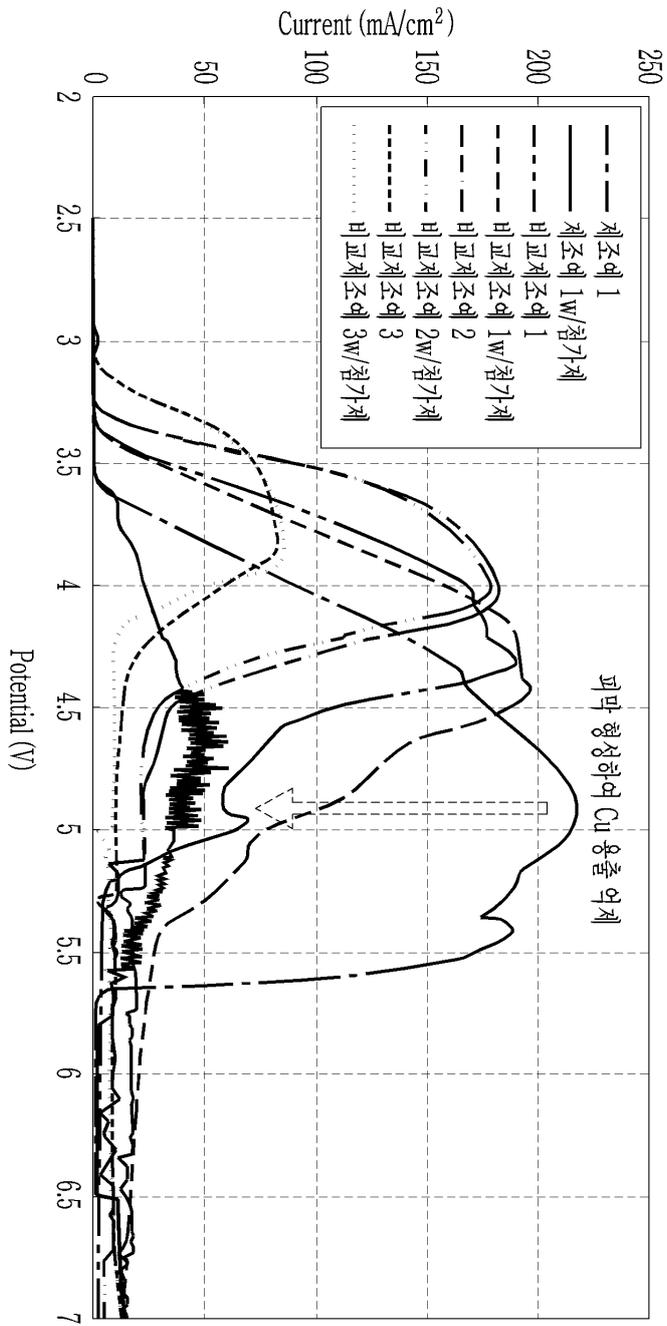
도면2



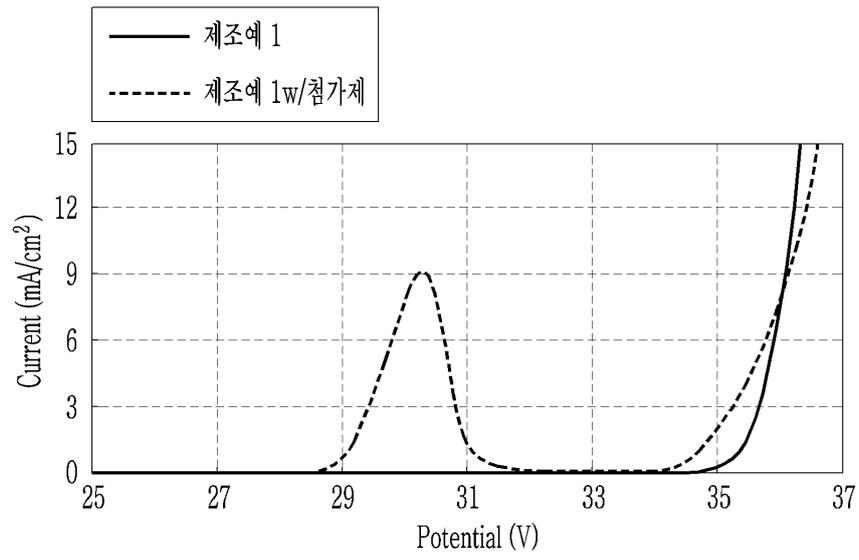
도면3



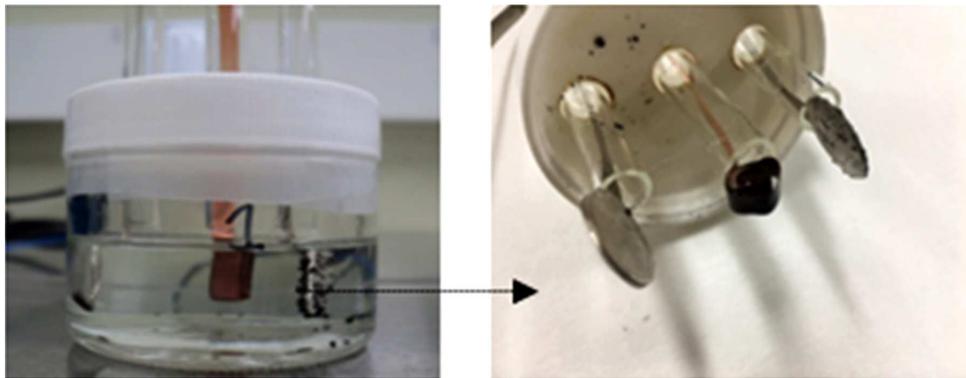
도면4



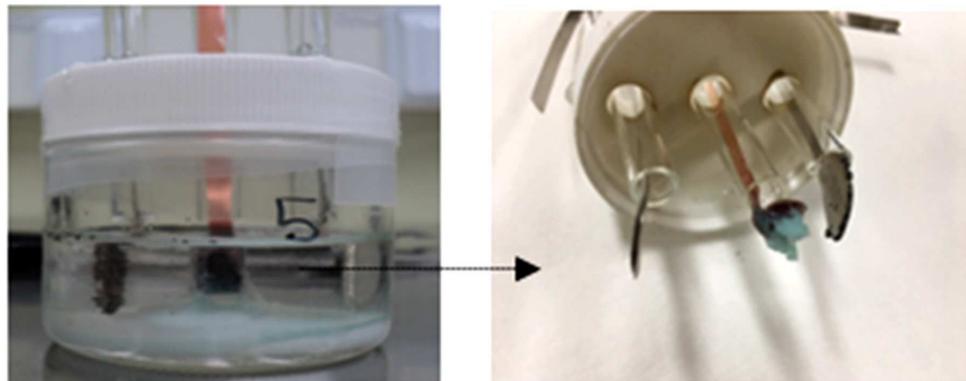
도면5



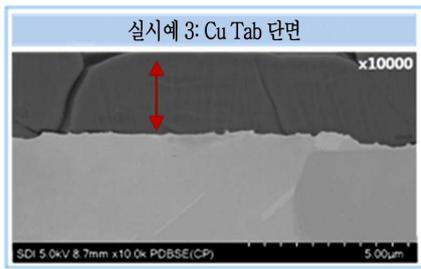
도면6



도면7



도면8



도면9

